

Übergangsmetallkomplexe mit N-haltigen Liganden, VI^{1,2)}

Komplexbildungsreaktionen in den Systemen Hexacarbonylchrom/ 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en und Hexacarbonylchrom/ Pyridazin

Max Herberhold*, Wolfgang Golla und Konrad Leonhard

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

Eingegangen am 16. Januar 1974

Die cyclischen Ligandensysteme 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (az, **1a**) und Pyridazin (pdz, **1b**) können bei der Umsetzung mit Carbonylchrom-Komplexen (Hexacarbonylchrom, Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom, Tetracarbonyl(norbornadien)chrom (**10**) und Tris carbonyl(cycloheptatrien)chrom (**11**)) sowohl als einzählige Zweielektronenliganden als auch als brückenbildende Vierelektronenliganden auftreten. Neben einkernigen Komplexen des Typs $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (L = az (**2a**), pdz (**2b**)), *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ (L = az (**4a**), pdz (**4b**)) und *fac*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ (L = pdz (**7b**)) lassen sich auch zweikernige Koordinationsverbindungen der Struktur $(\text{OC})_4\text{CrL}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ (L = az (**6a**)) und $(\text{OC})_3\text{CrL}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (L = az (**9a**), pdz (**9b**)) darstellen und anhand ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren charakterisieren. Die dreifach verbrückten Komplexe **9a, b** sind als die thermisch beständigsten und kinetisch stabilsten Derivate in den Systemen $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{az}$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{pdz}$ anzusehen.

Transition Metal Complexes of N-Containing Ligands, VI^{1,2)}

Complex Formation Reactions in the Systems Hexacarbonylchromium/2,3-Diazabicyclo[2.2.1]-hept-2-ene and Hexacarbonylchromium/Pyridazine

2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (az, **1a**) and pyridazine (pdz, **1b**) may function as either monodentate two-electron ligands or bridging four-electron ligands in the reactions with carbonylchromium complexes (such as hexacarbonylchromium, pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chromium, tetracarbonyl(norbornadiene)chromium (**10**), and tricarbonyl(cycloheptatriene)chromium (**11**)). In addition to mononuclear complexes of the type $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (L = az (**2a**), pdz (**2b**)), *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ (L = az (**4a**), pdz (**4b**)), and *fac*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ (L = pdz (**7b**)), binuclear coordination compounds of the composition $(\text{OC})_4\text{CrL}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ (L = az (**6a**)) and $(\text{OC})_3\text{CrL}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (L = az (**9a**), pdz (**9b**)) can also be prepared. The new complexes have been characterised on the basis of their i. r. and ¹H-n.m.r. spectra. The triply-bridged complexes **9a, b** are the thermally most stable and the kinetically least reactive derivatives in the systems $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{az}$ and $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{pdz}$.

1) V. Mittel.: M. Herberhold und W. Golla, Chem. Ber. 107, 3199 (1974), vorstehend.

2) Vgl. M. Herberhold, K. Leonhard, W. Golla und H. Alt, Abstracts of Papers of the VI. Int. Conference on Organometallic Chemistry, Amherst Mass., USA, August 1973; Vortrag 117. Herausgeber: M. D. Rausch und S. A. Gardner.

Wie vorstehend¹⁾ beschrieben, führt die photo-induzierte Umsetzung von Hexacarbonylchrom mit Hetero-Ringsystemen (L), die wie 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (az, **1a**) oder Pyridazin (pdz, **1b**) eine *cis*-konfigurierte N=N-Doppelbindung besitzen, in THF-Lösung zum Monosubstitutionsprodukt des Typs $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (**2a,b**).



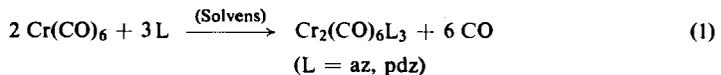
az

1a

pdz

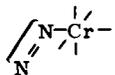
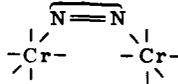
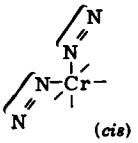
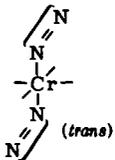
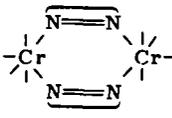
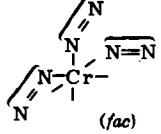
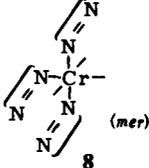
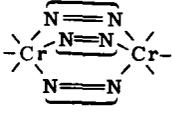
1b**2a:** L = az**b:** L = pdz

Dagegen bildet sich bei der thermischen Reaktion in hochsiedenden Lösungsmitteln ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung $\text{Cr}_2(\text{CO})_6\text{L}_3$, der Tricarbonylchrom-Gruppen enthält und somit als Trisubstitutionsprodukt von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aufgefaßt werden kann:



Unter geeigneten Bedingungen läßt sich zeigen, daß beim Übergang vom Pentacarbonyl-Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ zum Bis-tricarbonyl-Komplex $\text{Cr}_2(\text{CO})_6\text{L}_3$ Zwischenstufen mit Tetracarbonyl-Struktur durchlaufen werden.

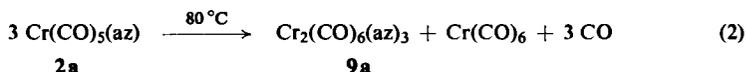
Schema 1. Carbonylchrom-Komplexe mit cyclischen Diazenen

Einkernige Komplexe	Zweikernige Komplexe	
 <p style="text-align: center;">2</p>	 <p style="text-align: center;">3</p>	Penta- carbonyle
 <p style="text-align: center;">(<i>cis</i>)</p> <p style="text-align: center;">4</p>  <p style="text-align: center;">(<i>trans</i>)</p> <p style="text-align: center;">5</p>	 <p style="text-align: center;">6</p>	Tetra- carbonyle
 <p style="text-align: center;">(<i>fac</i>)</p> <p style="text-align: center;">7</p>  <p style="text-align: center;">(<i>mer</i>)</p> <p style="text-align: center;">8</p>	 <p style="text-align: center;">9</p>	Tri- carbonyle

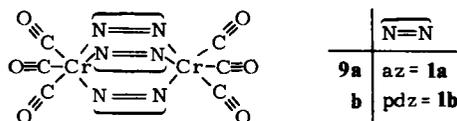
Um die verschiedenen Komplexbildungsmöglichkeiten cyclischer Diazene bei der Reaktion mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zu klären, wurden **1a** und **b** mit verschiedenen Carbonylchrom-Komplexen umgesetzt. Da die $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung in **1a** bzw. **b** prinzipiell sowohl als monofunktionaler Zweielektronenligand wie auch als brückenbildender, bifunktionaler Vierelektronenligand fungieren kann, schien die Bildung der in Schema 1 zusammengestellten ein- und zweikernigen Komplexarten denkbar.

A. Das System Hexacarbonylchrom/2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en

Bei der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit az (**1a**) in siedendem Dioxan (Sdp. 101°C) wird ausschließlich ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung **9a** erhalten. Derselbe Komplex **9a** entsteht, wenn das kristalline Pentacarbonyl¹⁾ $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{az})$ (**2a**) über seinen Schmelzpunkt (55°C) hinaus erhitzt wird; diese Umwandlung in der Schmelze verläuft unter teilweiser Rückbildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ³⁾:



Der dem Komplex **9** (Schema 1) entsprechende Strukturvorschlag³⁾ mit drei brückenbildenden Azoliganden stützt sich auf die spektroskopischen Befunde (Tab.) sowie auf die Existenz einer Reihe ähnlicher $\text{Cr}_2(\text{CO})_6\text{L}_3$ -Komplexe mit bifunktionalen Liganden (L), für die ebenfalls eine dreifache Verbrückung von zwei Tricarbonylchrom-Gruppen postuliert wurde (L = Äthylendiamin⁴⁾, 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan⁵⁾, Dioxan⁶⁾).



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9a** in $[\text{D}_6]$ Benzol ist die Absorption der Brückenkopffprotonen ($\tau(1-, 4\text{-H}) = 5.56$) gegenüber der freien Azoverbindung **1a** ($\tau = 5.27$) etwas zu höherem Feld verschoben, aber nicht aufgespalten; in $[\text{D}_6]$ Aceton spaltet dieses Signal bei **9a** ($\tau = 5.11$) geringfügig (≈ 1 Hz) auf. Diese Befunde deuten auf eine gleichartige Koordination der drei Azoliganden in **9a** hin und stehen mit der Annahme symmetrisch gebundener $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindungen in Einklang, wie sie bei einer Brückenbildung über die beiden freien Elektronenpaare einer *cis*-konfigurierten Azogruppierung zu erwarten sind. Das Vorliegen von Tricarbonylchrom-Gruppen ergibt sich aus dem IR-Spektrum von **9a**, das in Benzol zwei $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorptionen bei 1897 und 1844 cm^{-1} zeigt. Die deutliche Verbreiterung der Bande bei 1844 cm^{-1} weist auf eine Störung der lokalen Symmetrie C_{3v} in den $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Gruppen hin.

Der Komplex **9a** bleibt bis über 150°C hinaus unzersetzt und ist im festen Zustand luftstabil. Umsetzungen mit Kohlenmonoxid (THF-Lösung, 1 at, 25°C) oder Tri-

³⁾ M. Herberhold und W. Golla, J. Organomet. Chem. **26**, C27 (1971).

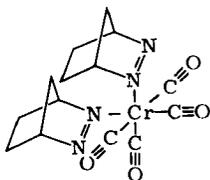
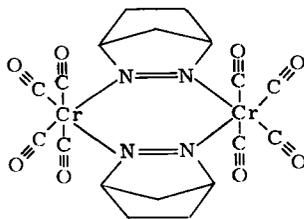
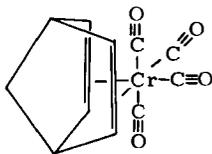
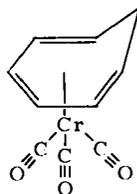
⁴⁾ W. Hieber und K. Rieger, Z. Anorg. Allg. Chem. **300**, 288 (1959).

⁵⁾ F. Zingales und F. Canziani, Gazz. Chim. Ital. **92**, 343 (1962).

⁶⁾ H. Werner und E. Deckelmann, Angew. Chem. **80**, 564 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 544 (1968).

phenylphosphin (in siedendem Aceton, 56.5°C, bzw. in der $P(C_6H_5)_3$ -Schmelze, $\approx 100^\circ C$) konnten nicht beobachtet werden. Bei der thermischen Zersetzung entsteht oberhalb 250°C ein pyrophores, säurelösliches Produkt. Bei Belichtung von **9a** mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner war bei Verwendung von Durangefäßen auch nach Stunden keine Veränderung zu erkennen, jedoch werden THF-Lösungen von **9a** durch Bestrahlung mit der Hg-Resonanzemission bei 254 nm rasch zersetzt.

Der Komplex **9a** entsteht auch, wenn eine benzolische Lösung von $Cr(CO)_5(az)$ (**2a**) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt wird. Dabei läßt sich im Carbonylbereich des IR-Spektrums neben $Cr(CO)_6$, **2a** und **9a** kurzzeitig das Auftreten zweier weiterer Komplexe erkennen, die offensichtlich *cis*- $[Cr(CO)_4]$ -Einheiten enthalten. Um diese Zwischenstufen gezielt darzustellen, wurde die Azoverbindung **1a** mit dem Diolefin-Komplex Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(**10**)^{7,8)} umgesetzt. Hierbei lassen sich selektiv zwei neue Tetracarbonylchrom-Komplexe (**4a** und **6a**) erhalten, deren $C\equiv O$ -Valenzabsorptionen im IR-Spektrum mit denen der Zwischenstufen der Photolyse von **2a** übereinstimmen.

**4a****6a****10****11**

Mit einem Überschuß an **1a** setzt sich **10** bei 0°C in THF-Lösung mit nahezu quantitativer Ausbeute ausschließlich zum tieforangefarbenen Komplex *cis*- $[Cr(CO)_4(az)_2]$ (**4a**) um, in dem die cyclische Azoverbindung als einzähniger Zweielektronenligand vorliegt. Das IR-Spektrum von **4a** zeigt das für eine *cis*- $[Cr(CO)_4]$ -Gruppierung zu erwartende Muster⁹⁾ der $C\equiv O$ -Valenzabsorptionen (Tab.). Im 1H -NMR-Spektrum treten in $[D_6]$ Benzol zwei verschiedene Signale für die Brückenkopfprotonen 1- und 4-H auf, die der $N=N$ -Doppelbindung am nächsten stehen ($\tau = 5.17$ und 5.60 gegenüber $\tau = 5.27$ im freien Liganden **1a**). In $[D_6]$ Aceton wird allerdings bei

⁷⁾ M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1961, 2037.

⁸⁾ H. Werner und R. Prinz, Chem. Ber. 100, 265 (1967).

⁹⁾ D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.

4a nur *eine* Absorption für die Brückenkopfprotonen beobachtet ($\tau = 4.84$ gegenüber $\tau = 4.98$ in **1a**). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ spricht jedoch dafür, daß die beiden *cis*-ständigen Azoliganden äquivalent sind und unsymmetrisch über ein freies Elektronenpaar an einem Stickstoffatom ihrer Azogruppe an den $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Rest gebunden werden.

Mit einem Unterschuß an **1a** reagiert der Norbornadien-Komplex **10** zum dunkelbraunen Komplex **6a**, für den aufgrund der analytischen Daten und der Mol.-Masse eine zweikernige Struktur gesichert ist. Diese Struktur steht auch mit der Unlöslichkeit in *n*-Hexan bzw. der geringen Löslichkeit in Benzol in Einklang. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ wird nur ein Signal für die Brückenkopfprotonen ($\tau(1-, 4\text{-H}) = 4.74$) beobachtet, das gegenüber dem des freien Liganden **1a** ($\tau = 4.98$) wenig verschoben ist. Da das IR-Spektrum keine CO-Brücken erkennen läßt, ist für **6a** eine zweikernige Struktur mit zwei symmetrisch gebundenen Azobrücken anzunehmen. Eine analoge, zweikernige Struktur ist auch für den Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]_2$ (L = 4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-1,2-diaza-2,5-cyclopentadien)¹⁰ sowie für die Anionen des Typs $[\text{M}_2(\text{CO})_8\text{L}_2]^{2-}$ (M = Mo, W; L = Pyrazolat-Anion)¹¹ vorgeschlagen worden. Im Gegensatz zu den phosphin-verbrückten Chromkomplexen $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_2)]_2$ (R = CH₃, C₂H₅)^{12,13}, in denen zwei PR₂-Gruppen als Dreielektronenliganden zwei *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Einheiten verbrücken und eine zusätzliche Cr—Cr-Bindung vorliegt, enthält **6a** offenbar zwei Vierelektronenliganden als Brückenliganden und keine Metall-Metall-Bindung.

Das IR-Spektrum von **6a** zeigt im Detail große Ähnlichkeit mit dem des dreifach verbrückten Komplexes **9a**; in beiden Fällen konnte keine Zuordnung der N=N-Valenzschwingung des Azoliganden getroffen werden. Im Lösungsspektrum von **6a** (Benzol) werden 5 C≡O-Valenzabsorptionen im Bereich terminaler CO-Liganden beobachtet (Tab.). Dabei entsprechen 4 der Absorptionen nach ihrer Frequenz und Intensität dem bekannten Muster einer *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Gruppierung⁹), zusätzlich tritt eine Absorption bei 1997 cm⁻¹ (und eine schwache Schulter bei 1898 cm⁻¹) auf. Die Herkunft der Bande bei 1997 cm⁻¹ ist ungeklärt, möglicherweise ist sie auf eine Wechselwirkung der beiden $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Fragmente zurückzuführen, die über die N=N-Doppelbindung der Azoliganden übertragen werden könnte (vgl. l. c.¹²). Gegen das Vorliegen einer zusätzlich beigemischten Verunreinigung spricht, daß sich **6a** bei der Chromatographie einheitlich verhält und daß sich das Intensitätsverhältnis der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen beim Umkristallisieren nicht ändert. Für *trans*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{az})_2]$ (Komplextyp **5**, vgl. Schema 1), das im IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorption zeigen sollte, erscheint eine Frequenz von 1997 cm⁻¹ ungewöhnlich hoch (vgl. l. c.⁹).

Von den beiden Tetracarbonyl-Komplexen **4a** und **6a** ist die zweikernige Verbindung **6a** deutlich beständiger. Beide Komplexe lassen sich thermisch oder photolytisch in den dreifach verbrückten Komplex **9a** überführen.

¹⁰ H. tom Dieck, I. W. Renk und H.-P. Brem, Z. Anorg. Allg. Chem. **379**, 169 (1970).

¹¹ J. C. Weis und W. Beck, Chem. Ber. **105**, 3203 (1972).

¹² J. Chatt und D. A. Thornton, J. Chem. Soc. **1964**, 1005.

¹³ R. G. Hayter, Inorg. Chem. **3**, 711 (1964).

Tab. Carbonylchrom-Komplexe mit 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (1a) und Pyridazin (1b)

Verbindung	Eigenschaften		IR-Spektren $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1}) ^{a)}	1H-NMR-Spektren (τ -Werte) ^{b)}
	Farbe	Sublimations- temperatur ($\approx 10^{-2}$ Torr)		
az (1a)				
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{az})$ (2a)	gelb	45–50°C	2066, 1984, 1932, 1912	1-, 4-H 4.98 4.84, 4.94
<i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{az})_2]$ (4a)	tieforange	—	2018, 1903, 1860	4.84 ^{d)}
$(\text{OC})_4\text{Cr}(\text{az})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ (6a)	dunkelbraun	—	2033, 1997, 1939, 1913 (1898 Sch.), 1877	4.74
$(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{az})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (9a)	dunkelgrün	150°C ^{e)}	1897, 1844	5.11 ^{e)}
pdz (1b)				
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{pdz})$ (2b)	tieforange	50–70°C	2066, 1980, 1925, 1901	3-, 6-H 1.00 4-, 5-H 2.55 0.80, 1.20 2.47
<i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pdz})_2]$ (4b)	rotbraun	—	2006, 1885, 1876 (Sch.), 1835	0.64, 1.27 2.53
$(\text{OC})_4\text{Cr}(\text{pdz})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ (6b)	schwarzbraun	—	1976, 1926, 1874, 1828 ^{d)}	0.86 2.43
<i>fac</i> - $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{pdz})_3]$ (7b)	schwarz	—	1887, 1754 ^{e)}	0.39, 1.22 2.47
$(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{pdz})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (9b)	grünschwartz	—	1893, 1811 ^{d)}	0.33 2.50

a) Benzol, LiF-Optik.

b) $\text{D}_2\text{O}/\text{Aceton}$.

c) Unter Zersetzung des Rückstandes.

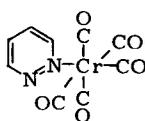
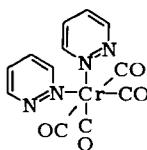
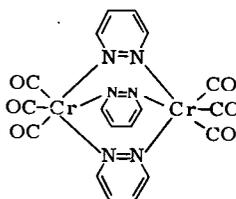
d) THF.

e) KBr.

f) In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$: τ (1-, 4-H) = 5.17 und 5.60.g) Aufspaltung ≈ 1 Hz.

B. Das System Hexacarbonylchrom/Pyridazin

Im Vergleich zu 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (az, **1a**) zeigt das aromatische Pyridazin (pdz, **1b**) unter gleichen Bedingungen eine deutlich verminderte Tendenz, mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter Substitution von CO-Liganden zu reagieren. Während die Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit az in siedendem Dioxan ausschließlich zum dreifach verbrückten Komplex $\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{az})_3$ (**9a**) führt (s. o.), liefert die analoge Reaktion mit pdz unter teilweiser Zersetzung ein Gemisch dreier Komplexe der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{pdz})$ (**2b**), *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pdz})_2]$ (**4b**) und $\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{pdz})_3$ (**9b**); dieses Produktgemisch deutet auf eine stufenweise Substitution von CO-Liganden in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ hin. Erst in siedendem Octan (126°C) setzt sich $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit pdz langsam unter Abspaltung von 3 CO-Liganden zu **9b** um.

**2b****4b****9b**

Die schrittweise verlaufende Substitution von CO-Liganden durch Pyridazin (**1b**) wird auch aus den Umwandlungen des orangefarbenen Pentacarbonyls **2b** in der Schmelze deutlich: Kurz oberhalb des Schmelzpunkts (93–94°C) erstarrt die Schmelze zu festem, rotbraunem **4b**, das im Bereich von 100–120°C unverändert bleibt. Erst bei etwa 135°C vollzieht sich die Umsetzung zum grünschwärzen, zweikernigen Komplex **9b**.

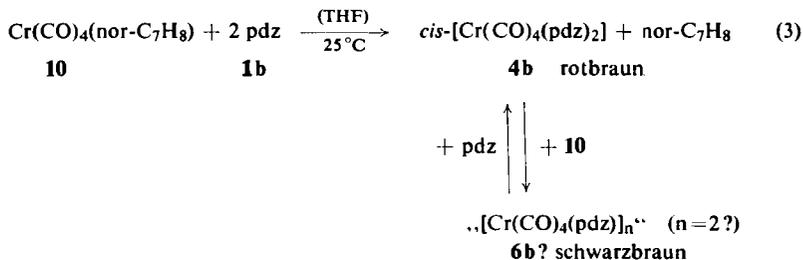
Die Komplexe **4b** und **9b** lassen sich auch indirekt über **10**^{7,8)} bzw. **11**^{14,15)} erhalten: So liefert **10** mit überschüssigem Pyridazin mit über 90% Ausbeute **4b**. Weiterhin entsteht **4b**, wenn $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{pdz})$ (**2b**) in n-Hexan-Lösung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt wird; **4b** fällt dabei direkt aus.

Die Struktur von **4b** mit zwei unsymmetrisch koordinierten Pyridazineliganden ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das eine Aufspaltung der zur 1,2-Diazagruppierung α -ständigen Protonen 3- und 6-H zeigt ($\tau = 0.64$ und 1.27 in $[\text{D}_6]$ Aceton gegenüber $\tau = 1.00$ im freien Pyridazin). Dagegen werden die β -ständigen Protonen 4- und 5-H durch die Komplexbildung kaum beeinflusst (Tab.). Das Vorliegen eines *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Fragments wird aus dem Muster der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzabsorptionen im IR-Spektrum deutlich ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 2008, 1888 (breit) und 1835 cm^{-1} in THF); eine zusätzliche Absorption bei 1930 cm^{-1} , die in den Lösungsspektren (nicht aber im KBr-Spektrum) auftritt, ist auf die sekundäre Bildung von **2b** in der Lösung zurückzuführen. Auf der leichten Abspaltbarkeit eines Pyridazineliganden beruht auch die Beobachtung, daß *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pdz})_2]$ (**4b**) in Lösung durch Einleiten von CO-Gas zu $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{pdz})$ (**2b**) recarbonyliert werden kann. In gleicher Weise läßt sich eine Lösung des Pyridin-Komplexes *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{py})_2]$ bei Raumtemperatur im CO-Strom in $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{py})$ umwandeln.

¹⁴⁾ E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1958, 4559.

¹⁵⁾ J. D. Munro und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1961, 3475.

Auf der Suche nach einem zweikernigen Komplex des Typs **6** mit Pyridazinbrücken (vgl. Schema 1) wurde Tetracarbonyl(norbornadien)chrom (**10**) mit einem Unterschluß an Pyridazin in THF-Lösung umgesetzt. Dabei entsteht zunächst der einkernige Komplex **4b**, der sich dann langsam mit überschüssigem **10** ins Gleichgewicht setzt; Zugabe von Pyridazin führt zur sofortigen Rückbildung von **4b**:



Durch Zugabe von n-Hexan läßt sich die Umsetzung abbrechen, wobei *cis*-[Cr(CO)₄(pdz)₂] (**4b**) und „[Cr(CO)₄(pdz)]_n“ (**6b**?) ausfallen. Die Zusammensetzung des schwarzbraunen Produkts „[Cr(CO)₄(pdz)]_n“ ist aufgrund der Elementaranalyse gesichert; wegen der Schwerlöslichkeit in C₆H₆ bzw. CHCl₃ konnte die Mol.-Masse auf osmometrischem Wege nicht bestimmt werden. Das IR-Spektrum (KBr) ähnelt im Bereich 1700–800 cm⁻¹ den Spektren anderer Komplexe mit Pyridazinbrücken wie Cr₂(CO)₆(pdz)₃ (**9b**) oder Fe₂(CO)₇(pdz)¹⁶⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum werden nur zwei Signale beobachtet (τ(3-, 6-H) = 0.86, τ(4-, 5-H) = 2.43); es muß sich also um symmetrisch gebundene Pyridazinliganden handeln. Diese Daten stehen mit einer zweikernigen Struktur **6b** in Einklang (n = 2), wie sie für [Cr(CO)₄(az)]₂ (**6a**) gefunden wurde (s. o.). Es läßt sich jedoch nicht ausschließen, daß das schwarzbraune Produkt „[Cr(CO)₄(pdz)]_n“ auch höherkernige Komplexe mit Pyridazinbrücken enthält (n > 2).

Die Umsetzung von Tricarbonyl(cycloheptatrien)chrom (**11**) mit Pyridazin führt je nach Reaktionsbedingungen entweder zum einkernigen *fac*-[Cr(CO)₃(pdz)₃] (**7b**) oder zum zweikernigen, dreifach verbrückten Cr₂(CO)₆(pdz)₃ (**9b**). Durch Reaktion von **11** mit dem Lösungsmittel Pyridazin bei Raumtemperatur entsteht langsam **7b**. Im IR-Spektrum des schwarzen Komplexes **7b** (KBr) werden zwei ν(C≡O)-Absorptionen bei 1887 und 1754 cm⁻¹ (Rasse A₁ bzw. E) beobachtet, die längerwellige Bande ist wesentlich intensiver. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale der α-ständigen Pyridazinprotonen 3- und 6-H stark aufgespalten (τ = 0.39 und 1.22) (Tab.), wie es bei unsymmetrischer Koordination des Pyridazins zu erwarten ist. Die drei Pyridazinliganden sind offenbar äquivalent.

Wird festes **7b** langsam erhitzt, so läßt sich ab etwa 110°C eine Abspaltung von Pyridazin unter Bildung von **9b** beobachten. Auch in inerten Lösungsmitteln (Aufschlammung in n-Octan) tritt die Umwandlung nach **9b** erst oberhalb 100°C ein. In THF-Lösung reagiert **7b** jedoch rasch bei 50–60°C mit **11** zu **9b**; diese Umsetzung kann als Hinweis auf die *faciale* Struktur von **7b** gewertet werden.

¹⁶⁾ M. Herberhold und K. Leonhard, J. Organomet. Chem., im Druck.

Der zweikernige Komplex **9b** ist die thermisch stabilste Verbindung im System $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{pdz}$, er kann daher direkt durch thermische Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Pyridazin in siedendem Octan dargestellt werden. Auch die pyridazin-substituierten Derivate von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wie **2b**, **4b** oder **7b** gehen unter diesen Bedingungen in **9b** über; im Falle von **4b** und **7b** wird während der Reaktion Pyridazin freigesetzt. Schließlich läßt sich auch **11** mit Pyridazin in **9b** umwandeln. Der grünschwarze Komplex **9b** ist reaktionsträge; Einleiten von Kohlenmonoxid oder Sauerstoff in eine THF-Lösung von **9b** bewirkt weder Reaktion noch Zersetzung, auch im Lichte eines Quecksilber-Hochdruckbrenners bleibt eine THF-Lösung (in Durangefäßen) unzersetzt. Die 3 Pyridazinliganden sind anscheinend symmetrisch gebunden; im ^1H -NMR-Spektrum werden die Signale der zu den beiden N-Atomen α -ständigen Protonen nicht aufgespalten ($\tau(3-, 6\text{-H}) = 0.33$; $\tau(4-, 5\text{-H}) = 2.50$ in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$).

In Schema 2 ist das System $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Pyridazin}$ mit den Komplexen **2b**, **4b**, **6b**, **7b** und **9b** sowie einigen charakteristischen Umwandlungsreaktionen dargestellt.

C. Diskussion der Ergebnisse

Von den in Schema 1 aufgezeichneten möglichen Carbonylchrom-Komplexen mit cyclischen Diazenen konnten in der vorliegenden Untersuchung einkernige Komplexe mit Pentacarbonyl-, *cis*-Tetracarbonyl- und *fac*-Tricarbonyl-Struktur (**2**, **4** bzw. **7**) erhalten werden. Verbindungen mit *trans*-ständigen Diazenliganden (**5** bzw. **8**) wurden nicht beobachtet. In der Reihe der zweikernigen Komplexe sind Strukturen mit zwei oder drei verbrückenden Diazenliganden (**6** bzw. **9**) gesichert.

Es gelang nicht, einen einfach verbrückten Bis(pentacarbonyl)chrom-Komplex (**3**) eindeutig zu charakterisieren. Dies ist insofern überraschend, als der Grundkörper der organischen Azoverbindungen, Diimin, einen einfach verbrückten Komplex der Zusammensetzung $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}(\text{cis-N}_2\text{H}_2)$ bildet¹⁷); auch von Azobenzol lassen sich Bis(pentacarbonyl)-Komplexe des Typs $\text{M}_2(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) darstellen¹⁸). Es gibt nur Hinweise, daß analoge Koordinationsverbindungen mit az (**1a**) oder pdz (**1b**) als labile Zwischenverbindungen gebildet werden können. Eine äquimolare THF-Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{pdz})$ (**2b**), die orange gefärbt ist, ergibt beim vollständigen Abziehen des Lösungsmittels einen schwarzen, kristallinen Rückstand. Dieses Produkt ist in THF, Benzol oder Aceton mit tiefgrüner Farbe vollständig löslich, die Farbe verblaßt jedoch langsam nach gelb. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt die Absorptionen des einkernigen Pentacarbonyls **2b**, das ^1H -NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) enthält neben den Signalen von **2b** eine zusätzliche Absorption bei $\tau = 0.85$, die mit Vorbehalt den α -Protonen (3-, 6-H) eines einfach über Pyridazin verbrückten Komplexes **3b** zugeordnet werden könnte (vgl. Tabelle). Es erscheint plausibel, eine Wechselwirkung von $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{pdz})$ (**2b**) mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragmenten anzunehmen, die zu einem labilen Komplex des Typs **3b** führt. Alle Versuche zur Isolierung einer definierten Verbindung **3b** schlugen bisher fehl.

¹⁷) D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, J. Organomet. Chem. **49**, C22 (1973); Angew. Chem. **85**, 1122 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1019 (1973).

¹⁸) K. Leonhard, unveröffentlichte Ergebnisse.

A. Komplexe mit 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (**1a**)

1. *Pentacarbonyl(2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en)chrom* (**2a**): vgl. l. c.¹⁾.

2. *cis-Tetracarbonylbis(2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en)chrom* (**4a**): Die Lösung von 0.30 g (1.17 mmol) **10** und 0.60 g (6.25 mmol) **1a** in 50 ml THF wurde unter Lichtausschluß 24 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde das Solvens bei 0°C an der Ölpumpe abgezogen, überschüss. **1a** i. Hochvak. im Laufe einiger h absublimiert und der Rohkomplex zur Entfernung von nicht umgesetztem **10** dreimal mit kaltem n-Hexan gewaschen. Die orangefarbenen Kristalle wurden in wenig THF gelöst und nach Filtration der Lösung über Filterflocken durch Zugabe von n-Hexan wieder ausgefällt (−78°C). Nach Trocknen unter Lichtausschluß bei 0°C i. Hochvak. Ausb. 0.41 g (96%) tieforangefarbene Kristalle, die kurze Zeit luftbeständig, aber lichtempfindlich sind; kein definierter Schmp.

$\text{CrC}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ (356.3) Ber. Cr 14.60 C 47.19 H 4.53 N 15.73
Gef. Cr 14.81 C 46.93 H 4.49 N 15.51
Mol.-Masse 382 (osmometr. in Benzol)

3. *Octacarbonyl-bis(μ-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en)-dichrom* (**6a**): In einem Schlenkrohr wurde die Lösung von 0.50 g (1.95 mmol) **10** und 0.096 g (1 mmol) **1a** in 50 ml THF 24 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Danach wurde i. Wasserstrahlfluß eingeeengt und der ölige Rückstand fünfmal mit jeweils 10 ml n-Hexan digeriert, bis das überschüss. **10** ausgewaschen war. Schließlich wurde zweimal aus THF/n-Hexan umgefällt. Ausb. 0.51 g (98%) dunkelbraune Kristalle, Zers. > 80°C.

$\text{Cr}_2\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$ (520.4) Ber. Cr 19.99 C 41.55 H 3.10 N 10.77
Gef. Cr 19.80 C 41.76 H 3.31 N 10.47
Mol.-Masse 544 (osmometr. in Benzol)

4. *Hexacarbonyl-tris(μ-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en)-dichrom* (**9a**)

a) *Aus Hexacarbonylchrom*: Die Lösung von 1.00 g (4.55 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 0.90 g (9.37 mmol) **1a** in 30 ml Dioxan wurde über Nacht unter Rückfluß (101°C) erhitzt. Danach wurde das Solvens abgezogen, der Rückstand mit n-Hexan gewaschen, i. Hochvak. getrocknet und aus CH_2Cl_2 /n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.07 g (84%).

b) *Aus 2a*: In einem kleinen Schlenkrohr wurden 0.20 g (0.69 mmol) **2a** in ein auf 80°C vorgeheiztes Ölbad eingetaucht. Dabei bildete sich eine gelbe Schmelze, die rasch rot wurde und schließlich in einen nahezu schwarzen Kristallbrei überging. An der Wand des Gefäßes schied sich $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ab. Nach 4 h wurde das tiefgrüne Produkt **9a** mehrmals mit n-Hexan ausgewaschen, aus CH_2Cl_2 /n-Hexan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. nahezu quantitativ. Dunkelgrüne, luftbeständige Kristalle, die sich in Benzol und in polaren Solvenzien wie CH_2Cl_2 , THF oder Aceton mit intensiv roter Farbe lösen; Zers. > 150°C. Dipolmoment 2.03 ± 0.1 D (bei 20°C in Benzol).

$\text{Cr}_2\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6$ (560.5) Ber. Cr 18.56 C 45.00 H 4.32 N 15.00
Gef. Cr 18.73 C 44.86 H 4.43 N 15.22
Mol.-Masse 560 (massenspektroskop.)

B. Komplexe mit Pyridazin (**1b**)

5. *Pentacarbonyl(pyridazin)chrom* (**2b**): vgl. l. c.¹⁾.

6. *cis-Tetracarbonylbis(pyridazin)chrom* (**4b**)

a) *Aus 10*: Die Lösung von 0.30 g (1.17 mmol) **10** und 0.5 ml (6.9 mmol) **1b** in 50 ml THF wurde unter Lichtausschluß über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde auf etwa

¹⁹⁾ O. Diels, J. H. Blom und W. Koll, Liebigs Ann. Chem. **443**, 242 (1925).

²⁰⁾ S. G. Cohen, R. Zand und C. Steel, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2895 (1961).

²¹⁾ Vgl. P. G. Gassman und K. T. Mansfield, Org. Syn. **49**, 1 (1969).

10 ml eingeengt, über Filterflocken filtriert und mit n-Hexan versetzt, wobei **4b** ausfiel. Das Rohprodukt wurde zur vollständigen Abtrennung von **10** und freigesetztem Norbornadien dreimal mit je 50 ml n-Hexan gewaschen, dann zweimal aus THF/n-Hexan umgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.34 g (90%) rotbraune Kristalle, die sich ab etwa 130°C zersetzen.

$\text{CrC}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ (324.2) Ber. Cr 16.03 C 44.45 H 2.49 N 17.28

Gef. Cr 15.81 C 44.80 H 2.74 N 17.28

b) Aus **2b** in der Schmelze: 0.17 g (0.62 mmol) **2b** wurden in einem kleinen Schlenkrohr in ein auf 95°C vorgeheiztes Ölbad eingebracht. Nach 2 h wurde die erstarrte Schmelze in THF aufgenommen; der neben $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gebildete Komplex **4b** wurde mit n-Hexan ausgefällt, aus THF/n-Hexan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.076 g (75%).

c) Aus **2b** durch Photolyse in Lösung: 0.18 g (0.66 mmol) **2b** wurden in 100 ml n-Hexan gelöst und 4 h bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde in wenig THF aufgenommen, filtriert, mit n-Hexan gefällt und mehrmals mit n-Hexan ausgewaschen. Ausb. 0.064 g (60%).

7. Versuch zur Darstellung von Octacarbonyl-bis(μ -pyridazin)-dichrom (**6b**): 0.50 g (1.95 mmol) **10** und 0.07 ml (1 mmol) **1b** in 50 ml THF wurden bei Raumtemp. gerührt. Dabei entstand zunächst eine intensiv rotbraune Lösung von **4b**; nach 4--5 h färbte sich die Lösung braun, um bei längerer Reaktionsdauer langsam die violette Farbe von **9b** anzunehmen. Die Umsetzung wurde abgebrochen, sobald die rotbraune Farbe von **4b** verschwunden war. Die Aufarbeitung erfolgte, wie unter 6a) beschrieben. Ausb. 0.10 g (41%, bezogen auf die Zusammensetzung „ $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pdz})^+$ “). Schwarzbraune Kristalle der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{pdz})_2$ (**6b**), die sich ab $\approx 140^\circ\text{C}$ zersetzen.

$\text{Cr}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_8$ (?) (488.3) Ber. Cr 21.30 C 39.36 H 1.65 N 11.48

Gef. Cr 21.88 C 39.65 H 2.31 N 12.83

8. fac-Tricarbonyltris(pyridazin)chrom (**7b**): 0.30 g (1.31 mmol) **11** in 1 ml **1b** wurden 3 h bei Raumtemp. gerührt, wobei **7b** bereits teilweise ausfiel. Durch Zugabe von ca. 5 ml Wasser wurde **7b** völlig ausgefällt. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, dann mit n-Hexan behandelt und i. Hochvak. getrocknet. Der so dargestellte Komplex ist i. allg. schon analysenrein; zur weiteren Reinigung kann aus Pyridazin/Wasser umgefällt werden. Ausb. nahezu quantitativ. Schwarze Kristalle, die sich oberhalb 110°C zersetzen und in organischen Solvenzien wie Aceton oder THF wenig löslich sind.

$\text{CrC}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$ (376.3) Ber. Cr 13.81 C 47.88 H 3.22 N 22.33

Gef. Cr 14.19 C 47.73 H 3.36 N 22.54

9. Hexacarbonyl-tris(μ -pyridazin)-dichrom (**9b**)

a) Aus Hexacarbonylchrom: Die Lösung von 0.44 g (2 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 0.22 ml (3 mmol) **1b** in 50 ml Octan (Sdp. 126°C) wurde so lange unter Rückfluß erhitzt, bis nur noch wenig $\text{Cr}(\text{CO})_6$ absublimierte (ca. 2 h). Nach dem Erkalten wurde die Octan-Phase dekantiert, das Rohprodukt mehrmals mit n-Hexan ausgewaschen und aus THF/n-Hexan umkristallisiert. Dabei wurde THF in die Kristalle miteingeschlossen, das sich auch bei 100°C i. Hochvak. im Laufe mehrerer h nicht vollständig entfernen ließ; im Massenspektrum wurde dieses Solvens erst bei der Zersetzung des Komplexes freigesetzt. Aufgrund der Integrale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthielt das Produkt 0.8 Moläquiv. THF. Ausb. 0.15 g (26%) schwarze Kristalle mit grünem Oberflächenglanz; die Lösungen (CH_2Cl_2 , THF, Aceton) sind violett. In gesättigten Kohlenwasserstoffen (Hexan, Octan) ist **9b** unlöslich.

$\text{Cr}_2\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6$ (512.3), aus THF/n-Hexan umkristallisierte Probe:

Ber. für $\text{Cr}_2\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6 \cdot 0.8\text{THF}$ ($512.3 + (0.8 \times 72.1) = 570.0$)
Cr 18.24 C 44.67 H 3.25 N 14.74

Gef. Cr 18.72 C 44.81 H 3.34 N 14.29

Mol.-Masse 565 (osmometr. in CHCl_3)

Aus THF/n-Hexan umkristallisierte Probe, die anschließend mehrmals aus CH_2Cl_2 /n-Hexan umkristallisiert worden war:

Ber. für $\text{Cr}_2\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6$ (512.3)

Cr 20.30 C 42.00 H 2.36 N 16.40

Gef. Cr 19.83 C 41.89 H 2.57 N 15.79

b) *Aus 4b*: In einem kleinen Schlenkrohr wurden 0.26 g (0.8 mmol) **4b** in ein auf 140°C vorgeheiztes Ölbad eingetaucht. Der rotbraune Komplex **4b** färbte sich sofort schwarz. Nach 1/2 h wurde das gebildete **9b** in THF aufgenommen, durch Zugabe von n-Hexan gefällt und aus THF/n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.14 g (61 %).

c) *Aus 7b*: Entsprechend der unter **9b**) gegebenen Vorschrift wurden 0.28 g (0.74 mmol) festes **7b** in einem Schlenkrohr 1 h lang bei $140\text{--}150^\circ\text{C}$ gehalten; nach Trocknung i. Hochvak. betrug der Gewichtsverlust 0.07 g (entspr. 78 % **1b**). Der Rückstand ergab nach Umkristallisation aus THF/n-Hexan 0.15 g **9b** (71 %).

d) *Aus 11*: Die Lösung von 0.32 g (1.40 mmol) **11** und 0.15 ml (2.1 mmol) **1b** in 50 ml Octan wurde 1 h auf 80°C erhitzt. Das Rohprodukt **9b** wurde nach der unter **9a**) gegebenen Vorschrift gereinigt. Ausb. 0.13 g (33 %).

e) *Aus 11 + 7b*: Die Lösung von 0.20 g (0.88 mmol) **11** und 0.12 g (0.52 mmol) **7b** in 20 ml THF wurde 1 h bei 50°C gerührt. Danach wurde auf ca. 3 ml eingengt und mit 20 ml n-Hexan versetzt. Das so ausgefällte Produkt wurde zur Abtrennung von **11** und freigesetztem Cycloheptatrien mit n-Hexan gewaschen, bis das Solvens farblos ablief, und dann aus THF/n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.175 g (96 %).

[10/74]