

Übergangsmetallkomplexe mit N-haltigen Liganden, V¹⁾

Pentacarbonylchrom-Komplexe des Typs $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ mit cyclischen Liganden, die eine $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung enthalten

Max Herberhold* und Wolfgang Golla

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 16. Januar 1974

Hetero-Ringsysteme (L), die eine $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung enthalten, reagieren in THF-Lösung mit dem photolytisch aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erhältlichen Komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ zu Koordinationsverbindungen des Typs $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ 2 (L = 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (2a), 5-Phenyl-3,4,5-triazatricyclo[5.2.1.0^{2,6}exo]dec-3-en (2b), Dispiro[cyclohexan-2'-[1.3.4]thiadiazolin-5'-cyclohexan] (2c) und Pyridazin (2d)). Aus den ¹H-NMR- und IR-Spektren von 2a–d ergibt sich, daß die cyclischen Liganden L unsymmetrisch über ein freies Elektronenpaar des einen der beiden Stickstoffatome der $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung an den $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Rest koordiniert sind. Bei der Photolyse des Δ^2 -Triazolol-Komplexes 2b entsteht ein π -Aromat-Komplex (6) des zugehörigen Aziridins.

Transition Metal Complexes of N-Containing Ligands, V¹⁾

Pentacarbonylchromium Complexes of the Type $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ Containing Cyclic Ligands with a $\text{N}=\text{N}$ Double Bond

Hetero-ring systems (L) possessing a $\text{N}=\text{N}$ double bond react with the complex $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$, prepared by photolysis of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF solution, to give coordination compounds of the type $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ 2 (L = 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (2a), 5-phenyl-3,4,5-triazatricyclo[5.2.1.0^{2,6}exo]dec-3-ene (2b), dispiro[cyclohexane-2'-[1.3.4]thiadiazoline-5'-cyclohexane] (2c), and pyridazine (2d)). A study of the ¹H-n.m.r. and i.r. spectra of 2a–d leads to the conclusion that the cyclic ligands L are unsymmetrically coordinated to the $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ fragment through the lone pair of electrons at one of the nitrogen atoms of the $\text{N}=\text{N}$ double bond. Photolysis of the Δ^2 -triazoline complex 2b gives a π -arene complex (6) of the corresponding aziridine.

Obwohl die Komplexbildung des Azobenzols, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, ausführlich untersucht worden ist (vgl. l.c.²⁾), lassen sich aus den Umsetzungen des Azobenzols mit Übergangsmetallverbindungen keine allgemein gültigen Schlüsse über die koordinativen Eigenschaften einer $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung ziehen. Die Ursache liegt in der sehr leicht verlaufenden „ortho-Metallierungsreaktion“ (vgl. l.c.^{3–6)}), bei der Azo-

1) IV. Mittel.: M. Herberhold und W. Golla, J. Organomet. Chem. 26, C27 (1971).

2) A. J. Carty, Organometallic Complexes from Organonitrogen Derivatives Containing $\text{N}-\text{N}$ Bonds, Organomet. Chem. Rev. A, 7, 191 (1972).

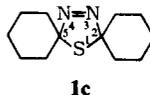
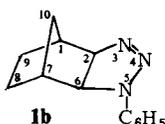
3) M. I. Bruce, M. Z. Iqbal und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1970, 3204.

4) M. I. Bruce, M. Z. Iqbal und F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1970, 1325; J. Chem. Soc. A 1971, 2820; M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Iqbal und F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1971, 661.

5) M. I. Bruce, B. L. Goodall und F. G. A. Stone, J.C.S. Chem. Commun. 1973, 558.

6) G. W. Parshall, Accounts Chem. Res. 3, 139 (1970).

benzol unter Abspaltung eines *o*-Phenylprotons in einen 2-(Phenylazo)phenyl-Chelatliganden übergeführt werden kann. Auch aliphatische Diazene des Typs $R-N=N-R$ sind wegen der *cis/trans*-Isomerie an der $N=N$ -Doppelbindung für Modelluntersuchungen nicht geeignet. Die Komplexbildungstendenz einer Azogruppe $-N=N-$ wird daher heute aus den Umsetzungen cyclischer Azoverbindungen abgeleitet, in denen die $N=N$ -Doppelbindung als Bestandteil eines Ringsystems in der *cis*-Konfiguration festgelegt ist. Als neutrale Azoverbindungen kommen hierfür insbesondere 1-Pyrazoline^{7,8)}, 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (**1a**)^{1,9-12)} sowie Benzo[*c*]cinnolin^{10,12-15)} und seine ring-substituierten Derivate¹⁰⁾ in Betracht. In erweitertem Sinne können auch Pyridazin (**1d**) bzw. seine ring-substituierten Derivate wie 3,6-Diphenylpyridazin¹⁶⁻¹⁹⁾ und Phthalazin^{15,20,12)} als cyclische, ungesättigte Azoverbindungen angesehen werden.



Im folgenden wird über die Umsetzungen verschiedener Carbonylchrom-Komplexe mit cyclischen Azoverbindungen berichtet, wobei als Modellsysteme die dem Norbornen analog gebaute Azoverbindung 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (**1a**) und der aromatische Sechsring-Heterocyclus Pyridazin (**1d**) im Vordergrund stehen. Zunächst werden Koordinationsverbindungen des Typs $Cr(CO)_5L$ beschrieben, in denen der cyclische Ligand ($L = \mathbf{1a-d}$) eine $N=N$ -Doppelbindung im Ring enthält. Die nachfolgende Mitteilung behandelt am Beispiel der Systeme $Cr(CO)_6/\mathbf{1a}$ und $Cr(CO)_6/\mathbf{1d}$ die Frage, inwieweit die Substitution mehrerer CO-Gruppen durch cyclische Azoverbindungen am $Cr(CO)_6$ -Oktaeder möglich ist²¹⁾. Schließlich wird über die photoinduzierte Umsetzung von Aromat-tricarbonylchrom-Komplexen mit **1a** berichtet,

7) H. Kisch, J. Organomet. Chem. **30**, C 25 (1971); **38**, C 19 (1972).

8) C. Krüger, Chem. Ber. **106**, 3230 (1973).

9) R. G. Denning und J. Thatcher, Abstr. 155th Nat. Meeting Amer. Chem. Soc., San Francisco, Calif., April 1968, Vortrag M 199.

10) R. P. Bennett, Inorg. Chem. **9**, 2184 (1970).

11) R. G. Little und R. J. Doedens, Inorg. Chem. **11**, 1392 (1972).

12) M. Herberhold und K. Leonhard, J. Organomet. Chem., im Druck.

13) R. J. Doedens, Inorg. Chem. **9**, 429 (1970).

14) C. D. Campbell und C. W. Rees, Chem. Commun. **1969**, 537.

15) J. J. Porter, J. L. Murray und K. B. Takvorian, J. Heterocycl. Chem. **10**, 43 (1973).

16) A. N. Nesmeyanov, L. V. Rybin, M. I. Rybinskaya, A. V. Arutyunyan, N. T. Gubenko und P. V. Petrovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1971**, 1574 [C.A. **75**, 94183 k (1971)]; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. **20**, 1478 (1971).

17) L. V. Rybin, A. V. Arutyunyan, P. V. Petrovskii und M. I. Rybinskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1972**, 190 [C.A. **77**, 19778 w (1972)]; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. **21**, 184 (1972).

18) L. G. Kuz'mina, N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, A. V. Arutyunyan, L. V. Rybin und M. I. Rybinskaya, Zh. Strukt. Khim. **12**, 875 (1971) [C.A. **76**, 51337 s (1972)]; J. Struct. Chem. (USSR) **12**, 801 (1971).

19) H. A. Patel, A. J. Carty, M. Mathew und G. J. Palenik, J.C.S. Chem. Commun. **1972**, 810.

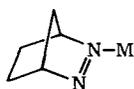
20) H. Alper, J. Organomet. Chem. **50**, 209 (1973).

21) M. Herberhold, W. Golla und K. Leonhard, Chem. Ber. **107**, 3209 (1974), nachstehend.

die zu Verbindungen der Zusammensetzung $ArCr(CO)_2L$ ($Ar = \pi$ -gebundener aromatischer Sechsring vom Typ des Benzols, $L = 1a$) führt²²⁾. Diese neuen Koordinationsverbindungen sind die ersten Komplexe organischer Azoverbindungen mit dem Übergangsmetall Chrom²³⁾.

A. Darstellung der Komplexe

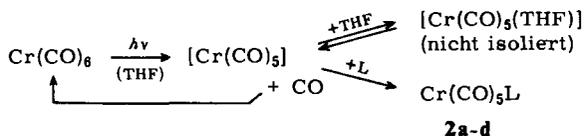
Wie bereits berichtet¹⁾, läßt sich die cyclische Azoverbindung **1a** bei der photoinduzierten Umsetzung mit Hexacarbonylchrom, Tricarbonyl(mesitylen)chrom oder Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan anstelle eines CO-Liganden in den Komplex einführen. Die ¹H-NMR-Spektren der entstehenden Substitutionsprodukte **2a**, **3** und **4** zeigen, daß der Azoligand **1a** als einzähliger Zweielektronenligand unsymmetrisch über das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms der Azogruppe an das Metall gebunden ist¹⁾.



	M
2a	$Cr(CO)_5$
3	$Cr(CO)_2 \{C_6H_3(CH_3)_3\}$
4	$Mn(CO)_2Cp$

Es wurden nun neben **1a** auch die Heterocyklen 5-Phenyl-3,4,5-triazatricyclo-[5.2.1.0^{2,6}.^{6e,xo}]dec-3-en (**1b**) und Dispiro[cyclohexan-2'-[1.3.4]thiadiazolin-5'-cyclohexan] (**1c**) unter photochemischen Bedingungen in Komplexe des Typs $Cr(CO)_5L$ übergeführt. Die drei Heterocyklen **1a–c** spalten leicht Stickstoff ab; somit war denkbar, daß $Cr(CO)_5L$ -Verbindungen mit derartigen Liganden (L) zu Komplexen des molekularen Stickstoffs führen könnten. Schließlich interessierte zum Vergleich der $Cr(CO)_5L$ -Komplex des Pyridazins (**1d**), das in einer seiner beiden energiereichen Resonanzformen als cyclische, ungesättigte Azoverbindung angesehen werden kann.

Zur Darstellung von Pentacarbonylchrom-Komplexen des Typs $Cr(CO)_5L$ hat sich die photo-induzierte Substitution eines CO-Liganden in $Cr(CO)_6$ bewährt^{26,27)}. Da die Liganden **1a–c** lichtempfindlich sind, wird zunächst $Cr(CO)_6$ in dem Donorlösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) bestrahlt; dabei entsteht unter photolytischer



²²⁾ M. Herberhold, K. Leonhard und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **107**, 3222 (1974).

²³⁾ Über einen zweikernigen Pentacarbonylchrom-Komplex des *cis*-Diimins, (*cis*-N₂H₂)-{Cr(CO)₅}₂²⁴⁾, und über die entsprechenden isoto-pen-markierten Komplexe²⁵⁾, (*cis*-N₂D₂)-{Cr(CO)₅}₂ bzw. (*cis*-¹⁵N₂H₂){Cr(CO)₅}₂, wurde 1973 von Sellmann und Mitarbb. berichtet.

²⁴⁾ D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, J. Organomet. Chem. **49**, C 22 (1973).

²⁵⁾ D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, Angew. Chem. **85**, 1122 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1019 (1973).

²⁶⁾ W. Strohmeier, Angew. Chem. **76**, 873 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 730 (1964).

²⁷⁾ E. Koerner von Gustorf und F.-W. Grevels, Photochemistry of Metal Carbonyls, Metallo-cenes and Olefin Complexes in Fortschr. Chem. Forsch. — Topics in Current Chem. **13**, No 2, 366 (1969).

Abspaltung einer CO-Gruppe das Komplexfragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, das als Ätherkomplex $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ in der Lösung intermediär stabilisiert wird. Anschließend wird im Dunkeln mit dem jeweiligen Liganden L zum Pentacarbonylchrom-Derivat $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (**2a–d**) umgesetzt.

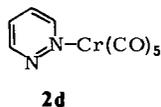
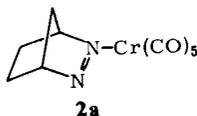
Diese zweistufige Synthese über die kinetisch labile Zwischenverbindung $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ vermeidet eine Bestrahlung der lichtempfindlichen Liganden **1a–c** bzw. der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (**2a–c**); darüber hinaus wird die photo-induzierte CO-Substitution an $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gezielt auf der Stufe der Monosubstitution angehalten.

B. Charakterisierung der Komplexe. IR- und ^1H -NMR-Spektren

Die Pentacarbonyl-Komplexe **2a–d** sind bei Raumtemperatur beständig und im festen Zustand wenig luftempfindlich. Die IR-Lösungsspektren in *n*-Hexan (Tab.) zeigen im Bereich der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen um 2000 cm^{-1} das für eine Pentacarbonylmetall-Gruppierung (lokale Symmetrie C_{4v}) zu erwartende Muster (vgl. I.c.²⁸). Offensichtlich wird die formale C_{4v} -Symmetrie durch den Liganden L gestört, so daß neben den drei IR-aktiven Schwingungen ($2A_1 + E$) auch die an sich IR-inaktive B_1 -Schwingung mit geringer Intensität zu beobachten ist. In **2b** und **c** ist die entartete E-Schwingung etwas aufgespalten.

In den Massenspektren der Komplexe **2a–d** lassen sich neben dem Molekül-Ion $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^+$ auch die unter stufenweiser Abspaltung der 5 CO-Liganden entstehenden Bruchstücke $\text{Cr}(\text{CO})_{5-n}(\text{L})^+$ ($n = 1-5$) beobachten; das Ion $\text{Cr}(\text{L})^+$ fragmentiert dann unter Spaltung des Liganden L weiter. Alle diese Fragmente zeigen das charakteristische Isotopenmuster des Chroms.

Bezüglich der Bindung des Liganden L an das Metall Chrom sind die ^1H -NMR-Spektren von besonderem Interesse (Tab.). Die cyclische Verbindung L mit der $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung liegt in den $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen **2a–d** zweifellos als einzähliger Ligand vor, der eine Koordinationsstelle des formal oktaedrischen Komplexes besetzt. Die Koordination der $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung an das Metall kann jedoch auf zweierlei Weise erfolgen: entweder unsymmetrisch über das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms (wie in *trans*- $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PdCl}_2]$ ^{29,30}) oder symmetrisch nach Art einer Metall-Olefin- π -Bindung (wie in $\{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}\}_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)$ ^{31,32}) und ähnlichen Komplexen^{33,34}). Die der Azogruppe in **2a, d** benachbarten Protonen, die in den freien Liganden **1a, d** äquivalent sind, geben deutlich unterschiedliche



²⁸) D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Kap. 3, S. 84ff., Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.

²⁹) A. L. Balch und D. Petridis, Inorg. Chem. **8**, 2247 (1969).

³⁰) R. Murray, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5**, 811 (1969).

³¹) S. Otsuka, T. Yoshida und Y. Tatsuno, Chem. Commun. **1971**, 67.

³²) R. S. Dickson, J. A. Ibers, S. Otsuka und Y. Tatsuno, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4636 (1971); R. S. Dickson und J. A. Ibers, ebenda **94**, 2988 (1972).

³³) H.-F. Klein und J. F. Nixon, Chem. Commun. **1971**, 42.

³⁴) S. D. Ittel und J. A. Ibers, J. Organomet. Chem. **57**, 389 (1973).

Charakteristische Eigenschaften, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (2a—d)

Ligand L	Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$	Eigenschaften		IR-Spektren		$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (τ -Werte) ^{c)}
		Farbe	Sublimations- temperatur ($\approx 10^{-2}$ Torr)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^b)$ (cm^{-1})	$\nu(\text{N}=\text{N})^b)$ (cm^{-1})	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2$ (1a)	$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2)$ (2a)	gelb	45—50°C	— 2073, 1992 1947, 1929	1495 1474	1-, 4-H 4.98 1-, 4-H 4.84, 4.94
$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (1b)	$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3)$ (2b)	gelb	90—100°C ^{a)}	— 2071, 1987 1945/1939, 1919	—	2-H 6.16; 6-H 5.39 2-H 5.62; 6-H 5.46
$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ (1c)	$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S})$ (2c)	gelb	70—90°C ^{d)}	— 2073, 1991 1953/1941, 1921	1580 1538	—
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (1d)	$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ (2d)	tief- orange	50—70°C	— 2074, 1991 1944, 1919	—	3-, 6-H 1.00; 4-, 5-H 2.55 3-, 6-H 0.80, 1.20 4-, 5-H 2.47

a) n-Hexan, LiF-Optik.

b) KBr, NaCl-Optik.

c) D_2O -Aceton.

d) Unter Zersetzung des Rückstandes.

^1H -NMR-Signale; die Komplexbildung mit dem Fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ erfolgt somit unsymmetrisch über das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms. So spaltet das Singulett der Brückenkopfprotonen 1- und 4-H in **1a** ($\tau = 4.98$ in $[\text{D}_6]$ Aceton) infolge der Komplexbildung in zwei Signale auf ($\tau = 4.84$ und 4.94 bei Raumtemp.). Auch in CCl_4 -Lösung ist diese Aufspaltung klar zu erkennen ($\tau = 5.00$ in **1a**, $\tau = 4.94$ und 5.05 in **2a**); in $[\text{D}_6]$ Benzol oder $[\text{D}_8]$ Toluol dagegen läßt sich bei Normaltemperatur die Aufspaltung nicht beobachten³⁵), das Signal wird durch die Komplexbildung allerdings zu höherem Feld verschoben ($\tau = 5.27$ in **1a**, 5.80 in **2a** in $[\text{D}_6]$ Benzol). Der übrige Teil des ^1H -NMR-Spektrums von **1a** (vgl. l.c.³⁶), der die im Bereich von $\tau = 8-10$ gelegenen Absorptionen der Methylenprotonen enthält, bleibt im Komplex **2a** in allen Solvenzien im wesentlichen erhalten. Erwartungsgemäß sind die Signale der Methylengruppen am bicyclischen Gerüst sowohl in **1a** als auch in **2a** durch ^1H - ^1H -Spin-Spin-Wechselwirkung stark aufgespalten, wie es in ähnlicher Weise bei Derivaten des carbocyclischen Analogons Norbornen beobachtet wird³⁷).

Besonders klar läßt sich die unsymmetrische Koordination des Liganden aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **2d** ableiten. Im freien Pyridazin (**1d**) treten zwei getrennte Signalgruppen auf³⁸); die bei niederem Feld gelegene Absorption entspricht den zu den N-Atomen α -ständigen Protonen 3- und 6-H [$\tau(3-, 6\text{-H}) = 1.00$, $\tau(4-, 5\text{-H}) = 2.55$ in $[\text{D}_6]$ Aceton]. Durch die Komplexbildung wird die Äquivalenz der α -ständigen Protonen aufgehoben, und es entstehen zwei Multipletts ($\tau = 0.80$ und 1.20), die sich symmetrisch zur Lage des ursprünglichen Signals anordnen. Dagegen bleibt die 4-, 5-H-Absorption praktisch unverändert ($\tau = 2.47$).

Im Falle von **2b** mit 5-Phenyl-3,4,5-triazatricyclo[5.2.1.0^{2,6}*exo*]dec-3-en (**1b**) als Liganden läßt sich die Bindung des *exo*-Triazolin-Ringes an das Fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ schwer lokalisieren, da zusätzlich zu den drei Möglichkeiten der Koordination über die N=N-Gruppierung auch eine Komplexbildung an N-5 denkbar ist. Bei einer Anlagerung des $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Restes an das freie Elektronenpaar des tertiären, phenylsubstituierten Stickstoffatoms N-5 dürfte sich die chemische Verschiebung des benachbarten Protons 6-H im NMR-Spektrum erfahrungsgemäß nur wenig ändern, und auch bei einer Koordination über N-4 sollten die *endo*-Protonen 2- und 6-H wenig beeinflusst werden. Andererseits müßte bei Anlagerung an das freie Elektronenpaar von N-3 oder an das π -Elektronenpaar der N=N-Gruppierung ein deutlicher Einfluß auf die chemische Verschiebung von 2-H beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum des freien Triazolins **1b** erscheinen die Absorptionen von 2- und 6-H als Dubletts (AB-System, $\tau = 6.16$ und 5.39 in $[\text{D}_6]$ Aceton, $J_{\text{AB}} 9.3$ Hz), eine weitere Aufspaltung durch Kopplung mit den Brückenkopfprotonen 1- und 7-H ist wegen der *endo*-Position von 2- und 6-H nicht zu erwarten³⁹). Wir schlagen vor, in Abweichung von der früher gegebenen Zuordnung³⁹) das bei $\tau = 6.16$ auftretende Dublett dem Proton

³⁵) Über die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren bei Komplexen mit 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (**1a**) wird in einer gesonderten Mitteilung berichtet: M. Herberhold, C. G. Kreiter, K. Leonhard, W. Golla und H. Alt, in Vorbereitung.

³⁶) W. R. Roth und M. Martin, Liebigs Ann. Chem. **702**, 1 (1967).

³⁷) J. C. Davis, jr. und Th. V. van Auken, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3900 (1965).

³⁸) J. A. Elvidge und P. D. Ralph, J. Chem. Soc. **B** 1966, 249.

³⁹) R. Hüsgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, Chem. Ber. **98**, 3992 (1965).

2-H zuzuschreiben, das durch die N=N-Doppelbindung stärker abgeschirmt sein sollte als das dem tertiären Stickstoffatom N-5 benachbarte 6-H. Diese Zuordnung trägt dem Anisotropieeffekt der Phenylgruppe Rechnung und steht auch mit dem Spektrum des Komplexes **2b** in Einklang: In [D₆]Aceton ist das Signal für 2-H ($\tau = 5.62$) deutlich zu niedrigerem Feld verschoben, während sich $\tau(6-H) = 5.46$ kaum ändert. In [D₆]Benzol findet sich dagegen das Dublett für 6-H, das im freien Liganden **1b** bei $\tau = 5.86$ liegt, bei höherem Feld ($\tau = 6.39$), während das der N=N-Doppelbindung benachbarte Proton 2-H durch die Komplexbildung offenbar wenig beeinflusst wird ($\tau = 7.01$ in **2b**, 6.94 in **1b**). Dieser scheinbare Widerspruch löst sich, wenn man bedenkt, daß in C₆D₆ durch Komplexbildung stets eine deutliche Verschiebung zu höherem Feld auftritt, wenn die entsprechenden Protonen im Einflußbereich des Metallatoms liegen; der ungefähr gleich starken Verschiebung der beiden Protonen 2- und 6-H nach höherem Feld würde sich dann eine Verschiebung von 2-H nach niedrigerem Feld überlagern. Da das der N=N-Doppelbindung benachbarte Proton 2-H im Komplex **2b** somit weniger abgeschirmt wird als im freien Liganden **1b**, ist anzunehmen, daß die elektronenabziehende [Cr(CO)₅]-Gruppe entweder mit dem freien Elektronenpaar an N-3 oder mit dem π -Elektronenpaar der N=N-Doppelbindung in Wechselwirkung tritt; eine Entscheidung läßt sich aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums nicht treffen. Auch für den Komplex **2c** des Dispiro[cyclohexan-2'-[1.3.4]thiadiazolin-5'-cyclohexans], das keine zur Azogruppe α -ständigen Protonen besitzt, kann das ¹H-NMR-Spektrum keine Aussage über die Chrom-Ligand-Bindung liefern. In diesen beiden Fällen geben jedoch die IR-Spektren weitere Hinweise auf die Struktur.

Im IR-Spektrum von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (**1a**) liegt die N=N-Valenzschwingungsbande bei 1495 cm⁻¹ (KBr) (vgl. l. c.⁴⁰). Die im Vergleich zu offenkettigen, aliphatischen Azoverbindungen wie *trans*-Azomethan [$\nu(N=N)$ 1576 cm⁻¹(R)⁴¹] niedrige Frequenz dieser Schwingung wird auf den Einfluß des gespannten bicyclischen Ringsystems zurückgeführt⁴⁰; auch im analog gebauten Norbornen liegt die C=C-Valenzfrequenz (1568 cm⁻¹^{42,43}) deutlich niedriger als in offenkettigen oder monocyclischen Alkenen. Im IR-Spektrum des Komplexes **2a** tritt eine Bande bei 1474 cm⁻¹ auf, die versuchsweise der N=N-Valenzschwingung zugeordnet wird. In ähnlicher Weise zeigt das freie 1,3,4-Thiadiazolin **1c** eine Absorption mittlerer Intensität bei 1580 cm⁻¹ (KBr) (vgl. l. c.^{44,45}), deren Frequenz im Komplex **2c** auf 1538 cm⁻¹ abgesunken ist. Diese langwellige Verschiebung der $\nu(N=N)$ -Bande in **2c** ist ein starkes Argument, daß das Fragment [Cr(CO)₅] mit der N=N-Doppelbindung und nicht mit dem Schwefelatom des Liganden **1c** assoziiert ist. Über die Lage der $\nu(N=N)$ -Frequenz in den Komplexen **2b** und **d** ist keine klare Aussage möglich: bei **2b** wird

⁴⁰ S. G. Cohen und R. Zand, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 586 (1962).

⁴¹ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, S. 359, Van Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne 1945.

⁴² R. C. Lord und R. W. Walker, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2518 (1954).

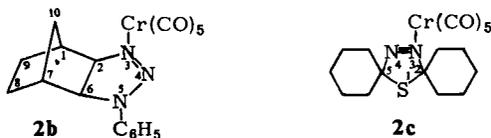
⁴³ V. T. Aleksanyan, Kh. E. Sterlin, A. A. Mel'nikov und A. F. Plate, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **22**, 1073 (1958) [C.A. **53**, 861 b (1959)]; Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **22**, 1062 (1958).

⁴⁴ R. M. Kellogg und S. Wassenaar, Tetrahedron Lett. **1970**, 1987.

⁴⁵ D. H. R. Barton, E. H. Smith und B. J. Willis, Chem. Commun. **1970**, 1226.

eine Identifizierung der $\nu(\text{N}=\text{N})$ -Bande durch die Absorptionen der 5-Phenylgruppe unmöglich gemacht, bei **2d** läßt sich keine Veränderung in den Absorptionen um 1500 cm^{-1} beobachten.

Schließlich läßt die sehr gute Übereinstimmung der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen bei den $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen **2a–d** (Tab.) auf eine gleichartige Struktur bei allen vier Komplexen schließen. Wir nehmen daher auch für **2b** und **c** eine unsymmetrische Koordination der $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung über ein freies Elektronenpaar an einem der beiden Stickstoffatome an, wie sie für **2a** und **d** aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bewiesen wurde.



C. Reaktivität der Komplexe

Orientierende Versuche über das Verhalten der Pentacarbonylchrom-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (**2a–d**) unter photolytischen und thermolytischen Bedingungen zeigten, daß eine weitere Substitution von CO -Liganden durch die cyclischen Verbindungen **1a–d** möglich ist. Im Falle der Komplexe mit 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en und Pyridazin (**2a** bzw. **d**) konnte eine Reihe von ein- und zweikernigen Koordinationsverbindungen erhalten werden, die als di- und trisubstituierte Derivate von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aufzufassen sind²¹⁾. Es ergaben sich jedoch keine Hinweise auf eine Fragmentierung des cyclischen Liganden (L) innerhalb des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexes; eine derartige Spaltung müßte bei den Komplexen **2a, b** und **c** primär zu einem – bisher nicht bekannten – Distickstoff-Komplex „ $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{N}_2)$ “ führen. Offenbar werden die cyclischen Liganden **1a, b** und **c** als unversehrte Einheit vom Metall abgespalten, bevor das Hetero-Ringsystem unter N_2 -Eliminierung zusammenbricht. Neben der Spaltung der koordinativen $\text{Cr}-\text{L}$ -Bindung wird sowohl bei der Thermolyse als auch bei der Photolyse von **2a–d** eine Eliminierung von CO -Liganden beobachtet.

Bei der Photolyse des Δ^2 -Triazolins-Komplexes **2b** in THF-Lösung wurden (neben unverändertem **2b**) Hexacarbonylchrom, 3-Phenyl-3-azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**5**) und ein von diesem Aziridin abzuleitender Tricarbonylchrom-Komplex **6** (mit



etwa 15% Ausb.) erhalten. Das Aziridin **5** entsteht aus dem Δ^2 -Triazolins **1b** durch photolytische N_2 -Abspaltung^{39,46)}. Der π -Aromat-tricarbonylchrom-Komplex **6** läßt sich direkt mit 60–70% Ausb. darstellen, wenn das Aziridin **5** in Dioxan-Lösung mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom, $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ⁴⁷⁾, gerührt wird. Im Carbonylbereich des IR-Spektrums von **6** werden in Benzol-Lösung zwei $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -

46) P. Scheiner, J. Org. Chem. **30**, 7 (1965).

47) D. P. Tate, W. R. Knappe und J. M. Augl, Inorg. Chem. **1**, 433 (1962).

Absorptionen (1955 und 1877 cm^{-1}) beobachtet, wie es für die $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Gruppierung zu erwarten ist²⁸⁾; in n-Hexan-Lösung ist die längerwellige E-Bande — offenbar unter dem Einfluß des unsymmetrisch substituierten π -Aromat-Liganden — aufgespalten (1971, 1905 und 1891 cm^{-1}). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** ($[\text{D}_6]$ Benzol) ist das Multipllett der Phenylprotonen von **5**³⁹⁾ nach höherem Feld verschoben, — ein deutliches Indiz für π -Komplexbildung über das Elektronensextett des Ringes ($\tau = 2.7\text{--}3.4$ in **5**, 5.26—5.87 in **6**). Die chemischen Verschiebungen der benachbarten Protonen am Norbornangerüst ändern sich dagegen nur wenig (1-, 5-H, $\tau = 7.68$ in **5**, 7.82 in **6**; 2-, 4-H *endo* 8.06 in **5**, 7.94 in **6**).

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. E. O. Fischer danken wir für sein stetes Interesse und für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Wegen der Luftempfindlichkeit der Komplexe in Lösung wurde routinemäßig unter Stickstoff als Schutzgas und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln gearbeitet. Die photo-induzierten Umsetzungen wurden in Apparaturen aus Jenaer Glas oder Duran (nicht Quarzglas) durchgeführt; als Lichtquellen wurden Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia S-200 W, Hanovia L-450 W) verwendet. Die Schmelzpunkte wurden im abgeschmolzenen Röhrchen unter N_2 -Atmosphäre bestimmt, die erhaltenen Werte sind nicht korrigiert.

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 21 (KBr-Preßlinge im Bereich 2—15 μ mit NaCl-Optik, Lösungsspektren im Carbonylbereich mit LiF-Optik); $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60 (0.1 mmol auf 0.3 ml Solvens oder gesättigte Lösung im Falle geringerer Löslichkeit, innerer Standard TMS); Massenspektren: Atlas CH4, Ofen-Ionenquelle TO 4, 50 eV.

Die Liganden 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (**1a**)^{48,49,50)}, 5-Phenyl-3,4,5-triazatricyclo[5.2.1.0^{2,6}*exo*]dec-3-en (**1b**)^{39,46)} und Dispiro[cyclohexan-2'-[1.3.4]thiadiazolin-5'-cyclohexan] (**1c**)^{44,45)} wurden nach der Literatur dargestellt. Das käufliche Pyridazin (**1d**) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1. *Pentacarbonyl(2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en)chrom (2a)*: 0.50 g (2.27 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden in 50 ml THF unter heftigem Rühren so lange bestrahlt, bis sich etwa 2.3 mmol Gas abgespalten hatten. Die tieforangefarbene Lösung wurde mit 0.30 g (3.12 mmol) **1a** versetzt und über Nacht gerührt. Dann wurde i. Wasserstrahlvak. zur Trockne gebracht, der gelbbraune, zähe Rückstand ca. 3 h bei Raumtemp. i. Hochvak. von überschüss. Ausgangsmaterial befreit, der Rohkomplex aus n-Hexan umkristallisiert (-78°C) und bei ca. 10^{-2} Torr/45—50°C an einen Kühlfinger sublimiert. Ausb. 0.445 g (68%). Die gelben, wenig luftempfindlichen Kristalle schmelzen bei 55°C, kurz oberhalb dieser Temp. wandelt sich die Schmelze in grünes Hexacarbonyl-tris(μ -2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en)-dichrom, $\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_3$, um²¹⁾.

$\text{CrC}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$ (288.2) Ber. Cr 18.05 C 41.68 H 2.80 N 9.72
Gef. Cr 18.36 C 41.87 H 2.92 N 9.64
Mol.-Masse 288 (massenspektroskop.)

2. *Pentacarbonyl(5-phenyl-3,4,5-triazatricyclo[5.2.1.0^{2,6}*exo*]dec-3-en)chrom (2b)*: Die Lösung von 1.00 g (4.55 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 100 ml THF wurde 1 h bestrahlt, anschließend mit

48) O. Diels, J. H. Blom und W. Koll, Liebigs Ann. Chem. **443**, 242 (1925).

49) S. G. Cohen, R. Zand und C. Steel, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2895 (1961).

50) Vgl. P. G. Gassman und K. T. Mansfield, Org. Syn. **49**, 1 (1969).

1.20 g (5.63 mmol) des Liganden **1b** versetzt, über Nacht gerührt und dann i. Wasserstrahlvak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde zerkleinert und zur Entfernung des überschüss. **1b** mehrmals mit je 20–50 ml halbkonz. Salzsäure ausgezogen. Der zurückbleibende gelbe Rohkomplex wurde mit dest. Wasser gewaschen, i. Hochvak. getrocknet und abschließend aus THF/n-Hexan (-78°C) umkristallisiert. Ausb. 1.16 g (63%) gelbe, im trockenen Zustand wenig luftempfindliche Kristalle, Schmp. 142°C (Zers.).

$\text{CrC}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ (405.4) Ber. Cr 12.83 C 53.34 H 3.73 N 10.37
 Gef. Cr 12.68 C 53.52 H 3.81 N 10.31
 Mol.-Masse 405 (massenspektroskop.)

3. *Pentacarbonyl(dispiro[cyclohexan-2'-[1.3.4]thiadiazolin-5'-cyclohexan])chrom* (**2c**): Die Lösung von 0.50 g (2.27 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 50 ml THF wurde bis zur Abspaltung von etwa 1 Moläquiv. (≈ 60 ml) CO bestrahlt und nach Zugabe von 0.60 g (2.68 mmol) **1c** etwa 15 h gerührt. Dann wurde das Solvens i. Wasserstrahlvak. abgezogen; überschüss. **1c** konnte i. Hochvak. bei 45°C entfernt werden. Der gelbbraune Rohkomplex wurde in wenig THF aufgenommen, die trübe Lösung rasch zweimal über Filterflocken filtriert und dann bei -78°C mit überschüss. n-Hexan versetzt. Der so wieder ausgefällte Komplex **2c** ließ sich durch Umkristallisation aus THF/n-Hexan weiter reinigen. Ausb. 0.54 g (57%) gelbe Kristalle, Schmp. $116-118^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

$\text{CrC}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (416.4) Ber. Cr 12.49 C 49.03 H 4.84 N 6.73
 Gef. Cr 12.25 C 49.25 H 4.83 N 6.79
 Mol.-Masse 416 (massenspektroskop.)

4. *Pentacarbonyl(pyridazin)chrom* (**2d**): 0.60 g (2.73 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden in 100 ml THF bis zur Beendigung der Gasentwicklung bestrahlt, dann wurde mit 0.30 ml (4.13 mmol) Pyridazin (**1d**) versetzt und über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels ließ sich überschüss. **1d** mit Wasser auswaschen. Das tieforangefarbene Produkt wurde zweimal aus THF/n-Hexan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.49 g (66%) leidlich luftstabile Kristalle, Schmp. $93-94^{\circ}\text{C}$.

$\text{CrC}_9\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ (272.2) Ber. Cr 19.11 C 39.72 H 1.48 N 10.29
 Gef. Cr 19.19 C 39.97 H 1.56 N 10.54
 Mol.-Masse 272 (massenspektroskop.)

5. *Tricarbonyl(3-phenyl-3-azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}exo]octan)chrom* (**6**): Die Lösung von 1.00 g (4.69 mmol) **1b** in 100 ml n-Hexan wurde mit einer UV-Lampe bestrahlt, bis die N_2 -Entwicklung zum Stillstand gekommen war. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb das gebildete Aziridin **5** als farbloses Öl zurück. Dieses wurde ohne weitere Reinigung in eine Lösung von 1.13 g (4.37 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonylchrom in 75 ml Dioxan gegeben. Die Lösung wurde 10 h bei $30-35^{\circ}\text{C}$ in einem Schlenkrohr gerührt, das zur Entfernung des freigesetzten Acetonitrils mit der Wasserstrahlpumpe verbunden war. Wenn sich die Reaktionslösung nach jeweils etwa 2 h bis auf die Hälfte ihres Volumens konzentriert hatte, wurde erneut mit Dioxan verdünnt. Schließlich wurde zur Trockne gebracht und der gelbbraune Rückstand auf eine kurze, mit Aluminiumoxid (neutral, 4% H_2O) in n-Hexan gefüllte Säule gegeben. Mit n-Hexan wurde das freie Aziridin **5** eluiert, danach ließ sich mit CH_2Cl_2 der Komplex **6** auswaschen, der zweimal aus THF/n-Hexan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet wurde. Ausb. 0.89 g (64%) hellgelbe, nur wenig luftempfindliche Kristalle, Schmp. 114°C .

$\text{CrC}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (321.3) Ber. Cr 16.19 C 59.81 H 4.71 N 4.36
 Gef. Cr 15.90 C 59.76 H 4.68 N 4.29
 Mol.-Masse 321 (massenspektroskop.)