

Übergangsmetallkomplexe mit N-haltigen Liganden, XII¹⁾**Ligand-Eigenschaften von cyclischen Azoverbindungen und 1,2-Diazinen in Carbonylmetall-Komplexen**

Max Herberhold*, Konrad Leonhard und Alois Geier

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

Eingegangen am 21. Dezember 1976

Die Donator-Akzeptor-Eigenschaften von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (az, **a**), Benzo[*c*]cinnolin (bnc, **b**), Phthalazin (phz, **c**) und Pyridazin (pdz, **d**) werden anhand der Cyclopentadienyldicarbonylmangan-Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = **a–d**) und der Aromat-dicarbonylchrom-Komplexe $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = **a, c, d**; Ar = Benzol oder Benzolderivate) verglichen. Nach den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe sind die Liganden L = **a, c, d** in allen Fällen unsymmetrisch über das freie Elektronenpaar eines der beiden N-Atome koordiniert. Während die Photolyse von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**1**) in Gegenwart von Benzo[*c*]cinnolin (**b**) zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{bnc})$ (**1b**) führt, entsteht bei der analogen Photoreaktion mit $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (**2–7**) unter Abspaltung des Sechsrings Ar der Pentacarbonylchrom-Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{bnc})$.

Transition Metal Complexes of N-Containing Ligands, XII¹⁾**Ligand Properties of Cyclic Azo Compounds and 1,2-Diazines in Carbonylmetal Complexes**

The donor-acceptor properties of 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (az, **a**), benzo[*c*]cinnoline (bnc, **b**), phthalazine (phz, **c**), and pyridazine (pdz, **d**) are compared on the basis of both the cyclopentadienyldicarbonylmanganese complexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = **a–d**) and the arene-dicarbonylchromium complexes $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = **a, c, d**; Ar = benzene or derivatives of benzene). According to the ¹H NMR spectra of the complexes the ligands L = **a, c, d** are unsymmetrically coordinated by the lone pair of electrons of one of the nitrogen atoms. While the photolysis of $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**1**) in the presence of benzo[*c*]cinnoline (**b**) leads to $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{bnc})$ (**1b**), the corresponding photo-reaction of $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (**2–7**) results in loss of the arene ring and formation of the pentacarbonylchromium complex $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{bnc})$.

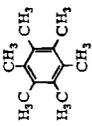
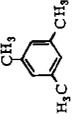
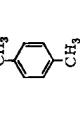
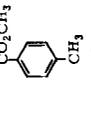
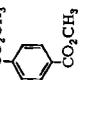
Obwohl in den letzten Jahren zahlreiche Koordinationsverbindungen heterocyclischer Systeme mit N=N-Doppelbindung beschrieben worden sind²⁾, ist über die Donator-Akzeptor-Fähigkeiten derartiger Liganden noch wenig bekannt. Nur für die Azoverbindung 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (az, **a**) liegt eine vergleichende Untersuchung von Aromat-dicarbonylchrom-Komplexen des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ vor³⁾, aus der auf gewisse

¹⁾ XI. Mitteil.: M. Herberhold und M. Süß-Fink, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1489 (1976).

²⁾ Vgl. A. Albin und H. Kisch, Complexation and Activation of Diazenes and Diazo Compounds by Transition Metals, in Topics in Current Chemistry, Bd. 65, S. 105–145, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1976.

³⁾ M. Herberhold, K. Leonhard und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **107**, 3222 (1974).

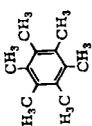
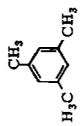
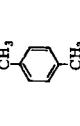
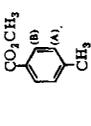
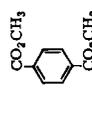
Tab. 2. IR-C≡O-Valenzfrequenzen und -Valenzkraftkonstanten der Komplexe ArCr(CO)₂L (L = Phthalazin (2c-7c) und Pyridazin (2d-7d))

Ar	Nr.	ArCr(CO) ₂ (phz)		Nr.	ArCr(CO) ₂ (pdz)		Δk(C≡O) ^{c)}	
		ν(C≡O) ^{a)} (cm ⁻¹)	k(C≡O) ^{b)} (mdyn/Å)		ν(C≡O) ^{a)} (cm ⁻¹)	k(C≡O) ^{b)} (mdyn/Å)		
	2c	1855	1798	2d	1858	1801	13.52	0.96
	3c	1870	1812	3d	1872	1815	13.72	0.97
	4c	1873	1813	4d	1873	1818	13.75	0.99
	5c	1880	1820	5d	1883	1821	13.85	1.00
	6c	1898	1838	6d	1898	1842	14.12	0.85
	7c	1923	1862	7d	1923	1866	14.49	0.73

a) In THF-Lösung.

b) „Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstante“, vgl. F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).c) Abnahme von k(C≡O) gegenüber dem unsubstituierten Komplex ArCr(CO)₃.

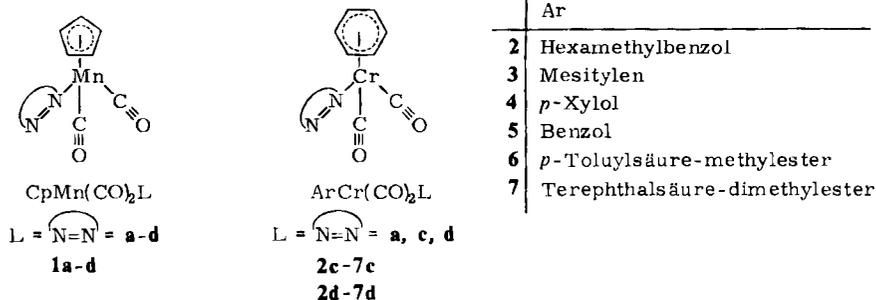
Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Komplexe ArCr(CO)₂L (L = Phthalazin (2c–7c) und Pyridazin (2d–7d))^{a)}

Ar	Nr.	ArCr(CO) ₂ (phz)		Nr.	ArCr(CO) ₂ (pdz)		τ (H ³ , H ⁶) ^{b)} (τ (H ⁴ , H ⁵))
		τ (Ar)	τ (CH ₃)		τ (Ar)	τ (CH ₃)	
	2c	—	n	2d	8.12	—	0.83/1.59 (3.04)
	3c	5.83	8.17	3d	5.87	8.20	0.57/1.57 (2.98)
	4c	5.42	8.20	4d	5.45	8.23	0.55/1.57 (2.97)
	5c	5.31	—	5d	5.35	—	0.55/1.62 (2.94)
	6c	4.44 (B) 5.57 (A)	7.86 6.42 (CO ₂)	6d	4.50 (B) 5.61 (A)	7.92 6.42 (CO ₂)	0.73/1.48 (2.82)
	7c	4.47	6.42 (CO ₂)	7d	4.48	6.37 (CO ₂)	0.78/1.38 (2.70)

^{a)} τ -Werte in [D₂O]/Aceton.^{b)} Es werden jeweils 2 Signale für die zur 1,2-Diaza-Gruppierung α -ständigen Protonen beobachtet. Im freien Phthalazin [τ (H¹, H⁴) = 0.57, τ (H⁵ – H⁸) = 2.09] und Pyridazin [τ (H³, H⁶) = 1.00, τ (H⁴, H⁷) = 2.55] erscheinen die α -ständigen Protonen als Singulets.

n = Nicht beobachtet wegen zu geringer Löslichkeit des Komplexes.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Phthalazin- und Pyridazin-Komplexe **1c–7c** bzw. **1d–7d** ergeben bei Raumtemperatur in allen Fällen zwei getrennte Signale für die beiden zur Diaza-Gruppierung α -ständigen Protonen, die in den freien 1,2-Diazinen äquivalent sind (Tab. 1 und 3). Somit sind die 1,2-Diazine **c** und **d** – ähnlich wie 2,3-Diazabicyclo-[2.2.1]hept-2-en (**a**)³⁾ – unsymmetrisch über das freie Elektronenpaar eines N-Atoms an das Metall gebunden und werden nicht „ π -olefinartig“ symmetrisch koordiniert. Für den Benzo[*c*]cinnolin-Komplex **1b**, der keine α -ständigen Ligandprotonen enthält, wird eine analoge unsymmetrische Struktur angenommen; **1b** entspricht auch in seinen sonstigen spektroskopischen Daten den Komplexen **1e** und **d**.



B. Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden a–d

Beim Ersatz einer CO-Gruppe in $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**1**) oder $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (**2–7**) durch einen der Liganden $\text{L} = \mathbf{a-d}$ steigt die Ladungsdichte im Komplex an. Sowohl die beiden verbleibenden CO-Liganden als auch der π -gebundene Ring werden daher stärker in die Metall→Ligand-Rückbindung miteinbezogen als in den Ausgangskomplexen **1–7**. Dies zeigt sich im IR-Spektrum am Absinken der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen bzw. der daraus berechneten Valenzkraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden die Signale der aromatischen Ringprotonen, $\tau(\text{Cp})$ bzw. $\tau(\text{Ar})$, wegen der stärkeren Abschirmung durch die Rückbindung zu höherem Feld verschoben.

Tab. 4 enthält eine Reihe von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen, einschließlich **1a–d**, mit ihren charakteristischen spektroskopischen Daten. Die Komplexe sind nach abnehmender Frequenz der vollsymmetrischen $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingung (Rasse A) geordnet; die Ladungsdichte am Zentralmetall nimmt also von oben nach unten zu. Es ergibt sich, daß die bicyclische Azoverbindung az (**a**) etwa dieselbe Ladungsdichte im Komplexfragment $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ erzeugt wie Benzonitril; diese beiden Liganden müssen sehr ähnliche Donator-Akzeptor-Eigenschaften besitzen. Die aromatischen 1,2-Diazine **b–d** bringen mehr Ladungsdichte in den Komplex ein als az (**a**), unterscheiden sich aber in ihren koordinativen Eigenschaften nur wenig. Insbesondere Phthalazin (**c**) und Pyridazin (**d**) besitzen nahezu gleiche Donator-Akzeptor-Eigenschaften.

Eine etwas feinere Differenzierung der koordinativen Eigenschaften von az (**a**), phz (**c**) und pdz (**d**) wird möglich, wenn im System $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ der Einfluß eines Liganden L auf die Ladungsdichte im Komplex bei Variation des Aromaten Ar studiert wird. Aus früheren Untersuchungen war bekannt^{3, 6, 7)}, daß die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen bzw. die

⁶⁾ M. Herberhold und C. R. Jablonski, *Inorg. Chim. Acta* **7**, 241 (1973).

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

$C \equiv O$ -Valenzkraftkonstante $k(C \equiv O)$ in Komplexen des Typs $ArCr(CO)_3$ oder $ArCr(CO)_2L$ von den Substituenten am π -gebundenen Sechsring Ar abhängen und daß sich dieser Einfluß des Aromaten Ar mit Hilfe der *Hammettschen* Substituentenkonstanten σ_p beschreiben läßt. Sowohl für die Aromat-tricarbonylchrom-Komplexe $ArCr(CO)_3$ ^{3, 6, 7)} als auch für deren Substitutionsprodukte $ArCr(CO)_2L$ [$L =$ Maleinsäureanhydrid (MA)⁶⁾ oder 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (az, a)³⁾] wurde gezeigt, daß eine angenähert lineare Beziehung zwischen $k(C \equiv O)$ und der Summe der *Hammett*-Konstanten, $\sum \sigma_p$, besteht⁸⁾. Aus den Abständen der einzelnen Geraden im $k(C \equiv O)/\sum \sigma_p$ -Diagramm (Abb.) ließen sich Hinweise auf die Donator-Akzeptor-Eigenschaften des Liganden L [$L = CO, MA, az$ (a)] ableiten. Es lag daher nahe, auch die Komplexe $ArCr(CO)_2(phz)$ (2c–7c) und $ArCr(CO)_2(pdz)$ (2d–7d) in das $k(C \equiv O)/\sum \sigma_p$ -Diagramm (Abb.) aufzunehmen⁹⁾.

Tab. 4. $C \equiv O$ -Valenzfrequenzen $\nu(C \equiv O)$ und chemische Verschiebung $\tau(Cp)$ einiger Komplexe des Typs $CpMn(CO)_2L$.

Ligand L	$\nu(C \equiv O)$ (cm^{-1}) ^{a)}		$\tau(Cp)$ ^{b)}	Lit.
	(A)	(B)		
Maleinsäureanhydrid	2016	1957	4.78	c)
Vinylencarbonat	2001	1942	5.09	c)
Acenaphthylen	1969	1916	5.20	c)
Cyclopenten	1952	1892	5.39	c)
Pentafluorbenzonnitril	1939	1886	5.36	d)
Benzonnitril	1935	1871	5.43	d)
2,3-Diazabicyclo- [2.2.1]hept-2-en (1a)	1934	1868	5.45	e)
Acetonitril	1929	1862	5.59	d)
Pyridin ^{e)}	1926	1855	5.55	e)
Trimethylphosphin	1925	1859	5.52	f)
Benzo[c]cinnolin (1b)	1925	1857	5.52	e)
Phthalazin (1c)	1921	1848	5.53	e)
Pyridazin (1d)	1919	1848	5.50	e)
Vgl. Kohlenmonoxid	2026 (A)	1935 (E)	5.04	c)

^{a)} Benzol.

^{b)} $[D_6]$ Aceton.

^{c)} M. Herberhold und C. R. Jablonski, Chem. Ber. 102, 778 (1969).

^{d)} M. Herberhold und H. Brabetz, Chem. Ber. 103, 3909 (1970).

^{e)} Dargestellt aus $CpMn(CO)_3$ und Pyridin in THF-Lösung analog zu 1d. Vgl. auch W. Strohmeier und K. Gerlach, Z. Naturforsch., Teil B 15, 675 (1960).

^{f)} M. Süß-Fink, Dissertation, Techn. Univ. München 1977.

^{g)} Diese Arbeit.

Überraschenderweise wird für die $ArCr(CO)_2L$ -Komplexe des Phthalazins und Pyridazins keine Gerade erhalten (Abb.). Die beiden Kurven bestehen in erster Näherung jeweils aus 2 Teilgeraden unterschiedlicher Neigung; der „Knick“ liegt etwa bei $\sum \sigma_p = 0$.

⁸⁾ Es werden die von *Jaffé* angegebenen *Hammett*-Konstanten σ_p verwendet: H. H. *Jaffé*, Chem. Rev. 53, 191 (1953); vgl. H. A. *Staab*, Einführung in die Theoretische Organische Chemie, 4. Aufl., S. 584, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

⁹⁾ Für die Korrelationen wird die Valenzkraftkonstante $k(C \equiv O)$ verwendet, weil die $\nu(C \equiv O)$ -Frequenzen in $ArCr(CO)_3$ und $ArCr(CO)_2L$ verschiedenen Rassen angehören und daher nicht direkt vergleichbar sind (vgl. Lit.^{3, 6)}).

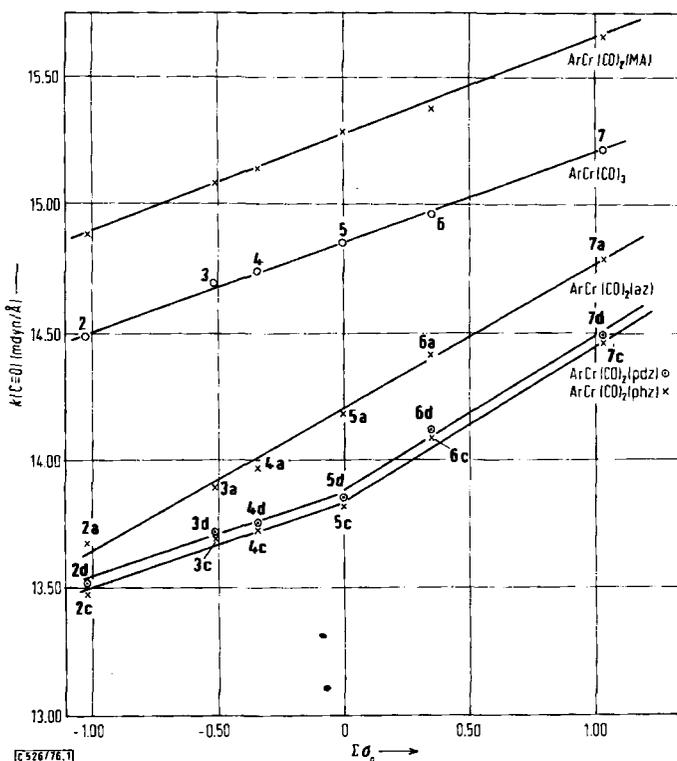
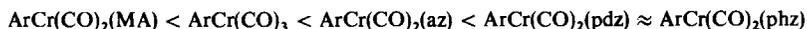


Abb.: Beziehung zwischen der Valenzkraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$ und der Summe der Hammettschen Substituentenparameter $\Sigma\sigma_p$ der Ringsubstituenten bei Komplexen des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ und $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$. Die $k(\text{C}\equiv\text{O})$ -Werte für die Komplexreihen $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (2–7)³⁾, $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (2a–7a)³⁾, $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{phz})$ (2c–7c) und $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{pdz})$ (2d–7d) (Tab. 2) wurden aus den $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen in THF-Lösung, die für die Reihe $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{MA})$ ⁶⁾ in CH_2Cl_2 -Lösung ermittelt

Zur Deutung dieses Befundes nehmen wir an, daß die lineare Beziehung zwischen der Valenzkraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$ und der Summe der Hammett-Konstanten $\Sigma\sigma_p$ nur dann beobachtet wird, wenn die Ladungsdichte in den Komplexen einen gewissen Grenzwert nicht überschreitet. Bei einer Kombination der – im Vergleich zu CO – starken Donorliganden Phthalazin (c) oder Pyridazin (d) mit dem Fragment $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$ kann die erhöhte Ladungsdichte offenbar nur dann voll von den CO-Liganden und dem Ring Ar aufgefangen werden, wenn der Ring Ar unsubstituiert ist oder elektronenziehende Substituenten trägt (Ar = Benzol, *p*-Toluylsäure-methylester und Terephthalsäure-dimethylester). Im Falle der Aromatliganden Ar = Hexamethylbenzol, Mesitylen oder *p*-Xylol, die ihrerseits schon eine hohe Ladungsdichte am Metall erzeugen, scheint dagegen die Grenze der Akzeptorfähigkeit des Fragments $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$ erreicht zu sein, so daß die beiden CO-Liganden nur noch einen Teil der Überschußladung übernehmen können.

Die Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden L = az (a), phz (c) und pdz (d) im Vergleich zum Bezugssystem L = CO werden demnach am besten aus den Valenz-

frequenzen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ bzw. den Valenzkraftkonstanten $k(\text{C}\equiv\text{O})$ der $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe abgeschätzt, die sich von 5, 6 und 7 ableiten. In den Hexamethylbenzol-Komplexen 2a, c, d ist die Gesamtladungsdichte so hoch, daß die Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Heterocyclen $\text{L} = \text{a, c}$ und d nur noch wenig differenziert erscheinen. Ungeachtet dieser Unterschiede ergibt sich aus dem $k(\text{C}\equiv\text{O})/\sum\sigma_p$ -Diagramm (Abb.), daß die Gesamtladungsdichte um das Zentralmetall Chrom – unabhängig vom Aromatliganden Ar – in der Reihe



zunimmt. Obwohl Phthalazin (c) eine geringfügig, aber reproduzierbar stärkere Erhöhung der Ladungsdichte im $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplex bewirkt als Pyridazin (d), können die Donator-Akzeptor-Eigenschaften dieser beiden 1,2-Diazine als praktisch gleich angesehen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Untersuchungen durch Personal- und Sachmittel zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Sämtliche Komplexe wurden unter Argon als Schutzgas in Ar-gesättigten Lösungsmitteln dargestellt und untersucht. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.063 – 0.200 mm) wurde 2 Tage bei 180°C im Trockenschrank ausgeheizt, eine weitere h i. Hochvak. bei 180°C belassen und dann in Ar-Atmosphäre langsam abgekühlt. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon bestimmt; sie sind nicht korrigiert.

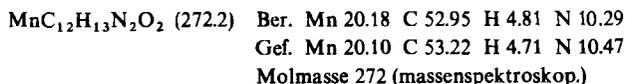
Für die photo-induzierten Substitutionsreaktionen wurde ein Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q 700 der Quarzlampengesellschaft Hanau) verwendet. Die Reaktionslösungen wurden in Schlenkrohren aus Jenaer Glas oder Duranglas bestrahlt, die von außen mit Wasser ($\approx 10^\circ\text{C}$) gekühlt wurden.

Die Liganden Benzo[c]cinnolin (bnc, b), Phthalazin (phz, c) und Pyridazin (pdz, d) waren käuflich. Hinweise zur Darstellung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (az, a) und von Aromat-tricarbonylchrom-Komplexen $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (2–7) finden sich in Lit.³⁾

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 21 (Lösungsspektren im Bereich 4–6.5 μ mit LiF-Optik), – ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 (Messungen bei 35°C, Lösungsmittel [D_6]Aceton, TMS als innerer Standard).

1. Komplexe des Typs $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$

*Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en)mangan (1a)*¹⁰⁾: Die weinrote Lösung der Photolyse von 0.70 g (3.43 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (1) in 100 ml THF wurde mit 0.40 g (4.17 mmol) az (a) versetzt und über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Solvens wurde der tiefbraune Rückstand 7 h i. Hochvak. von restlichen Ausgangsmaterialien befreit. Der Rohkomplex 1a wurde in heißem Hexan gelöst, bei -78°C zur Kristallisation gebracht und abschließend bei 60–80°C i. Hochvak. sublimiert. Die orangeroten Kristalle (Schmp. 124°C) sind nur wenig luftempfindlich. Ausb. 0.55 g (59%).



¹⁰⁾ Dissertation W. Golla, Techn. Univ. München 1972.

(*Benzo[c]cinnolin*)dicarbonyl(*cyclopentadienyl*)mangan (**1b**): Eine Lösung von 0.40 g (1.96 mmol) **1** und 0.18 g (1 mmol) **bnc** (**b**) in 200 ml THF wurde 75 min bestrahlt. Nach Abziehen des Solvens wurde der ölige Rückstand mehrere h i. Hochvak. belassen und dann in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Zuerst wurde ein gelber Vorlauf von wenig **1**, danach eine blaue Zone von **1b** eluiert, jedoch blieb mit den öligen Nebenprodukten auch ein beträchtlicher Teil von **1b** im oberen Teil der Säule zurück. Umkristallisation von **1b** aus THF/n-Hexan ergab schwarze, wenig luftempfindliche Kristalle, die sich in THF mit blauer Farbe lösen und bei 138–139°C schmelzen. Ausb. 70 mg (20%).

$\text{MnC}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ (356.3) Ber. Mn 15.42 C 64.06 H 3.68 N 7.86
Gef. Mn 15.62 C 64.69 H 3.98 N 8.12

Dicarbonyl(*cyclopentadienyl*)(*phthalazin*)mangan (**1c**): Bei der Belichtung einer Lösung von 0.40 g (1.96 mmol) **1** und 0.13 g (1 mmol) **phz** (**c**) in 200 ml THF entstand im Laufe von 0.5 h ein tiefrotes Gemisch. Aus dem vom Solvens befreiten Rückstand wurde i. Hochvak. restliches **1** absublimiert. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus THF/n-Hexan blieben braune, wenig luftempfindliche Kristalle (Schmp. 122°C) zurück. Ausb. 0.14 g (46%).

$\text{MnC}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ (306.2) Ber. Mn 17.94 C 58.84 H 3.62 N 9.15
Gef. Mn 17.53 C 59.10 H 3.85 N 9.59

Dicarbonyl(*cyclopentadienyl*)(*pyridazin*)mangan (**1d**): Die Lösung von 0.61 g (3 mmol) **1** und 0.24 g (0.22 ml, 3 mmol) **pdz** (**d**) in 100 ml THF wurde 1 h bestrahlt, dann eingedampft und i. Hochvak. absublimiert. Aus dem Rückstand wurde **1d** mit heißem Hexan extrahiert und bei –78°C zur Kristallisation gebracht. Bei der Sublimation i. Hochvak. bei 70–80°C wurden 0.19 g (25%) rote, luftstabile Kristalle erhalten. Zers.-P. ca. 90°C.

$\text{MnC}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$ (256.1) Ber. Mn 21.45 C 51.58 H 3.54 N 10.94
Gef. Mn 21.50 C 51.76 H 3.63 N 10.66

2. Komplexe des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe Aromat-dicarbonyl(2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en)chrom, $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{az})$ (**2a**–**7a**) wurden früher³⁾ beschrieben. In Anlehnung an die dort gegebene „Allgemeine Vorschrift“ wurden auch die Phthalazin- und Pyridazin-Komplexe, $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{phz})$ (**2c**–**7c**) bzw. $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{pdz})$ (**2d**–**7d**), synthetisiert, wobei in der Regel eine Lösung von 2.5 mmol $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ und 2.5 mmol Ligand (L = **c** bzw. **d**) in 100 ml THF belichtet wurde. Für die Isolierung der Komplexe hat sich die Chromatographie an Kieselgel bewährt; die Ausgangsverbindungen $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (**2**–**7**) wurden mit Benzol, **2c**–**7c** und **2d**–**7d** mit Benzol/THF-Gemischen eluiert. Zur weiteren Reinigung wurden die Komplexe aus THF/n-Hexan-Gemischen umgefällt und i. Hochvak. getrocknet.

Im folgenden werden einige Umsetzungen als Beispiele beschrieben. Alle neu synthetisierten Komplexe des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Dicarbonyl(*hexamethylbenzol*)(*phthalazin*)chrom (**2c**): Wegen der Unbeständigkeit und Schwerlöslichkeit von **2c** mußte die normale Vorschrift modifiziert werden: Eine Lösung von 0.3 g (1 mmol) $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**2**) und 0.13 g (1 mmol) **phz** (**c**) in 150 ml THF wurde bis zur Abspaltung von 23 ml CO (ca. 1 mmol) bestrahlt und dann sofort auf 10 ml eingengt. Durch Zugabe von ca. 20 ml n-Hexan wurde **2c** gefällt, mit n-Hexan ausgewaschen, aus THF/n-Hexan umgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Schwarze Kristalle, die sich oberhalb 120°C zersetzen. Ausb. 0.30 g (75%).

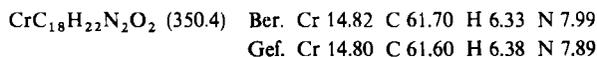
$\text{CrC}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (400.5) Ber. Cr 12.98 C 65.99 H 6.04 N 7.00
Gef. Cr 12.93 C 65.50 H 6.12 N 6.82

Tab. 5. Charakterisierung der Komplexe $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{Phthalazin}$ (2c–7c) und Pyridazin (2d–7d))

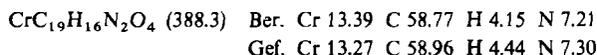
	Komplex	Schmp. (°C)	Farbe in THF-Lösung	Ausb. (%)
2c	Dicarbonyl(hexamethylbenzol)(phthalazin)-chrom	Zers. > 120 ^{a)}	blau	75
3c	Dicarbonyl(mesitylen)(phthalazin)chrom	Zers. ≈ 170 ^{a)}	blauviolett	44
4c	Dicarbonyl(phthalazin)(<i>p</i> -xylo)chrom	Zers. ≈ 150	blauviolett	22
5c	(Benzol)dicarbonyl(phthalazin)chrom	Zers. > 140 ^{a)}	violett	41
6c	Dicarbonyl(phthalazin)(<i>p</i> -toluylsäure-methylester)chrom	141	rotviolett	60
7c	Dicarbonyl(phthalazin)(terephthalsäure-dimethylester)chrom	158	rotorange	28
2d	Dicarbonyl(hexamethylbenzol)(pyridazin)-chrom	Zers. ≈ 166 ^{a)}	blau	48
3d	Dicarbonyl(mesitylen)(pyridazin)chrom	126	blau	62
4d	Dicarbonyl(pyridazin)(<i>p</i> -xylo)chrom	103	blau	41
5d	(Benzol)dicarbonyl(pyridazin)chrom	Zers. ≈ 140 ^{a)}	violett	34
6d	Dicarbonyl(pyridazin)(<i>p</i> -toluylsäure-methylester)chrom	122	dunkelrot	34
7d	Dicarbonyl(pyridazin)(terephthalsäure-dimethylester)chrom	Zers. ≈ 141 ^{a)}	braun	41

^{a)} Der Komplex zersetzt sich ohne zu schmelzen.

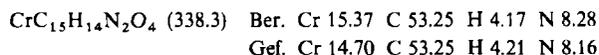
Dicarbonyl(hexamethylbenzol)(pyridazin)chrom (2d): Eine Lösung von 0.75 g (2.5 mmol) $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (2) und 0.2 g (0.2 ml, 2.5 mmol) pdz (d) in 100 ml THF wurde ca. 2 h bestrahlt, bis sich 55 ml CO abgespalten hatten. Das blaue Reaktionsgemisch wurde über Filterflocken filtriert, die Lösung zur Trockne gebracht und an Kieselgel chromatographiert. Zunächst wurde mit reinem Benzol unverändertes 2 eluiert. Durch Zugabe steigender Anteile an THF ließ sich eine blaue Zone von 2d auswaschen, die rasch auf ca. 1 ml eingengt, mit *n*-Hexan versetzt und auf -15°C gekühlt wurde. Nach erneuter Kristallisation aus THF/*n*-Hexan wurden 0.42 g (48%) dunkelviolette Kristalle (Zers. ca. 166°C) erhalten.



Dicarbonyl(phthalazin)(p-toluylsäure-methylester)chrom (6c): Bei der Bestrahlung von 0.72 g (2.5 mmol) Tricarbonyl(*p*-toluylsäure-methylester)chrom (6) und 0.32 g (2.5 mmol) Phthalazin (c) in THF färbt sich die Lösung intensiv rot-violett, so daß vorteilhaft in stärker verdünnter Lösung (250 ml THF) gearbeitet wird. Das beim Abziehen des Solvens zurückbleibende Öl wurde an Kieselgel chromatographiert und ergab 0.58 g (60%) schwarze Kristalle, Schmp. 141°C .



Dicarbonyl(pyridazin)(p-toluylsäure-methylester)chrom (6d): Aus 0.72 g (2.5 mmol) 6 und 0.2 g (0.2 ml, 2.5 mmol) pdz (d) wurde bei 2 h Bestrahlung in 100 ml THF ein dunkelrotes Gemisch erhalten. Der Rückstand ergab nach Chromatographie und Umkristallisation 0.29 g (34%) dunkelgrüne Kristalle, Schmp. 122°C .



3. Umsetzung von Aromat-tricarbonylchrom-Verbindungen mit Benzo[*c*]cinnolin

Zur Darstellung von (Benzo[*c*]cinnolin)pentacarbonylchrom, $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{bnc})$, eignet sich am besten die Umsetzung von Benzo[*c*]cinnolin (**b**) mit einer THF-Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$, die bei der Photolyse von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF erhalten wird, vgl. Lit.⁵⁾

Bei der Bestrahlung von Aromat-tricarbonylchrom-Komplexen in Gegenwart von **bnc** (**b**) entsteht ebenfalls $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{bnc})$. Beispiel: Eine Lösung von 0.60 g (2 mmol) Tricarbonyl(hexamethylbenzol)chrom (**2**) und 0.36 g (2 mmol) **bnc** (**b**) in 300 ml THF wurde 2 h bestrahlt. Während der ersten 15 min wurden ca. 20 ml CO freigesetzt. Die Reaktionslösung wurde über Filterflocken filtriert und zur Trockne gebracht. Bei der Chromatographie an Kieselgel wurde zunächst mit Benzol unverändertes **2**, dann mit THF rotbraunes $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{bnc})$ eluiert. Ausb. 0.12 g (32%, bez. auf **2**), Zers. ab ca. 130°C (Lit.⁵⁾ Schmp. 136 bzw. 137–138°C, Zers.).

[526/76]