

In kristalliner Form ist **2** erstaunlich stabil gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. In fein verteilter Form sowie in Lösung tritt dagegen eine sofortige Reaktion ein, erkennbar am Farbwechsel von Schwarzgrün nach Gelb. In Kohlenwasserstoffen ist **2** nur wenig löslich; die entsprechenden Lösungen sind jedoch stark gefärbt. Das EI-Massenspektrum zeigt einen intensiven Molekülionenpeak [m/z (%) 786 (75)] und das für Diazadiene charakteristische Zerfallsmuster des Heterodiens. Die Flüchtigkeit unter den Bedingungen der Aufnahme eines Massenspektrums deutet auf einen monomeren Aufbau von **2** hin. Die durch Röntgenbeugung ermittelte Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 1 gezeigt^[6].

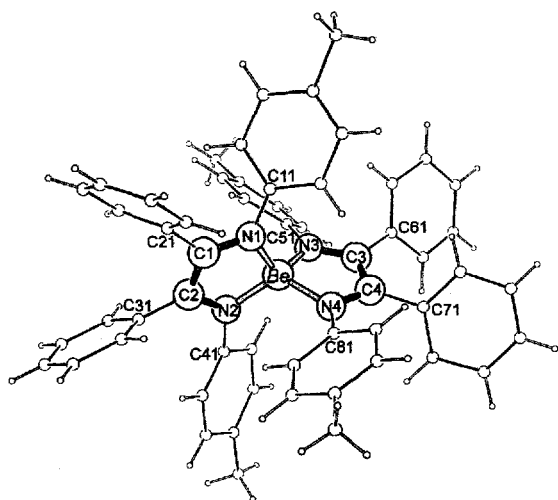
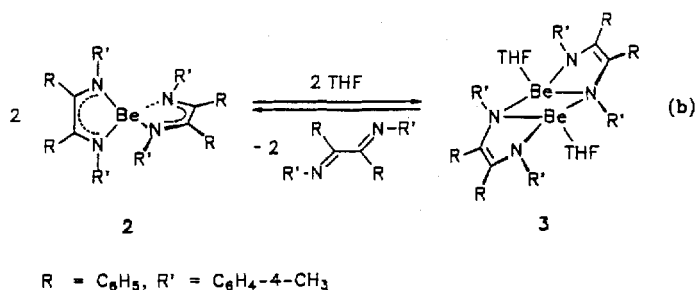


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Be-N1 170(2), Be-N2 169(2), Be-N3 168(2), Be-N4 173(2), N1-C1 132(1), N2-C2 137(1), N3-C3 134(1), N4-C4 135(1), C1-C2 141(1), C3-C4 140(1), N1-C11 141(1), C1-C21 151(1), C2-C31 148(1), N2-C41 143(1), N3-C51 143(1), C3-C61 148(1), C4-C71 150(1), C4-C81 141(1); N1-Be-N2 94.3(8), N3-Be-N4 94.4(8), N1-Be-N3 115.6(10), N1-Be-N4 113.4(10), N2-Be-N3 123.1(11), N2-Be-N4 117.6(10), Be-N1-C1 108.5(8), Be-N2-C2 109.4(9), Be-N3-C3 109.9(9), Be-N4-C4 106.7(8), N1-C1-C2 116.0(10), C1-C2-N2 111.4(10), N3-C3-C4 113.3(10), C3-C4-N4 115.2(10).

Danach umgeben zwei *cis*-konfigurierte dad-Liganden das Be-Atom, wobei die terminalen N-Atome die Eckpunkte eines verzerrten Tetraeders besetzen. Die Be-N-Abstände liegen im Bereich von 167 bis 174 pm und sind damit länger als bei Berylliumamiden, die beispielsweise im Falle von $[\{\text{Be}(\text{NMe}_2)_2\}_2]$ 157.3 pm und im Falle von $[\text{Be}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ 156.2 pm betragen^[7, 8]. Die Heterodiengerüste N1-C1-C2-N2 und N3-C3-C4-N4 bilden mit dem Be-Atom zwei Ebenen, die nahezu exakt orthogonal zueinander angeordnet sind. Es liegt demnach ein spiranoides System vor. Die C=N- und C-C-Bindungslängen im freien Liganden betragen 127.0 bzw. 152.7 pm^[9]. In 2 hingegen sind die N-C-Abstände deutlich vergrößert und die C-C-Abstände verkürzt, was auf Ladungsdelokalisation im Liganden schließen lässt. Das EPR-Spektrum der kristallinen Verbindung zeigt ein intensives Signal ohne Feinaufspaltung ($g = 2.004$) – ein Hinweis auf den paramagnetischen Charakter von 2. Das Spektrum ändert sich nicht beim Lösen in unpolaren Lösungsmitteln ($g = 2.006$). Da im EPR-Spektrum von 2 kein Halbfeldsignal beobachtet wird, liegen die dad-Liganden als unabhängige Radikalanionen jeweils mit dem Spin $S = 1/2$ und das Be-Atom in der Oxidationsstufe II vor. Entsprechende Ionen treten auch bei Diazadien-aluminium- und -gallium-Komplexen auf. In diesen Verbindungen liegt aber jeweils nur ein Diazadien-

ligand als Radikalanion vor; der weitere ist als Endiamid-Ion zu formulieren^[10, 11]. Vergleichbar mit **2** sind Diazadienlanthanoid-Komplexe des Typs $[\text{Ln}(\text{NR}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NR})_3]$ mit ausschließlich Radikalanionen am betreffenden Metallatom^[12]. Wegen der zu geringen Löslichkeit und des paramagnetischen Charakters konnte von **2** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ kein aussagekräftiges ¹H-NMR-Spektrum erhalten werden. Überraschenderweise beobachtet man aber scharfe Signale bei der Aufnahme des Spektrums in $[\text{D}_8]\text{THF}$. Unter dem Einfluß des Donors wandelt sich **2** gemäß Gleichung (b) in die diamagnetische Verbindung **3** um. Es findet also eine intramolekulare Disproportionierung statt, bei der eines der Radikalanionen sein Elektron auf den am Be-Atom verbleibenden Liganden unter Bildung eines freien dad-Liganden und eines Endiamid-Ions überträgt. Ein eventuell zunächst gebildetes Berylliumendiamid-Intermediat stabilisiert sich zum Dimer **3** mit Endiamid-Brückenliganden.



Im ^1H -NMR-Spektrum wird dies am Auftreten eines Singulett für die Methylprotonen des freien Liganden **1** bei $\delta = 2.16$ und zwei Singulett für die Methylgruppen der nicht äquivalenten *p*-Tolylgruppen der Endiamid-Ionen bei $\delta = 2.24$ und 2.26 sichtbar. Analog zeigt das in $[\text{D}_8]\text{THF}$ aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum das CH_3 -Signal von **1** bei $\delta = 20.93$ und zwei Singulett bei $\delta = 23.19$ und 14.34 für die CH_3 -Gruppen der Endiamid-Liganden von **3**. Ähnliche Strukturen mit Endiamid-Brückenliganden wurden bei Mg-Komplexen anhand von NMR-Daten diskutiert und für den Mn-Komplex $[\{\text{Mn}(\text{NPh-CPh}=\text{CPh-NPh}) \cdot \text{THF}\}_2]$ durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen^[4]. Dimere Strukturen sowie Hinweise auf Lösungsmittelgleichgewichte finden sich auch bei Umsetzungen von Dialkylberyllium-Verbindungen mit anderen Chelatbildnern wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin, 2,2'-Bipyridyl und Dimethoxyethan^[13]

Experimentelles

2: Zu einer Lösung von 7.5 g (19.3 mmol) 1 in 200 mL Toluol werden bei 20 °C 0.77 g (9.66 mmol) wasserfreies BeCl_2 gegeben. Man rührt das Gemisch 24 h, gibt anschließend 0.44 g (19.3 mmol) Natrium hinzu und rührt die Reaktionsmischung weitere 3 d. Die Farbe des Reaktionsgemisches ist anfangs orangegeil, später tiefrot und schließlich tiefbraun. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand von einer Umlauffritte mit heißem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt scheidet sich 2 als schwarzgrüne, mikrokristalline Substanz aus. Ausbeute 3.5 g (46%). – Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Toluol wurden für Röntgenkristallstrukturuntersuchungen geeignete Einkristalle erhalten. Korrekte Elementaranalyse (C,H,N): EI-MS (70 eV): m/z (%): 786 (75) [M^+], 388 (45) [dad^+], 194 (100) [$\text{Me}-4-\text{C}_4\text{H}_4\text{NPh}^+$].

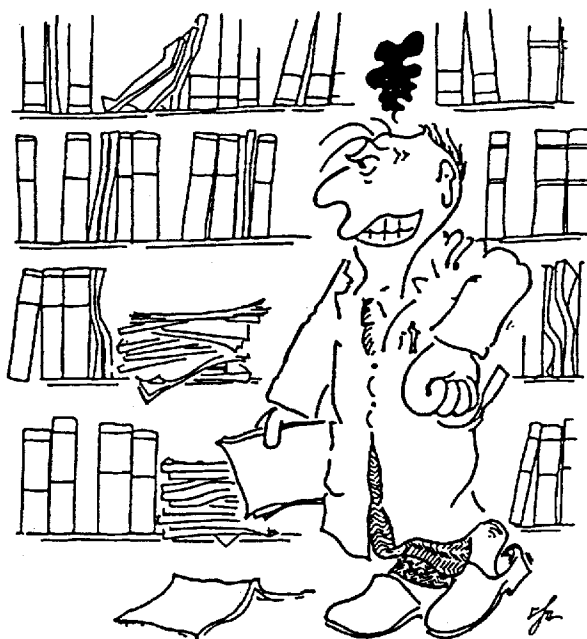
3: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 7.85\text{--}6.40$ (m, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$), 2.26, 2.24 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 150\text{--}120$ (C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$), 23.2, 14.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$).

1: ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = 2.16 (s, 6H, C₆H₄-4-Me), 6.82 (d, 4H, ³J(H, H) = 8 Hz, C₆H₄-4-Me), 6.44 (d, 4H, ³J(H, H) = 8 Hz, C₆H₄-4-Me), 7.82 (m, 4H, C₆H₃), 7.32 (m, 4H, C₆H₃).

Eingegangen am 27. Dezember 1993 [Z 6578]

- [1] J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2279–2285.
- [2] J. Scholz, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1035–1039.
- [3] a) P. Clopath, A. von Zelewsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 47–48; b) *Helv. Chim. Acta* **1972**, 52–67.
- [4] D. Walter, U. Ritter, R. Kempe, J. Sieler, B. Undeutsch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1529–1536.
- [5] M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1102–1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1079–1081.
- [6] Röntgenkristallstrukturanalyse für 2 ($\text{BeN}_4\text{C}_{56}\text{H}_{48}$): $M = 786.03$, schwarzgrüner, kompakter Kristall $0.8 \times 0.5 \times 0.5$ mm, unter Stickstoff mit Zweikomponentenkleber in Quarzröhrchen fixiert, Meßtemperatur 20°C , monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ – Nr. 14, $a = 1284.0(5)$, $b = 1530.8(4)$, $c = 2353.9(4)$ pm, $\beta = 101.54^\circ$, $V = 4530.1 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.152 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, $\omega/2\theta$ -Scan, $\mu = 0.070 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1664.0$, 8660 Reflexe im Meßbereich $2\theta = 2\text{--}50^\circ$, Reflexe mit $\theta > 18^\circ$ durchweg mit $I < 2.0 \sigma(I)$, 3111 unabhängige Reflexe mit $I > 2.0 \sigma(I)$, 194 Parameter, Rest elektronendichte $+0.41/-0.31 \text{ e \AA}^{-3}$, $R = 0.086$, $R_w = 0.083$, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer; Lösung und Verfeinerung mit SHELXTL-PC. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (riding model) und die Phenylgruppen als starre Gruppen verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58187 angefordert werden.
- [7] J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4426–4430.
- [8] A. H. Clark, A. Hauland, *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 3025–3030.
- [9] J. Wunderle, J. Scholz, R. Fröhlich, *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 277–279.
- [10] G. N. Cloke, G. R. Hanson, M. J. Henderson, P. B. Hitchcock, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1002–1003.
- [11] G. N. Cloke, C. I. Dalby, P. J. Daff, J. C. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 181–184.
- [12] a) G. N. Cloke, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1344–1345; b) G. N. Cloke, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 17–24.
- [13] G. E. Coates, S. I. E. Green, *J. Chem. Soc. A* **1962**, 3340–3348.

WUT ZUR LÜ KE



**Hat schon wieder ein anderer die Angewandte?
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos auf dem
neuesten Stand mit einem persönlichen
Abonnement!**

Anruf oder Fax genügt



Tel. (06201) 606199, Fax (06201) 606328
Postfach 101161, D-69451 Weinheim