

## [Bis(trimethylsilyl)isodiazen](cyclopentadienyl)metall-Komplexe: Synthese und Struktur<sup>1)</sup>

Nils Wiberg\*, Heinz-Wolfgang Häring,  
Gottfried Huttner\*\* und Peter Friedrich

Institute für Anorganische Chemie der Universitäten München\*,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2, und  
Konstanz\*\*, Universitätsstr. 10, D-7750 Konstanz

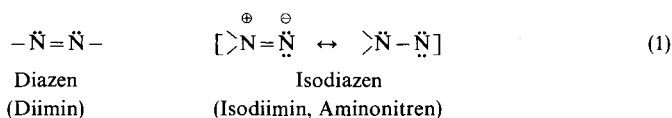
Eingegangen am 10. November 1977

Durch Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  bzw.  $\text{Cp}_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ;  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) mit  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  bilden sich folgende Komplexe:  $\text{Cp}_2\text{TiNN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2**),  $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**),  $[\text{CpCrNN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**3**),  $[\text{CpMnNN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**4**). Während der Bis(trimethylsilyl)isodiazen-Ligand im Falle von **2** (und wahrscheinlich **1**) terminal an das Metall gebunden ist, verbrückt  $\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$  laut Röntgenstrukturanalyse im Falle von **4** (und wahrscheinlich **3**) zwei Metallatome.

### [Bis(trimethylsilyl)isodiazene](cyclopentadienyl)metal Complexes: Synthesis and Structure<sup>1)</sup>

The following complexes are formed by the reaction of  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  or  $\text{Cp}_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ;  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) with  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ :  $\text{Cp}_2\text{TiNN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2**),  $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**),  $[\text{CpCrNN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**3**),  $[\text{CpMnNN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**4**). While in the case of **2** (and possibly **1**) the bis(trimethylsilyl)isodiazen ligand is terminally bound to the metal, according to X-ray analysis in the case of **4** (and possibly **3**)  $\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$  combines two metal atoms.

Für den Stickstoffwasserstoff  $\text{N}_2\text{H}_2$  und seine Derivate  $\text{N}_2\text{R}_2$  ( $\text{R} =$  organischer, anorganischer Substituent) lassen sich zwei Konstitutionsisomere formulieren, denen gemäß (1) ein Diazen-



bzw. ein Isodiazen-Atomgerüst zugrunde liegt. Während viele, zum Teil recht thermostabile Derivate des thermolabilen Diazens  $\text{HN}=\text{NH}$ <sup>2)</sup> existieren<sup>3)</sup>, können „freies“ Isodiazen  $\text{H}_2\text{N}=\text{N}$ <sup>4)</sup> und dessen Derivate<sup>5)</sup> zwar nachgewiesen, wegen hoher Instabilität jedoch noch nicht isoliert werden. Offensichtlich lassen sich Isodiazen aber durch „Komplexierung“ stabilisieren: in

<sup>1)</sup> 23. Mitteil. über das Diazen und seine Derivate: 22. Mitteil.: N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, *Angew. Chem.* **89**, 828 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 385 (1977). Zugleich 44. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen; 43. Mitteil.: N. Wiberg und G. Preiner, *Angew. Chem.* **90**, 393 (1978).

<sup>2)</sup> N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, *Chem. Ber.* **107**, 1456 (1974).

<sup>3)</sup> N. Wiberg, *Angew. Chem.* **83**, 379 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 374 (1971), und dort zit. Lit.

<sup>4)</sup> N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, *Angew. Chem.* **88**, 386 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 385 (1976).

<sup>5)</sup> W. Lwowski, *Nitrenes*, 1. Aufl., S. 345, Interscience Publishers, New York 1970.

einigen bisher untersuchten  $N_2R_2$ -Übergangsmetallkomplexen<sup>6)</sup> wie  $[W(N_2H_2)Cl(diphos)_2]BPh_4$ <sup>7)</sup> sowie  $Cp_2V[N_2(SiMe_3)_2]$ <sup>8)</sup> kommt dem  $N_2R_2$ -Liganden keine Diazen-, sondern Isodiazen-Konstitution zu. Da zudem der erwähnte Vanadiumkomplex aus  $Cp_2V$  und  $Me_3Si-N=N-SiMe_3$  bereitet wird<sup>9)</sup>, also unter Umlagerung von Bis(trimethylsilyl)diazen in Bis(trimethylsilyl)isodiazen entsteht, ist der Isodiazenkomplex im vorliegenden Falle sogar thermodynamisch stabiler als der Diazenkomplex. Entsprechendes beobachtet man, wie dem Nachfolgenden zu entnehmen ist, auch bei anderen (Cyclopentadienyl)metall-Komplexen mit dem  $(Me_3Si)_2N_2$ -Liganden.

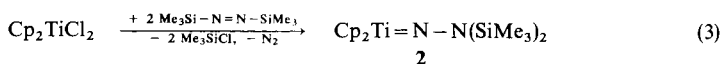
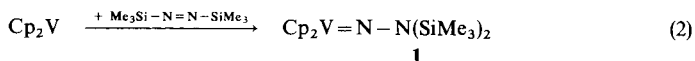
Der Bindungszustand der Isodiazene läßt sich vereinfachend durch eine Mesomerieformel mit zwei Grenzstrukturen veranschaulichen [vgl. (1)]. In den freien Isodiazenen hat dabei die formal geladene Grenzformel  $\overset{\oplus}{>N}=\overset{\ominus}{N}$ , in der jedem N-Atom ein Elektronenoktett zukommt, wohl weit größeres Gewicht als die Grenzformel  $\overset{\ominus}{>N}-N$  mit einem ungesättigten Azenstickstoff (die Bezeichnungsweise Aminonitren für  $R_2NN$  erscheint deshalb weniger glücklich). Im Falle komplexierten Isodiazens deuten bisher bekannte Strukturdaten<sup>7,8)</sup> andererseits auf ein größeres Gewicht der  $\overset{\ominus}{>N}-N$ -Grenzformel. Hiernach wäre in Analogie zur Komplexchemie einfacher Nitrene  $RN$ <sup>10)</sup> zu erwarten, daß  $R_2NN$ -Liganden über die Elektronenpaare des Azenstickstoffs sowohl terminal an ein Metallatom, als auch brückenartig an 2 oder 3 Metallatome gleichzeitig gebunden werden können. Bisher wurde für  $R_2NN$  nur terminale Bindung in Komplexen nachgewiesen<sup>7,8)</sup>. Nachfolgend wird über die Umsetzung von Metallocenen mit Bis(trimethylsilyl)diazen berichtet, die erstmals auch zu Komplexen führte, in denen  $R_2NN$  ( $R = Me_3Si$ ) laut Röntgenstrukturanalyse als  $\mu_2$ -Brückenligand auftritt.

### Darstellung und Charakterisierung einiger [Bis(trimethylsilyl)isodiazen]( $\pi$ -cyclopentadienyl)metall-Komplexe

(N. Wiberg und H.-W. Häring)

Bis(trimethylsilyl)diazen,  $Me_3Si-N=N-SiMe_3$ , setzt sich – abgesehen von  $Cp_2Fe$  – mit Metallocenen  $Cp_2M$  ( $M =$  Metall der ersten Übergangsreihe;  $Cp = C_5H_5$ ) um, und zwar zu (Cyclopentadienyl)(isodiazen)metall-Komplexen ( $M = Ti, V, Cr, Mn$ ) bzw. zu anderen Produkten ( $M = Co, Ni$ ).

Wie bereits vorläufig mitgeteilt<sup>9)</sup>, entsteht aus Bis(cyclopentadienyl)vanadium und Bis(trimethylsilyl)diazen in Diethylether ein dunkelrotbrauner, sauerstoffempfindlicher, bis mindestens 100°C stabiler und bei 60°C im Hochvakuum sublimierbarer, bei 76–78°C schmelzender, paramagnetischer Komplex 1 [Gl. (2)].



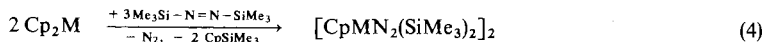
<sup>6)</sup> Vgl. M. Herberhold, W. Golla und K. Leonhard, Chem. Ber. **107**, 3209 (1974), und dort zit. Lit. sowie Lit.<sup>7,8)</sup>.

<sup>7)</sup> G. A. Heath, R. Mason und K. M. Thomas, J. Am. Chem. Soc. **96**, 259 (1974).

<sup>8)</sup> M. Veith, Angew. Chem. **88**, 384 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 387 (1976); Habilitationsschrift, Univ. Karlsruhe 1977.

<sup>9)</sup> N. Wiberg, H.-W. Häring und O. Schieda, Angew. Chem. **88**, 383 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 386 (1976).

<sup>10)</sup> Für terminal gebundenes RN, vgl. z.B. D. Bright und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **8**, 703, 709 (1969), und dort zit. Lit.; für Komplexe mit  $\mu_3$ -RN-Liganden, vgl. z.B. N. Kamijyo und T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 373 (1974); R. S. Gall, C. T.-W. Chu und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4019 (1974); R. S. Gall, N. G. Connelly und L. F. Dahl, ebenda **96**, 4017 (1974).



3: M = Cr

4: M = Mn

Laut Röntgenstrukturanalyse<sup>8)</sup> ist **1** als [Bis(trimethylsilyl)isodiazen]bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)vanadium zu beschreiben. Charakteristische strukturelle Merkmale von **1** sind ein lineares VNN- und ein planares NNSi<sub>2</sub>-Atomgerüst, ein kurzer, für eine Mehrfachbindung sprechender VN- und ein fast normaler, für eine Einfachbindung sprechender NN-Kernabstand.

Wird Cp<sub>2</sub>V bei -78°C in Diethylether mit Me<sub>3</sub>Si-N=N-SiMe<sub>3</sub> umgesetzt, so erhält man einen schwarzgrünen Komplex, welcher sich oberhalb -20°C in **1** umwandelt. Möglicherweise handelt es sich hierbei um einen Komplex von Cp<sub>2</sub>V mit nicht-isomerisiertem Me<sub>3</sub>Si-N=N-SiMe<sub>3</sub>.

Entsprechend **1** ist auch ein dunkelvioletter, sauerstoffempfindlicher, bei 60°C im Hochvakuum übergelender, diamagnetischer Titankomplex **2** zugänglich, dem offensichtlich eine **1**-analoge Struktur zukommt (eine Röntgenstrukturanalyse scheiterte bisher an der Darstellung geeigneter Kristalle<sup>11)</sup>). Die Darstellung von **2** erfolgt durch Reaktion von Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid mit Bis(trimethylsilyl)diazen [Gl. (3)]. Offenbar reduziert hierbei das Silyldiazen zunächst Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> zu Cp<sub>2</sub>Ti<sup>3)</sup>, welches sich dann seinerseits an Me<sub>3</sub>Si-N=N-SiMe<sub>3</sub> addiert.

Aus Bis(cyclopentadienyl)chrom bzw. -mangan und Bis(trimethylsilyl)diazen entstehen bei Raumtemperatur in Diethylether wohl nach Gl. (4) sauerstoffempfindliche, bei etwa 110°C im Hochvakuum sublimierbare, diamagnetische Komplexe **3** (schwarzviolett) und **4** (dunkelgrün) neben anderen Produkten. Laut Röntgenstrukturanalyse (s. u.) ist **4** als Bis[ $\mu$ -bis(trimethylsilyl)isodiazen]bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)dimangan zu beschreiben. Anders als **4** liefert **3** nicht nur ein <sup>1</sup>H-NMR-Signal für die Me<sub>3</sub>Si-Gruppen, sondern zwei Signale im Flächenverhältnis 1:1. Mithin ist **3** weniger symmetrisch als **4**.

Die unter Abspaltung von Cyclopentadienyl erfolgende Bildung von **3** und **4** verläuft wohl zunächst über Diazen-Komplexe von Cp<sub>2</sub>M. So setzt sich Cp<sub>2</sub>Cr mit Me<sub>3</sub>Si-N=N-SiMe<sub>3</sub> bei -25°C in Diethylether ohne Stickstoffentwicklung im Molverhältnis 1:1 zu einem schwarzen Komplex um, der sich bei Raumtemperatur zu Cp<sub>2</sub>Cr und anderen, noch unbekanntenen Produkten zersetzt. Die Folgereaktionen der zunächst gebildeten Cp<sub>2</sub>M · Diazen-Komplexe bestehen dann möglicherweise in der Silylierung eines Cp-Liganden durch Me<sub>3</sub>Si-N=N-SiMe<sub>3</sub> (vgl. hierzu Lit.<sup>3)</sup>), in der CpSiMe<sub>3</sub>-Ablösung vom Metall sowie in der Umlagerung des Diazen- in einen Isodiazen-Liganden.

Das Verhalten von Me<sub>3</sub>Si-N=N-SiMe<sub>3</sub> gegenüber Cp<sub>2</sub>M (M = Ti, V, Cr, Mn) läßt sich mit der Annahme deuten, daß Isodiazene 4-Elektronendonatoren sind. Mit der Isodiazenaddition erhalten dann Ti, V, Cr bzw. Mn in Cp<sub>2</sub>M zusätzlich zu einer Edelgas-Elektronenschale null, ein, zwei bzw. drei Elektronen. Bereits im Falle von **1** macht sich das „überschüssige“, wohl zum Teil an die Cp-Liganden abgegebene Elektron<sup>8)</sup> in einer unerwarteten Reaktivität der Cp-Liganden bemerkbar: der 6-Elektronendonator Cp<sup>⊖</sup> läßt sich leicht durch einen 4-Elektronendonator substituieren<sup>9)</sup>. Noch reaktiver dürften dann die Cp-Liganden im Falle der hypothetischen Verbindungen Cp<sub>2</sub>M=N-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Cr, Mn) sein. Tatsächlich ist die Addition von Bis(tri-

<sup>11)</sup> M. Veith, Privatmitteilung.

methylsilyl)isodiazen an  $\text{Cp}_2\text{Cr}$  bzw.  $\text{Cp}_2\text{Mn}$  letztlich mit der Verdrängung eines Cyclopentadienyl-Liganden verbunden.

Der Befund, daß Bis(cyclopentadienyl)eisen nicht mit Bis(trimethylsilyl)diazen reagiert, spricht dabei wiederum für die Vorstellung, daß die Bildung der Bis(trimethylsilyl)isodiazen-Komplexe 1–4 durch eine Addition des 2-Elektronendonators Bis(trimethylsilyl)diazen eingeleitet wird. Denn im Falle der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Fe}$ , in welcher Fe formal eine abgeschlossene Edelgasschale hat, ist eine entsprechende Adduktbildung nicht mehr möglich ( $\text{CpFeCl}_2$  setzt sich demgegenüber mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$  um<sup>12)</sup>). Im Falle der Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Co}$  und  $\text{Cp}_2\text{Ni}$ , die wieder mit Bis(trimethylsilyl)diazen reagieren, wird die Reaktion möglicherweise durch einen Angriff von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  auf die Cp-Ringe eingeleitet<sup>12)</sup>.

### Kristallstruktur des Komplexes 4

(G. Huttner und P. Friedrich)

Tab.: Kristall- und Strukturparameter von 4<sup>a)</sup>

Kristalldaten:  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{Si}_4$ , Molmasse 589,0, monoklin,  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.24 \text{ g/cm}^3$ ,  $a = 1326.6$ ,  $b = 814.7$ ,  $c = 1538.4 \text{ pm}$ ,  $\beta = 108.54^\circ$ ,  $V = 1576.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ , 952 unabhängige Reflexdaten,  $R_1 = 0.057$ .

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>B</i>
Mn(1)	0.0011(1)	0.0769(1)	0.0665(1)	
C(1)	-0.051(1)	0.089(1)	0.185(1)	4.8(2)
C(2)	0.060(1)	0.094(1)	0.213(1)	4.5(2)
C(3)	0.095(1)	0.233(1)	0.174(1)	4.0(2)
C(4)	0.001(1)	0.317(1)	0.118(1)	3.7(2)
C(5)	-0.088(1)	0.232(1)	0.126(1)	3.8(2)
N(1)	0.1054(5)	-0.0003(9)	0.0282(4)	
N(2)	0.2190(5)	-0.0022(9)	0.0577(5)	
Si(1)	0.2783(2)	0.1448(4)	0.0076(2)	
C(11)	0.327(1)	0.051(2)	-0.085(1)	6.2(3)
C(12)	0.396(1)	0.228(2)	0.098(1)	6.8(3)
C(13)	0.185(1)	0.318(1)	-0.042(1)	4.5(2)
Si(2)	0.2792(2)	-0.1483(4)	0.1406(2)	
C(21)	0.333(1)	-0.057(2)	0.261(1)	6.3(3)
C(22)	0.393(1)	-0.243(2)	0.110(1)	7.9(4)
C(23)	0.184(1)	-0.317(1)	0.141(1)	4.6(2)

Atom	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>
Mn(1)	2.03(7)	2.07(6)	1.81(6)	-0.05(6)	0.75(4)	-0.34(5)
N(1)	2.3(3)	3.1(3)	2.9(3)	-0.0(3)	0.9(3)	0.4(3)
N(2)	1.8(3)	2.4(3)	3.2(3)	0.1(3)	0.5(3)	0.2(3)
Si(1)	2.6(1)	3.4(2)	5.2(2)	-0.5(1)	1.3(1)	0.6(1)
Si(2)	2.7(1)	3.5(1)	4.6(1)	0.4(1)	0.4(1)	1.1(1)

<sup>a)</sup> Einklammerte Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalen. Die anisotropen Temperaturparameter beziehen sich auf den Ausdruck:  $T = \exp(-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2hka^* b^* B_{12} + \dots))$ .

<sup>12)</sup> Als Produkte werden gefunden:  $\text{CpCoC}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$  bzw.  $\text{CpNiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$  (N. Wiberg und H.-W. Häring, unveröffentlicht).

Der Komplex **4** ist laut Röntgenstrukturanalyse (Tab.) inversionssymmetrisch gebaut: Die Mitte der Mn–Mn-Bindung liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Jedes Manganatom trägt einen *pentahapto*-koordinierten Cyclopentadienyl-Liganden. Die Metallatome sind über die terminalen Stickstoffatome zweier, als Brückenliganden gebundener  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}$ -Gruppierungen miteinander verknüpft. Aufgrund der Inversions-Symmetrie des Moleküls ist der aus zwei Stickstoffatomen und zwei Manganatomen gebildete viergliedrige Ring streng eben (Abb.). Der viergliedrige Ring wird durch eine sehr kurze Mn–Mn-Bindung in ein bicyclisches System unterteilt.

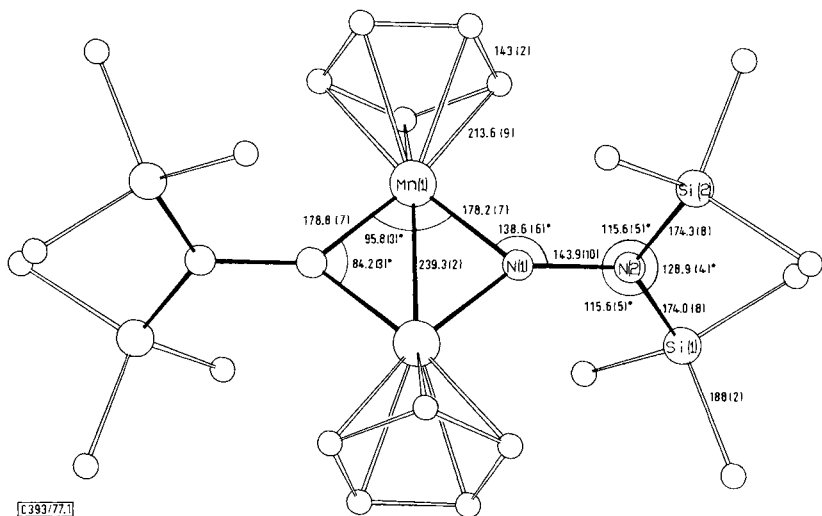


Abb.: Die Struktur von **4**

( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>N–N-Liganden: Die N–N-Abstände von 143.9(10) pm im Komplex **4** deuten an, daß zwischen den Stickstoffatomen keine Mehrfachbindungsbeziehung besteht; die Liganden können damit am besten durch die „Aminonitren“-Schreibweise charakterisiert werden (vgl.:  $d_{\text{N}-\text{N}}$  in  $\text{N}_2\text{H}_4$ : 145 pm,  $d_{\text{N}-\text{N}}$  in  $\text{Me}(\text{H})\text{N}-\text{N}(\text{H})\text{Me}$ : 141 pm<sup>13)</sup>). Wie in anderen Silylamin-Derivaten ist der Amin-Stickstoff in den  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}$ -Liganden idealisiert trigonal-planar koordiniert: Die maximale Abweichung von einer streng ebenen Anordnung beträgt 0.9 pm und ist nicht signifikant; der Si–N–Si-Winkel beträgt 128.9(4)°, die N–N–Si-Winkel sind mit 115.6(5)° alle gleich groß. Die Si–N-Abstände liegen in dem für Silylamin-Derivate typischen Bereich (174 pm)<sup>14)</sup>.

Die Ebene der Si<sub>2</sub>N-Gruppierung steht – vermutlich aus sterischen Gründen – nahezu senkrecht auf der Ebene des Metall-Stickstoff-Vierlings (98°).

Cyclopentadienyl-Liganden: Die Cyclopentadienylringe sind zentralsymmetrisch gebunden: die Mn–C<sub>cp</sub>-Abstände schwanken maximal um 3 pm um einen gemeinsamen

<sup>13)</sup> Interatomic distances, Supplement, Chem. Soc., Spec. Publ. 1965, Nr. 18.

<sup>14)</sup> C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. A 1970, 318; B. Beagley und A. R. Conrad, Trans. Faraday Soc. 66, 2740 (1970); D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. J. Aylett, I. A. Ellis und J. J. Monaghan, J. Chem. Soc. A 1969, 1224.

Mittelwert von 213.6(9) pm. Die idealisiert fünfzähligen Achsen der Ringe fallen mit der Mn–Mn-Achse nahezu zusammen.

*Komplexe Bindung:* Unter der Annahme, daß die Nitren-Stickstoffatome der beiden Aminonitren-Liganden beide freien Elektronenpaare zur Bindung im Komplex zur Verfügung stellen und daß, wie die zentralsymmetrische Bindung der Cyclopentadienylringe nahegelegt, die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden als 5-Elektronendonatoren betrachtet werden können, errechnet sich für die Manganatome in **4** ein Defizit von zwei Elektronen je Mangan gegenüber der Edelgaskonfiguration. Bei einem zweikernigen Komplex sollte ein solches Elektronendefizit zur Ausbildung einer Metall-Metall-Doppelbindung führen<sup>15)</sup>. Die beobachtete Mn–Mn-Bindungslänge in **4** entspricht dieser Erwartung: Während für nicht verbrückte, sterisch stark belastete Mn–Mn-Bindungen, wie sie z. B. in Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> und dessen Substitutionsprodukten vorliegen, Mn–Mn-Einfachbindungslängen von ca. 290 pm charakteristisch sind<sup>16)</sup>, werden in mehrfach durch Stickstoff-Liganden verbrückten zweikernigen Mangankomplexen Einfachbindungslängen bis herab zu 250 pm beobachtet<sup>17)</sup>.

Die in **4** gefundene Mn–Mn-Bindungslänge von 239.3(2) pm ist demgegenüber nochmals wesentlich kürzer. Ein Vergleich mit den in Lit.<sup>15)</sup> angegebenen Cr–Cr-Mehrfachbindungslängen weist sie eindeutig als wenigstens eine Metall-Metall-Doppelbindung aus.

Da das Elektronendefizit an den terminalen Stickstoffatomen der (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NN-Gruppen nicht durch eine NN-Mehrfachbindung ausgeglichen wird, sollte der Ausgleich durch eine Mehrfachbindungsbeziehung zwischen den Metallatomen und dem Brückenatom erfolgen, wie sie ähnlich für Komplexe mit Nitren-homologen R–P- und R–As-Brücken nachgewiesen wurde<sup>18)</sup>. Tatsächlich beobachtet man die erwartete Verkürzung im Vergleich zu Mn–N-Bindungslängen in Komplexen mit anderen Stickstoff-Brückenliganden: In Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(NNPh)<sub>2</sub> werden für die Mn–N-Bindungslängen des Dreielektronen-Brückenliganden PhNN-Werte um 202 pm beobachtet<sup>19)</sup>; im Ketiminverbrückten Komplex Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN]<sub>2</sub> betragen die Mn–N-Abstände 197 bis 204 pm<sup>17)</sup>; in der Verbindung Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(NO)<sub>4</sub>, in der zweifach und dreifach verbrückende NO-Liganden vorliegen, werden die kürzesten Mn–N-Abstände mit 185 pm beobachtet<sup>17)</sup>.

In **4** liegen demgegenüber wesentlich verkürzte Mn–N-Bindungen vor (178.8(7) und 178.2(7) pm), die ebenso wie die trigonal-planare Koordination des Nitren-Stickstoffatoms auf die neuartige Bindung der Aminonitren-Brückenliganden zurückzuführen sein dürften.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* – und dem *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>15)</sup> F. A. Cotton, Chem. Soc. Rev. **4**, 27 (1975).

<sup>16)</sup> L. F. Dahl und R. E. Rundle, Acta Crystallogr. **16**, 419 (1963); G. Huttner und D. Regler, Chem. Ber. **105**, 2726 (1972).

<sup>17)</sup> R. C. Elder, Inorg. Chem. **13**, 1037 (1974); E. W. Abel, C. A. Burton, M. R. Churchill und K.-K. G. Lin, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 917.

<sup>18)</sup> G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, Angew. Chem. **87**, 714 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 705 (1975); G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, Angew. Chem. **87**, 455 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 434 (1975).

<sup>19)</sup> M. R. Churchill und K.-K. G. Lin, Inorg. Chem. **14**, 1133 (1975).

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Die Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ <sup>3)</sup>,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ <sup>20)</sup>,  $\text{Cp}_2\text{V}^{20)}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Cr}^{20)}$  und  $\text{Cp}_2\text{Mn}^{20)}$  wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die Identifizierung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  sowie  $\text{CpSiMe}_3$ <sup>21)</sup> erfolgte durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit authent. Proben ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ :  $\delta(\text{C}_6\text{H}_6) = +11.9$  Hz (s,  $\text{CH}_3$ );  $\text{CpSiMe}_3$ <sup>21)</sup>:  $\delta(\text{C}_6\text{H}_6) = -6.7$  Hz (s,  $\text{CH}_3$ ),  $+395$  Hz (m,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )). Die Molmassen von 1–4 wurden massenspektrometrisch bestätigt. Protonenresonanz-Signale in Hz gegen  $\text{iTMS}$  (Tiefeldverschiebung: positiv).

[*Bis(trimethylsilyl)isodiazen*]bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)vanadium (1): Man vereinigt 0.84 g (4.65 mmol)  $\text{Cp}_2\text{V}$  in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 4.65 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$  in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Es bildet sich augenblicklich eine dunkelgrüne Lösung, aus der beim Einengen schwarzgrüne Kristalle ausfallen, die sich oberhalb von  $-20^\circ\text{C}$  in dunkelbraunes 1 umwandeln. Man kristallisiert aus Diethylether um und erhält 1.40 g (95%) 1 in dunkelrotbraunen Nadeln, Schmp.  $76-78^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_2\text{V}$  (355.5) Ber. C 54.05 H 7.93 N 7.88 Gef. C 51.97 H 7.68 N 7.91

[*Bis(trimethylsilyl)isodiazen*]bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)titan (2): 1.27 g (5.10 mmol)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in 50 ml THF werden zusammen mit 10.20 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$  in 50 ml THF 2 h auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Dabei nimmt das Reaktionsgemisch eine violette Farbe an, und es entsteht Stickstoff (4.69 mmol, 92%). Man zieht alles i. Hochvak. bei Raumtemp. Flüchtige ab (THF; 8.70 mmol (86%)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ). Die Destillation des Rückstandes liefert bei  $60-80^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr 0.86 g (48%) 2 als violettes, zähflüssiges Öl. Aus Ether violette Kristalle, Schmp.  $128-129^\circ\text{C}$ .

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = +17.5$  Hz (s,  $\text{CH}_3$ ),  $+344$  Hz (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); Flächenverhältnis 5:9.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$  (352.5) Ber. C 54.52 H 8.01 N 7.95 Gef. C 52.62 H 7.78 N 7.76

Verbindung 3 (Struktur unbekannt): 1.07 g (5.88 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Cr}$  in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden mit 11.77 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$  in 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  10 h bei Raumtemp. umgesetzt. Dabei nimmt das Reaktionsgemisch eine braunrote Farbe an, und es entstehen 3.08 mmol  $\text{N}_2$ . Man zieht alles i. Hochvak. bei Raumtemp. Flüchtige ab (u. a.  $\text{Et}_2\text{O}$ ; 1.6 mmol  $\text{CpSiMe}_3$ ). Nach mehrmaliger Umkristallisation des Rückstandes aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man 0.54 g (31%) 3 in schwarzvioletten, metallisch glänzenden Blättchen, Schmp.  $182-183^\circ\text{C}$ .

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.2$  Hz ( $\text{CH}_3$ , s),  $+28.7$  Hz ( $\text{CH}_3$ , s),  $+336$  Hz ( $\text{C}_5\text{H}_5$ , s); Flächenverhältnis 9:9:5.

$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{Si}_4$  (582.4) Ber. C 45.33 H 7.95 N 9.61 Gef. C 45.09 H 7.75 N 9.52

Anmerkung: Behandelt man 7.25 mmol  $\text{Cp}_2\text{Cr}$  in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  4 h mit 14.5 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ , so entsteht kein Stickstoff. Nach Abkondensation des bei  $-25^\circ\text{C}$  i. Hochvak. Flüchtigen ( $\text{Et}_2\text{O}$ ; 7.50 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ ) verbleiben schwarze Kristalle, die sich bei Raumtemp. zu einem braunen, zähflüssigen Öl zersetzen.

[ $\mu$ -bis(trimethylsilyl)isodiazen]bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)dimangan (4): Man vereinigt 2.42 g (13.08 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Mn}$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 26.2 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$  in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und läßt das Reaktionsgemisch sich langsam erwärmen. Die Reaktion setzt ab etwa  $-60^\circ\text{C}$  ein (die Lösung wird zunächst dunkelolivfarben, dann dunkelbraun; ein dunkelolivfarbener Niederschlag fällt aus; 4.90 mmol  $\text{N}_2$  entstehen). Nach 3stdg. Reaktionszeit bei Raumtemp. zieht man alles bei Raumtemp. Flüchtige ab (u. a.  $\text{Et}_2\text{O}$ ; 3.5 mmol  $\text{CpSiMe}_3$ ), gibt zum Rückstand 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und trennt das in  $\text{Et}_2\text{O}$  schwerlösliche 4 durch Filtration ab. Nach Umkristallisieren aus

<sup>20)</sup> J. M. Birmingham, Adv. Organomet. Chem. 2, 365 (1964), und dort zit. Lit.

<sup>21)</sup> H. P. Fritz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 4, 313 (1965); A. J. Ashe, J. Am. Chem. Soc. 92, 1233 (1970).

THF erhält man 1.41 g (37%) **4** in dunkelgrünen, metallisch glänzenden Blättchen, Schmp. 162°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  (THF):  $\delta = +6.0$  Hz ( $\text{CH}_3$ , s),  $+420$  Hz ( $\text{C}_5\text{H}_5$ , s); Flächenverhältnis 18:5.

$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{Si}_4$  (588.4) Ber. C 44.87 H 7.87 N 9.51 Gef. C 44.10 H 7.81 N 9.74

#### *Strukturbestimmung*

Kristall- und Beugungsdaten wurden an einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer mit einem unter  $\text{N}_2$  in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Kristall erhalten (Mo- $K_\alpha$ ,  $\lambda = 71.069$  pm, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan,  $0.9 \leq \omega \leq 29.7^\circ \text{ min}^{-1}$ ). Die Struktur wurde mit konventionellen Verfahren gelöst und bis zu einem Übereinstimmungswert von  $R_1 = 0.057$  verfeinert (Strukturlösungssystem Syntex-XTL). Kristall- und Strukturparameter sind in der Tabelle zusammengefaßt; eine Ansicht des Moleküls gibt die Abbildung.

[393/77]