

Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, XXXIII¹⁾

Der Methandiazo-Ligand als Brückenfunktion in stabilen Organometall-Komplexen

Wolfgang A. Herrmann* und Sabine Anja Bistram

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1

Eingegangen am 27. November 1979

Die Methandiazo-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$ (M = Mo: **1a**; M = W: **1b**) reagieren mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ (**2**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (**3**) im Zuge einer substituierenden Metallkoordination der basischen Stickstoff-Funktion unter Bildung der thermisch sehr stabilen heterodinuklearen Organometall-Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{N}_2(\text{CH}_3)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**4a**, **b**) bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{N}_2(\text{CH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}]$ (**5a**, **b**), in denen der Methandiazo-Ligand unter Erniedrigung der N–N-Bindungsordnung eine Brückenfunktion über seine beiden Stickstoffatome ausübt.

Complex Chemistry of Reactive Organic Compounds, XXXIII¹⁾

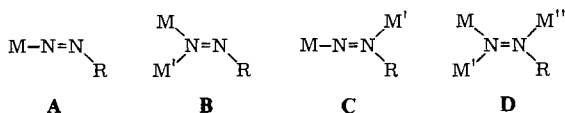
The Methanediazo Ligand as Bridging Function in Stable Organometallic Compounds

The methanediazo complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$ (M = Mo: **1a**; M = W: **1b**) react with $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ (**2**) and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (**3**) *via* metal coordination of the basic nitrogen function with concomitant decrease of the nitrogen-nitrogen bond order to yield the thermally very stable heterodinuclear organometallic compounds $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{N}_2(\text{CH}_3)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**4a**, **b**) and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{N}_2(\text{CH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}]$ (**5a**, **b**), respectively, which contain methanediazo groups acting as bridging ligands *via* their basic nitrogen atoms.

Das Synthesepotential aliphatischer Diazoalkane nutzend, haben wir in den letzten Jahren den Carben-Baustein dieser komplexchemisch vielfältig modifizierbaren Verbindungsklasse auf Organometall-Substrate übertragen können und gleichzeitig leistungsfähige Methoden zur Darstellung stickstoffhaltiger Organometall-Komplexe aufgefunden²⁾. Als Beispiel sei die Lewis-Säure/Lewis-Base-Reaktion von Diazomalonsäure-diethylester mit den Ether-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (R = H, CH₃) in Erinnerung gerufen, mit der die ersten Vertreter^{3,4)} der neuerdings intensiv untersuchten $\sigma(\text{N}^1)$ -Diazoalkan-Komplexe^{5–9)} vom Typ $\text{L}_x\text{M} = \text{N}^1 = \text{N}^2 = \text{CRR}'$ faßbar geworden sind.

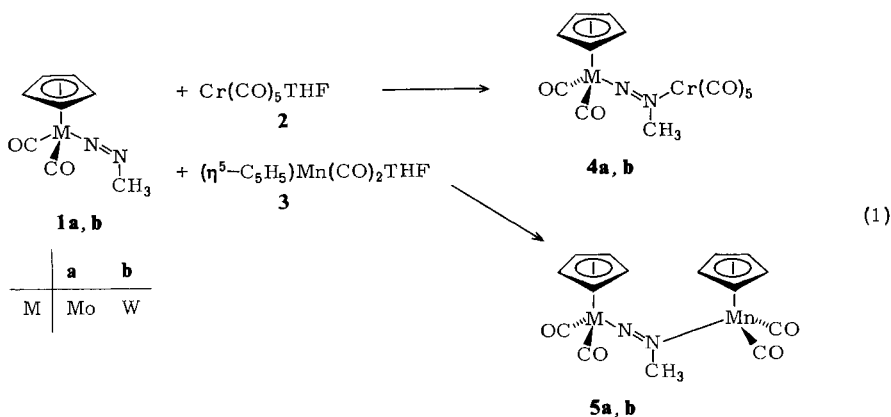
Insbesondere wegen ihrer Bedeutung für Modellstudien zur biologischen Stickstoff-Fixierung¹⁰⁾ gilt der Verbindungsklasse der Alkan- bzw. Arendiazo-Komplexe seit längerem erhebliches strukturchemisches Interesse^{11–17)}. Formal die Funktion eines 3-Elektronen-Liganden (N¹) ausübend, bietet das Strukturelement N₂R die Koordinationsarten **A** und **B** an, in denen das abgewinkelte Diazoskelett über das terminale N-Atom (N¹) an ein bzw. zwei Metallzentren koordiniert ist^{13,14–19)}. Stellt das Stickstoff-

atom N^2 als zusätzlicher 2-Elektronen-Donor seine Basenfunktion einer weiteren Metallkoordination zur Verfügung, so resultieren die Strukturtypen **C** und **D**, von denen bisher als einziges Beispiel eine dreifach metallierte η^2, μ_3 -Methandiazo-Spezies **D** bekannt geworden ist ($R = CH_3$; $M = M' = M'' = Mn$)^{20, 21}). In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese der ersten heterodinuklearen, der Verbindungsklasse **C** zugehörigen η^2, μ -Methandiazo-Komplexe.



Präparative Ergebnisse

Läßt man die photochemisch in situ dargestellten substitutionslabilen Ether-Komplexe $Cr(CO)_5THF$ (**2**) bzw. $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2THF$ (**3**) unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur auf die Methandiazo-Komplexe $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_2(N_2CH_3)$ ($M = Mo$: **1a**; $M = W$: **1b**) einwirken, so bilden sich nach Gleichung (1) in übersichtlicher Reaktion die heterodinuklearen Komplexverbindungen **4a, b** bzw. **5a, b**.



Die rostfarbenen bis schwarzen, meist metallisch glänzenden, thermisch bis über $90^\circ C$ stabilen η^2, μ -Methandiazo-Komplexe²²⁾ sind mit Ausnahme von **5a** in kristalliner Form tagelang ohne nachweisbare Zersetzung an der Luft haltbar. Sie sind unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, lösen sich hingegen gut bis vorzüglich in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran und Aceton; die braunen Lösungen zersetzen sich bei Luftfeinwirkung rasch unter Abscheidung brauner Flocken.

Die Konstitution der analytisch charakterisierten Verbindungen **4a, b** und **5a, b** ist widerspruchsfrei aus den spektroskopischen Daten (Tab. 1 – 3) ableitbar. Die Massenspektren bestehen aus der übersichtlichen Eliminierungsfolge sämtlicher CO-Gruppen, der sich die Bildung der unabhängig voneinander weiterzerfallenden Bruchstücke $[C_5H_5M(N_2CH_3)]^+$ bzw. $[C_5H_5Mn]^+$ anschließt.

Die Infrarotspektren (Tab. 1) geben im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingungen, von Bandenaufspaltungen bei den Festkörperspektren sowie gelegentlicher Bandenkoinzidenz bei den Lösungsspektren abgesehen, das für zwei voneinander praktisch unabhängige Molekülteile zu erwartende Bild. Hier zeigt sich, daß die $M(\text{CO})_2$ -Fragmente der Stammsubstanzen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) bei deren Komplexbildung elektronisch nur unwesentlich beeinflusst werden, denn die zugehörigen νCO -Frequenzen verändern sich in ihrer Lage kaum. Der Spektrenteil der Komplexfragmente $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**4a, b**) bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ (**5a, b**) erlaubt die Einordnung der als Stickstoff-Liganden zu betrachtenden Methandiazo-Komplexe **1a** bzw. **b** hinsichtlich ihrer komplexchemischen Eigenschaften: Die auffallend niederfrequente Lage der in Frage kommenden νCO -Banden ordnet die Moleküle **1a** und **b** in die Reihe der typischen aminartigen Liganden ein, die sich durch hohe σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisse auszeichnen. Das komplexchemische Verhalten der einkernigen Methandiazo-Komplexe weist demzufolge große Ähnlichkeiten mit Liganden wie Pyridin oder dem Heterocyclen-Komplex Azacymantren²³⁾ auf. Aus dem hohen σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis von **1a** und **b** resultiert eine Ladungsübertragung im Sinne $\overset{\delta+}{\text{N}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{M}}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$) im Zuge der Komplexbildungsreaktion nach Gleichung (1), wodurch der metallkoordinierte Molekülteil $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) elektronenärmer wird. Dieser Effekt ist experimentell insbesondere anhand der Tieffeldverschiebung der von der positiven Ladungsanhäufung am endständigen N-Atom N^2 am stärksten betroffenen $\text{N}^2 - \text{CH}_3$ -Resonanzen nachweisbar [$\Delta(\delta\text{CH}_3) \approx +11$ ppm; vgl. Tab. 3].

Der oben formulierte Ladungstransfer zieht – strukturellchemisch besonders interessant – eine drastische Erniedrigung der N–N-Bindungsordnung des CH_3N_2 -Bausteins nach sich, die sich in den IR-Spektren überzeugend dokumentiert: Ein Vergleich der νN_2 -Schwingungen von **1a** bzw. **b** und der über eine N-Koordination zustande gekommenen heterodinuklearen Komplexe **4a, b** sowie **5a, b** weist eine Frequenzerniedrigung um $70 - 100 \text{ cm}^{-1}$ nach, deren Ursache – eine Verlängerung der N–N-Bindung – auch noch röntgenographisch faßbar sein sollte. Aufschluß hierüber erwarten wir von einer bereits in Arbeit befindlichen Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse²⁴⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *NATO* (Grant No. 1888) für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel. Fräulein *B. Reiter* sei für experimentelle Mitarbeit bedankt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in N_2 -Atmosphäre (Schlenkrohr-Technik) und unter Verwendung wasserfreier, stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Die Methandiazo-Komplexe **1a** und **b** wurden nach Lit.^{11–13)} synthetisiert. Hexacarbonylchrom war ein Präparat der Pressure Chemical Company, Pittsburgh (USA); Cymentren wurde nach *Fischer* und *Hafner* dargestellt^{25,26)}.

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Abgeschmolzene Kapillaren (Büchi SMP-20; Aufheizgeschwindigkeit $1 - 2^\circ\text{C}/\text{min}$), nicht korrigiert. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Regensburg (Metall-Bestimmungen durch Atomabsorption). – IR-Spektren:

Beckman Modell 4240 mit Datenkoppler 4060-A. – ^1H -NMR-Spektren: Varian T-60A. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH 90 (Betriebsfrequenz 22.63 MHz). – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (Elektronenstoßionisation; Direktinlaß, P 20 und 70 eV, Em 300 μA , T_Q 30–100°C, T_E 70–100°C) und Varian MAT 311 A (Felddesorption; aus Aceton).

1. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -[methandiazo- $N^1(W), N^2(Cr)$]-(*pentacarbonylchrom*)-*wolfram* (**4b**): In einer Tauchlampenapparatur²⁷) werden 1.98 g (9.0 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 230 ml Tetrahydrofuran unter kräftigem magnetischem Rühren bei +15°C (Wasserkühlung) mit einer 150-Watt-Quecksilberhochdrucklampe²⁸) bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlt (ca. 4 h; abgespaltene Gasmenge 145 ml). Die leuchtend gelbe Lösung des Solvens-Komplexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ versetzt man anschließend mit 2.09 g (6.0 mmol) (η^5 - C_5H_5) $\text{W}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$ (**1b**) und läßt unter Lichtausschluß 4 h bei Raumtemp. rühren; hierbei tritt keine Gasabspaltung auf. Die rostbraune Reaktionslösung wird nun im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Den pulvrigen bis mikrokristallinen rotbraunen Rückstand reinigt man durch Säulenchromatographie an Kieselgel²⁹)/Benzol (Säule 60 \times 1.6 cm; Wasserkühlung 15–16°C). Hierbei ist **4b** in einer zügig wandernden braunroten Zone eluierbar, die einer sehr kurzen, nicht vollständig abgetrennten, wenig **1b** sowie $\text{Cr}(\text{CO})_6$ enthaltenden Vorfront nachfolgt. Nach Einengen des Eluats im Wasserstrahlvakuum verbleibt ein braunroter, kristalliner Rückstand, der einige Male mit jeweils 30 ml kaltem n-Pentan (0°C) gewaschen und dann aus Methylchlorid/Aceton (1:3) bei –15 bis –35°C umkristallisiert wird. Schwarzrote, metallisch glänzende Rauten und/oder Nadeln vom Schmp. 115–116°C, Ausb. 3.05 g (94%, bez. auf **1b**).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_7\text{W}$ (540.1) Ber. C 28.91 H 1.49 Cr 9.63 N 5.19 W 34.04
Gef. C 28.89 H 1.54 Cr 9.69 N 5.28 W 34.20
Molmasse 540 (MS, bez. auf ^{52}Cr und ^{184}W)

2. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -[methandiazo- $N^1(\text{Mo}), N^2(\text{Cr})$]-(*pentacarbonylchrom*)-*molybdän* (**4a**): Wie vorstehend aus 1.98 g (9.0 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 1.56 g (6.0 mmol) (η^5 - C_5H_5)- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$ (**1a**); Aufarbeitung analog. Umkristallisation aus Diethylether/Methylchlorid (ca. 10:1; –35/–78°C) und Waschen des Kristallisats mit wenig n-Pentan ergibt rotbraune Rauten vom Schmp. 97°C. Ausb. 2.47 g (91%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CrMoN}_2\text{O}_7$ (452.2) Ber. C 34.53 H 1.78 Cr 11.50 Mo 21.22 N 6.20
Gef. C 34.73 H 1.93 Cr 11.60 Mo 21.50 N 6.44
Molmasse 465 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform)
454 (MS, bez. auf ^{52}Cr und ^{98}Mo)

3. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)[*dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*mangan*]- μ -[methandiazo- $N^1(W), N^2(\text{Mn})$]-*wolfram* (**5b**): Eine Lösung von 2.04 g (10.0 mmol) (η^5 - C_5H_5) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 230 ml Tetrahydrofuran wird in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur²⁷) (15–16°C) bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 205 ml CO ; 3.5 h) mit einem 150-Watt-Quecksilberhochdruckbrenner²⁸) bestrahlt. Die intensiv karminrote Lösung versetzt man anschließend mit 2.78 g (8.0 mmol) **1b**, wobei rasche Verfärbung nach dunkelbraun eintritt, läßt noch 5–6 h rühren, engt dann im Wasserstrahlvakuum zur Trockne ein und reinigt das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel²⁹)/Benzol (Säule 85 \times 1.8 cm; Wasserkühlung 15–16°C). Hierbei wird als sehr rasch wandernde hellgelbe Zone zunächst wenig unumgesetztes (η^5 - C_5H_5) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ eluiert. Vollständig abgetrennt folgt die dunkelbraune, konzentrierte Zone des Reaktionsprodukts **5b**, das durch Eindampfen des Eluats im Wasserstrahlvakuum, Kristallisation des Rückstands aus Diethylether/Methylchlorid (1:1; –35°C) und Hochvakuum-Trocknung des Kristallisats in analysenreiner Form anfällt. Anthrazitfarbene, glimmerartige Blättchen, die in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sehr schwer löslich sind, sich jedoch in Benzol, Diethylether, Methylchlorid, Aceton und Tetrahydrofuran gut bis vorzüglich lösen. Während der Komplex

im kristallinen Zustand längere Zeit an Luft ohne Anzeichen einer Zersetzung handhabbar ist, sind Lösungen ziemlich oxidationsempfindlich. Zers. > 129 °C. Ausb. 3.61 g (86%, bez. auf **1b**).

$C_{15}H_{13}MnN_2O_4W$ (524.1) Ber. C 34.38 H 2.50 N 5.35 Mn 10.48 W 35.08

Gef. C 34.17 H 2.54 N 5.44 Mn 10.63 W 35.14

Molmasse 524 (dampfdruckosmetrisch in Chloroform)

524 (FD-MS, bez. auf ^{184}W ; aus Aceton)

4. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)[*dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]- μ -[methandiazo- $N^1(Mo), N^2(Mn)$]-molybdän (**5a**): Darstellung wie vorstehend aus 2.04 g (10.0 mmol) (η^5 - C_5H_5)- $Mn(CO)_3$ und 2.08 g (8.0 mmol) **1a**. Rostfarbene Rauten (aus Diethylether) bzw. grün schimmerndes Pulver (nach Umfällen aus Diethylether/n-Pentan). Im kristallinen Zustand kurzzeitig

Tab. 1. Auszug aus den Infrarot-Spektren (cm^{-1}) der μ -Methandiazo-Komplexe **4a, b** und **5a, b** sowie der Stammsubstanzen **1a** und **b**^{a)}

| Verb. | M, M' | $\nu C\equiv O$ | $\nu N=N$ | Solvens |
|-----------------------------|--------|---|-------------------------|--------------|
| 4a | Mo, Cr | 2069 s-m, 2001 st, 1936 sst, 1909 sst | 1548 w-m, br 1542 st | Ether KBr |
| 4b | W, Cr | 2063 m, 1991 st, 1981 (Sch), 1945 st, 1912 sst, 1895 sst, 1877 sst | 1552 m-st | KBr |
| 4b | W, Cr | 2062 m, 1998 st, 1938 sst, 1911 st-st (Sch) | 1551 m | Ether |
| 5a | Mo, Mn | 1999 sst, 1929 sst (br), 1910 st-sst, 1851 sst | 1566 st | KBr |
| 5b | W, Mn | 1986 sst, 1930 sst, 1916 sst, 1906 sst, 1890 sst, 1842 sst | 1564 st | KBr |
| 5b | W, Mn | 1972 st (Sch), 1924 sst, 1902 st, 1889 st, 1856 sst | b) | THF |
| 5b | W, Mn | 2022 m, 1977 st (Sch), 1928 sst, 1909 st, 1898 st, 1863 st | b) | Ether |
| 1a ¹¹⁾ | Mo, - | 1987 sst, 1913 sst | 1647 sst | c) |
| 1b ^{10,11)} | W, - | 1981 sst, 1905 sst | 1627 st, br | c) |

a) Reproduzierbarkeit $\pm 1 cm^{-1}$. Intensitätsbezeichnungen: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark; Sch = Schulter; br = breite Bandenform. - b) Breite, nicht exakt lokalisierbare Banden. - c) νCO -Frequenzen: n-Hexan; νN_2 -Frequenzen: KBr.

Tab. 2. 1H -NMR-Daten der μ -Methandiazo-Komplexe **4a, b** und **5a, b** sowie der Stammsubstanzen **1a** und **b**^{a)}

| Verb. | M, M' | $\tau C_5H_5(M)$ | $\tau C_5H_5(M')$ | τCH_3 |
|-------------------------|--------|------------------|-------------------|-------------|
| 4a | Mo, Cr | 4.23 (5) | - | 6.56 (3) |
| 4b | W, Cr | 4.13 (5) | - | 6.38 (3) |
| 5a ^{b)} | Mo, Mn | 4.93 (5) | 5.83 (5) | 7.10 (3) |
| 5b | W, Mn | 4.12 (5) | 5.62 (5) | 6.47 (3) |
| 1a | Mo, - | 4.39 (5) | - | 6.68 (3) |
| 1b | W, - | 4.23 (5) | - | 6.43 (3) |

a) $CDCl_3$; int. TMS; +33 °C. Alle Signale treten als Singulets auf. Werte in Klammern: rel. Intensitäten. - b) C_6D_6 ; int. TMS; +33 °C.

an offener Luft handhabbare Substanz, die in Diethylether und Aceton sehr gut löslich ist; die Lösungen sind stark luftempfindlich. Lösungen in Chloroform zersetzen sich selbst bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit rasch. Zers.-P. 96 °C. Ausb. 2.72 g (78%, bez. auf **1a**).

$C_{15}H_{13}MnMoN_2O_4$ (436.2) Ber. C 41.31 H 3.00 Mn 12.60 Mo 22.00 N 6.42
 Gef. C 41.30 H 2.91 Mn 12.71 Mo 22.18 N 6.68
 Molmasse 438 (MS, bez. auf ^{98}Mo)

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Parameter der μ -Methandiazo-Komplexe **4a**, **b** und **5a**, **b** sowie der Stammverbindungen **1a** und **b**^{a)}

| Verb. | M, M' | $\delta C_5H_5(M)$ | $\delta C_5H_5(M')$ | δCH_3 | $\delta CO(M)$ | $\delta CO(M')$ |
|-------------------------|--------|--------------------|---------------------|---------------|----------------|-----------------------|
| 4a ^{b)} | Mo, Cr | 97.52 | — | 57.59 | 235.60 | 215.20 |
| 4b ^{c)} | W, Cr | 95.10 | — | 53.37 | 214.66 | 221.77, 222.70 |
| 5a ^{b)} | Mo, Mn | 97.36 | 83.61 | 59.83 | 239.00 | ≈ 236.8 ^{d)} |
| 5b ^{c)} | W, Mn | 94.94 | 82.83 | 55.87 | 225.67 | ≈ 235.2 ^{d)} |
| 1a ^{b)} | Mo, — | 94.78 | — | 47.43 | 236.92 | — |
| 1b ^{b)} | W, — | 94.32 | — | 43.13 | 227.08 | — |

^{a)} 0.5 – 1.5 M Lösungen mit 0.06 M Cr(acac)₃; int. TMS; Meßtemp. + 34 °C; 1H -breitband- bzw. off-resonance-entkoppelte Spektren. — ^{b)} [D₆]Aceton. — ^{c)} CDCl₃. — ^{d)} Signalverbreiterung durch Kernquadrupolkopplung mit ^{55}Mn .

Literatur

- Als vorangehende Mitteilungen über Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen gelten: XXVII.: *M. B. Honan, J. L. Atwood, I. Bernal und W. A. Herrmann*, J. Organomet. Chem. **179**, 403 (1979); XXVIII.: *W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler und K. Weidenhammer*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3133 (1979); XXIX.: *G. L. Hillhouse, B. L. Haymore und W. A. Herrmann*, Inorg. Chem. **18**, 2423 (1979); XXX.: *K. Weidenhammer, W. A. Herrmann und M. L. Ziegler*, Z. Anorg. Allg. Chem. **457**, 183 (1979); XXXI.: *W. A. Herrmann, K. Weidenhammer und M. L. Ziegler*, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 200 (1980); XXXII.: *W. A. Herrmann*, Jahrb. Akad. Wiss. [Göttingen] 1979, im Druck.
- Zusammenfassungen: *W. A. Herrmann*, Angew. Chem. **90**, 855 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 800 (1978); *W. A. Herrmann*, Adv. Organomet. Chem., in Vorbereitung.
- W. A. Herrmann*, J. Organomet. Chem. **84**, C 25 (1975).
- Eine inzwischen an $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2[N=N=C(CO_2CH_3)_2]$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt die von uns aus den spektroskopischen Daten³⁾ abgeleitete end-on-Koordination des Diazo-Liganden (*M. L. Ziegler et al.*, unveröffentlichte Ergebnisse, 1979).
- R. Ben-Shoshan, J. Chatt, W. Hussain und G. J. Leigh*, J. Organomet. Chem. **112**, C 9 (1976).
- P. C. Bevan, J. Chatt, A. A. Diamantis, R. A. Head, G. A. Heath und G. J. Leigh*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1711.
- M. Hidai, Y. Mizobe, M. Sato, T. Kodama und Y. Uchida*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5740 (1978).
- P. C. Bevan, J. Chatt, M. Hidai und G. J. Leigh*, J. Organomet. Chem. **160**, 165 (1978).
- K. Dahl-Schramm und J. A. Ibers*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2932 (1978); *K. Dahl-Schramm und J. A. Ibers*, Inorg. Chem., im Druck.
- Vgl. *G. W. Parshall*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1822 (1967).
- W. A. Herrmann*, Angew. Chem. **87**, 358 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 355 (1975).
- W. A. Herrmann und H. Biersack*, Chem. Ber. **110**, 896 (1977).
- G. L. Hillhouse, B. L. Haymore und W. A. Herrmann*, Inorg. Chem. **18**, 2423 (1979).
- Übersicht: *D. Sutton*, J. Chem. Soc. Rev. **4**, 443 (1975).
- B. L. Haymore und J. A. Ibers*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3052 (1973).

- 16) M. Cowie, B. L. Haymore und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7608 (1976), und dort zit. Lit.
- 17) V. W. Day, T. A. George und S. D. A. Iske, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4127 (1975).
- 18) E. W. Abel, C. A. Burton, M. R. Churchill und K.-D. G. Lin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 268.
- 19) E. W. Abel und C. A. Burton, *J. Organomet. Chem.* **170**, 229 (1979).
- 20) W. A. Herrmann, M. L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Angew. Chem.* **88**, 379 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 368 (1976).
- 21) K. Weidenhammer und M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **457**, 174 (1979).
- 22) Da es sich weder bei **1a** und **b** noch bei deren Derivaten **4** und **5** um ionische Verbindungen handelt, verwenden wir in Anlehnung an die IUPAC-Nomenklatur die Bezeichnung „Methandiazo-...“ (Regel C 931.2); die „Alkandiazonium“-Nomenklatur sollte salzartigen Verbindungen vorbehalten bleiben (Regel C 931.1); vgl. International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B & C, 3rd Edition, Butterworths, London 1969.
- 23) W. A. Herrmann, I. Schweizer, P. S. Skell, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer und B. Nuber, *Chem. Ber.* **112**, 2423 (1979).
- 24) B. L. Haymore, Indiana University/Bloomington, USA. – Anmerkung bei der Korrektur (24.3.1980): Die inzwischen fertiggestellte Röntgenstrukturanalyse von **4b** (-160°C ; $R = 0.021$, $R_w = 0.029$) bestätigt die hier dargelegte Interpretation der spektroskopischen Daten: Verglichen mit **1b** [$d(\text{N}-\text{N}) = 121.5$ (5) pm¹³] ist der N–N-Abstand deutlich aufgeweitet (124.7 (4) pm), während die W–N-Bindungslänge gleichzeitig abnimmt (**1b**: 185.6 (3) pm¹³; **4b**: 183.0 (3) pm). Weitere Daten: χ W, N, N = 174.4 (3) $^{\circ}$, χ N,N,C = 113.8 (3) $^{\circ}$, χ Cr, N, N = 122.3 (3) $^{\circ}$, $d(\text{Cr}-\text{N}) = 210.6$ (3) pm, $d(\text{N}-\text{C}) = 149.4$ (5) pm.
- 25) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen, in Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer, Herausgeber), 3. Aufl., 3. Band, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1980.
- 26) H. Brunner und W. A. Herrmann, Anorganisch-chemisches Praktikum für Fortgeschrittene – Metallorganische Chemie, Universität Regensburg 1979.
- 27) W. A. Herrmann und I. Schweizer, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1128 (1978). – Falls die Lösungstemperatur 18°C nicht übersteigt, ist der Außenkühlmantel in diesem Fall nicht erforderlich.
- 28) Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z 1 der Original Hanau Quarzlampen Gesellschaft mbh, Hanau.
- 29) Kieselgel 60 (Akt. II-III), Merck 7734. Das Trägermaterial wurde vor seiner Verwendung mehrere Stunden im Hochvakuum von adsorbiertem O_2 befreit und mehrmals mit N_2 beladen (1 at).