

Übergangsmetallkomplexe mit N-haltigen Liganden, VII¹⁾

Aromat-dicarbonylchrom-Komplexe des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ mit $\text{L} = 2,3\text{-Diazabicyclo}[2.2.1]\text{hept-2-en}$

Max Herberhold*, Konrad Leonhard und Cornelius G. Kreiter

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

Eingegangen am 16. Januar 1974

Durch Photolyse von Aromat-tricarbonylchrom-Komplexen, $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (1), in Gegenwart von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (az, 2) in THF-Lösung lassen sich Verbindungen des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (3) erhalten. Neun Komplexe (3a—i) mit verschiedenen substituierten Benzol-Liganden Ar wurden dargestellt und anhand ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert. Die bicyclische Azoverbindung 2 ist unsymmetrisch über ein Stickstoffatom der N=N-Doppelbindung an das Zentralmetall koordiniert. Aus der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren kann auf eine intramolekulare Bewegung des Azoliganden in den Komplexen 3 geschlossen werden, die bei Raumtemperatur eingefroren ist. Mit Hilfe von Hammett-Korrelationen läßt sich zeigen, daß in den Komplexen 3 der π -gebundene Sechsring Ar sowohl mit den beiden CO-Gruppen als auch mit dem Azoliganden az in elektronischer Wechselwirkung steht.

Transition Metal Complexes of N-Containing Ligands, VII¹⁾

Arenedicarbonylchromium Complexes of the Type $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ Containing 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene

Photolysis of arenetricarbonylchromium complexes, $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (1), in the presence of 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (az, 2) in THF solution has been used to prepare compounds of the type $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (3). Nine complexes (3a—i) containing differently substituted benzene ligands Ar have been isolated and characterized on the basis of their i.r. and ¹H-n.m.r. spectra. The bicyclic azo compound 2 is unsymmetrically coordinated to the metal through the lone pair of electrons of one of the nitrogen atoms of the N=N double bond. The temperature dependence of the ¹H-n.m.r. spectra indicates an intramolecular mobility of the azo ligand in the complexes 3 which is frozen out at room temperature. Hammett correlations point to electronic ligand-ligand interactions between the π -bonded benzene ring Ar and both the two CO groups and the azo ligand az in these $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ complexes.

Aromat-dicarbonylmetall-Komplexe der Zusammensetzung $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ (Ar = π -gebundenes Benzol bzw. substituiertes Benzol, L = neutraler Zweielektronenligand) eignen sich gut zur Untersuchung von Ligand-Ligand-Wechselwirkungen, wobei die C≡O-Valenzabsorptionen im IR-Spektrum als empfindliche „Sonden“ auf die Ladungsdichte im Komplex verwendet werden²⁾. Dabei kann entweder bei unver-

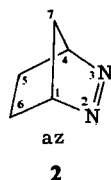
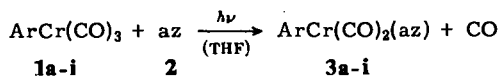
¹⁾ VI. Mittel.: M. Herberhold, W. Golla und K. Leonhard, Chem. Ber. 107, 3209 (1974), vorstehend.

²⁾ M. Herberhold und C. R. Jablonski, Inorg. Chim. Acta 7, 241 (1973).

ändertem π -Aromat-Liganden — etwa in der Reihe der Hexamethylbenzol-Komplexe $\{C_6(CH_3)_6\}Cr(CO)_2L$ — der Ligand L variiert werden, oder es kann für den Fall eines bestimmten Liganden L der Sechsring-Aromat Ar variiert werden; eine solche Modifikation des Aromat-Liganden läßt sich durch Verwendung verschiedenartiger Ringsubstituenten erreichen. Während die Variation des Zweielektronenliganden L eine Abstufung der verschiedenen Ligandensysteme L nach ihren Donor-Akzeptor-Eigenschaften ermöglicht, kann die Variation des Sechselektronenliganden Ar in günstigen Fällen zu Aussagen über die Cr-L-Bindung führen. Im folgenden wird über die Darstellung und die spektroskopische Charakterisierung von neun 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en-Komplexen des Typs $ArCr(CO)_2(C_5H_8N_2)$ (**3**) berichtet, mit deren Hilfe eine Abschätzung der koordinativen Eigenschaften des cyclischen Azoliganden gewonnen werden sollte.

A. Darstellung der Komplexe

Bei der Bestrahlung von Aromat-tricarbonylchrom-Komplexen $ArCr(CO)_3$ (**1**) in Lösung wird ein CO-Ligand abgespalten; die Koordinationslücke kann durch andere Liganden L besetzt werden, wobei Substitutionsprodukte des Typs $ArCr(CO)_2L$ entstehen²⁻¹². Photo-induzierte Substitutionsreaktionen dieser Art lassen sich häufig



	Ar
a	Hexamethylbenzol
b	<i>N, N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidin
c	Mesitylen
d	<i>p</i> -Xylol
e	<i>p</i> -Methoxytoluol
f	<i>p</i> -Fluortoluol
g	Benzol
h	<i>p</i> -Toluylsäure-methylester
i	Terephthalsäure-dimethylester

in zwei Teilreaktionen aufspalten (vgl. l.c. 2,3,7-10); dabei wird **1** zunächst allein in einem Donor-Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran (THF) bestrahlt; die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe $[ArCr(CO)_2]$ kann vorübergehend als Ätherkomplex

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

4) *W. Strohmeier* und *H. Hellmann*, *Chem. Ber.* **96**, 2859 (1963).

5) *W. Strohmeier* und *H. Hellmann*, *Chem. Ber.* **97**, 1877 (1964).

6) *W. Strohmeier* und *H. Hellmann*, *Chem. Ber.* **98**, 1598 (1965).

7) *W. Strohmeier*, *G. Popp* und *J. F. Guttenberger*, *Chem. Ber.* **99**, 165 (1966).

8) *J. F. Guttenberger* und *W. Strohmeier*, *Chem. Ber.* **100**, 2807 (1967).

9) *W. Strohmeier* und *F.-J. Müller*, *Chem. Ber.* **102**, 3608 (1969).

10) *M. Herberhold* und *C. Jablonski*, *J. Organomet. Chem.* **14**, 457 (1968).

11) *R. J. Angelici* und *L. Busetto*, *Inorg. Chem.* **7**, 1935 (1968).

12) *D. Sellmann* und *G. Maisel*, *Z. Naturforsch.* **27B**, 465 und 718 (1972).

[ArCr(CO)₂(THF)] in der Lösung stabilisiert werden. In einer Dunkelreaktion wird dann der Ätherligand durch den neuen Liganden L verdrängt. Diese zweistufige Reaktionsführung vermeidet eine direkte Bestrahlung des Liganden L und des Substitutionsprodukts ArCr(CO)₂L; sie sollte daher besonders empfehlenswert sein, wenn entweder L oder ArCr(CO)₂L selbst photo-reaktiv sind. Obwohl diese Lichtempfindlichkeit sowohl für 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (az, **2**) als auch für die entstehenden Komplexe **3** gegeben ist, erwies sich doch die direkte Bestrahlung von **1** in Gegenwart der bicyclischen Azoverbindung **2** zur Darstellung von Komplexen des Typs **3** nicht nur als möglich, sondern auch gegenüber der indirekten, zweistufigen Methode als präparativ vorteilhafter, da die Komplexe **3** rascher, reiner und in besserer Ausbeute erhalten werden. Im allgemeinen wurde eine THF-Lösung von äquimolaren Mengen an Aromat-tricarbonylchrom **1** und Azoverbindung **2** etwa eine Stunde mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt.

Bei der Belichtung äquimolarer Lösungen von **1** und **2** zeigten die volumetrisch gemessenen Gasabspaltungs-Kurven einen deutlichen Knick, nachdem etwa 80–90 Molprozent Gas freigesetzt worden waren (Abb. 1). Die Gasentwicklung verlief wesentlich rascher, als wenn THF-Lösungen der reinen Komponenten **1** (CO-Abspaltung) bzw. **2** (N₂-Abspaltung) allein bestrahlt wurden. Wenn die Belichtung am Knickpunkt abgebrochen wurde, konnten die Komplexe **3** in brauchbaren Ausbeuten isoliert werden (18–53% nach Säulen-Chromatographie und mehrmaligem Umkristallisieren).

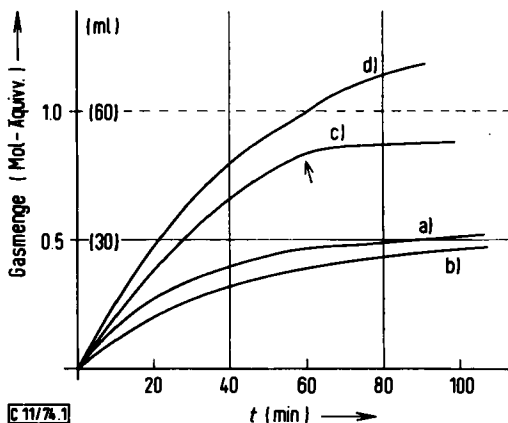


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Gasentwicklung (24°C) während der Photolyse von 100 ml einer THF-Lösung von

- Tricarbonyl(*p*-xylo)chrom (**1d**) (0.025 mol/l),
- 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (**2**) (0.025 mol/l).
- 1d** + **2** (je 0.025 mol/l),
- 1d** (0.025 mol/l) + **2** (0.0375 mol/l)

Ein Vergleich der Absorptionsspektren von Aromat-tricarbonylchrom-Komplexen – wie etwa C₆H₆Cr(CO)₃ (**1g**)^{13–16} – und **2**^{17,18} zeigt, daß die freie Azoverbindung **2** wesentlich weniger Licht absorbiert als die Metallcarbonyl-Verbindung. Bei der

Bestrahlung in Duran-Gefäßen, die nur für Wellenlängen oberhalb etwa 300 nm durchlässig sind, dürften vor allem die Emissionen der Quecksilberdampflampe bei 313 und 366 nm photochemisch aktiv sein. Im Bereich zwischen 300 und 400 nm besitzen die UV-Absorptionskurven von Aromat-tricarbonylchrom-Komplexen molare Extinktionskoeffizienten von etwa 1000–11000 (Liter/mol·cm); ein Maximum wird bei 315–320 nm beobachtet ($\epsilon \approx 10^4$)¹⁶; dagegen liegen die ϵ -Werte für **2** nur um etwa 20–200 (Liter/mol·cm). Bei 313 nm beträgt das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten von **1g** und **2** etwa 150:1 (in n-Hexan); bei 366 nm, der stärksten Emission der Quecksilberdampflampe, absorbiert nur noch der gelbe Komplex **1g** das eingestrahelte Licht, während die farblose Azoverbindung **2** hier praktisch lichtdurchlässig ist. Aufgrund dieser Befunde ist anzunehmen, daß der Aromat-tricarbonyl-Komplex $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (**1**) als internes Lichtfilter für die freie Azoverbindung **2** wirkt und die unter N_2 -Abspaltung verlaufende Photolyse von **2** in den ersten Stadien der Reaktion fast völlig hintanhält. Andererseits führt die Photolyse des Substitutionsprodukts $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (**3**), das in Lösung sehr lichtempfindlich ist, primär offenbar zur Abspaltung des Azoliganden **az** (**2**) und zur Rückbildung des koordinativ ungesättigten Fragments $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$, das in Gegenwart ausreichender Mengen von **2** immer wieder zu **3** zurückreagieren kann.

Das zunächst überraschende Ergebnis, daß zwei lichtempfindliche Reaktionspartner, **1** und **2**, in einer photochemischen Umsetzung in brauchbaren Ausbeuten in ein ebenfalls lichtempfindliches Produkt **3** übergeführt werden können, beruht demnach auf zwei Voraussetzungen: Zum einen auf der Tatsache, daß die Chromkomplexe **1** und **3** als Lichtschutz für den photolabilen Liganden **2** wirken können, zum andern auf der Beobachtung, daß die Photolyse des Substitutionsprodukts **3** unter Abspaltung des Azoliganden (**2**) verläuft und in Gegenwart von freiem **2** immer wieder in einer Dunkelreaktion rückgängig gemacht wird.

Interessanterweise wird bei der photo-induzierten Darstellung des Hexamethylbenzol-Komplexes $\{\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{az})\}$ (**3a**) aus **1a** und **2** stets in geringer Menge ein Komplex des molekularen Stickstoffs, $\{\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{N}_2)\}$, gebildet, der sich im IR-Spektrum durch seine charakteristischen $\nu(\text{N} \equiv \text{N})$ - und $\nu(\text{C} \equiv \text{O})$ -Absorptionen (2100 bzw. 1895 und 1846 cm^{-1} in THF, vgl. l.c.¹²) zu erkennen gibt. Dieser Komplex läßt sich am besten direkt durch Photolyse von **1a** in Lösung unter Durchleiten eines N_2 -Stromes darstellen¹²). Auch bei der Photolyse einer benzolischen Lösung von **3a** in Argonatmosphäre wird $\{\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{N}_2)\}$ im IR-Spektrum neben **1a** beobachtet; der Ligand N_2 entsteht hier offenbar bei der photolytischen Zersetzung des 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ens. Es gibt allerdings keine Hinweise, daß dieser Prozeß in der Koordinationssphäre des Metalls abläuft.

¹³ D. G. Carroll und S. D. McGlynn, *Inorg. Chem.* **7**, 1285 (1968).

¹⁴ R. T. Lundquist und M. Cais, *J. Org. Chem.* **27**, 1167 (1962).

¹⁵ S. Yamada, H. Yamazaki, H. Nishikawa und R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 481 (1960).

¹⁶ R. Ercoli und A. Mangini, *Ric. Sci., Suppl.* **28**, 2135 (1958).

¹⁷ S. G. Cohen, R. Zand und C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2895 (1961).

¹⁸ L. D. Hayward und R. N. Totty, *Can. J. Chem.* **49**, 624 (1971).

B. Spektroskopische Charakterisierung der Azokomplexe $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (3) und Vergleich mit den Aromat-tricarbonylchrom-Verbindungen $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (1)

Sowohl die Ausgangskomplexe **1** wie auch die daraus erhältlichen Azokomplexe **3** besitzen charakteristische spektroskopische Parameter, die Auskunft über die Ladungsdichte im Komplex geben können. Dies gilt insbesondere für die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen der CO-Liganden im IR-Spektrum sowie für die chemischen Verschiebungen der Protonen am aromatischen Ring im ^1H -NMR-Spektrum (vgl. l.c.²⁾).

1. IR-Spektren

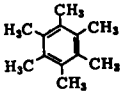
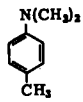
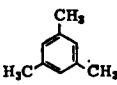
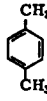

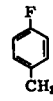

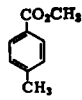
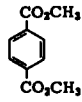
Die Azokomplexe $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (3) zeigen im IR-Lösungsspektrum zwei starke $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen vergleichbarer Intensität, entsprechend der lokalen Symmetrie C_{2v} der *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Gruppierung (Tab. 1). Beide Frequenzen hängen deutlich von der Natur des π -gebundenen Sechsring-Aromaten ab und liegen umso niedriger, je mehr Ladung der aromatische Ring in den Komplex einbringt. Eine ganz ähnliche Abhängigkeit der beiden $\text{C}\equiv\text{O}$ -Frequenzen konnte in der analogen Reihe der Maleinsäureanhydrid-Komplexe $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{MA})$ (4) nachgewiesen werden²⁾. Auch für die Aromat-tricarbonylchrom-Komplexe **1** ist dieser Zusammenhang zwischen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen und Donor-Akzeptor-Charakter des aromatischen Rings wohlbekannt; in Lösung werden entsprechend der lokalen Symmetrie C_{3v} in der *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe zwei Absorptionen beobachtet, die den Schwingungsrassen A_1 und E zugehören; die der zweifach entarteten Rasse E entsprechende Absorption ist breiter und intensiver als die der vollsymmetrischen Rasse A_1 zugehörige Bande.

Für einen Vergleich von Komplexen des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (1) mit den daraus entstehenden Substitutionsprodukten $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (3) sind die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen ungeeignet, weil in den beiden Komplextypen unterschiedliche lokale Symmetrien (C_{3v} bzw. C_{2v}) vorliegen. Ein besseres Maß für die Ladungsdichte im Komplex wäre eine „gemittelte“ $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzfrequenz, wobei im Falle der Komplexe **3** (lokale Symmetrie C_{2v}) die beiden Frequenzen der Rassen A_1 und B direkt gemittelt würden, während bei **1** (lokale Symmetrie C_{3v}) die der Rasse E entsprechende Schwingungsfrequenz mit doppeltem statistischem Gewicht zu werten wäre. Es hat sich jedoch eingebürgert, anstelle einer „gemittelten“ $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzfrequenz für vergleichende Betrachtungen eine formale $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzkraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$ zu verwenden, die einfach und anschaulich ist und Trends in einer Reihe analog gebauter Komplexe richtig wiedergibt, obwohl die errechneten Absolutwerte umstritten sind. Diese Kraftkonstanten $k(\text{C}\equiv\text{O})$ sind in der Chemie der Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe unter dem Namen „Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstanten“¹⁹⁾ bekannt geworden, sie lassen sich für die betrachteten Fälle der Symmetrie C_{3v} und C_{2v} nach dem Prinzip der Frequenzmittelung leicht aus den $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen erhalten. Anharmonizität der Schwingungen und Kopplung mit anderen Molekülschwingungen werden vernachlässigt.

Tab. 1 zeigt, daß die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzkraftkonstanten deutlich absinken, wenn ein CO-Ligand in $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (1) durch 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (2) ersetzt wird. Das bedeutet, daß die Ladungsdichte im $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$ -Fragment im Falle des Azo-

¹⁹⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

Tab. 1. IR-C≡O-Valenzfrequenzen und C=O-Valenzkraftkonstanten (alle Spektren in THF)

Ar	ArCr(CO) ₃ (I)			ArCr(CO) ₂ (az) (3) ^{a)}		Δk(C≡O)	
	ν(C≡O) (cm ⁻¹)	k(C≡O) (mdyn/Å)		ν(C≡O) (cm ⁻¹)	k(C≡O) (mdyn/Å)		
	(A ₁)	(E)		(A ₁)	(B)		
a 	1949	1866	14.48	1969	1812	13.67	0.81
b 	1949	1866	14.48	1873	1812	13.71	0.77
c 	1961	1880	14.69	1883	1828	13.89	0.80
d 	1965	1883	14.74	1883	1835	13.96	0.78
e 	1961	1880	14.69	1888	1832	13.97	0.72
f 	1969	1888	14.81	1890	1838	14.03	0.78
g 	1972	1890	14.85	1900	1848	14.18	0.67
h 	1974	1901	14.97	1916	1862	14.61	0.56
i 	1986	1919	15.22	1942	1883	14.79	0.43

^{a)} Die Komplexe sind nach steigender C≡O-Valenzkraftkonstante in der Reihe 3a – i geordnet.

Tab. 2. Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten

Ar	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (1) ^{a)}		$\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (3) ^{a)}			
	$\tau(\text{Ar})$	$\tau(\text{CH}_3)$	$\tau(\text{Ar})$	$\tau(\text{CH}_3)$	$\tau(1-, 4-\text{H})^b)$	
a		—	7.75	—	7.95	5.23 5.42
b		4.27 (A) 4.87 (B)	7.92 7.13 (N)	(5.03) ^{c)} (5.56) ^{c)}	7.93 7.15 (N)	(\approx 5.30)
c		4.79	7.81	5.53	8.07	5.18
d		4.48	7.89	5.17 ^{c)}	8.05	5.06
e		4.22 (A) 4.48 (B)	7.90 6.24 (O)	4.8—5.4 ^{d)}	8.12 6.35 (O)	(\approx 5.23)
f		4.15 ^{c)}	7.85	4.98 ^{c)}	7.89	(\approx 5.12)
g		4.39	—	5.08	—	5.23
h		3.64 (B) 4.47 (A)	7.69 6.13 (CO ₂)	4.23 (B) ^{c)} 5.39 (A) ^{f)}	7.82 6.22 (CO ₂)	5.15
i		3.71	6.08 (CO ₂)	4.27	6.15 (CO ₂)	5.07

a) Varian A 60; 0.1 mmol in 0.3 ml $[D_6]$ Aceton oder gesättigte Lösung. Fehlergrenze ± 0.03 ppm.

b) Signal der Brückenkopfprotonen 1- und 4-H des 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ens (2); für den freien Liganden 2 ergibt sich $\tau(1-, 4-\text{H}) = 4.98$.

c) Schwerpunkt des Multipletts.

d) Multiplett.

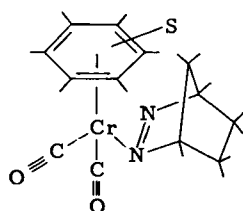
e) Dublett; übereinfaches Spektrum, vgl. l.c.²⁹⁾.

f) Schwerpunkt.

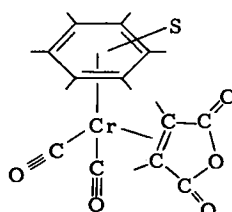
komplexes **3** höher ist als im Falle der Ausgangsverbindung **1**, so daß der Ladungsübergang vom Zentralmetall Chrom zu den beiden verbliebenen CO-Akzeptorliganden („Rückbindung“) zunimmt. Dies führt zu einer zunehmenden Besetzung anti-binder Molekülorbitale in den CO-Liganden und damit zu einem Absinken der $C\equiv O$ -Valenzfrequenzen bzw. zu einer Erniedrigung der formalen Valenzkraftkonstanten $k(C\equiv O)$.

2. 1H -NMR-Spektren

Die im Vergleich zu $ArCr(CO)_3$ (**1**) erhöhte Ladungsdichte in den Azokomplexen $ArCr(CO)_2(az)$ (**3**) läßt sich auch anhand der 1H -NMR-Spektren nachweisen. Die Signale der Ringprotonen am aromatischen Sechsring *Ar* verschieben sich um etwa 0,6–0,9 ppm zu höherem Feld, wenn eine der drei CO-Gruppen durch den Azoliganden **2** substituiert wird (Tab. 2); offensichtlich bewirkt die höhere Ladungsdichte in **3** eine stärkere Abschirmung der Ringprotonen. Auch die Signale der Methylsubstituenten am π -gebundenen Ring zeigen diese Verschiebung zu höherem Feld, wenn auch in geringerem Maße; selbst die über ein Heteroatom gebundenen Methylgruppen ($N(CH_3)_2$, OCH_3 , CO_2CH_3) scheinen den Einfluß des Azoliganden zu spüren. Demgegenüber wandern die Protonensignale des π -gebundenen aromatischen Ringes stets zu niedrigerem Feld, wenn ein CO-Ligand gegen das Olefin Maleinsäureanhydrid (MA) ausgetauscht wird, das eine Erniedrigung der Ladungsdichte im substituierten Komplex $ArCr(CO)_2(MA)$ (**4**) bewirkt²⁾.



3
 $ArCr(CO)_2(az)$
(S = Ringsubstituent)



4
 $ArCr(CO)_2(MA)$
(S = Ringsubstituent)

Es ist bemerkenswert, daß in den 1H -NMR-Spektren der $ArCr(CO)_2(az)$ -Komplexe mit *para*-substituierten Toluolringen (**3b, d, e, f, h**) ein komplizierteres Muster für die aromatischen Ringprotonen beobachtet wird als in den Spektren der Tricarbonyl-Komplexe **1b, d, e, f, h**. So läßt sich das in **1b, e** und **h** auftretende zentrosymmetrische AA'BB'-System der Ringprotonen in den Azokomplexen **3b, e** und **h** nicht mehr als solches erkennen. 1H -NMR-Untersuchungen am *p*-Toluylsäure-methylester-Komplex **3h** in Gegenwart des Shift-Reagens Tris(dipivaloylmethanato)europium („Euro-Shift“) sind im Gange²⁰⁾.

Das Protonenresonanzspektrum des 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ens (**2**)²¹⁾ ändert sich durch die Koordination an das Komplexfragment $[ArCr(CO)_2]$ nur wenig. In

²⁰⁾ M. Herberhold, C. G. Kreiter, K. Leonhard, W. Golla und H. Alt, in Vorbereitung.

²¹⁾ W. R. Roth und M. Martin, Liebigs Ann. Chem. **702**, 1 (1967).

[D₆]Aceton wird das Signal der Brückenkopfprotonen 1- und 4-H etwas ($\Delta\tau \approx 0.1-0.3$) zu höherem Feld verschoben (Tab. 2). Das Multiplett der Methylenprotonen 5-, 6- und 7-H, dessen Schwerpunkt in der freien Azoverbindung **2** bei $\tau = 8.86$ liegt, wandert geringfügig ($\Delta\tau \approx 0.1-0.2$) nach niedrigerem Feld. Über die Art der Bindung von **2** in den Komplexen $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (**3**) kann wiederum das Signal der Brückenkopfprotonen 1- und 4-H Aufschluß geben: Da der Azoligand nur eine Koordinationsstelle besetzt hält, sollte eine Aufspaltung des Brückenkopfprotonensignals beobachtet werden, wenn der Ligand **2** unsymmetrisch über ein freies Elektronenpaar eines Stickstoffatoms der Azogruppe an das Metall gebunden wird. Tatsächlich zeigen die Protonen 1- und 4-H in allen hier dargestellten Komplexen des Typs **3** eine unterschiedliche chemische Verschiebung, wenn die ¹H-NMR-Spektren bei normaler Arbeitstemperatur des Spektrometers ($\approx 35^\circ\text{C}$) in [D₈]Toluol aufgenommen werden. Die Aufspaltung des Brückenkopfprotonensignals verschwindet jedoch bei höherer Temperatur, was auf eine intramolekulare Beweglichkeit des Azoliganden hinweist²⁰. Darüber hinaus hängt es von der Art des verwendeten Lösungsmittels ab, ob die im freien Azosystem **2** äquivalenten Brückenkopfprotonen 1- und 4-H im ¹H-NMR-Spektrum der Komplexe **3** getrennt registriert werden: In [D₆]Aceton zeigt bei 35°C nur der Hexamethylbenzol-Komplex **3a** die erwartete Signalaufspaltung.

C. Ligand-Ligand-Wechselwirkungen in den Azokomplexen $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (**3**)

1. Wechselwirkungen zwischen den Carbonyl-Gruppen und dem Azoliganden

Es ist bekannt^{2, 22}, daß sich in Komplexen des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (**1**) der Einfluß des π -gebundenen aromatischen Sechsrings Ar auf die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ bzw. auf die Valenzkraftkonstanten $k(\text{C}\equiv\text{O})$ mit Hilfe der *Hammetschen* Substituentenkonstanten σ_{para} darstellen läßt²³. In erster Näherung besteht eine lineare Beziehung zwischen der Summe der *Hammett*-Konstanten $\Sigma\sigma_p$ für die einzelnen Ringsubstituenten und $k(\text{C}\equiv\text{O})$ (Abb. 2). Diese empirische Beziehung ist ein deutlicher Hinweis auf Ligand-Ligand-Wechselbeziehungen zwischen dem π -koordinierten Sechsring-Aromaten und den drei Carbonyl-Liganden; offensichtlich werden elektronische Effekte der Ringsubstituenten über das Zentralmetall Chrom hinweg auf die CO-Gruppen übertragen. Da nur die Konstanten σ_p , nicht aber σ_m diese Korrelation zeigen, scheinen sowohl induktive wie mesomere Effekte bei diesen Wechselwirkungen eine Rolle zu spielen.

Auch für $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ läßt sich eine angenähert lineare Beziehung zwischen $\Sigma\sigma_p$ und $k(\text{C}\equiv\text{O})$ beobachten, wie erstmals am Beispiel der Maleinsäureanhydrid-Komplexe $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{MA})$ (**4**) gezeigt wurde². Die Lage einer für einen bestimmten Komplextyp $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ charakteristischen Geraden im $\Sigma\sigma_p/k(\text{C}\equiv\text{O})$ -Diagramm wird durch die Donor-Akzeptor-Eigenschaften des Liganden L bestimmt: Je mehr die Ladungsdichte am Metall von der in den Ausgangsverbindungen $\text{ArCr}(\text{CO})_3$

²²) G. Klopman und K. Noack, *Inorg. Chem.* **7**, 579 (1968).

²³) Es wurden die von Jaffé angegebenen *Hammett*-Konstanten verwendet: H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191-261 (1953); vgl. H. A. Staab, *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*, 4. Aufl., S. 584; Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

abweicht, umso größer wird der Abstand zwischen den Geraden. Aus Abb. 2 ergibt sich, daß die Gesamtladungsdichte um das Zentralmetall Chrom in der Reihe



ansteigt.

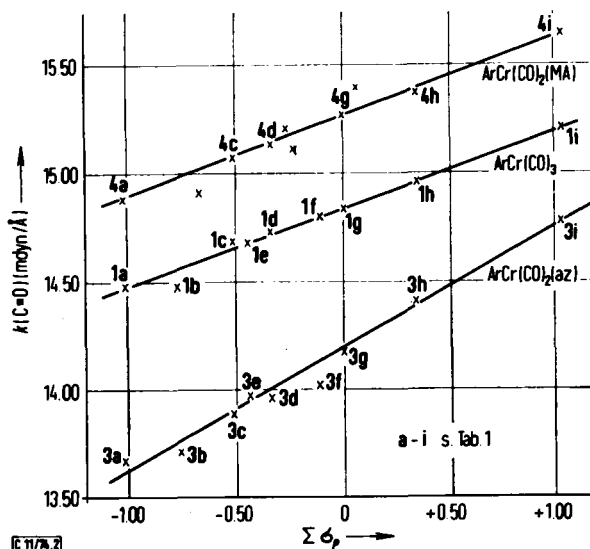
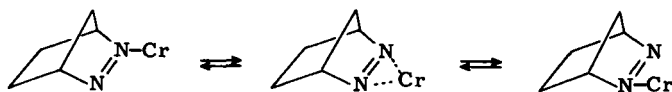


Abb. 2. Beziehung zwischen der Valenzkraftkonstante $k(\text{C} \equiv \text{O})$ und der Summe der Hammettschen Substituentenparameter $\Sigma\sigma_p$ der Ringsubstituenten bei Komplexen der Zusammensetzung $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (1), $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (3) und $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{MA})$ (4). Die $k(\text{C} \equiv \text{O})$ -Werte für die Komplexreihen 1 und 3 wurden aus den $\nu(\text{C} \equiv \text{O})$ -Frequenzen in THF-Lösung (Tab. 1), die für 4 in CH_2Cl_2 -Lösung²⁾ ermittelt.

2. Wechselwirkungen zwischen dem π -gebundenen Sechsring Ar und dem Azoliganden

Wie bereits erwähnt, zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 3a–i in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei $\approx 35^\circ\text{C}$ stets zwei Signale für die Brückenkopfprotonen 1- und 4-H des bicyclischen Azoliganden, die in der freien Azoverbindung 2 äquivalent sind. Das bedeutet, daß die *cis*-Azogruppierung unsymmetrisch über eines der beiden N-Atome an das Metall Chrom gebunden ist. Mit steigender Temperatur wird jedoch eine zunehmende Verbreiterung der Brückenkopfprotonensignale beobachtet; oberhalb einer charakteristischen Koaleszenztemperatur T_C tritt nur noch ein einziges Signal für 1- und 4-H auf. Wir nehmen an, daß diese reversible Koaleszenz der Brückenkopfprotonensignale auf eine intramolekulare Beweglichkeit des Azoliganden zurückzuführen ist, wobei die Chrom-Stickstoff-Bindung bei höherer Temperatur rasch zwischen den beiden Stickstoffatomen der Azogruppe hin und her wechselt²⁰⁾.



Die Koaleszenztemperatur T_C , die ein Maß für die intramolekulare Beweglichkeit des Azoliganden in Lösung und damit für die Festigkeit der $\text{Cr}-\text{N}$ -Bindung darstellt,

hängt von der Art des π -gebundenen Aromaten ab; je mehr die Ladungsdichte im Komplex durch elektronenliefernde Ringsubstituenten erhöht wird, umso niedriger liegt T_C . Tab. 3 enthält die Koaleszenztemperaturen T_C und die auf T_C bezogenen Freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^+(T_C)$, die sich nach

$$\Delta G^+(T_C) = 4.57 T_C (10.32 + \log T_C \cdot \frac{\sqrt{2}}{\pi \cdot \Delta\nu})$$

aus T_C und dem Linienabstand $\Delta\nu$ im Protonenresonanzspektrum kurz unterhalb der Koaleszenz abschätzen lassen (vgl. l. c. ²⁴).

Tab. 3. Koaleszenztemperaturen T_C und Aktivierungsenthalpien $\Delta G^+(T_C)$ in Komplexen des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (3)

Komplex ^{c)}	Aromat	$T_C^{\text{a)}$ (°C)	$\Delta G^+(T_C)^{\text{b)}$ (kcal/mol)
3a	Hexamethylbenzol	52 ± 1	17.0
c	Mesitylen	75 ± 1	17.9
d	<i>p</i> -Xylol	77.5 ± 1	18.2
f	<i>p</i> -Fluortoluol	90 ± 2	18.8
g	Benzol	95 ± 2	19.0
h	<i>p</i> -Toluylsäure-methylester	95 ± 2	19.1
i	Terephthalsäure-dimethylester	95 ± 2	19.8

a) T_C der Brückenkopfprotonensignale 1- und 4-H (60 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol).

b) Freie Aktivierungsenthalpien der Beweglichkeit des Azoliganden; Fehlergrenze ± 0.2 kcal/mol.

c) Für 3b und e konnte wegen der Überlagerung der Signale der Brückenkopfprotonen 1-, 4-H mit denen der aromatischen Protonen die Koaleszenz nicht beobachtet werden.

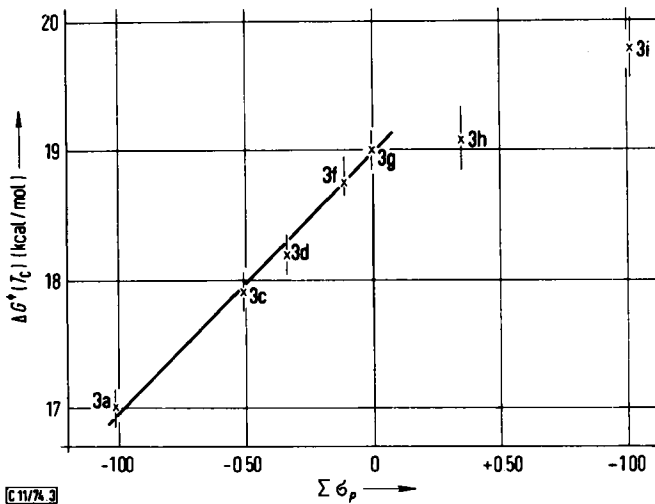


Abb. 3. Beziehung zwischen der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^+(T_C)$ der Beweglichkeit des Azoliganden und der Summe der Hammettschen Substituentenparameter $\Sigma\sigma_p$ der Ringsubstituenten bei Komplexen des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (3)

²⁴ H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970).

Für das Vorliegen einer elektronischen Wechselbeziehung zwischen dem π -gebundenen Aromaten und dem Azoliganden in Komplexen des Typs 3 kann die empirische Beobachtung gelten, daß die Freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^*(T_C)$ direkt von der Summe der Hammett-Konstanten $\Sigma\sigma_p$ abhängen, die die Ringsubstituenten am aromatischen Sechsring charakterisieren (Abb. 3). Deutliche Abweichungen von dieser angenähert linearen Korrelation treten nur bei Komplexen mit stark elektronenziehenden Ringsubstituenten (3h, i) auf.

Es ergibt sich, daß die Festigkeit der koordinativen Cr—N-Bindung in $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ -Komplexen (3) und damit die Beweglichkeit des koordinativ gebundenen 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ens (az) innerhalb der Ligandensphäre durch die weit entfernten Ringsubstituenten beeinflusst wird, deren elektronische Einflüsse offenbar über das als „Elektronenbrücke“ fungierende Zentralmetall Chrom übertragen werden.

D. Donor-Akzeptor-Eigenschaften des 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ens in den Azokomplexen $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (3)

Die von der Natur des π -Aromatliganden abhängige Beweglichkeit des Azoliganden in 3 kann mit der Annahme gedeutet werden, daß sich die Cr—N-Bindung mit zunehmendem Akzeptorcharakter des Fragments $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$ verfestigt, wie es bei einer koordinativen σ -Donorbindung vom Azoliganden zum Metall zu erwarten ist. Daneben zeigt ein Vergleich der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen in Hexamethylbenzol-Komplexen $\{\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\}\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$, daß der bicyclische Azoligand auch gewisse Akzeptoreigenschaften aufweisen muß (Tab. 4). Allgemein liegen die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen umso niedriger, je stärker die CO-Liganden an der Rückbindung teilhaben. Daraus ergibt sich, daß die Ladungsdichte im Komplex 3a insgesamt etwas

Tab. 4. $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorptionen von Hexamethylbenzol-Komplexen des Typs $\{\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\}\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ (in Benzol)

	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm ⁻¹)		Lit.
L = 4-Dimethylaminopyridin	1842	1786	25)
Ammoniak	1845	1779	25)
Piperidin	1845	1784	25), vgl. 5,6)
4-Äthylpyridin	1847	1789	25)
4-Phenylpyridin	1848	1792	25)
Pyridin	1848	1792	25)
Chinolin	1848	1793	25), vgl. 5,6)
4-Fluorpyridin	1852	1795	25)
Pyridazin	1855	1792	25)
2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (2)	1860	1798	a)
Triphenylphosphin	1865	1805	25), vgl. 5,6)
Benzonitril	1869	1811	25), vgl. 5,6)
Äthylen	1890	1835	6)
Diphenylacetylen	1912	1835	6)

a) Diese Arbeit.

25) K. Leonhard und A. Geier, unveröffentlichte Ergebnisse. Die Komplexe wurden aus 1a und L in THF oder Benzol unter Bestrahlung dargestellt; dann wurde zur Trockne gebracht und zur Aufnahme des IR-Spektrums in Benzol aufgenommen.

niedriger sein muß als in den analogen Hexamethylbenzol-Komplexen $\{C_6(CH_3)_6\}Cr(CO)_2L$ mit $L =$ aliphatischen Aminen, Pyridin bzw. 4-substituierten Pyridinen oder Pyridazin. Für Komplexe mit heterocyclischen Aminen, mit Triphenylphosphin oder Benzotrinitril wird heute eine Rückbindung vom Metall zum Liganden L als gesichert angenommen, wenn das Zentralmetall in einer niedrigen Wertigkeitsstufe vorliegt. In Analogie zu diesen Liganden darf auch für den Azoliganden 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en, der einen ganz ähnlichen Einfluß auf die $\nu(C\equiv O)$ -Frequenzen in $\{C_6(CH_3)_6\}Cr(CO)_2L$ -Verbindungen ausübt, eine teilweise Besetzung antibindender π^* -Orbitale an der gespannten *cis*-Azogruppe erwartet werden.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. E. O. Fischer sind wir für sein förderndes Interesse an den vorliegenden Untersuchungen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung durch Sachbeihilfen zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen vgl. I.c.²⁶⁾

Die Aromat-tricarbonylchrom-Komplexe $ArCr(CO)_3$ (**1**) wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften^{27,28,29)} durch thermische Umsetzung von Hexacarbonylchrom mit dem substituierten Benzol (*Ar*) in Lösung dargestellt (vgl. I.c.²⁾).

(Benzol)tricarbonylchrom (**1g**) wurde direkt aus $Cr(CO)_6$ und Benzol im 100 ml-Autoklaven erhalten (240°C, 23 at, ganz wenig geöffnetes Nadelventil zum Entweichen des abgespaltenen CO)³⁰⁾. Alle anderen $ArCr(CO)_3$ -Komplexe (**1a–f, h, i**) wurden in einem von Öfele³¹⁾ angegebenen Reaktionsgefäß (mit einer im Kühler beweglichen Kupferspirale) in Diäthylenglycol-dimethyläther („diglyme“, destilliert über Natrium, Sdp. $\approx 165^\circ C$) bei einer Badtemp. von 150–180°C dargestellt. Ein Zusatz von einigen ml 1,2-Dimethoxyäthan (Sdp. $\approx 82–85^\circ C$) erwies sich als wichtig²⁹⁾; durch diesen niedriger siedenden Äther ließ sich die Umsetzung wesentlich beschleunigen, und zusätzlich wurde das absublimierende $Cr(CO)_6$ leichter aus dem Kühler in die Reaktionslösung zurückgewaschen. Die Komplexe **1a–h** wurden im allgemeinen durch Hochvak.-Sublimation gereinigt; **1i** wurde aus Methylenchlorid/*n*-Pentan umkristallisiert.

Der Ligand 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (*az, 2*)^{32,17,33)} wurde zur Reinigung bei Raumtemp. i. Hochvak. sublimiert.

Photo-induzierte Darstellung von Komplexen des Typs $ArCr(CO)_2(az)$ (**3**)

Allgemeine Vorschrift: In einem Schlenkrohr aus Duranglas (Fassungsvermögen 150–200 ml) werden 2.5 mmol $ArCr(CO)_3$ (**1**) und 2.5 mmol *az* (**2**) in 100 ml N_2 -gesättigtem THF gelöst. Die Lösung wird mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia S-200 W) bestrahlt und gleichzeitig mit einem Magnetrührer heftig durchgewirbelt, damit das abgespaltene CO ausgetrieben wird. Der Fortgang der Substitution läßt sich anhand der entwickelten Gas-

²⁶⁾ M. Herberhold und W. Golla, Chem. Ber. **107**, 3199 (1974).

²⁷⁾ B. Nicholls und M. C. Whiting, Proc. Chem. Soc. (London) **1958**, 152; J. Chem. Soc. **1959**, 551.

²⁸⁾ E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen und W. Semmlinger, Chem. Ber. **91**, 2763 (1958).

²⁹⁾ H. P. Fritz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **7**, 427 (1967).

³⁰⁾ Vgl. G. E. Herberich, Dissertation, Univ. München 1962.

³¹⁾ K. Öfele, Dissertation, Techn. Hochschule München 1960.

³²⁾ O. Diels, J. H. Blom und W. Koll, Liebigs Ann. Chem. **443**, 242 (1925).

³³⁾ Vgl. P. G. Gassman und K. T. Mansfield, Org. Syn. **49**, 1 (1969).

menge ungefähr verfolgen (Abb. 1); die Gasentwicklung kommt nach 1–2 h nahezu zum Stillstand, nachdem annähernd 1 Moläquiv. Gas (≈ 55 – 60 ml) abgespalten worden ist. An diesem Punkt wird die Bestrahlung abgebrochen, die Lösung filtriert und sofort i. Wasserstrahlvak. zur Trockne gebracht. Die nicht umgesetzte Azoverbindung **2**, die sich durch ihren charakteristischen Geruch zu erkennen gibt, wird bei Raumtemp. i. Hochvak. im Laufe mehrerer h absublimiert. Der Rückstand wird in wenig Benzol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel in Benzol gefüllte Säule (Länge 30 cm, Durchmesser 3 cm) gegeben. Mit reinem Benzol wird zunächst nicht umgesetztes **1** eluiert, anschließend wird mit Benzol/THF der tiefrote bzw. braune Azokomplex **3** ausgewaschen. Dieses Eluat wird rasch auf etwa 1 ml eingengt und unter Rühren und leichtem Erwärmen mit n-Hexan versetzt. Im Kühlschrank (-15°C) kristallisiert der Azokomplex **3** aus; er wird mehrmals aus THF/n-Hexan umkristallisiert und schließlich i. Hochvak. getrocknet. Im folgenden sind zwei charakteristische Beispiele beschrieben.

Tab. 5. Charakterisierung der Azokomplexe $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (**3a**–**i**)

	Aromat Ar	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	Farbe in THF-Lösung	Ausb. ^{a)} (%)
3a	Hexamethylbenzol	169	tiefrot	40
b	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	Zers. 96–98 ^{b)}	tiefrot	18
c	Mesitylen	92–93	tiefrot	53
d	<i>p</i> -Xylol	89–91 (Zers.)	rot	42
e	<i>p</i> -Methoxytoluol	94	tiefrot	41
f	<i>p</i> -Fluortoluol	Zers. $\approx 90^{\text{b)}$	rotbraun	20
g	Benzol	Zers. 132–135 ^{b)}	rotbraun	23
h	<i>p</i> -Toluylsäure-methylester	Zers. $\approx 111^{\text{b)}$	gelbbraun	26
i	Terephthalsäure-dimethylester	126–128 (Zers.)	braun	52

a) Bezogen auf Ansätze, in denen jeweils 2.5 mmol $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (**1**) und 2.5 mmol az (**2**) in 100 ml THF bestrahlt wurden.

b) Der Komplex zersetzt sich ohne zu schmelzen.

1. Dicarbonyl(2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en)(mesitylen)chrom (**3c**)³⁴⁾: Eine Lösung von 0.64 g (2.5 mmol) Tricarbonyl(mesitylen)chrom (**1c**) und 0.24 g (2.5 mmol) **2** in 100 ml THF wurde bestrahlt, bis sich nach 2 h 55–60 ml Gas abgespalten hatten. Bei der chromatographischen Aufarbeitung wurde mit Benzol zunächst unverändertes **1c** als gelbe Zone ausgewaschen. Die mit THF/Benzol ($\approx 1:10$) eluierte rote Zone wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt, die etwas erwärmte Lösung dann mit 10 ml n-Hexan versetzt und **3c** im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Schwarze Kristalle mit grünem Oberflächenglanz, die sich in organischen Solvenzien mit tieferer Farbe lösen; Schmp. 92–93 $^{\circ}\text{C}$. Ausb. (nach zweimaligem Umkristallisieren aus THF/n-Hexan) 0.43 g (53%).

$\text{Cr}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (324.4) Ber. Cr 16.03 C 59.25 H 6.22 N 8.64
Gef. Cr 16.14 C 59.17 H 6.15 N 8.59
Mol.-Masse 324 (massenspektroskop.)

2. Dicarbonyl(2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en)(terephthalsäure-dimethylester)chrom (**3i**): Bei Bestrahlung einer Lösung von 0.83 g (2.5 mmol) Tricarbonyl(terephthalsäure-dimethylester)chrom (**1i**) und 0.24 g (2.5 mmol) **2** in 100 ml THF wurden im Laufe von 2 h 57 ml Gas

³⁴⁾ Vgl. M. Herberhold und W. Golla, J. Organomet. Chem. **26**, C 27 (1971).

abgespalten. Die sofortige Aufarbeitung ergab nach der Chromatographie eine rotbraune Lösung, aus der **3i** nach Zugabe von n-Hexan bei -15°C auskristallisierte. Braune Kristalle, Schmp. $126-128^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Ausb. (nach zweimaligem Umkristallisieren aus THF/n-Hexan) 0.52 g (52%).

$\text{CrC}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (398.4) Ber. Cr 13.06 C 51.26 H 4.56 N 7.03
Gef. Cr 13.37 C 51.35 H 4.52 N 7.12

Die Azokomplexe **3a-i** sind im festen Zustand schwarze bis braune, kristalline Verbindungen, die im Auflicht grün erscheinen; in Lösung sind sie rot bis braun (Tab. 5). Im festen Zustand sind die Komplexe einigermaßen luftbeständig, die Lösungen zersetzen sich in Gegenwart von Sauerstoff rasch.

[11/74]