

Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, XXXIV¹⁾

Einbau von Diazomethan in Mangan- und Rheniumcarbonyl-Komplexe

Wolfgang A. Herrmann*, Helmut Biersack, Klaus K. Mayer und Barbara Reiter

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

Eingegangen am 27. November 1979

Die Reaktionen von Pentacarbonylhydridomangan (**1a**) bzw. -rhenium (**1b**) mit Diazomethan führen unter Einbau des Diazoalkans zu den neuartigen Komplexverbindungen $Mn_3(CO)_{12}(N_2CH_3)$ (**3**) sowie $M_2(CO)_{10}(N_2CH_2)$ (**4a**: M = Mn; **4b**: M = Re), in denen Diazomethan bzw. die Methandiazo-Gruppierung komplexstabilisiert sind.

Complex Chemistry of Reactive Organic Compounds, XXXIV¹⁾

Incorporation of Diazomethane into Carbonylmanganese and -rhenium Complexes

Reaction of pentacarbonylhydridomanganese (**1a**) and -rhenium (**1b**) with diazomethane leads via incorporation of the diazoalkane to the novel complexes $Mn_3(CO)_{12}(N_2CH_3)$ (**3**) and $M_2(CO)_{10}(N_2CH_2)$ (**4a**: M = Mn; **4b**: M = Re), resp., which contain coordinatively stabilized diazomethane or the methanediazo moiety.

Mit Diazoalkanen als vielseitigen Synthesebausteinen konnten wir in den letzten Jahren neue Verbindungsklassen in der metallorganischen Komplexchemie erschließen²⁾. Dem Grundkörper Diazomethan kommt hierbei besondere Bedeutung zu^{2a)}, da er die typischen Reaktionen des Strukturelements $\text{>C}=\text{N}_2$ verdeutlicht, ohne das Reaktionsgeschehen durch untypische Peripherie-Reaktionen zu komplizieren³⁾. Da die Säurelabilität zu den hervorstechenden Eigenschaften der aliphatischen Diazoverbindungen gehört^{4–6)}, hat unser Interesse auch den Reaktionen von Hydrid-Derivaten einfacher Übergangsmetallcarbonyle mit Diazoalkanen gegolten^{7–12)}. Wie bereits dargelegt⁸⁾, scheint für die übersichtliche Bildung der Alkandiazo-Komplexe⁹⁾ vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CHR}'')$ aus den Hydrido-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ (M = Mo, W)^{7,8,10–13)} die leichte Substituierbarkeit einer Metall-Carbonyl-Gruppe eine wichtige Voraussetzung zu sein. Wir haben deshalb unsere Untersuchungen auf Pentacarbonylhydridomangan (**1a**) und -rhenium (**1b**) ausgedehnt und über die Ergebnisse kurz berichtet^{11,12)}. Beide Komplexe besitzen kinetisch labile Carbonyl-Gruppen^{14–17)}, stellen schwache Säuren dar¹⁸⁾ und gehören einem denkbar einfachen Strukturtyp an¹⁹⁾. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir nun den Einbau von konstitutionell intaktem Diazomethan in Mangan- und Rheniumcarbonyl-Komplexe.

A. Präparative Ergebnisse

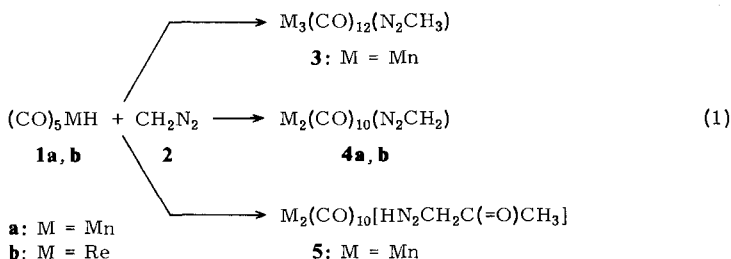
Bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{MnH}$ mit Diazomethan in Diethylether bei -20°C erhielten bereits *Hieber* und *Wagner* das flüchtige Pentacarbonyl(methyl)mangan^{20–22}). Diese Reaktion gelangte allerdings nicht zu präparativer Bedeutung, da das als einziges Produkt isolierte Methyl-Derivat einfacher nach der universell anwendbaren „Salzmethode“, d. h. durch Umsetzung von Natrium[pentacarbonylmanganat(–I)] mit Methyljodid, zugänglich ist^{23,24}). Dieser Weg ist auch für die homologe Rhenium-Verbindung der Darstellung über das Metallhydrid vorzuziehen^{25,26}).

Wirkt jedoch Diazomethan bei sehr tiefen Temperaturen (-110°C) auf eine Lösung von $(\text{CO})_5\text{MnH}$ (**1a**) in Tetrahydrofuran ein, so erfolgt zunächst keine Reaktion. Erst beim Aufwärmen des Reaktionssystems treten ab ca. -80°C Gasentwicklung und Farbvertiefung von hellgelb nach rotbraun ein. $(\text{CO})_5\text{ReH}$ (**1b**) reagiert deutlich langsamer, was das Arbeiten bei höheren Temperaturen ($> -80^\circ\text{C}$) ermöglichte.

1. Die Methandiazo-Gruppe als Brückenligand: $(\mu_3\text{-Methandiazo-}N,N,N')\text{-tris(tetracarbonyl-mangan)}(2\text{ Mn} - \text{Mn})$ (**3**)

Aus der Reaktion mit $(\text{CO})_5\text{MnH}$ (**1a**) wird neben anderen Produkten (s. Abschnitt 2 und 3) die Verbindung **3** mit 7% Ausbeute isoliert (Gl. 1), während eine entsprechende Rhenium-Verbindung unter den Produkten des Analogansatzes nicht auffindbar ist. **3** kristallisiert monoklin in luftbeständigen, roten Nadeln, deren Lösungen in Benzol sowie stärker polaren Solventien (Methylenchlorid, Aceton) etwas luftempfindlich sind.

Der Elementaranalyse sowie dem hochaufgelösten Massenspektrum zufolge hat das ungeladene Molekül die Bruttozusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_3\text{Mn}_3\text{N}_2\text{O}_{12}$. Auch die osmometrisch ermittelte Molmasse ist mit dem dreikernigen Charakter der Verbindung im Einklang. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$; int. TMS; $+32^\circ\text{C}$) besitzt ein einziges, scharfes Signal, das aufgrund seiner Lage bei $\tau = 5.30$ auf eine stickstoffgebundene CH_x -Gruppe hinweist ($x = 1, 2$ oder 3). Eine metallalkylartige Gruppierung müßte demgegenüber bei weit höherem Feld in Resonanz treten²⁷). Da auch im Hochfeldbereich der Metallhydride keine Signale auftreten, besitzt das Molekül wohl eine CH_3 -Gruppe. Ein Beweis hierfür kann jedoch mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nicht geführt werden, da metallgebundene Protonen, insbesondere in der Funktion von Brückenliganden, in vielen Fällen schwer erkennbare Signale extrem großer Halbwertsbreiten hervorrufen¹⁸). – Der massenspektroskopische Zerfall des Cluster-Moleküls **3** besteht, ausgehend vom Molekül-Ion, aus dem schrittweise erfolgenden Verlust von zwölf Carbonylgruppen und wird in Abschnitt B diskutiert.



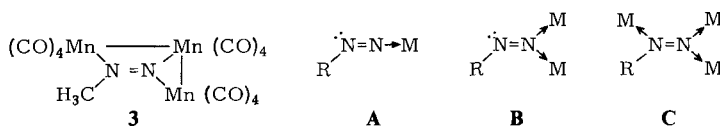
Tab. 1. Charakteristische Infrarot-Daten der Reaktionsprodukte aus dem System $(\text{CO})_5\text{MH}/\text{CH}_2\text{N}_2$

Verbindung	$\nu(\text{Metall}-\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	$\nu\text{C}=\text{N}^{\ominus}$ (cm^{-1})	$\nu\text{C}=\text{O}^{\ominus}$ (cm^{-1})
$\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}(\text{N}_2\text{CH}_3)^{\text{a)}$ (3)	2056 st-ss, 2018 m-st (Sch), 2012 sst, 2002 m, 1988 s, 1971 m, 1964 m	1586 ss-s ($\nu\text{N}=\text{N}$)	—
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{CH}_2)^{\text{a)}$ (4a)	2122 s, 2086 m, 2062 ss, 2036 sst, 2027 sst, 2005 st-ss, 1988 sst, 1966 sst	1644 st	1575 st-ss
(4a) ^{b)}	2129 s, 2086 s-m, 2076 m-st, 2056 sst, 2045 sst, 2028 st, 2000 sst (Sch), 1994 sst, 1958 st		
$\text{Re}_4(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{CH}_2)^{\ominus}$ (4b)	2145 m, 2088 m-st, 2022 sst (Sch ca. 2043), 1987 sst, br, 1937 sst, 1923 sst	1636 m	1569 st
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}[\text{HN}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]^{\text{a)}$ (5)	2122 s-m, 2086 m, 2062 ss, 2036 sst, 2028 sst, 2006 sst, 1989 sst, 1966 sst	— (νNH : 3280 s-m)	1532 m, 1511 st 1663 m-st
$\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}^{\text{a)}$	2145 ss, 2112 s, 2045 st, 2015 m, 1993 m-st, 1975 s, 1965 s, 1957 ss, 1936 s-m	—	—
$\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}^{\text{a,45)}$	2143.5 ss, 2100 s, 2045 st, 2014 m, 1992 m (br), 1975 s, 1966 s, 1956 ss, 1936 s-m	—	—

a) Cyclohexan. — b) Tetrachlormethan. — c) KBr-Preßling.

Da die spektroskopischen Daten (vgl. Tab. 1) keine eindeutige Strukturzuordnung ermöglichten, führten wir eine vollständige, dreidimensionale Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durch^{12,28,29}. Sie bewies, daß die Verbindung ähnlich wie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^{7,8,10} ein Methandiazo-System enthält, das aber hier nicht nur über *ein*, sondern über *drei* Metallzentren komplexiert ist.

In den zahlreichen bisher bekannten Arendiazo-Metall-Komplexen, die sowohl unter strukturehemischen Aspekten als auch wegen ihrer Bedeutung für Probleme der Stickstoff-Fixierung intensiv untersucht werden³⁰, liegen vorwiegend *end-on*-koordinierte Liganden, wie **A** oder **B**, vor, wobei der verbrückte Strukturtyp **B** allerdings nur mit einem einzigen Beispiel repräsentiert ist^{31,32}. Bei beiden Koordinationsarten hat das C-gebundene, annähernd sp^2 -hybridisierte Stickstoffatom ein freies Elektronenpaar, das prinzipiell ebenfalls einer Metallkoordination zugänglich sein sollte. Die Komplexierung des basischen Alkandiazo-Stickstoffatoms gelang uns kürzlich mit der glatt verlaufenden Synthese der stabilen Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{N}=\text{N}(\text{CH}_3)]$ ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$)] sowie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{N}=\text{N}(\text{CH}_3)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)¹.



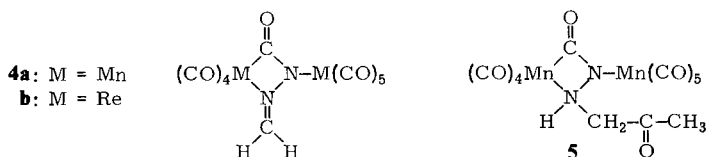
Mit der Synthese von $(\mu_3\text{-Methandiazo-}N,N,N\text{'})\text{-tris}(\text{tetracarboxylmangan})\text{-}(2\text{ Mn} - \text{Mn})$ (**3**) ist die Strukturmöglichkeit **C** erstmals realisiert. Der zu 122.4 pm gefundene N–N-Abstand des an drei Organometall-Fragmente gebundenen Methandiazo-Liganden^{12,28,29} ist gegenüber dem für die terminale CH_3N_2 -Funktion in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$ praktisch unverändert (121.5 pm¹⁰) und entspricht einer typischen Doppelbindung. Wenngleich die Bindungsabstände auf den Koordinations-typus einer Methandiazo-Funktion nicht immer signifikant ansprechen^{10,12,28,29,31,32}, so demonstriert die langwellige Verschiebung der $\nu\text{N}=\text{N}$ -Schwingung um ca. 60 cm^{-1} in **3** verglichen mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$ ^{7,8} dennoch eindrucksvoll die Abnahme der Bindungsordnung bei der Komplexierung eines weiteren N-Atoms der CH_3N_2 -Gruppe. Die Darstellung von $\mu_3\text{-CH}_3\text{N}_2[\text{Mn}(\text{CO})_4]_3$ widerlegt erneut das offensichtlich immer noch bestehende Vorurteil, daß Diazomethane zum Aufbau der bisher nur wenig untersuchten Alkandiazo-Komplexe $\text{L}_x\text{M}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ ³³) ungeeignet seien^{33b}.

2. Stabile Organometall-Derivate von Diazomethan: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{CH}_2)$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{CH}_2)$ (**4a, b**)

Mit 28 bzw. 26% Ausbeute werden unter den Umsetzungsprodukten von **1a** (bzw. **1b**) mit Diazomethan hellgelbe, gut kristallisierende, luftbeständige und im festen Zustand bis ca. $115 - 120^\circ\text{C}$ auch thermisch stabile Koordinationsverbindungen **4a** (bzw. **4b**) isoliert, denen die Elementaranalysen sowie die hochaufgelösten Massenspektren die Summenformeln $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{M}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$ [$\text{M} = \text{Mn}$: **4a**; $\text{M} = \text{Re}$: **4b**] zusprechen (Gl. 1). Die osmometrischen Molmassebestimmungen bestätigen ebenfalls das Vorliegen zweikerniger Neutralverbindungen. Das von *Hieber* und *Wagner* aufgefundene Carben-

Insertionsprodukt $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3$ ^{20,22,23}) tritt bei den von uns angewandten Versuchsbedingungen nicht unter den Endprodukten der Umsetzung auf; auch $(\text{CO})_5\text{ReCH}_3$ konnte nicht nachgewiesen werden.

Das im ¹H-NMR-Spektrum der Mangan-Verbindung **4a** ($[\text{D}_6]$ Aceton; int. TMS; + 32 °C) auftretende, bei $\tau = 2.50$ zentrierte AB-System [$\tau\text{H}_\text{A} = 2.25$, $\tau\text{H}_\text{B} = 2.76$; $J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 6.4$ Hz; Auswertung nach 1. Ordnung $\Delta\nu_0/J = 4.9$] weist auf das Vorliegen einer chemisch zwar unveränderten, jedoch diastereotopen Methylengruppe des Diazomoleküls hin. Die CH_2 -Protonen sind im Vergleich zu freiem Diazomethan ($\tau\text{CH}_2 = 6.80$; CCl_4 ³⁴) stark entschirmt. Da die Infrarot-Spektren (Tab. 1) zu einander widersprechenden Aussagen über die Konstitution der Verbindungen führten, wurde an **4a** ebenfalls eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt^{11,28,29}). Sie bewies, daß konstitutionell intaktes Diazomethan in einen Zweikernkomplex eingebaut ist, wo es als Bauelement eines ungewöhnlichen, durch Umwandlung einer Metall-Carbonyl-Gruppe in eine Acyl-Funktion zustandekommenden Vierrings eine $\text{Mn}(\text{CO})_5$ - mit einer $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe verknüpft. Das Brückenligandensystem ist einschließlich seiner beiden röntgenographisch lokalisierten Wasserstoffatome koplanar.



Anhand dieser Strukturdaten lassen sich auch die Infrarot-Spektren interpretieren: Die intensiven Banden zwischen 1550 und 1650 cm^{-1} (KBr; vgl. Tab. 1) sind den Valenzschwingungen der ketonischen Carbonyl- bzw. der Methyleneimino-Gruppen zuzuordnen. Von den für ein Molekül der Symmetrie C_s aufgrund der Schwingungsanalyse möglichen neun IR-aktiven Valenzschwingungen ($7\text{A}' + 2\text{A}''$) der terminalen Carbonyl-Gruppen treten acht als getrennte Banden auf (in Cyclohexan; vgl. Tab. 1).

Als erste Beispiele für die N, N' -Koordination von Diazomethan machen die zu den cyclischen Diazomethan-Derivaten **4a, b** führenden Reaktionen deutlich, daß der Basizität des Kohlenstoffatoms nicht unbedingt die Schlüsselfunktion der besonderen Reaktivität von Diazomethan gegenüber Organometall-Komplexen zukommen muß. Wie bereits anhand der Synthese des Diazoalkan-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{N}_2 = \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ nachgewiesen³⁵), können sich die primären Reaktionsschritte auch ausschließlich an der Diazo-Funktion abspielen, sofern die strukturchemischen Voraussetzungen hierfür seitens der metallorganischen Komponente gegeben sind.

3. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}[\text{HN}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]$ (**5**)

Aus der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{MnH}$ mit Diazomethan läßt sich bei sorgfältiger säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohprodukts zu 9% ein weiterer, schwach hydrolyseempfindlicher Mangan-Komplex **5** isolieren (Gl. 1). Die aus Diethylether kristallisierende, blaßgelbe, im festen Zustand luftstabile Verbindung besitzt die elementaranalytisch ermittelte Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_{11}$. Den zweikernigen Charakter bestätigt die osmometrisch bestimmte Molmasse ebenso wie das Massen-

spektrum. Für die Konstitutionsaufklärung war entscheidend, daß sich das Lösungs-IR-Spektrum (Cyclohexan) im CO-Valenzschwingungsbereich mit dem Spektrum des vorher beschriebenen, röntgenstrukturanalytisch aufgeklärten Diazomethan-Derivats $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{CH}_2)$ (**4a**) exakt zur Deckung bringen läßt (Tab. 1). Den beiden Verbindungen liegen also dieselben Metallcarbonyl-Gerüste zugrunde. Der Komplex **5** enthält zusätzlich eine NH-Funktion, ausgewiesen durch eine scharfe Bande bei 3280 cm^{-1} (KBr). Das Massenspektrum weist neben dem relativ intensiven Molekül-Peak bei $m/z = 476$ die lückenlose Eliminierungsfolge von insgesamt zehn Carbonyl-Gruppen auf. Wie im Falle der Stammverbindung **4a** stellt auch hier das Bruchstück $[\text{M} - 9\text{CO}]^{\dagger}$ ($m/z = 224$) die Basislinie im Spektrum dar, was als weitere Bestätigung für das Vorliegen einer Zweikern-Struktur mit neun terminalen und einer *exo*-Carbonyl-Funktion zu werten ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$; int. TMS; $+32^\circ\text{C}$) tritt neben einem Singulett bei $\tau = 8.23$, das einer Methylgruppe zugeordnet wird, ein Dublett bei $\tau = 7.35$ auf, dessen Kopplungskonstante ($J(\text{HN}, \text{CH}_2) = 5.6\text{ Hz}$) mit dem Vorliegen einer stickstoffgebundenen Methylengruppe im Einklang ist.

Aus den spektroskopischen Daten folgt zwangsläufig ein Strukturvorschlag, wonach sich **5** aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{CH}_2)$ (**4a**) durch $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})/\text{H}$ -Addition an die *exo*- $\text{N}=\text{CH}_2$ -Funktion ableitet. Demzufolge bilden sich im System $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}/\text{CH}_2\text{N}_2$ selbst bei tiefen Temperaturen geringe Mengen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$, das im Gleichgewicht mit solvensstabilisiertem $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ steht; letzteres kommt als einzige Acetyl-Quelle für die Bildung von **5** in Frage.

Obwohl zur Klärung der Bildungsweisen von **3** bzw. **4a, b** wegen der Komplexität des Reaktionssystems keine mechanistischen Untersuchungen durchgeführt wurden, sind für den Angriff von Diazomethan auf die substitutionstabilen, schwach sauren Hydrido-Komplexe **1a, b** drei Primärschritte in Betracht zu ziehen: a) Bildung des in Analogie zu $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)^{36)}$ instabilen, nicht isolierbaren 1,3-Insertionsprodukts $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{N}_2\text{CH}_3)$, das sich durch Anlagerung weiterer $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Fragmente in Form der Cluster-Verbindung **3** stabilisiert; b) direkte CO-Substitution durch Diazomethan sowie c) Reaktion von Diazomethan mit den Formyl-Tautomeren $(\text{CO})_4\text{M}-\text{C}(=\text{O})\text{H}^{16,17)}$ der komplexen Hydride **1a, b**.

Im Zusammenhang mit Diazomethan-Reaktionen von Pentacarbonyl(hydrido)mangan (**1a**) sei auch auf das Verhalten der konstitutionsisomeren Diazirine hingewiesen, das Beck und Mitarbb. am Beispiel des Pentamethylendiazirins (Spiro[cyclohexan-1,3'-diazirin]) untersucht haben: Hierbei kommt es wie bei Aziridin³⁷⁾ und anderen Dreiring-Heterocyclen³⁷⁾ zur Ringspaltung und Bildung eines einkernigen cyclischen Carbamoyl-Komplexes³⁸⁾. Erwartungsgemäß unterscheidet sich demnach Diazirin in seiner Reaktivität gegenüber einem Metallhydrid grundlegend von Diazomethan. Da Diaziridine und Aziridine gleiche Produkte ergeben, nimmt man an, daß das Azo-Substrat zunächst durch den Komplex $(\text{CO})_5\text{MnH}$ in das Diaziridin-System umgewandelt wird, das seinerseits für die gefundenen Endprodukte verantwortlich ist^{37a, 38b, 39)}.

B. Massenspektren

Da es sich bei **3** und **4a, b** um erste Vertreter neuer Verbindungsklassen handelt, wurde ihr elektronenstoßinduzierter Zerfall im Massenspektrometer mittels Hoch- und Niederauflösung sowie Analyse metastabiler Übergänge detailliert untersucht.

1. $\mu_3\text{-CH}_3\text{N}_2[\text{Mn}(\text{CO})_4]_3$ (**3**): Die Molekül-Ionen von **3** verlieren schrittweise alle 12 CO-Gruppen unter Bildung des Ions $[\text{Mn}_3(\text{N}_2\text{CH}_3)]^{\dagger}$, das nun unter Eliminierung von H_2 bzw. HCN in die Ionen bei $m/z = 206$ bzw. 181 übergeht; diese beiden Fragmente

können unter Abspaltung von HCN bzw. H_2 zu $[Mn_3N]^+$ zerfallen. Von $[Mn_3CHN_2]^+$ aus ist ein direkter Übergang zu Mn^+ unter Verlust eines $[Mn_2CHN_2]^+$ -Radikals möglich. Bereits nach Austritt von 7 CO-Molekülen tritt Reaktionsverzweigung ein: Aus dem Ion bei m/z 348 wird ein $CH_3N_2^+$ -Radikal eliminiert, anschließend erfolgt stufenweiser Abbau der verbleibenden fünf CO-Liganden und daraufhin Abspaltung eines Mn-Atoms unter Bildung der reinen Metall-Ionen $[Mn_3]^+$ bzw. $[Mn_2]^+$ (Tab. 2).

2. $Mn_2(CO)_{10}(N_2CH_2)$ (**4a**) und $Re_2(CO)_{10}(N_2CH_2)$ (**4b**): Der elektronenstoßinduzierte Zerfall der Verbindungen **4a** und **b** ist weitgehend identisch und führt zu analogen Fragmenten. Die Molekül-Ionen verlieren schrittweise 9 CO-Liganden ($\rightarrow [M_2(CO)CH_2N_2]^+$); bereits nach Austritt von 5 CO-Einheiten tritt Reaktionsverzweigung unter Abspaltung eines Metallatoms ein. Das dabei entstehende Fragment-Ion $[M(CO)_5CH_2N_2]^+$ wird auch unmittelbar aus dem Molekül-Ion gebildet und geht anschließend nach stufenweisem Verlust der restlichen 5 CO-Gruppen und des N_2 -Moleküls in $[MCH_2]^+$ über. Beim Ion $[M - 9 CO]^+$ konkurrieren Eliminierung der letzten CO-Gruppe bzw. des N_2 -Moleküls miteinander ($\rightarrow [M_2CH_2N_2]^+$ bzw. $[M_2CH_2CO]^+$), als letzter Fragmentierungsschritt führt N_2 - bzw. CO-Abgabe zum Ion $[M_2CH_2]^+$ (Tab. 3). Der Verlust eines Radikals $[M(CO)_5CH_2]^+$ führt vom Molekül-Ion direkt zum Ion $[M(CO)_5N_2]^+$, das *erst* N_2 und daraufhin nacheinander 5 CO-Einheiten verliert ($\rightarrow [M]^+$).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn-Bad Godesberg), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und der NATO (Brüssel) danken wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten durch Sach- und Personalmittel sehr herzlich. Die Ethyl Corporation (Ferndale/Michigan, USA) und die Degussa Hanau unterstützten uns in dankenswerter Weise durch Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Inertgasatmosphäre (N_2) und unter Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Wegen der extremen Luftempfindlichkeit von Pentacarbonylhydridomangan (**1a**) und Pentacarbonylhydridorhenium (**1b**) wurde das als Reaktionsmedium verwendete Tetrahydrofuran (Merck, z. S.) zweimal im Stickstoffstrom über Na/K-Legierung destilliert. **1a** und **b** wurden über die Natriumsalze der Pentacarbonylmetallate bereitete^{40,41}, über Phosphorpentoxid getrocknet und vor Gebrauch i. Hochvak. dreifach umkondensiert. Die Umsetzungen von **1a** und **b** mit Diazomethan⁴² wurden in einem mit Tropftrichter und Quecksilberüberdruckventil ausgerüsteten thermostatisierten 500-ml-Schlenk-Kolben durchgeführt (Kühlsystem LAUDA K 120 W mit Programmgeber P 250). Soweit nicht anders vermerkt, erfolgten die chromatographischen Trennungen an einer wassergekühlten Kieselgel-Säule⁴³ der Abmessungen $l = 85$ cm und $\varnothing = 1.8$ cm (Säulentemp. ca. $15^\circ C$).

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infrarotgitterspektrometer Modelle 321 und 621. – 1H -NMR-Spektren: Varian-Spektrometer T 60-A (Betriebstemp. ca. $33^\circ C$). – Massenspektren: Geräte CH 5 (Niedrigauflösung) und 311 A (Hochauflösung und Analyse der metastabilen Peaks im 2. FFR nach der DADI-Methode) der Fa. Varian MAT, Bremen. – Metallanalysen: Beckman Atomabsorptionsspektrophotometer Modell 1272. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Abgeschmolzene Kapillaren (Büchi SMP-20), nicht korrigiert.

1. Umsetzung von Pentacarbonylhydridomangan (**1a**) mit Diazomethan (2): Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 11.8 g (60 mmol) **1a** in 150 ml Tetrahydrofuran werden bei $-110^\circ C$

100 ml einer auf Trockeneistemp. vorgekühlten ethanolfreien, ca. 0.1 M Diethylether-Lösung von Diazomethan⁴²⁾ getropft. Anschließend erhöht man die Reaktionstemp. (30 °C/h), wobei ab ca. –80 °C Gasentwicklung einsetzt. Bei –20 °C werden die flüchtigen Anteile i. Hochvak. entfernt*). Nach 30 min Hochvak.-Trocknung bei Raumtemp. wird der rotbraune, halb feste Rückstand unter kräftigem magnetischem Rühren in 200 ml Benzol suspendiert und über eine D4-Fritte filtriert. Das eingeeengte Filtrat chromatographiert man an Kieselgel⁴³⁾, wobei zunächst mit n-Hexan eine gelbe, Decacarbonyldimangan enthaltende Zone (Charakterisierung durch IR- und Massenspektrum) und mit n-Hexan/Benzol (1 : 1) die rote Zone des μ_3 -Methandiazo-Komplexes **3** eluiert wird. Nachdem eine mit Benzol wandernde hellgelbe kurze Zone verworfen worden ist, eluiert man mit Diethylether eine rasch laufende orangefarbene Zone; sie enthält den Komplex **4a**, der aus wenig Diethylether bei –35 °C in Form gelber Nadeln anfällt. Der Frittenrückstand wird in Aceton/Methanol (5 : 1) aufgenommen, von wenig unlöslichen Anteilen durch Filtrieren befreit und bei –18/–35 °C kristallisiert. Hierbei erhält man die Hauptmenge des cyclischen Diazomethan-Derivats **4a**.

(μ_3 -Methandiazo-*N,N,N'*)-tris(tetracarbonylmangan) (2Mn – Mn) (**3**)

$C_{13}H_3Mn_3N_2O_{12}$ (543.7823) Ber. C 28.70 H 0.56 Mn 30.30 N 5.15
 Gef. C 28.94 H 0.80 Mn 29.85 N 4.87
 Molmasse 548 (osmometrisch in Chloroform)
 543.7796 (4.9 ppm; MS-Hochauflösung)

„Cyclisches Diazomethan-Derivat (CO)₁₀Mn₂(N₂CH₂)“ (**4a**)

$C_{11}H_2Mn_2N_2O_{10}$ (431.8467) Ber. C 30.58 H 0.47 Mn 25.43 N 6.48
 Gef. C 30.73 H 0.63 Mn 25.45 N 6.43
 Molmasse 431 (osmometrisch in Benzol)
 431.8479 (2.7 ppm; MS-Hochauflösung)

Dieses Reinigungsverfahren erbringt am einfachsten und ohne Verluste das cyclische Diazomethan-Derivat **4a**, vernachlässigt aber dessen Folgeprodukt **5** vollständig. Um letzteres sowie zuzätzliche μ_3 -Methandiazo-Komplex **3** zu gewinnen, verfährt man folgendermaßen:

Der Frittenrückstand wird nicht unmittelbar umkristallisiert, sondern zuerst in 50 ml Methylenchlorid zu einer Suspension aufgerührt, die durch Filtrieren über eine D4-Fritte von unlöslichen Anteilen befreit wird. Das rotbraune, klare Filtrat chromatographiert man an Kieselgel⁴³⁾/Methylenchlorid, wobei man folgendes Chromatogramm erhält:

a) Die erste, mit Methylenchlorid rasch wandernde gelbe Zone enthält **3**. Gemeinsam mit der aus der roten Zone der ersten Chromatographie gewonnenen Substanz wird die Verbindung zur Nachreinigung an Kieselgel⁴³⁾ erneut chromatographiert, wobei mit n-Hexan restliches Mn₂(CO)₁₀ von der mit n-Hexan/Benzol (1 : 1 bis 1 : 2) eluierbaren roten Zone von **3** vollständig abgetrennt werden kann.

b) Mit Methylenchlorid/Aceton (10 : 1) wandert die hellgelbe Zone von **5**, das mit demselben Elutionsgemisch erneut an Kieselgel⁴³⁾ chromatographiert wird.

c) Mit reinem Aceton wird die sehr schnell wandernde Verbindung **4a** als orangefarbene Zone entwickelt. **4a** muß durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid⁴⁴⁾ (*l* = 50, \varnothing = 1.2 cm) mit Aceton als Laufmittel nachgereinigt werden. Ausbeuten und Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Produkte vgl. Tab. 4.

*) Das in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle gesammelte Destillat wurde unter Normaldruck auf –5 °C erwärmt und bei dieser Temp. mit 2 l Wasser versetzt, um die Lösung auf den Gehalt von Pentacarbonyl(methyl)mangan zu prüfen^{20–22)}; eine Trübung, hervorgerufen durch hydrophobes (CO)₅MnCH₃, konnte jedoch nicht festgestellt werden.

5: $C_{13}H_6Mn_2N_2O_{11}$ (476.1) Ber. C 32.80 H 1.27 Mn 23.08 N 5.88

Gef. C 33.09 H 1.46 Mn 23.46 N 6.18 Molmasse 476 (MS)

2. Umsetzung von Pentacarbonylhydridorhenium (1b) mit Diazomethan (2): Einer Lösung von 6.5 g (20 mmol) 1b in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei -80°C 40 ml einer auf dieselbe Temperatur vorgekühlten ethanolfreien, ca. 0.1 M Diethylether-Lösung von Diazomethan⁴²⁾ unter kräftigem magnetischem Rühren zugetropft. Dabei tritt eine Farbvertiefung nach dunkelgelb ein. Während der Erwärmung auf Raumtemp. tritt ab ca. -20°C mäßige, ab ca. 0°C starke Gasentwicklung ein, die bei ca. $+15^\circ\text{C}$ wieder abgeklungen ist ($\Delta T = 30^\circ\text{C/h}$). Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. engt man die inzwischen rotbraun gewordene Reaktionslösung im Hochvakuum ein. Den dunkelbraunen, meist pulverigen Rückstand suspendiert man in 150 ml Benzol, filtriert über eine D4-Fritte und kristallisiert den gelben Frittenrückstand von 4b aus Methanol/Aceton (5:1) bei -35°C . Ausbeuten und physikalische Daten vgl. Tab. 4.

„Cyclisches Diazomethan-Derivat $(CO)_{10}Re_2(N_2CH_2)$ “ (4b)

$C_{11}H_2N_2O_{10}Re_2$ (694.5) Ber. C 19.02 H 0.29 N 4.03 Gef. C 19.33 H 0.41 N 4.10

Molmasse 685 (osmometrisch in Chloroform)

696 (MS, ¹⁸⁷Re)

Aus der Benzol-Lösung konnten durch Säulenchromatographie keine neuen Rhenium-Komplexe isoliert werden. Bei Verwendung von Kieselgel⁴³⁾ als Trägermaterial eluiert man mit Diethylether eine orangefarbene Verbindung, die nach Einengen des Elutionsmittels mikrokristallin anfällt. Aufgrund des Massen- und IR-Spektrums, des Schmelzpunkts sowie der Elementaranalyse handelt es sich dabei um den Hydrido-Cluster $HRe_3(CO)_{14}$ ⁴⁵⁾ (IR-Daten vgl. Tab. 1).

$C_{14}HO_{14}Re_3$ (951.8) Ber. C 17.67 H 0.11 N 0.00 Gef. C 17.42 H 0.15 N 0.00

Molmasse 958 (osmometrisch in Benzol)

954 (MS, ¹⁸⁷Re)

Tab. 2. Auszug aus dem Massenspektrum des μ_3 -Methandiazo-Komplexes 3 (70 eV; $T_E = 120^\circ\text{C}$; isotopenkorrigiert)

<i>m/z</i>	rel. Int. (%)	Hochauflösung	Zuordnung
544	26	$C_{13}H_3N_2O_{12}Mn_3$	M^+
516	11	$C_{12}H_3N_2O_{11}Mn_3$	$[M - CO]^+$
488	9	$C_{11}H_3N_2O_{10}Mn_3$	$[M - 2CO]^+$
460	23	$C_{10}H_3N_2O_9Mn_3$	$[M - 3CO]^+$
432	11	$C_9H_3N_2O_8Mn_3$	$[M - 4CO]^+$
404	13	$C_8H_3N_2O_7Mn_3$	$[M - 5CO]^+$
376	35	$C_7H_3N_2O_6Mn_3$	$[M - 6CO]^+$
348	100	$C_6H_3N_2O_5Mn_3$	$[M - 7CO]^+$
320	29	$C_5H_3N_2O_4Mn_3$	$[M - 8CO]^+$
305	15	$C_5O_5Mn_3$	$Mn_3(CO)_5^+$
292	48	$C_4H_3N_2O_3Mn_3$	$[M - 9CO]^+$
277	57	$C_4O_4Mn_3$	$Mn_3(CO)_4^+$
264	26	$C_3H_3N_2O_2Mn_3$	$[M - 10CO]^+$
249	15	$C_3O_3Mn_3$	$Mn_3(CO)_3^+$
236	22	$C_2H_3N_2OMn_3$	$[M - 11CO]^+$
221	6	$C_2O_2Mn_3$	$Mn_3(CO)_2^+$
208	13	$CH_3N_2Mn_3$	$[M - 12CO]^+$
206	19	CHN_2Mn_3	$Mn_3CHN_2^+$
193	3	$COMn_3$	$Mn_3(CO)^+$
181	39	H_2NMn_3	$Mn_3NH_2^+$
179	36	NMn_3	Mn_3N^+
165	30	Mn_3	Mn_3^+
110	53	Mn_2	Mn_2^+
55	52	Mn	Mn^+

Tab. 3. Auszug aus den Massenspektren der Komplexe **4a** und **b** (70 eV; $T_E = 140^\circ\text{C}$; isotopenkorrigiert)

4a			4b		Zuordnung 4a/4b
<i>m/z</i>	rel. Int. (%)	Hochauflösung	<i>m/z</i> (^{187}Re)	rel. Int. (%)	
432	30	$\text{C}_{11}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Mn}_2$	696	73	M^+
404	2	$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_9\text{Mn}_2$	668	3	$(M - \text{CO})^+$
376	11	$\text{C}_9\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Mn}_2$	640	4	$(M - 2\text{CO})^+$
348	6	$\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{Mn}_2$	612	16	$(M - 3\text{CO})^+$
320	12	$\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Mn}_2$	584	30	$(M - 4\text{CO})^+$
292	37	$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{Mn}_2$	556	80	$(M - 5\text{CO})^+$
264	43	$\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Mn}_2$	528	86	$(M - 6\text{CO})^+$
236	78	$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Mn}_2$	500	67	$(M - 7\text{CO})^+$
208	80	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Mn}_2$	472	58	$(M - 8\text{CO})^+$
180	100	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{OMn}_2$	444	47	$(M - 9\text{CO})^+$
152	46	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OMn}_2$ (50%) $\text{CH}_2\text{N}_2\text{Mn}_2$ (50%)	416	39	$(M - 9\text{CO} - \text{N}_2)^+$ $(M - 10\text{CO})^+$
124	53	CH_2Mn_2 (50%) NMn_2 (50%)	388	32	$(M - 10\text{CO} - \text{N}_2)^+$ $(M - 10\text{CO} - \text{CH}_2\text{N})^+$
237	67	$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{Mn}$	369	5	$\text{M}(\text{CO})_5\text{CH}_2\text{N}_2^+$
223	11	$\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{Mn}$	355	27	$\text{M}(\text{CO})_5\text{N}_2^+$
209	8	$\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Mn}$	341	5	$\text{M}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{N}_2^+$
195	20	$\text{C}_5\text{O}_5\text{Mn}$	327	100	$\text{M}(\text{CO})_5^+$
181	6	$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Mn}$	313	20	$\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{N}_2^+$
167	6	$\text{C}_4\text{O}_4\text{Mn}$	299	50	$\text{M}(\text{CO})_4^+$
153	15	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Mn}$	285	31	$\text{M}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{N}_2^+$
139	6	$\text{C}_3\text{O}_3\text{Mn}$	271	33	$\text{M}(\text{CO})_3^+$
125	8	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{OMn}$	257	15	$\text{M}(\text{CO})\text{CH}_2\text{N}_2^+$
111	10	$\text{C}_2\text{O}_2\text{Mn}$	243	9	$\text{M}(\text{CO})_2^+$
97	14	$\text{CH}_2\text{N}_2\text{Mn}$	229	8	MCH_2N_2^+
83	23	COMn	215	7	MCO^+
69	39	CH_2Mn	201	14	MCH_2^+
55	68	Mn^+	187	26	M^+

Tab. 4. Ausbeuten und Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Mangan- und Rhenium-Verbindungen

	Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. bzw. Zers.-P.
4a	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{CH}_2)$	28	rasche Zers. bei $138 - 139^\circ\text{C}$
4b	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{CH}_2)$	26	Zers. $> 120^\circ\text{C}$ (Dunkelfärbung)
5	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}[\text{HN}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]$	9	$117 - 118^\circ\text{C}$ (Zers.)
3	$\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}(\text{N}_2\text{CH}_3)$	7	ab ca. 115°C Dunkelfärbung
	$\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$	11	Schmp. 129°C mit vorangehender teilweiser Zers. ab 125°C

Literatur

- 1) XXXIII. Mitteilung: W. A. Herrmann und S. A. Bistram, Chem. Ber. **113**, 2648 (1980), vorstehend.
- 2) Zusammenfassungen: ^{2a}) W. A. Herrmann, Angew. Chem. **90**, 855 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 800 (1978). – ^{2b}) W. A. Herrmann, Jahrb. Akad. Wiss. [Göttingen] **1979**, im Druck. – ^{2c}) W. A. Herrmann, Adv. Organomet. Chem., in Vorbereitung.
- 3) Vgl. z. B. W. A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, J. Organomet. Chem. **97**, 245 (1975).

- 4) *B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 473, Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
- 5) *M. Regitz*, Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen, Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 6) *S. Patai*, The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups (Bd. 1 und 2), Wiley, New York 1978.
- 7) *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **87**, 358 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 355 (1975).
- 8) *W. A. Herrmann und H. Biersack*, *Chem. Ber.* **110**, 896 (1977).
- 9) Zur Nomenklatur von N_2CR_3 -Liganden vgl. die Bemerkungen in Lit.⁸⁾, Fußnote³¹⁾.
- 10) *G. L. Hillhouse, B. L. Haymore und W. A. Herrmann*, *Inorg. Chem.* **18**, 2423 (1979).
- 11) *W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Biersack, K. K. Mayer und R. D. Minard*, *Angew. Chem.* **88**, 191 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 164 (1976).
- 12) *W. A. Herrmann, M. L. Ziegler und K. Weidenhammer*, *Angew. Chem.* **88**, 379 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 368 (1976).
- 13) *M. F. Lappert und J. S. Poland*, *Chem. Commun.* **1969**, 1061.
- 14) *F. Basolo und R. G. Pearson*, Mechanisms of Inorganic Reactions, 2nd Edit., S. 555, J. Wiley & Sons, New York, London, Sidney 1967.
- 15) *R. J. Angelici*, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A3*, 173 (1968).
- 16) *A. Berry und T. L. Brown*, *J. Organomet. Chem.* **33**, C67 (1971).
- 17) *B. H. Byers und T. L. Brown*, *J. Organomet. Chem.* **127**, 181 (1977).
- 18) *H. D. Kaesz und R. B. Saillant*, *Chem. Rev.* **72**, 231 (1972).
- 19) *S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton, J. A. Ibers und A. Davison*, *Inorg. Chem.* **8**, 1928 (1969).
- 20) *Badische Anilin- & Sodafabrik AG* (Erf. *W. Hieber und G. Wagner*), D.B.P. 1053504 (26.3.1959) [*Chem. Abstr.* **55**, 9282 (1961)].
- 21) *W. Hieber und G. Wagner*, *Z. Naturforsch., Teil B* **12**, 478 (1957).
- 22) *W. Hieber und G. Wagner*, *Z. Naturforsch., Teil B* **13**, 339 (1958).
- 23) *W. Hieber und G. Wagner*, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 24 (1958).
- 24) *R. D. Closson, I. Kozikowski und T. H. Coffield*, *J. Org. Chem.* **22**, 598 (1957).
- 25) *W. Hieber und G. Braun*, *Z. Naturforsch., Teil B* **14**, 132 (1959).
- 26) *Badische Anilin- & Sodafabrik AG* (Erf. *W. Hieber*), D.B.P. 1122953 (1.2.1962) [*Chem. Abstr.* **57**, 11234 (1962)].
- 27) *M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz*, *Adv. Organomet. Chem.* **3**, 1 (1965).
- 28) *K. Weidenhammer und M. L. Ziegler*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **457**, 174 (1979).
- 29) *K. Weidenhammer*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978.
- 30) Übersicht: *D. Sutton*, *Chem. Soc. Rev.* **4**, 443 (1975).
- 31) *E. W. Abel, C. A. Burton, M. R. Churchill und K.-K. G. Lin*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 268.
- 32) *E. W. Abel und C. A. Burton*, *J. Organomet. Chem.* **170**, 229 (1979).
- 33) Seit der Synthese des ersten Methandiazo-Komplexes⁷⁾ wurden nach anderen Verfahren weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse dargestellt: ^{33a)} *A. A. Diamantis, J. Chatt, G. J. Leigh und G. A. Heath*, *J. Organomet. Chem.* **84**, C11 (1975). – ^{33b)} *R. Ben-Shoshan, J. Chatt, W. Hussain und G. J. Leigh*, ebenda **112**, C9 (1976). – ^{33c)} *J. Chatt, A. A. Diamantis, G. A. Heath, N. E. Hooper und G. J. Leigh*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 688.
- 34) *H. Suhr*, *Chem. Ber.* **96**, 1720 (1963).
- 35) *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **84**, C25 (1975).
- 36) *R. B. King und M. B. Bisnette*, *Inorg. Chem.* **5**, 300 (1966).
- 37) ^{37a)} *W. Beck, W. Danzer und R. Höfer*, *Angew. Chem.* **85**, 87 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 77 (1973). – ^{37b)} *W. Beck, W. Danzer und G. Thiel*, *Angew. Chem.* **85**, 625 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 582 (1973).
- 38) ^{38a)} *W. Beck und W. Danzer*, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 716 (1975). – ^{38b)} *W. Beck und W. Danzer*, *J. Organomet. Chem.* **73**, C56 (1974).
- 39) *W. Danzer, W. Beck und M. Keubler*, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1360 (1976).
- 40) *R. B. King und F. G. A. Stone*, *Inorg. Synth.* **7**, 198 (1963).
- 41) *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.
- 42) *Th. I. DeBoer und H. J. Backer*, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 250 (1963).
- 43) Kiesegel 60, Akt. II – III (Merck 7734; 0.063 – 0.200 mm).
- 44) Aluminiumoxid neutral (W 200, Akt. Super I), Fa. Woelm Pharma, Eschwege/Harz.
- 45) *W. Fellmann und H. D. Kaesz*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **2**, 63 (1966).