

REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN

XVIII *. LIGANDENEIGENSCHAFTEN UND REAKTIVITÄT VON DISTICKSTOFF, DIIMIN, HYDRAZIN UND AMMONIAK IN PENTACARBONYLCHROM(0)-KOMPLEXEN

DIETER SELLMANN *, ALFRED BRANDL und RALF ENDELL

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität, Arcisstrasse 21, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 4. Dezember 1975)

Summary

Synthesis, properties and reactions of $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$, $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$, $(OC)_5CrN_2H_4$ and $(OC)_5CrNH_3$ and attempts to prepare $[(OC)_5Cr]_2N_2$ and $(OC)_5CrN_2$ are reported. The hydrazine and ammonia complexes are obtained by ligand exchange of $(OC)_5CrTHF$; oxidation of $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ with *p*-tosylazide, $H_2O_2/Cu^{2+}/H^+/Na_2SO_4$, lead(IV) acetate or air yields $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$. Reaction with CD_3OD or D_2O in THF leads to the deuterated complexes; the ^{15}N -marked compounds are obtained by use of $^{15}N_2H_4$.

The diimine ligand in $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ shows hydrogenating properties only with respect to itself; $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ is unexpectedly stable to reduction and cannot be reduced to $(OC)_5CrNH_3$ in acidic media. Reaction of $(OC)_5CrN_2H_4$ with $(OC)_5CrTHF$ yields $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$, whereas the reaction with organic carbonyl compounds leads to hydrazone or azine complexes.

IR, 1H NMR and UV spectra of the complexes are reported and discussed. The IR spectra (KBr) point to a C_{2h} -symmetry of N_2H_4 in $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ and a *cis*-diimine structure of N_2H_2 in $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$. In solution $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ possibly exists as a mixture of *cis-trans* isomers.

Zusammenfassung

Es wird über Synthese, Eigenschaften und Reaktionen von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$, $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$, $(OC)_5CrN_2H_4$ und $(OC)_5CrNH_3$, sowie Versuche zur Darstellung von $[(OC)_5Cr]_2N_2$ und $(OC)_5CrN_2$ berichtet. Die Hydrazin- und Ammoniak-Komplexe werden durch Ligandenaustausch aus $(OC)_5CrTHF$ darge-

* XVIII. Mitteilung s. [1].

stellt; Oxidation von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ mit *p*-Tosylazid, $H_2O_2/Cu^{2+}/H^+/Na_2SO_4$, Blei(IV)-acetat oder Luft ergibt $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$. Umsetzung der erhaltenen Komplexe mit CD_3OD oder D_2O in THF führt zu den deuterierten Verbindungen; die ^{15}N -markierten Komplexe werden mit $^{15}N_2H_4$ erhalten.

Der Diimin-Ligand in $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ weist hydrierende Eigenschaften nur gegenüber sich selbst auf; $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ ist unerwartet reduktionsstabil und kann in saurem Medium nicht zu $(OC)_5CrNH_3$ reduziert werden. Reaktion von $(OC)_5CrN_2H_4$ mit $(OC)_5CrTHF$ ergibt $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$; mit organischen Carbonylverbindungen werden $(OC)_5Cr$ -Hydrazon- oder $(OC)_5Cr$ -Azin-Komplexe erhalten.

IR, 1H -NMR und UV-Spektren der Komplexe werden angegeben und diskutiert. Die KBr-IR-Spektren weisen auf eine C_{2h} -Symmetrie von N_2H_4 in $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ und eine *cis*-Diimin-Struktur von N_2H_2 in $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ hin. In Lösung liegt $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ möglicherweise als *cis-trans*-Isomeren-Gemisch vor.

Einleitung

Die Kenntnis der Koordinationseigenschaften und Reaktivität von Distickstoff, Diimin, Hydrazin und Ammoniak in Übergangsmetallkomplexen sollte

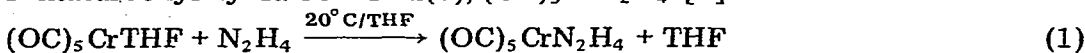
- ein tieferes Verständnis des molekularen Ablaufs der N_2 -Fixierung ermöglichen,
- die Suche nach Katalysatoren erleichtern, mit denen sich das Reaktionsverhalten z.B. von N_2 oder NH_3 gezielt beeinflussen lässt und
- Aufschlüsse über die Eigenschaften des bislang nur unvollständig charakterisierten Diimins liefern.

Im folgenden berichten wir zusammenfassend über Reaktionen kleiner stickstoffhaltiger Moleküle mit $(OC)_5Cr$ -Komplexen, die wir unter diesen Gesichtspunkten durchgeführt haben.

Ergebnisse und Diskussion

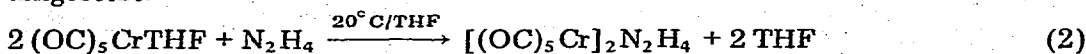
Synthese von $(OC)_5CrN_2H_4$, $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ und $(OC)_5CrNH_3$

Die Umsetzung von Pentacarbonyl-tetrahydrofuran-chrom(0), $(OC)_5CrTHF$ [2], mit einem Überschuss von 96%igem Hydrazin ergab nach Gl. 1 quantitativ Pentacarbonyl-hydrazin-chrom(0), $(OC)_5CrN_2H_4$ [3]:

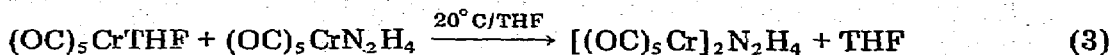


Die orange Farbe der THF-Lösung schlug bei Zugabe des Hydrazins innerhalb weniger Minuten nach gelb um; Umkristallisation aus Toluol lieferte $(OC)_5CrN_2H_4$ in Form gelber, prismatischer Kristalle, die in THF und Methanol gut, in Toluol und Hexan nur mässig löslich sind. Die Kristalle können kurze Zeit an Luft gehandhabt werden, ohne sich nennenswert zu zersetzen.

Um zu prüfen, ob N_2H_4 auch als Brückenligand in solchen bislang unbekanntenen, neutralen Metallcarbonyl-Komplexen fungieren kann, wurde es gemäss Gl. 2 umgesetzt:

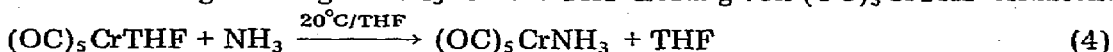


Nach der Aufarbeitung liess sich μ -Hydrazin-bis-pentacarbonylchrom(0) isolieren, das im folgenden auch gemäss Gl. 3 erhalten wurde [4]:



$[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ fällt nach der Umkristallisation aus THF bei -30°C in Form gelber Kristalle an; sie enthalten offensichtlich Solvatmoleküle und zerfallen beim Trocknen zu einem gelben Pulver. $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ ist gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie THF und Methanol, nahezu unlöslich in unpolaren Solventien wie Benzol oder Hexan und in festem Zustand unter Inertgas normalerweise längere Zeit bei 20°C haltbar. Da sich jedoch einige Chargen dieses Komplexes aus noch ungeklärter Ursache bei Raumtemperatur spontan zersetzen, ist die Aufbewahrung bei -30°C vorzuziehen.

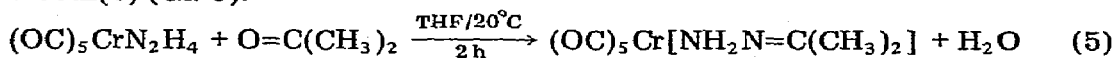
Analog zur Darstellung der Hydrazinkomplexe wurde der bereits früher von anderer Seite beschriebene Ammoniak-Komplex $(\text{OC})_5\text{CrNH}_3$ [5a,5b] durch Einleiten von gasförmigem NH_3 in eine THF-Lösung von $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ erhalten:



Kondensationsreaktionen von $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ mit organischen Carbonylverbindungen

Während $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ mit der weichen Lewissäure $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ glatt zu $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ reagierte, führte die Umsetzung mit harten-Lewissäure wie Protonen zur sofortigen Zersetzung. So ergab die Reaktion von gasförmigem HCl mit $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ in THF bei -30°C keinen Hydraziniumkomplex $[(\text{OC})_5\text{CrNH}_2\text{-NH}_3]\text{Cl}$, sondern farblose, unlösliche Zersetzungsprodukte, die nicht näher charakterisiert wurden.

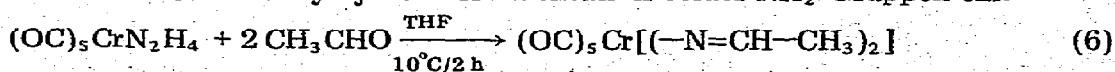
Demgegenüber liess sich $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ bereitwillig mit organischen Carbonylverbindungen kondensieren, z.B. mit Aceton zu Pentacarbonyl-aceton-hydrazon-chrom(0) (Gl. 5).



$(\text{OC})_5\text{Cr}[\text{NH}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ ist eine gelbe, feinkristalline Substanz, die unter Inertgas bei Raumtemperatur stabil, für kurze Zeit auch an Luft handhabbar und in polaren Solventien gut löslich ist.

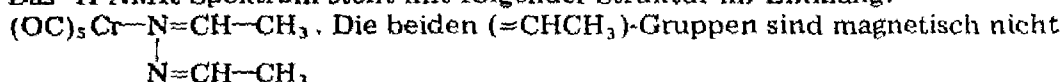
Im Festkörper-IR-Spektrum wird die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung bei 1665 cm^{-1} beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) erscheint für die NH_2 -Protonen ein Signal bei δ 4.96 ppm; die beiden CH_3 -Gruppen ergeben überraschenderweise zwei Signale bei δ 2.25 und 1.95 ppm (rel. intern. TMS), wobei sich die Intensitäten von CH_3 - und NH_2 -Signalen wie 3 : 1 verhalten. Aus dem Auftreten von zwei CH_3 -Signalen, die zudem ungleiche Intensität besitzen, muss man auf die Bildung von Isomeren schliessen, in denen der $\text{NH}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Ligand einmal über die NH_2 -Gruppe, zum anderen aber über das protonenfreie N-Atom an den $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Rest gebunden ist.

Bei der Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ mit Benzophenon trat keine, mit dem reaktiveren Acetaldehyd jedoch Kondensation beider NH_2 -Gruppen ein:



Das gebildete Pentacarbonyl-acetaldazin-chrom(0) ist bei Umkristallisation aus Hexan bei -78°C in feinen, gelben Blättchen erhältlich; es löst sich gut in polaren organischen Solventien und erleidet bereits bei 20°C Zersetzung zu öligen Produkten unbekannter Struktur.

Im IR-(KBr)-Spektrum wird die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Frequenz bei 1635 cm^{-1} beobachtet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum steht mit folgender Struktur im Einklang:



äquivalent. Demgemäss beobachtet man für die beiden Methinprotonen zwei sich überlagernde Quartetts bei δ 7.25 und 7.57 ppm, für die Methylgruppen zwei Dubletts bei δ 1.96 und 2.21 ppm (Solvens CD_3OD). Die Gesamtintensitäten der Methyl- und der Methinprotonen verhalten sich wie 3 : 1.

Reduktionsversuche an $\{(\text{OC})_5\text{Cr}\}_2\text{N}_2\text{H}_4$

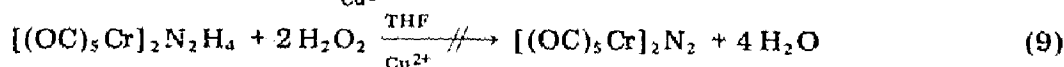
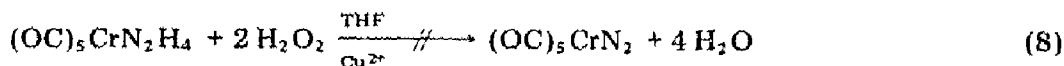
Die Komplexierung von Hydrazin an verschiedene Metall-Komplex-Fragmente zeigt, dass es in ungewöhnlicher Weise stabilisiert oder labilisiert werden kann. So führt z. B. der Versuch, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{N}_2\text{H}_4$ darzustellen, stets zur Disproportionierung des Hydrazins und der Bildung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ sowie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NH}_3$ [6]. Demgegenüber ist der N_2H_4 -Ligand in $\{(\text{OC})_5\text{Cr}\}_2\text{N}_2\text{H}_4$ so reduktionsstabil, dass bisher alle Bemühungen vergeblich waren, diesen Komplex reduktiv in $(\text{OC})_5\text{CrNH}_3$ zu überführen. Weder mit Fe/HCl , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, HSO_3^- , Cu^+ , Sn/HCl , HCOOH , Cr^{2+} noch mit Zn/HCl konnte eine Reduktion erzielt werden. In einigen Fällen wurde zwar Zersetzung von $\{(\text{OC})_5\text{Cr}\}_2\text{N}_2\text{H}_4$ beobachtet, meistens jedoch liess sich der unveränderte Komplex zurückgewinnen. Obwohl komplexgebundenes Hydrazin mit Sicherheit ein anderes Reduktionspotential als freies Hydrazin besitzt, waren diese negativen Ergebnisse für uns überraschend, da sich freies Hydrazin in sauerem Medium gemäss Gl. 7 zu Ammoniak reduzieren lässt [7]:



Ein definiertes Reduktionsprodukt wurde nur bei der Reaktion von $\{(\text{OC})_5\text{Cr}\}_2\text{N}_2\text{H}_4$ mit NaBH_4 beobachtet, die den hydridverbrückten Carbonylmetallat-Komplex $\text{Na}[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]$ lieferte. Die Bildung dieses Komplexes ist jedoch nicht spezifisch für den Hydrazin-Komplex, da er sich auch aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und NaBH_4 bilden kann [8]. Bei den Reduktionsversuchen mit Zn/HCl und CuCl/HCl konnten in den Zersetzungsprodukten zwar IR-Banden gefunden werden, die auf die Bildung von NH_4^+ hindeuten, diese Reaktion hatte aber mit aller Wahrscheinlichkeit nach der Zersetzung des Ausgangskomplexes an freiem Hydrazin stattgefunden und stellte demnach keine Lösung des Problems dar. Der Ammoniakkomplex zerfällt nämlich bei gleicher HCl -Konzentration nur äusserst langsam.

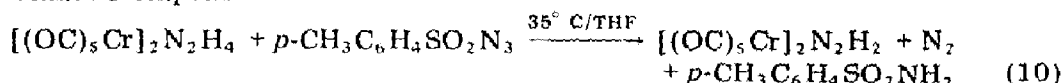
Oxidation der N_2H_4 -Komplexe: Synthese von $\{(\text{OC})_5\text{Cr}\}_2\text{N}_2\text{H}_2$

Versuche, die N_2H_4 -Komplexe mit H_2O_2 und katalytischen Mengen von CuSO_4 nach Gl. 8 bzw. 9 zu den korrespondierenden N_2 -Komplexen zu oxidieren, schlugen fehl:



Aus den Reaktionsmischungen wurden zwar ziegelrote Kristalle erhalten, die sich jedoch IR-spektroskopisch und elementaranalytisch nicht als die gesuchten N_2 -Komplexe, sondern als $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ erwiesen. Die rote Farbe und eine schwache Absorption bei 18870 cm^{-1} im UV-Spektrum zeigten aber, dass neben dem Hydrazinkomplex eine weitere Verbindung entstanden sein musste. Versuche, diese rote Verbindung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ abzutrennen, schlugen ebenso fehl wie Versuche, sie durch Einsatz eines Überschusses von H_2O_2 gezielt darzustellen.

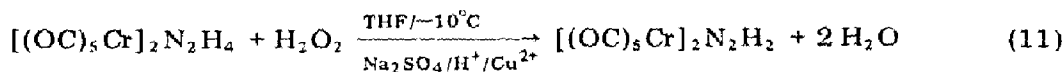
Da die rote Verbindung unbekannter Struktur eventuell der korrespondierende Diimin-Komplex, μ -Diimin-bis-pentacarbonyl-chrom(0), $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$, sein konnte, wurden andere Oxidationsmittel eingesetzt. Die Oxidation von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ mit Trityltetrafluorborat, HgO , Br_2 , J_2 und iso-Amylnitrit lieferte jedoch nur Zersetzungsprodukte, die nicht näher identifiziert werden konnten. Erst der Einsatz von *p*-Tosylazid lieferte gemäss Gl. 10 den gesuchten Diimin-Komplex:



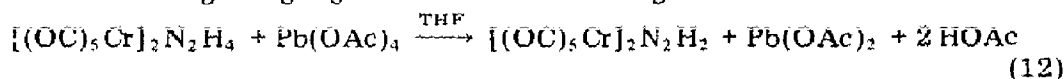
Unter Entwicklung von N_2 und Bildung von *p*-Tosylamid wurden dunkelrote, fast schwarze Lösungen erhalten, aus denen sich durch Chromatographie der reine Diimin-Komplex $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ abtrennen liess.

Die Untersuchung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ ergab, dass es sich in Lösung bei Gegenwart von H_2O zersetzt; ein Zersetzungsprodukt konnte als $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ identifiziert werden. Dieser Befund erklärte, warum sich der Diimin-Komplex bei den Oxidationen der Hydrazinkomplexe mit H_2O_2 nicht anreichern liess, sondern immer nur in geringer Menge als Verunreinigung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ auftrat. Weitere Untersuchungen ergaben schliesslich, dass sich die H_2O -katalysierte Zersetzung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ in saurem Medium unterdrücken lässt. Dieser Befund erlaubte nun eine wesentlich bequemere Synthese von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$.

So genügte bereits der Zusatz von Na_2SO_4 und etwas HCl , um auch mit H_2O_2 in Gegenwart katalytischer Mengen von CuSO_4 befriedigende Ausbeuten des Diimin-Komplexes zu erhalten:



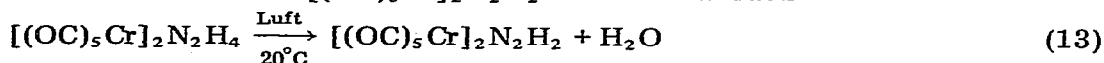
Aus diesen Reaktionsmischungen liess sich der Diimin-Komplex durch einfache Filtration und Umkristallisation aus THF isolieren. Auch Blei-tetraacetat erwies sich in der Folge als geeignetes Oxidationsmittel gemäss Gl. 12:



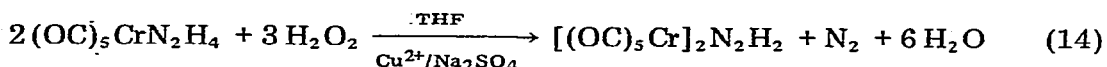
Die bei der Reaktion gemäss Gl. 11 extra zugesetzte Säure wird hier während

der Reaktion gebildet und verhindert die zersetzende Wirkung von eventuell spurenweise anwesendem H_2O .

Schliesslich zeigte sich, dass die Bildungsneigung des Diimin-Komplexes so gross ist, dass er sich auch durch Luftoxidation von festem $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ darstellen lässt. Liess man $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ im offenen Becherglas 3–4 Tage an Luft stehen, bis sich der ursprünglich gelbe Komplex graugrün verfärbt hatte, — also wie ein typisches Zersetzungsprodukt aussah —, dann konnte daraus mit THF in 8% Ausbeute $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ extrahiert werden:



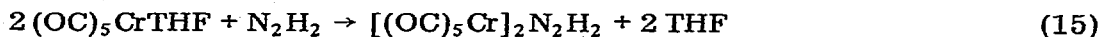
Analog zu den Synthesen von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2)_2\text{N}_2\text{H}_2]$, $[(\text{OC})_5\text{Mo}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ und $[(\text{OC})_5\text{W}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ wurde die Synthese von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ auch aus dem korrespondierenden Einkern-Hydrazin-Komplex $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ gemäss Gl. 14 versucht:



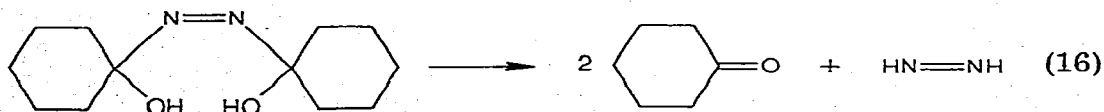
Bei dieser Umsetzung wurde ebenfalls die Bildung des Diimin-Komplexes beobachtet, das Rohprodukt der Reaktion war jedoch stets stark mit $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ verunreinigt, und die Ausbeute an $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ betrug nur etwa 2–3%. Die besonders begünstigte Bildung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ aus dem korrespondierenden Zweikern-Hydrazin-Komplex steht somit im Gegensatz zur Darstellung der Diimin-Komplexe von Mangan, Molybdän und Wolfram, bei denen ausschliesslich die Oxidation der Einkern-Hydrazin-Komplexe die Darstellung präparativer Mengen der Diimin-Komplexe erlaubt.

Versuch zur Darstellung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ durch Reaktion von $(\text{OC})_5\text{Cr-THF}$ mit einem Diimin erzeugenden Reagens

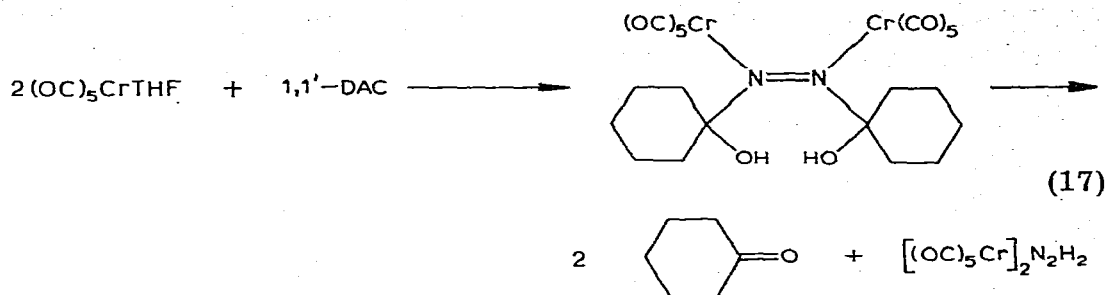
Zahlreiche organische Verbindungen mit einer N–N-Gruppierung können unter Abspaltung von N_2H_2 zerfallen [9], die meisten dieser Reaktionen laufen allerdings im basischen Medium ab. Da der Diimin-Komplex $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ in Gegenwart von Basen rasch zerfällt, sind Versuche, ihn gemäss Gl. 15 darzustellen von vornherein zum Scheitern verurteilt, wenn das Diimin im basischen



Medium erzeugt wird. Eine brauchbare, Diimin abspaltende Verbindung sollte dagegen 1,1'-Dihydroxyazocyclohexan (1,1'-DAC) sein, das bereits bei Raumtemperatur im neutralen Medium Diimin freisetzt [10,11]:



Da im THF-Komplex $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ der THF-Ligand labil gebunden ist und leicht gegen andere Liganden ausgetauscht werden kann, könnte die Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ mit dieser Azoverbindung bei 0°C eventuell auch zunächst zu einem Azokomplex führen, der anschliessend bei höherer Temperatur zu Cyclohexanon und dem Diiminkomplex $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ gemäss Gl. 17 zerfällt:



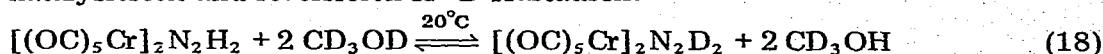
Diese Reaktion trat aber nicht ein. Die orangegelbe Farbe der THF-Komplexlösung veränderte sich bei Zugabe von 1,1'-Dihydroxy-azocyclohexan nicht; nach Abziehen des Lösungsmittels, Extraktion und Umkristallisation aus Hexan wurde vielmehr eine gelbe Verbindung erhalten, die sich aufgrund ihrer IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren als der Komplex Pentacarbonyl-cyclohexanonimin-chrom(0), $(\text{OC})_5\text{CrNH}=\text{C}_6\text{H}_{10}$, erwies, der bereits von Fischer und Knauss beschrieben wurde [12]. Es ist bislang noch ungeklärt, auf welchem Weg diese Verbindung gebildet wurde und ob überhaupt eine Komplexbildung des 1,1'-Dihydroxyazocyclohexans eingetreten war.

Eigenschaften und Reaktionen von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$

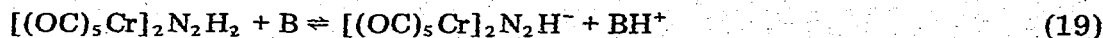
$[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ kristallisiert bei -30°C aus THF in durchscheinenden, roten Kristallen der Zusammensetzung $\{[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{THF}\}$ aus.

Dieser Komplex stellt die erste und bisher einzige Verbindung dar, in der röntgenstrukturanalytisch *trans*-Diimin als Ligand nachgewiesen werden konnte [29]. Die beiden THF-Moleküle sind über $\text{N-H} \cdots \text{O}$ -Brücken an das Diimin gebunden und werden beim Trocknen abgespalten. Diese THF-Abspaltung erfolgt so leicht, dass bereits das Anblasen der Kristalle mit N_2 -Gas dafür ausreicht. Die Kristalle behalten bei der THF-Abspaltung ihren Kristallhabitus bei, gehen jedoch durch Zusammenbruch des Kristallgitters in eine röntgenamorphe Form mit metallisch schimmernder, schwarzroter Oberfläche über und verlieren dabei ihre Durchsichtigkeit.

$[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ ist in festem Zustand mehrere Tage an Luft beständig und löst sich mit tieferer Farbe in polaren Lösungsmitteln wie THF, Methanol und höheren Alkoholen; in unpolaren Solventien ist es praktisch unlöslich. Mit Deuterium-Ionen, z.B. von CD_3OD oder D_2O erfährt es einen raschen basenkatalysierten und reversiblen H-D -Austausch:



Durch Zusatz starker Säuren, wie z.B. DCl , wird dieser Austausch vollständig unterdrückt, da die Dissoziation des Diimin-Komplexes gemäss Gl. 19 dann verhindert wird:

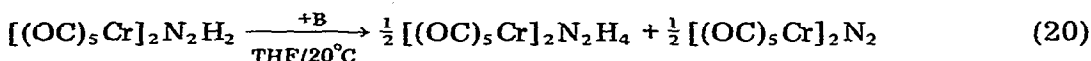


($\text{B} = \text{CD}_3\text{OD}$ oder eventuell CD_3O^-)

Einen solchen H-D -Austausch weist auch der Hydrazin-Komplex $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ auf, jedoch mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit; der korrespondieren-

de Ammoniak-Komplex tauscht in neutralem Medium praktisch nicht mehr aus, sondern erst bei Zusatz katalytischer Mengen starker Basen, wie z.B. KOCH_3 . In der Abstufung der H-D-Austauschfähigkeit kommt deutlich die vom NH_3 - zum N_2H_2 -Komplex hin wachsende Säurestärke der NH-Liganden zum Ausdruck.

In Gegenwart katalytischer Mengen starker Basen disproportioniert der Diimin-Komplex rasch und irreversibel gemäss Gl. 20.



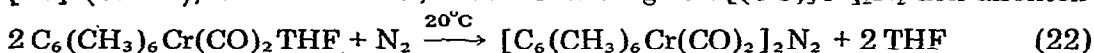
Während der N_2H_4 -Komplex anschliessend isoliert werden kann, entzieht sich der N_2 -Komplex durch sofortige Weiterreaktion mit dem Lösungsmittel seiner Isolierung:



Auch bei der Disproportionierung entsteht im ersten Schritt durch Deprotonierung wahrscheinlich intermediär das Diimin-Komplex-Anion $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}^-$ [13].

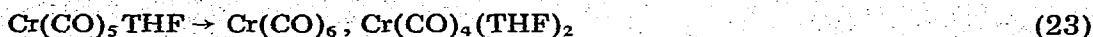
Versuche zur Isolierung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2$ und $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}^-$

Bei der Disproportionierung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ liess sich von den beiden direkten Reaktionsprodukten nur $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ abfangen und isolieren, während $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2$ unter N_2 -Abspaltung mit THF zu $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ weiterreagiert. Da andererseits $\text{Aren-Cr}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit N_2 stabile N_2 -Komplexe bildet [14] (Gl. 22), wurde versucht, durch Isolierung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2$ den direkten



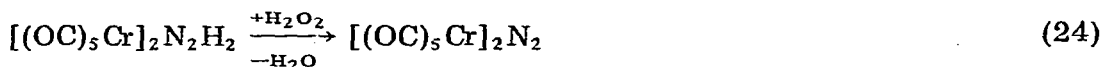
Beweis für sein Auftreten bei der Disproportionierung des Diiminkomplexes zu erbringen. Hierfür boten sich zuallererst Temperaturniedrigung und Anwendung von N_2 -Druck an.

Der Versuch, $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2$ bei der Disproportionierung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ durch Senken der Temperatur auf -78°C aus THF auszukristallisieren, schlug fehl. Eine Auskristallisation hätte möglich sein sollen, wenn der gesuchte N_2 -Komplex bei dieser Temperatur noch beständig ist, da er in THF eine ähnlich geringe Löslichkeit wie $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aufweisen sollte. Auch Versuche, gasförmiges N_2 direkt mit $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ reagieren zu lassen, ergaben keine Anzeichen für die Bildung von $(\text{OC})_5\text{CrN}_2$ oder $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2$. Bei diesen Versuchen wurden auf eine Lösung von $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$, die nahezu frei von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ war, bei 20°C etwa 120 atm N_2 aufgepresst. Die IR-Lösungsspektren zeigten starke Rückbildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, sowie eine neue mittelstarke Absorption bei 1830 und eine schwache bei 2017 cm^{-1} . Ausserdem war die in $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ bei 1890 cm^{-1} auftretende Bande nach 1880 cm^{-1} verschoben. Um sicherzugehen, dass die Veränderung des Spektrums durch die Einwirkung des aufgepressten N_2 hervorgerufen wurde, wurde der Versuch unter Argon wiederholt. Man erhielt dabei jedoch das gleiche Resultat wie mit N_2 . Gab man zu einer der im Autoklaven gewonnenen Lösungen Triphenylphosphin, so liessen sich anhand der Lösungsspektren $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ identifizieren. Es hatte also eine Ligandenaustauschreaktion stattgefunden:



Weitere Versuche zeigten, dass diese Ligandenaustauschreaktion auch dann stattfindet, wenn man eine THF-Komplexlösung bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 3–4-tägiger Reaktionszeit traten ausserdem Banden unterhalb 1800 cm^{-1} auf, die zusätzlich auf die Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Produkten schliessen liessen.

Die letzte Möglichkeit, den Komplex $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2$ darzustellen, schien die Oxidation des Diimincomplexes nach Gl. 24 zu sein:



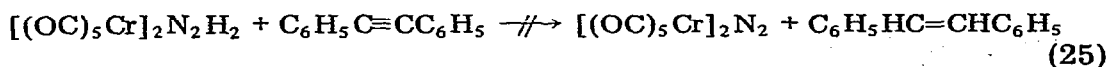
Auch dieser Versuch verlief erfolglos. Neben unumgesetztem Ausgangsprodukt, wurde nur CO-freies, braunes Zersetzungsprodukt erhalten.

Der Befund, dass $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2$, zumindest auf den hier beschriebenen Wegen, präparativ nicht zugänglich ist, wird durch Matrixuntersuchungen an $(\text{OC})_5\text{CrN}_2$ gestützt, denen zufolge der korrespondierende Einkern- N_2 -Komplex bereits oberhalb von 12 K Zersetzung erleidet [15].

Leitfähigkeitsmessungen von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ in THF hatten ergeben, dass bei der Dissoziation von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ gemäss Gl. 11, das Diimin-Komplex-Anion $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}^-$ im Gleichgewicht nur in extrem niedriger und nicht messbarer Konzentration vorliegen kann. Die rasche Disproportionierung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ in Gegenwart katalytischer Mengen starker Basen zeigte ausserdem, dass dieses Anion extrem instabil sein muss. Es wurde trotzdem versucht, weitere Anhaltspunkte für seine Existenz durch Ausfällung mit grossvolumigen Kationen zu erhalten. Dies gelang jedoch nicht! So ergab der Versuch, das Diimin-Komplex-Anion z.B. mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+\text{J}^-$ auszufällen, nur orangefarbene Kristalle, die als $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]$ identifiziert werden konnten. Weitere Ausfällversuche, wie z.B. mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+$ -Ionen, blieben ebenfalls erfolglos.

Weitere Versuche zur Reaktivität des komplexgebundenen Diimins in $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$

Da eine der hervorstechendsten Eigenschaften des freien Diimins in Lösung seine Fähigkeit ist, Mehrfachbindungen zu hydrieren [9], wurde die Reaktion von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ mit Tolan untersucht, das bei Versuchen mit freiem Diimin als gut hydrierbares Agens geschildert wird. Die erwartete Umsetzung gemäss Gl. 25 trat jedoch nicht ein. Die THF-Lösung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ wurde



mit Tolan bei 45°C 12 h bis zur Gelbfärbung gerührt. Nach Aufarbeitung konnte als organischer Bestandteil nur Tolan, nicht aber *cis*-Stilben nachgewiesen werden.

Versuche, die *cis*-Diimin-Struktur des in Lösung freiauftretenden N_2H_2 durch Abfangreaktionen nach Diels–Alder zu beweisen, sind bisher stets erfolglos geblieben [9]. Auch beim Versuch, das komplexierte N_2H_2 in $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$, für das die Diimin-Struktur röntgenanalytisch sichergestellt ist, mit Cyclohexadien umzusetzen, konnte keine derartige Reaktion beobachtet werden. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde IR-spektroskopisch als einziges Reaktionsprodukt nur $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{N}_2\text{H}_4$ identifiziert.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Untersuchung bzw. Aufklärung der vorstehend geschilderten Reaktionen wurde weitgehend nur dadurch möglich, dass die N_2H_2 -, N_2H_4 - und NH_3 -Komplexe übersichtliche Spektren aufweisen. Für die Diskussion der IR-Spektren ist dabei besonders vorteilhaft, dass die $Cr(CO)_5$ -Gruppen und die NH-Liganden in Bereichen absorbieren, die deutlich voneinander getrennt sind. Die 1H -NMR-Spektren zeichnen sich durch noch grössere Einfachheit aus; in ihnen sind naturgemäss nur die Signale der NH-Protonen zu beobachten.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

In Fig. 1 sind die beobachteten KBr-IR-Spektren wiedergegeben, in Tab. 1 und 2 die IR-Frequenzen aufgeführt.

$\nu(CO)$ -Schwingungen

Wie ein Blick auf Fig. 1 und Tab. 1 und 2, sowie der Vergleich mit anderen $Cr(CO)_5$ -Komplexen lehrt, erscheinen die Absorptionen der $Cr(CO)_5$ -Gruppen in allen Komplexen in den Bereichen zwischen 2070 und 1860 cm^{-1} und unterhalb von 800 cm^{-1} . Die ausserhalb dieser beiden Bereiche auftretenden Absorptionen können also mit grosser Wahrscheinlichkeit den NH-Ligand-Schwingungen zugeordnet werden; diese Zuordnung lässt sich durch die spektroskopische Untersuchung der deuterierten Komplexe absichern.

Während in den Festkörperspektren die $\nu(CO)$ -Absorptionen nur unvollständig aufgelöst sind, werden in THF-Lösung jeweils 3 deutlich getrennte $\nu(CO)$ -Banden beobachtet, was auf eine nahezu ungestörte C_{4v} -Symmetrie der $Cr(CO)_5$ -Gruppen schliessen lässt. Die Frequenzen der $A_1^{(1)}$ - und E -Banden werden dabei in Übereinstimmung mit der Literatur der $\nu(CO)$ -Schwingung der zum NH-Liganden *trans*-ständigen CO-Liganden und der entarteten $\nu(CO)$ -Schwingung der vier zum NH-Liganden *cis*-ständigen CO-Liganden zugeordnet. Der Anstieg dieser $\nu(CO)$ -Frequenzen vom NH_3 - zum N_2H_2 -Komplex zeigt, dass die betreffenden CO-Liganden zunehmend weniger Elektronendichte aufnehmen müssen.

NH-Ligandenschwingungen

Die deutliche Separation der NH-Ligandenschwingungen — insbesondere der NH-Valenz- und NH-Deformations-Schwingungen bei 3300 bzw. 1600 cm^{-1} — von anderen Schwingungen der Komplexe ist in allererster Linie von analytischem Nutzen bei der Unterscheidung der NH_3 -, N_2H_4 - und N_2H_2 -Komplexe, bietet

TABELLE 1

 $\nu(CO)$ -FREQUENZEN VON $[(OC)_5Cr]_xN_yH_z$ (cm^{-1})

s. stark; m, mittel; w, schwach; vw, sehr schwach; (sh), Schulter

Komplex	In THF			In KBr
	$A_1^{(2)}$	E	$A_1^{(1)}$	
$Cr(CO)_5NH_3$	2065w	1920vs	1880s	2068w, 1895s, 1860s
$Cr(CO)_5N_2H_4$	2065w	1923vs	1888s	2065w, 1925vs, 1900s
$[Cr(CO)_5]_2N_2H_4$	2062w	1927vs	1890s	2070w, 1925s, 1890(sh), 1870vs
$[Cr(CO)_5]_2N_2H_2$	2055m	1950vs	1923s	2060m, 1960(sh), 1925 (sh), 1910s

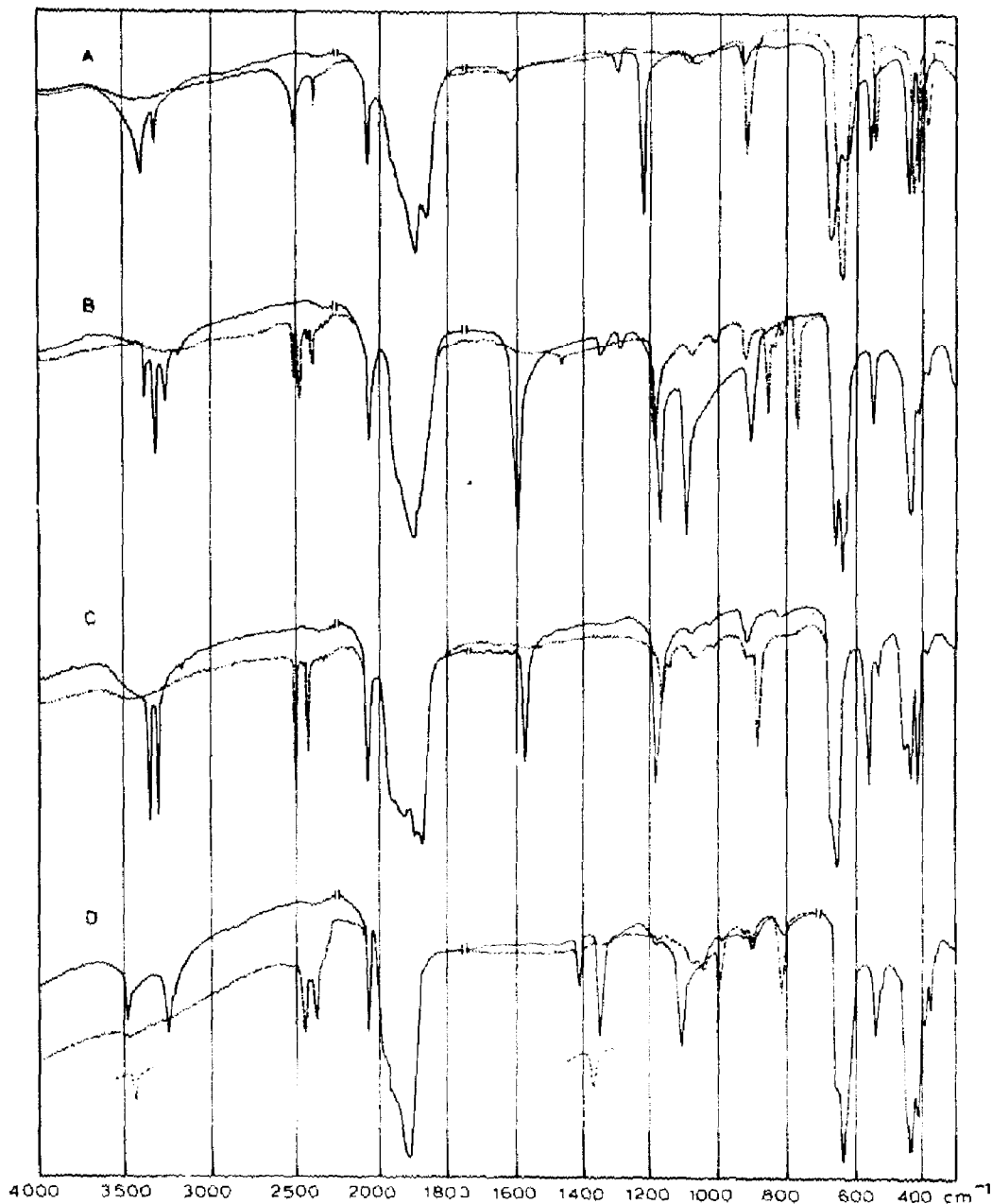


Fig. 1. IR-Spektren (KBr). (A) $(\text{OC})_5\text{CrNH}_3$ ———, $(\text{OC})_5\text{CrND}_3$ ····· (B) $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ ———, $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{D}_4$ ····· (C) $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ ———, $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{D}_4$ ····· (D) $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ ———, $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{D}_2$ ····· und $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2^{15}\text{N}_2\text{H}_2$ - - - - - .
 (Für den $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwischen $2200\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ wurden die KBr-Presslinge auf das Doppelte verdünnt; unterhalb von 700 cm^{-1} sind die IR-Spektren der NH- und ND-Komplexe deckungsgleich, ausser für $(\text{OC})_5\text{CrNH}_3$. Von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2^{15}\text{N}_2\text{H}_2$ sind nur die beiden Banden eingezeichnet, die bei ^{15}N -Markierung verschoben wurden.)

TABELLE 2

INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE DATEN VON $[(OC)_5Cr]_x N_y H_z$ (KBr, cm^{-1})

s, stark, m, mittel, w, schwach, vw, sehr schwach, (sh), Schulter.

Komplex	$\nu(NH)$, $\nu(ND)$	$\delta(NH)$, $\delta(ND)$	$\nu(NN)$	Sonstige Absorptionen
$(OC)_5CrNH_3$	3400m 3318w	1615w 1218s		1080vw, 920s, 675s, 630m, 560m 445m, 415m
$(OC)_5CrND_3$	2530m 2400w	1305w 923m		1070w, 645s, 550m, 435m, 395m
$(OC)_5CrN_2H_4$	3380w 3320m 3270w 3180vw	1600m 1355w 1295w 1175m	910m	665s, 645s, 635(sh), 555m, 440s 415w, 385vw
$(OC)_5CrN_2D_4$	2252w 2480m 2430w 2400m	1190m 1080w 1010w 860m 775m	910m	1465w, 840 (sh), 815vw, 665(sh), 645s 555m, 440m, 415w, 385(sh)
$[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$	3355m 3300m	1570m 1180m		3170vw, 1620vw, 1075w, 1020vw, 915w 815vw, 670(sh), 650s, 560m, 530w, 450m 433m, 410m, 380vw
$[(OC)_5Cr]_2N_2D_4$	2505m 2425m	1169m 890m		2330vw, 1150vw, 1070vw, 1020vw, 915vw 670(sh), 650s, 560m, 530w, 450m 433m, 410m, 390w
$[(OC)_5Cr]_2^{15}N_2H_4$	3350m 3300m	1570m 1175m		3170vw, 1620vw, 1070w, 1020vw, 910w 805vw, 670(sh), 650s, 560m, 530w 450m, 430m, 410m, 380w
$[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$	3480w 3250m	1352m 1105m	1415w	3210(sh), 1340(sh), 1180vw, 1045(sh), 990vw 925vw, 900w, 655(sh), 635s 540m, 450(sh), 435s, 410s, 390(sh), 370m
$[(OC)_5Cr]_2N_2D_2$	2445w 2380w	998w 820m	1415w	1180w, 1070w, 1045w, 925vw, 900m 650(sh), 635s, 540m, 450(sh), 430s 400s, 390(sh), 370m
$[(OC)_5Cr]_2^{15}N_2H_2$	3435w 3250m	1350m 1105m	1370w	1050(sh), 900w, 815w, 650(sh), 635s 540m, 450(sh), 435s, 410m, 390(sh) 375w

darüberhinaus jedoch in günstigen Fällen auch die Möglichkeit, Hinweise auf die Struktur der Komplexe zu erhalten.

Für $(OC)_5CrNH_3$ ist die Zuordnung der NH-Banden besonders einfach. So lassen sich die Absorptionen bei 3400, 3318, 1615 und 1218 cm^{-1} mühelos der asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingung sowie der asymmetrischen und symmetrischen NH-Deformationsschwingung des NH_3 -Liganden zuordnen. Diese Schwingungen entsprechen den $\nu_1(A_1)$ -, $\nu_3(E)$ -, $\nu_2(A_1)$ - und $\nu_4(E)$ -Schwingungen des freien NH_3 -Moleküls[16]. Nicht beobachten lässt sich

die für die Cr—NH₃-Gruppierung ausserdem zu erwartende Cr—N-Valenzschwingung, sowie die Cr—NH₃-Deformationsschwingung, die z.B. in [Cr(NH₃)₆](ClO₄)₃ bei 473 bzw. 748 cm⁻¹ erscheinen [17,18]. Möglicherweise ist die Bande bei 920 cm⁻¹ der Cr—NH₃-Deformationsschwingung in (OC)₅CrNH₃ zuzuordnen. Die Cr—N-Valenzschwingung dagegen wird mit Sicherheit von den Cr—C-Valenz- und Cr—C—O-Deformationsschwingungen unterhalb 700 cm⁻¹ überlagert.

Vergleicht man die Spektren von (OC)₅CrN₂H₄ und [(OC)₅Cr]₂N₂H₄, so fällt als erstes die wesentlich kleinere Zahl von NH-Banden im Spektrum des Brücken-Komplexes auf. Während für (OC)₅CrN₂H₄ 10 Banden eindeutig als N₂H₄-Absorptionen identifiziert werden können, lassen sich in [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ nur mehr 4 Banden erkennen, die von Schwingungen des N₂H₄-Liganden herrühren. Die kleine Zahl von N₂H₄-Banden in [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ könnte folgenden Grund haben:

Hydrazin liegt in freiem Zustand in der *gauche*-Form mit C₂-Symmetrie vor [20]. Die *gauche*-Form besitzt es wahrscheinlich auch, wenn es als einzähniger Ligand wie in (OC)₅CrN₂H₄ fungiert. Da in der *gauche*-Form alle Normalschwingungen IR-aktiv sind, wären 12 N₂H₄-Banden im IR-Spektrum zu erwarten. Wenn N₂H₄ jedoch als Brückenligand zwischen zwei (OC)₅Cr-Resten fungiert, könnte es durch die gegenseitige Abstossung der sterisch anspruchsvollen (OC)₅Cr-Gruppen in die *trans*-Form mit C_{2h}-Symmetrie gezwungen werden. Für N₂H₄ mit C_{2h}-Symmetrie sind aber nur noch 6 Normalschwingungen IR-erlaubt*.

Wenn der N₂H₄-Ligand in [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ C_{2h}-Symmetrie besitzt, sollte für die IR- und Raman-Spektren das Alternativ-verbot gelten. Raman-Spektren liessen sich jedoch nicht erhalten, da sich die Substanz im Laser-Strahl, auch bei rotierender Probe, zu rasch zersetzt. Ein Beweis für die C_{2h}-Symmetrie auf diesem Wege war daher nicht möglich. Neben der geringen Zahl von beobachteten N₂H₄-Banden im IR-Spektrum sprechen jedoch ausserdem noch folgende Befunde dafür, dass N₂H₄ in [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ C_{2h}-Symmetrie besitzt. Wenn N₂H₄ nämlich nicht C_{2h}-, sondern die C₂-Symmetrie der *gauche*-Form besässe, sollte die N—N-Valenzschwingung IR aktiv und in dem Bereich zwischen 1150—800 cm⁻¹ zu beobachten sein. Diese Schwingung wird im IR-Spektrum für gasförmiges wie für matrix-isoliertes N₂H₄ bei 1087 [20,21], für festes N₂H₄ bei 1126 [20], für flüssiges N₂H₄ bei 1098 [20] und im Raman-Spektrum von festem N₂H₄ bei 1111 cm⁻¹ [22] beobachtet. Im Raman-Spektrum weist sie grosse Intensität, in den IR-Spektren mittelgrosse bis geringe Intensität auf. Diese Schwingung sollte also auch in [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ zu beobachten sein, wenn der N₂H₄-Ligand dieselbe Symmetrie wie freies N₂H₄ aufweist; sie sollte ausserdem bei Deuterierung nur wenig beeinflusst, in ¹⁵N-markiertem Hydrazin jedoch deutlich um ca. 35—45 cm⁻¹ zu niedrigeren Frequenzen verschoben werden.

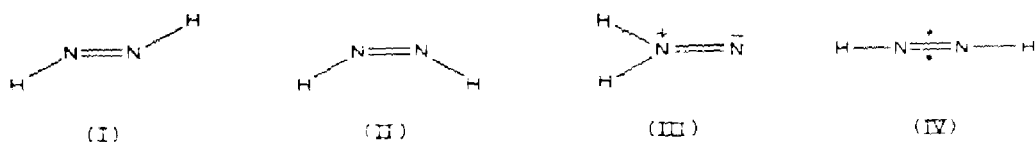
Die Analyse des Bereiches zwischen 1150—750 cm⁻¹ in den Spektren von [(OC)₅Cr]₂N₂H₄, [(OC)₅Cr]₂N₂D₄ und [(OC)₅Cr]₂¹⁵N₂H₄ ergibt jedoch, dass die für [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ bei 1075, 1020 und 915 cm⁻¹ zu beobachtenden Banden geringer Intensität bei Isotopenmarkierung nicht beeinflusst werden. Sie können also nicht von N₂H₄- bzw. der N—N-Schwingung herrühren, sondern dürften Oberschwingungen der unterhalb 700 cm⁻¹ auftretenden Schwingungen der (OC)₅Cr-Gruppen zuzuordnen sein. Die geringe Zahl und die Lage der N₂H₄-

* A₂B₄-Moleküle mit C_{2h}-Symmetrie sind relativ selten; ein Beispiel dafür ist P₂Cl₄. Vergl. [19].

Ligand-Absorptionen sowie das Nichtauftreten einer Absorption für die N—N-Valenzschwingung deuten somit eher auf eine *trans*-Struktur mit C_{2v} -Symmetrie als auf eine *gauche*-Form mit C_2 -Symmetrie des N_2H_4 -Liganden hin.

Wesentlich komplexer sind die IR-Spektren der Einkern-Komplexe $(OC)_5Cr-N_2H_4$ und $(OC)_5CrN_2D_4$. Auch hier ist wieder eine leichte Unterscheidung von $(OC)_5Cr$ - und NH-Absorptionen möglich, letztere können aber nicht mehr ohne weiteres einzelnen Schwingungen des N_2H_4 -Liganden zugeordnet werden. Da in freiem N_2H_4 bereits sämtliche Normalschwingungen IR-erlaubt sind, beeinflusst die Koordination des N_2H_4 an eine $(OC)_5Cr$ -Gruppe und die damit verbundene Erniedrigung der Symmetrie zwar nicht die Zahl der zu erwartenden IR-Absorptionen, jedoch ist nunmehr zu berücksichtigen, dass die beiden NH_2 -Gruppen von N_2H_4 chemisch nicht mehr äquivalent sind. Insofern ist das Auftreten von 4 Absorptionen für die NH-Valenzschwingungen bei 3380, 3320, 3270 und 3180 cm^{-1} plausibel, es überrascht jedoch, dass im Bereich von $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ nur eine Absorption bei 1600 cm^{-1} auftritt, obwohl für die beiden unterschiedlichen NH_2 -Gruppen in diesem Bereich mindestens zwei NH_2 -Spreiz-Deformationsschwingungen zu erwarten sind. Die zwischen $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Absorptionen können durch Vergleich mit den Spektren von $(OC)_5CrN_2D_4$ und freiem Hydrazin den Kipp- und Torsions-Schwingungen der NH_2 -Gruppen zugeordnet werden. Die Bande bei 910 cm^{-1} dürfte auf Grund ihrer Lage, Intensität und Nichtbeeinflussung durch Deuterierung der N—N-Valenzschwingung zuzuordnen sein.

Besonderes Interesse beansprucht der Diimin-Komplex $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$, der die Möglichkeit bietet, die N_2H_2 -Spezies bei Normalbedingungen zu untersuchen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Eigenschaften von N_2H_2 durch Komplexbildung zweifellos beeinflusst werden, jedoch gerade die Schwingungseigenschaften und Struktur sich nicht grundsätzlich verändern dürften. Dies gilt insbesondere für die Struktur des N_2H_2 , für das hauptsächlich folgende vier Atomanordnungen zu diskutieren sind. Dies sind die *trans*- und *cis*-Diimin-Form (I bzw. II), die



iso-Diimin-Form (III), die als Analogon von Formaldehyd aufzufassen ist, sowie die lineare Form (IV), in der N_2H_2 als O_2 -analoges Molekül in einem Triplett-Grundzustand vorliegt.

Welche dieser Atomanordnungen das N_2H_2 -Molekül besitzt, sollte sich bereits aus seinen IR-Spektren ermitteln lassen, da für I drei, für II fünf, für III sechs und für IV nur zwei Normalschwingungen IR-erlaubt sind. Trotzdem ist die Frage hinsichtlich der Struktur des freien N_2H_2 noch immer offen, da alle bislang publizierten IR-Spektren von einander abweichen und eine Röntgenstrukturbestimmung dieses bei Normalbedingungen extrem instabilen Moleküls bisher nicht gelungen ist. Die unterschiedlichen IR-Spektren sowie die daraus resultierenden widersprüchlichen Folgerungen hinsichtlich der Schwingungsfrequenzen und Struktur von N_2H_2 lassen sich zum Teil damit erklären, dass in der überwiegenden Zahl aller Fälle nur Gemische untersucht wurden, die neben N_2H_2 vorwiegend

andere Produkte, wie z.B. N_2H_4 und NH_3 , enthielten. Dadurch liess sich nicht entscheiden, wie eine eventuell auftretende Assoziation von N_2H_2 mit NH_3 oder N_2H_4 das Schwingungsspektrum beeinflusst, vor allem aber war nicht auszuschliessen, dass in den ausserordentlich bandenreichen Spektren N_2H_2 -Absorptionen von den starken Absorptionen der gleichzeitig vorhandenen anderen Substanzen verdeckt wurden*.

Gegenüber den bandenreichen Spektren dieser Produktgemische weist das IR-Spektrum des durch Wiberg et al. zugänglich gewordenen reinen N_2H_2 bei $-196^\circ C$ ein relativ linienarmes Spektrum auf, aus dem eine *trans*-Diimin-Struktur des N_2H_2 gefolgert wird [24]. Obwohl für N_2H_2 , wenn es die *trans*-Diimin-Struktur (I) besitzt, nur 3 IR-Absorptionen zu erwarten sind, werden auch für das reine N_2H_2 mehr als 3 IR-Banden beobachtet, und zwar bei 3109, 3026, 2935, 2870, 1333 sowie 1072 cm^{-1} ; die Bande bei 1333 cm^{-1} ist mehrfach aufgespalten. Von diesen Banden ordnen Wiberg et al. die Absorptionen bei 3109, 1333 und 1072 cm^{-1} den drei IR-aktiven Normalschwingungen des *trans*-Diimins, die verbleibenden Absorptionen Kombinationsschwingungen zu. Als Hinweis auf die *trans*-Diimin-Struktur wird ausserdem das Fehlen einer zweiten NH-Valenzschwingungsbande sowie der N-N-Valenzschwingungsbande gewertet.

Diese Deutung konnte von Minkwitz durch IR-Untersuchungen von reinem N_2H_2 in N_2 -Matrizen gestützt werden [25]. Er erhielt gleichzeitig Hinweise dafür, dass die zusätzlich beobachteten Absorptionen sowie die Aufspaltung der Bande bei 1333 cm^{-1} auf der Ausbildung von N_2H_2 -Assoziaten durch H-Brücken beruhen; nicht endgültig ausschliessen liess sich jedoch bis jetzt, dass N_2H_2 unter Umständen in Form eines *cis-trans*-Diimin-Gemisches vorliegt, für das zwangsläufig mehr als nur drei IR-Absorptionen beobachtet werden müssen.

Die in festem N_2H_2 bei 3109, 1333 und 1072 cm^{-1} von Wiberg et al. beobachteten Absorptionen stimmen übrigens gut mit den IR-Absorptionen des N_2H_2 -Liganden in $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$ überein; für dieses komplexgebundene N_2H_2 werden drei IR-Banden bei 3250 ($\nu_{as}(NH)$), 1338 ($\delta_{as}(HNNH)$) und 1040 cm^{-1} ($\tau(HNNH)$) beobachtet. Aus Zahl und Lage dieser Banden, die keinerlei Aufspaltung zeigen, wurde bereits seinerzeit auf eine *trans*-Diimin-Struktur des N_2H_2 und *trans*-Struktur des Komplexes geschlossen [26].

Dass die antisymmetrische NH-Valenzschwingung in $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$ gegenüber dem freien N_2H_2 um mehr als 140 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben ist, lässt sich dadurch erklären, dass das komplexierte N_2H_2 aus elektronischen und sterischen Gründen im Gegensatz zu freiem N_2H_2 keine H-Brücken zu benachbarten Molekülen ausbilden kann.

Ein völlig anderes Ergebnis erhält man nun bei der IR-spektroskopischen Untersuchung von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$. Während die Ergebnisse beim freien N_2H_2 und komplexgebundenen N_2H_2 in $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$ auf eine *trans*-Diimin-Struktur von N_2H_2 deuten, lässt sich das IR-Spektrum von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ nur mit dem Vorliegen einer *cis*-Diimin-Struktur des N_2H_2 -Liganden erklären [27,28]. Es weist fünf Absorptionen bei 3480, 3250, 1415, 1352 und 1105 cm^{-1} auf, die sich bereits durch ihre Lage als N_2H_2 -Banden zu erkennen geben. Da für *cis*-Diimin fünf IR-Absorptionen zu erwarten sind, weisen also bereits Zahl und Lage der N_2H_2 -Banden auf eine *cis*-Diimin-Struktur des

* Zu früheren Untersuchungen von N_2H_2 vergl. [23].

TABELLE 3

IR-FREQUENZEN (KBr, cm^{-1}) DER DIIMIN-LIGANDEN VON $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$, $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{D}_2$ UND $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2^{15}\text{N}_2\text{H}_2$

N_2H_2	N_2D_2	$^{15}\text{N}_2\text{H}_2$	Zuordnung
3480	2445	3435	$\nu_{\text{as}}(\text{NX})$
3250	2380	3250	$\nu_{\text{s}}(\text{NX})$
1415	1415	1370	$\nu(\text{N}=\text{N})$
1352	998	1350	$\delta_{\text{as}}(\text{XNNX})$
1105	820	1105	$\delta_{\text{s}}(\text{XNNX})$

N_2H_2 -Liganden hin. Dass es sich bei den beobachteten fünf Banden um N_2H_2 -Absorptionen handelt, lässt sich eindeutig durch die Untersuchung der Deuterium- und ^{15}N -markierten Verbindungen beweisen. Die dabei beobachteten IR-Absorptionen sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Da in den IR-Spektren von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ wie auch in den Spektren der isotopenmarkierten Komplexe für den Diimin-Liganden jeweils exakt fünf Absorptionen beobachtet werden, lässt sich ausschliessen, dass N_2H_2 -Absorptionen von den intensiven $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zwischen 2100 und 1850 cm^{-1} verdeckt werden. Ausserdem ermöglichen die Spektren die angegebene Zuordnung der einzelnen N_2H_2 -Banden. So lässt z.B. die Verschiebung der Bande bei 1415 cm^{-1} in $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ nach 1370 cm^{-1} in $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2^{15}\text{N}_2\text{H}_2$ einwandfrei erkennen, dass es sich bei ihr um die $\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingungsbande handelt. Sicherlich sind die N_2H_2 -Schwingungen mit den $\text{Cr}-\text{N}$ -Valenz- und $\text{Cr}-\text{N}-\text{N}$ -Deformationsschwingungen gekoppelt; die bei der Isotopenmarkierung beobachteten Frequenzverschiebungen zeigen aber, dass diese Kopplungen nicht sehr gross sein können, sondern dass es sich bei den beobachteten Banden um nahezu reine N_2H_2 -Schwingungen handeln muss. Aufgrund der Festkörper-IR-Spektren allein lässt sich allerdings nicht mit Sicherheit entscheiden, dass die antisymmetrischen NH -Valenz- und HNNH -Deformationsschwingungen bei jeweils höheren Frequenzen auftreten als die symmetrischen.

Zur Frage einer *cis-trans*-Isomerie von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$

Die IR-Spektren von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ in KBr legen eine *cis*-Diimin-Struktur des N_2H_2 -Liganden und somit auch eine *cis*-Struktur des Komplexes nahe. Die Röntgenstrukturanalyse des solvatisierten Komplexes $\{[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{THF}\}$ ergibt dagegen eindeutig, dass in dieser Verbindung der N_2H_2 -Ligand als *trans*-Diimin vorliegt, zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen verbrückt und zusätzlich über H-Brücken 2 THF-Moleküle bindet [29].

Es erhebt sich daher die Frage, ob $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ in zwei isomeren Formen mit *cis*- bzw. *trans*-Diimin-Liganden existieren kann, deren jeweilige Bevorzugung von der Solvatisierung des Komplexes abhängt, oder aber, ob die KBr-IR-Spektren eine *cis*-Struktur nur vortäuschen, da durch Kristalleinflüsse IR-verbotene Schwingungen des N_2H_2 -Liganden erlaubt werden. Da solvatfreies $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ nur in röntgenamorpher Form erhalten werden kann, war eine röntgenstrukturanalytische Entscheidung dieser Frage nicht möglich. Ebensowenig gelang es, aus Lösungsspektren eindeutige Aussagen zu gewinnen, da keine unpolaren Lösungsmittel gefunden werden konnten, die hinreichend gute Lösungsgegen-

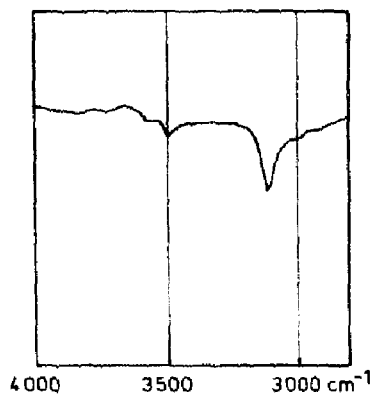


Fig. 2. NH-Valenzbereich von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ in THF.

schaften gegenüber $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ aufweisen und gleichzeitig genügend IR-durchlässig sind. Ein Lösungsspektrum liess sich nur in THF erhalten (Fig. 2), das jedoch nur im NH-Valenzschwingungsbereich die Beobachtung von N_2H_2 -Banden ermöglichte.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, dass das THF-Lösungsspektrum wie das KBr-Spektrum eindeutig 2 NH-Valenzschwingungsbanden aufweist. Während die beiden NH-Valenzschwingungsbanden in KBr bei 3480 und 3250 cm^{-1} auftreten, sind sie in THF bei 3500 und 3120 cm^{-1} zu beobachten. Fernerhin ist zu sehen, dass die im Festkörperspektrum in etwa gleich intensiven NH-Banden in Lösung sehr verschiedene Intensität aufweisen; die niederfrequente Bande ist wesentlich intensiver als die hochfrequente NH-Bande.

Diese Beobachtungen lassen zwei Deutungen zu:

1. In Lösung liegt $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ als *cis*-Diimin-Komplex vor. Die Verschiebung der Banden gegenüber dem KBr-Spektrum ist mit der Ausbildung von H-Brücken zum THF zu erklären. Allerdings ist nicht ersichtlich, warum die hochfrequente Bande um 20 cm^{-1} kurzweilig verschoben wird.
2. In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*- $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ vor, in dem die *trans*-Form überwiegt. Für *trans*- $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ ist im IR-Spektrum nur eine NH-Valenzschwingung zu erwarten. Sie sollte in Analogie zu der NH-Valenzschwingung in *trans*- $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$ erhebliche Intensität aufweisen und in solvatisierenden Solventien erniedrigt sein. Dieser Schwingung könnte folglich die intensive Bande bei 3120 cm^{-1} zugeordnet werden. Die zweite, schwache NH-Valenzschwingungsbande bei 3500 cm^{-1} müsste dann von *cis*- $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ herrühren, dessen zweite im IR-Spektrum zu erwartende NH-Valenzschwingung von der NH-Bande des *trans*- $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ bei 3120 cm^{-1} überlagert wird.

Keine der beiden Erklärungen ist restlos befriedigend. Für die 2. Deutung spricht jedoch zusätzlich die beobachtete Protonenaktivität von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$, die eine rasche Einstellung eines *cis*-*trans*-Gleichgewichtes ermöglichen sollte, sowie der Befund, dass sich die *trans*-Form als Solvat auskristallisieren lässt. Die Umwandlung der solvatstabilisierten *trans*-Form in die solvatfreie *cis*-Form von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ muss dann auf den Zusammenbruch des Kristallgitters bei Entzug der Solvatmoleküle zurückzuführen sein.

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (relativ intern. TMS) DER NH-PROTONEN IN $[(OC)_5Cr]_xN_yH_z$

Komplex	δ (NH) (ppm)
$[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$	16.20 ^a
$[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$	5.45 ^a
$(OC)_5CrN_2H_4$	4.85; 3.40 ^b
$(OC)_5CrNH_3$	1.90 ^a

^a In Aceton-*d*₆. ^b In Nitromethan-*d*₃.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der N₂H₂-, N₂H₄- und NH₃-Komplexe weisen ausschliesslich Resonanzsignale der NH-Protonen auf und zeichnen sich demgemäss durch besondere Einfachheit aus. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Beobachtung nur eines Resonanzsignals für $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ und $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ ist ein zusätzliches Indiz für die symmetrische Brückenstruktur dieser Komplexe. Aus Tab. 4 ist ausserdem zu ersehen, dass die chemischen Verschiebungen der NH-Protonen sich zwanglos mit den Oxidationsstufen der Stickstoffatome sowie der Säurestärke der NH-Liganden korrelieren lassen. Die Säurestärke von freiem Diimin ist zwar nicht bekannt, doch darf man erwarten, dass die vom NH₃ zum N₂H₄ hin wachsende Acidität der NH-Protonen beim Diimin weiter erhöht ist, da für NH-Verbindungen das gleiche wie für CH-Verbindungen gelten dürfte. So beobachtet man in der Reihe C₂H₆ → C₂H₄ → C₂H₂ ebenfalls eine wachsende Acidität der CH-Protonen.

Die grosse chemische Verschiebung der NH-Protonen in $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ ist zweifelsfrei auf die *sp*²-Hybridisierung der N-Atome zurückzuführen. So beobachtet man in Alkyldiazenen R-N=NH[30] wie in komplexgebundenen Ketiminen, z.B. in $(OC)_5Cr-NH=C(CH_3)_2$, ebenfalls wesentlich grössere NH-Verschiebungen zu tiefem Feld als in NH-Verbindungen mit formal *sp*³-hybridisierten N-Atomen. In $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ kommt zu diesem *sp*²-Hybridisierungseffekt vermutlich noch der relativ stark elektronenziehende Einfluss der (OC)₅Cr-Gruppen hinzu, der eine weitere magnetische Entschirmung der N₂H₂-Protonen bewirkt.

Bemerkenswert für NH-Signale ist die in den Komplexen häufig beobachtete geringe Linienbreite. Sie beträgt z.B. für die Signale von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ und $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ nur 2.7 Hz bzw. 3.3 Hz.

Auf die charakteristischen spektroskopischen Unterschiede, die $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ und andere Diimin-Komplexe gegenüber den von Chatt et al. isolierten N₂H₂-Komplexen aufweisen, wurde bereits früher hingewiesen [27,31].

Elektronenspektren

Die auf den ersten Blick hervorstechendste Eigenschaft aller Diimin-Komplexe ist ihre intensive, tiefe Farbe. Es waren daher auch diese intensiven Farben, die den ersten Hinweis dafür lieferten, dass bei der Oxidation von Hydrazin-Komplexen Diimin-Komplexe als reaktive Zwischenstufen auftreten.

Die beobachteten UV-Spektren sowie die ermittelten Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten sind in Fig. 3 und Tab. 5 wiedergegeben. Aus Fig. 3 ist zu ersehen, dass $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$, $(OC)_5CrN_2H_4$ und $(OC)_5CrNH_3$ UV-Spektren aufweisen, die typisch für Pentacarbonyl-metall(0)-amin Komplexe

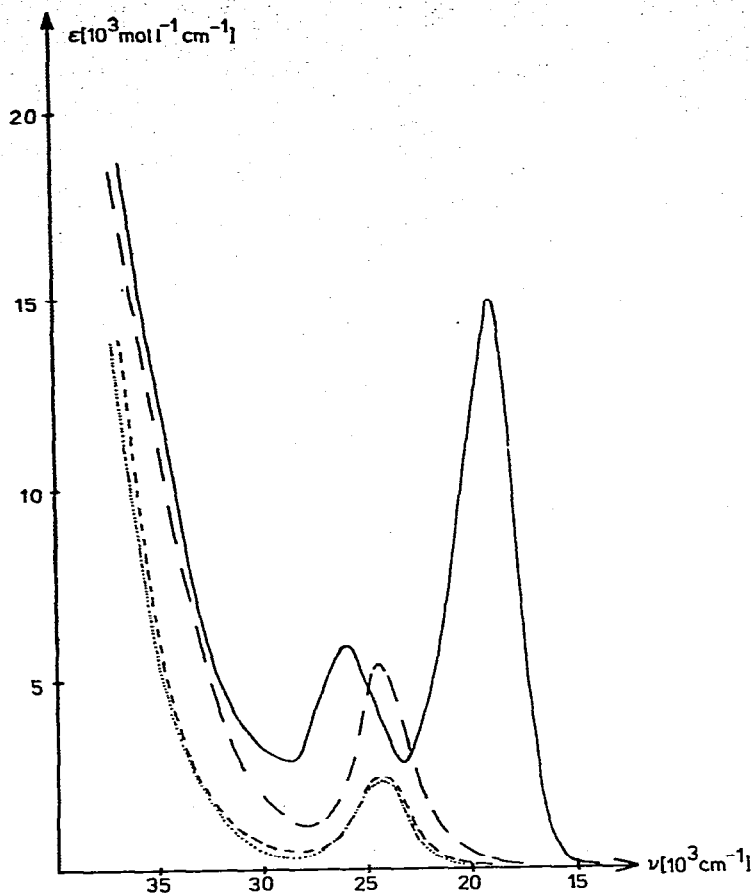


Fig. 3. UV-Spektren von $(OC)_5CrNH_3$ ·····, $(OC)_5CrN_2H_4$ ·····, $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ —·—· und $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ ——— in THF.

sind [32]. Aus den Extinktionen ergibt sich dabei deutlich, dass die Absorptionen bei 25000 cm^{-1} Elektronenübergängen zwischen den $(OC)_5Cr$ -Gruppen und dem Liganden zugeordnet werden müssen; bei allen Zweikern-Komplexen

TABELLE 5

UV-MAXIMA UND EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN DER $[(OC)_5Cr]_xN_yH_z$ -KOMPLEXE

Komplex	ν (cm^{-1})	ϵ_{max} ($\text{mol l}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)	Farbe
$(OC)_5CrNH_3$ ^a	24271	2480	gelb
$(OC)_5CrN_2H_4$ ^a	24390	2460	gelb
$[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ ^a	24242	5370	gelb
$[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ ^a	18867	15000	rotviolett
	25974	5850	
$[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ ^b	17006	8950	blau
	24691	3300	

^a In THF. ^b In CH_2Cl_2 .

beobachtet man für diese Absorptionen annähernd doppelt so grosse Extinktionskoeffizienten wie bei den Einkern-Komplexen. Gegenüber den N_2H_4 - und NH_3 -Komplexen weist der N_2H_2 -Komplex im langwelligen Bereich zusätzlich eine intensive Bande bei 18870 cm^{-1} auf, die für die tiefrote Farbe von $[(OC)_5Cr]_2 \cdot N_2H_2$ in THF verantwortlich ist. Ihre Lage ist offensichtlich vom Solvens abhängig, da sie in CH_2Cl_2 in beachtlichem Masse langwellig verschoben wird; die geringeren Extinktionswerte sind dabei auf Zersetzung des Komplexes zurückzuführen.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Alle Untersuchungen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Ausschluss von Luft in N_2 - oder Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Na, P_2O_5 oder Molekularsieb getrocknet und anschliessend destilliert.

Das verwendete Hydrazin wurde durch zweimalige Destillation über KOH unter vermindertem Druck weitgehend von Wasser befreit. Es enthielt noch ca. 4% Wasser.

p-Tosylazid wurde nach loc. cit. [33], 1,1'-Dihydroxyazocyclohexan nach [10,11], $(OC)_5CrNH_3$ nach [5b] und $(OC)_5CrN_2H_4$ nach [3] dargestellt.

Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 W Hg-Hochdruckbrenner (Original Quarzlampen, Hanau); die Bestrahlungsreaktionen wurden IR-spektroskopisch fortlaufend verfolgt.

Aufnahme der Spektren

1H -KMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 Spektrometer und einem JEOL C-60 HL-Spektrometer aufgenommen.

Die IR-Spektren von Festsubstanzen wurden auf einem Beckman IR 10 Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Tabletten oder kapillar zwischen CaF_2 -Fenstern vermessen. Die Lösungsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer PE 21 Spektrometer mit LiF-Prisma in NaCl- oder CaF_2 -Küvetten aufgenommen. Die Absorptionen der Lösungsmittel wurden kompensiert.

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK-2A-Spektrophotometer vermessen. Die Messungen erfolgten bei $20^\circ C$ in Quarzküvetten mit 1 mm Schichtdicke.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in einem Atlas CH 4 Massenspektrometer.

Darstellung von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$

7.0 g $Cr(CO)_6$ (31.8 mmol) werden in 400 ml THF bei $10^\circ C$ unter Durchleiten von N_2 bis zur möglichst vollständigen Umsetzung zu $(OC)_5CrTHF$ bestrahlt. Die tieforange Lösung wird unter Rühren langsam mit 0.48 ml N_2H_4 (15.1 mmol) versetzt, wobei ihre Farbe nach gelb umschlägt, und anschliessend im Wasserstrahlvakuum auf 70–80 ml eingengt. Aus dieser Lösung wird durch Kühlen auf $-30^\circ C$ die Hauptmenge des Hydrazin-Komplexes auskristallisiert, abdekantiert und durch Waschen mit 3–5 ml THF von anhaftendem $(OC)_5CrTHF$ befreit. Der

Kristallbrei wird bei 20°C und 10⁻³ Torr getrocknet, wobei gleichzeitig auskristallisiertes Cr(CO)₆ an einen wassergekühlten Sublimationsfinger absublimiert wird. Der erhaltene Rückstand wird aus THF umkristallisiert. Diese Verfahren besitzt gegenüber der in loc. cit. [3] angegebenen Methode den Vorteil, dass durch die rechtzeitige Abtrennung des unumgesetzten (OC)₅CrTHF sofort der praktisch reine Hydrazinkomplex erhalten wird.

Ausbeute: 4.9 g, 74% bezogen auf Cr(CO)₆. Elementaranalyse: Gef.: 28.93; H, 1.03; Cr, 24.72; N, 6.84. C₁₀H₄Cr₂N₂O₁₀ ber.: C, 28.85; H, 0.97; Cr, 25.05; H, 6.74%. Molmasse: Gef. (kryosk. in Dioxan): 425. Ber. 416.18.

Aus den Mutterlaugen der Umkristallisationen lassen sich durch Abziehen des THF weitere 1.5 g [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ gewinnen, die stark verunreinigt, für die Weiteroxidation zum Diimin-Komplex jedoch gleichermassen geeignet sind.

Darstellung von [(OC)₅Cr]₂N₂H₄

(a) Oxidation von [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ mit *p*-Tosylazid. 760 mg [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ (1.84 mmol) werden in 5 ml THF gelöst und mit 0.7 ml *p*-CH₃C₆H₄SO₂N₃ (4.5 mmol) versetzt. Die Lösung wird bei 35°C gerührt bis sie schwarzrot ist. Die Zeitdauer dafür ist oft sehr unterschiedlich und schwankt zwischen 1–2 h. Dabei entwickeln sich etwa 150 ml Gas. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen. Der ölige bis feste Rückstand wird mit 60 ml Hexan, dann mit 80 ml Benzol in mehreren Portionen extrahiert, um überschüssiges Tosylazid zu entfernen. Nach dem Trocknen wird in wenig THF aufgenommen (ca. 10–15 ml) und auf eine kühlbare, mit Kieselgel/Toluol gefüllte Säule (l 20 cm, Ø 2.5 cm) bei –25°C aufgegeben und mit Toluol chromatographiert. Die vorauslaufende tiefrotviolette Zone wird aufgefangen, das Lösungsmittel abgezogen und ein zweites Mal wie eben chromatographiert. Das nach der zweiten Chromatographie erhaltene Rohprodukt wird bei 20°C in wenig THF gelöst, über eine G4-Fritte filtriert und bei –30°C auskristallisiert. Die Mutterlauge wird abpipettiert und die Kristalle werden nochmals aus THF umkristallisiert.

Als wesentlich einfachere und bessere Variante der Aufarbeitung ist jedoch folgender Weg zu empfehlen: Der Rückstand der Hexan/Benzol-Extraktion wird getrocknet und darauf mit 150 ml einer Aceton/Wasser (1 : 4) Mischung in mehreren Portionen extrahiert, um entstandenes Tosylamid zu entfernen. Nach erneutem Trocknen wird Cr(CO)₆ aus dem Rückstand absublimiert, dieser anschliessend mit THF aufgenommen, über eine Fritte G4 filtriert und bei –30°C kristallisiert. Nach einer weiteren Umkristallisation ist die Substanz nach 12-stündigem Trocknen am Hochvakuum analysenrein.

Ausbeute: 100 mg (13%), bezogen auf [(OC)₅Cr]₂N₂H₄. Elementaranalyse: Gef.: C, 29.19; H, 0.53; Cr, 25.42; N, 6.83. C₁₀H₂N₂Cr₂O₁₀ ber.: C, 29.00; H, 0.49; Cr, 25.72; N, 6.77%. Molmasse: Gef. (massenspektrometrisch): 414. Ber.: 414.16. Zersetzungspunkt: 115–125°C.

(b) Oxidation von [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ mit H₂O₂/Cu²⁺/Na₂SO₄. 700 mg [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ (1.69 mmol) werden in 5 ml THF gelöst und bei –30°C mit 2 g Na₂SO₄ (oder 1 g SiO₂), 0.05 ml 0.1 *n* CuSO₄-Lösung, 0.05 ml HCl (konz) und 0.1 ml 80%igem H₂O₂ versetzt. Die Suspension wird dann bei –8°C etwa 1 h, dann noch 10 Min bei 0°C gerührt. Es entwickeln sich dabei meistens 100–120 ml Gas. Die tief schwarzrote Lösung wird dann rasch über eine G3-Fritte filtriert und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in Aceton bei –10°C gelöst, filtriert und

bei -78°C kristallisiert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, die Kristalle werden getrocknet und aus THF ein weiteres Mal umkristallisiert. Man erhält ca. 120 mg (17%) reinen Komplex, bezogen auf $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$.

(c) *Oxidation von $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^{2+}$.* 700 mg $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ (3.15 mmol) werden in 2 ml THF bei -78°C gelöst und mit 1.5 g Na_2SO_4 versetzt. Nun gibt man 0.05 ml 0.1 *n* CuSO_4 -Lösung und anschliessend eine Mischung von 0.25 ml H_2O_2 (85%ig) mit 1 ml THF zu. Es wird erst bei 0°C etwa 5 min gerührt, wobei leichte Gasentwicklung und Rotfärbung zu sehen ist, anschliessend wird die Kühlung weggenommen. Nach kurzer Zeit schäumt die Mischung auf und färbt sich dunkel. Man entfernt bei -20°C das Lösungsmittel. Nach Abtrennen von Zersetzungsprodukten und Na_2SO_4 erhält man nach mehrmaliger Umkristallisation aus Aceton und THF ca. 20 mg $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ (3%); Hauptprodukt der Reaktion ist $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$.

(d) *Oxidation von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ mit Luft.* 1.0 g $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ (2.4 mmol) werden im offenen Becherglas ca. 3–4 Tage an Luft aufbewahrt, bis sich die gelbe Farbe des Komplexes nach graugrün verändert hat. Die Farbe einer kleinen Probe, in THF gelöst, muss rotviolett sein. Die Aufarbeitung wird unter N_2 vorgenommen. Das Pulver wird mit THF extrahiert, über eine G4-Fritte filtriert und zweimal aus THF umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Diimincomplex beträgt etwa 8%, bezogen auf $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$.

(e) *Oxidation von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ mit $\text{Pb}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$.* 5.3 g $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ (12.7 mmol) werden in 50 ml THF gelöst und bei -50°C in mehreren Portionen mit insgesamt 8.5 g Bleitetraacetat (19.2 mmol) versetzt, wobei eine leichte Rotfärbung der Lösung auftritt. Anschliessend wird erst auf -20°C , dann innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmt, wobei sich die rote Farbe der Lösung vertieft. Zur Beendigung der Reaktion wird noch 15 Min bei 20°C gerührt, bis die Farbe der Lösung schwarzrot ist. Während der gesamten Reaktionszeit entwickeln sich etwa 200–400 ml Gas. Anschliessend wird durch die Reaktionslösung 5 Min H_2S -Gas geleitet, um unumgesetztes Bleitetraacetat zu reduzieren sowie das gebildete $\text{Pb}(\text{II})$ -Acetat auszufällen. Es wird zur Trockne abgezogen, der feste Rückstand bei -10°C in 120–150 ml THF aufgenommen und über Filterflocken mit einer G3-Fritte filtriert. Das Filtrat wird auf 60–70 ml eingengt und auf -35°C gekühlt. Der ausfallende Kristallbrei von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ wird zweimal umkristallisiert. Ausbeute 870 mg, 16.5% bezogen auf $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$.

Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ mit 1,1'-Dihydroxyazocyclohexan

1.0 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.55 mmol) wird in 150 ml THF bis zur vollständigen Umsetzung bestrahlt. Zu dieser Lösung wird bei 0°C etwa die halbäquimolare Menge einer ätherischen Lösung von 1,1'-Dihydroxyazocyclohexan zugegeben. Dann lässt man die Temperatur auf 20°C kommen. Nach 12-stündigem Rühren bei dieser Temperatur hat sich die orange Farbe der Lösung nicht verändert. Es wird zur Trockene abgezogen und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aus dem Rückstand absublimiert. Es wird bei 20°C mit Pentan extrahiert, über eine G4-Fritte filtriert und bei -78°C auskristallisiert. Man erhält 50 mg gelbe Blättchen von Cyclohexanon-imin-pentacarbonyl-chrom.

Darstellung der isotonenmarkierten Ammoniak-, Hydrazin-, und Diimin- $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexe.

(a) *Darstellung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2^{15}\text{N}_2\text{H}_4$.* 1.0 g $^{15}\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (7.7 mmol)

wird mit 4 g Ba(OH)₂ (23.3 mmol), 1 ml H₂O und 4 ml CH₃OH 1 h bei 20°C gerührt. Danach wird über eine Mikrodestillationsbrücke, zuerst bei 12 Torr und 20°C, dann bei 1 Torr und 80°C abdestilliert. Die Vorlage wird mit flüssigem N₂ gekühlt. In einem vorhergehenden Blindversuch mit normalem Hydrazinsulfat wurde durch Titration mit J₂-Lösung ermittelt, dass unter diesen Bedingungen etwa 235 mg Hydrazin (96%, bezogen auf N₂H₄ · H₂SO₄) überdestillieren. Dieses Destillat wird mit einer durch Bestrahlen von 4.8 g Cr(CO)₆ (21.8 mmol) erhaltenen Lösung von Cr(CO)₅ THF umgesetzt. Man erhält dabei beim Umkristallisieren zwei Fraktionen mit 1.2 und 1.1 g sauberem [(OC)₅Cr]₂¹⁵N₂H₄, sowie eine weitere Fraktion von 0.9 g, die stark mit Zersetzungsprodukten verunreinigt ist. Die Gesamtausbeute beträgt ungefähr 90%, bezogen auf ¹⁵N₂H₄ · H₂SO₄.

(b) *Darstellung von [(OC)₅Cr]₂¹⁵N₂H₂*. 1.98 g [(OC)₅Cr]₂¹⁵N₂H₄ (4.8 mmol) werden mit 2.2 ml *p*-Tosylazid analog zu [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ oxidiert. Nach Aufarbeitung erhält man 280 mg [(OC)₅Cr]₂¹⁵N₂H₂, 14% bezogen auf [(OC)₅Cr]₂ · ¹⁵N₂H₄.

(c) *Darstellung von (OC)₅CrND₃, (OC)₅CrN₂D₄ und [(OC)₅Cr]₂N₂D₄*. Diese Verbindungen wurden nach demselben Verfahren wie die H-Komplexe unter Verwendung von ND₃ in D₂O und N₂D₄ dargestellt. N₂D₄ wurde ohne vorherige Destillation eingesetzt.

(d) *Darstellung von [(OC)₅Cr]₂N₂D₂*. 3.0 g [(OC)₅Cr]₂N₂D₄ (47.1 mmol) werden nach dem oben angegebenen Verfahren mit 3.3 ml *p*-Tosylazid (21.2 mmol) oxidiert und aufgearbeitet. Anstelle von H₂O/Aceton wird mit 30 ml D₂O im Soxhlet bei 30°C im Wasserstrahlvakuum 36 h zur Entfernung von *p*-Tosylamid extrahiert. Nach dem Trocknen am Hochvakuum wird zweimal aus THF umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 300 mg [(OC)₅Cr]₂N₂D₂, 10% bezogen auf [(OC)₅Cr]₂N₂D₄.

(e) *H-D-Austausch an (OC)₅CrNH₃ mit D₂O/KOD*. 210 mg (OC)₅CrNH₃ (1 mmol) werden in 10 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 10 mg KOD (0.17 mmol) und 1.5 ml D₂O (82.5 mmol) gegeben. Nach 1-stündigem Rühren bei 20°C wird zur Trockene abgezogen. Dieser Austausch wird noch zweimal ohne erneuten Zusatz von KOD wiederholt. Nach gründlichem Trocknen wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält den volldeutერიerten Komplex (OC)₅-CrND₃.

(f) *H-D-Austausch an (OC)₅CrN₂H₄ mit D₂O*. 400 mg (OC)₅CrN₂H₄ (1.8 mmol) werden in 7.5 ml THF gelöst und mit 1.5 ml D₂O (82.5 mmol) versetzt. Dann wird 20 min bei 20°C gerührt, anschliessend wird am Hochvakuum zur Trockene abgezogen. Diese Reaktion wird zweimal wiederholt. Der nach Umkristallisation aus Toluol anfallende Komplex (OC)₅CrN₂D₄ ist nahezu protonenfrei.

(g) *H-D-Austausch an [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ mit D₂O*. 400 mg [(OC)₅Cr]₂N₂H₄ (0.97 mmol) werden in 7.5 ml THF gelöst, mit 1.5 ml D₂O (82.5 mmol) versetzt und 30 min gerührt. Dies wird nach Abziehen und Trocknen am Hochvakuum zweimal wiederholt. Der nach dem Umkristallisieren aus THF bei -78°C erhaltene Deuterohydrazinkomplex [(OC)₅Cr]₂N₂D₄ enthält in Spuren die undeutერიerte Ausgangsverbindung.

(h) *H-D-Austausch an [(OC)₅Cr]₂N₂H₂ mit CD₃OD*. 120 mg [(OC)₅Cr]₂N₂H₂ (0.29 mmol) werden in 5 ml THF gelöst und mit 1.5 ml CD₃OD (36.5

mmol) bei 0°C 30 min lang gerührt. Diese Umsetzung wird nach Abziehen und Trocknen am Hochvakuum einmal wiederholt, danach aus THF umkristallisiert. Der H-D-Austausch verläuft so rasch, dass in $[(OC)_5Cr]_2N_2D_2$ immer wieder äusserst leicht Protonen eingeschleppt werden.

Versuch zur Isolierung von $[(OC)_5Cr]_2N_2HJ^-$

75 mg $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ (0.18 mmol) werden in 8 ml CH_3OH gelöst und bei $-50^\circ C$ zu einer Lösung von 25.5 mg $KOCH_3$ (0.36 mmol) in 2 ml CH_3OH langsam zupipettiert. Es wird gerührt, bis die Farbe der Lösung nach hellrot umgeschlagen ist. Nach Zugabe von 2 ml einer bei $-15^\circ C$ gesättigten CH_3OH -Lösung von $[(C_2H_5)_4N]J$ wird auf $-78^\circ C$ gekühlt. Die ausfallenden orangeroten Kristalle werden abfiltriert und bei $-20^\circ C$ getrocknet. Sie verfärben sich bereits bei -10 bis $-5^\circ C$ nach gelb und werden IR-spektroskopisch als $[(C_2H_5)_4N][Cr_2(CO)_{10}J]$ identifiziert.

Versuche zur Darstellung von $[(OC)_5Cr]_2N_2$

(a) *Durch Disproportionierung von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$.* 160 mg $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ (0.39 mmol) werden in 30 ml THF und 10 ml CH_3OH gelöst und bei $-18^\circ C$ mit 7 mg $KOCH_3$ (0.1 mmol) versetzt. Diese Lösung wird 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Sie ist danach noch schwach rotviolett. Bei $-18^\circ C$ wird auf die Hälfte eingeeengt und dann bei $-78^\circ C$ versucht, einen eventuell gebildeten Distickstoffkomplex $[(OC)_5Cr]_2N_2$ auszukristallisieren. Es fallen jedoch im Verlaufe von 24 h keine Kristalle aus. Daraufhin wird bei $-25^\circ C$ zur Trockene gebracht und mit 3×5 ml Toluol extrahiert. Man erhält eine gelbe Lösung, die nur $Cr(CO)_6$ und wenig $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ enthält. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$ neben wenig unumgesetzten $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ sowie undefinierbarem Zersetzungsprodukt.

(b) *Durch Aufpressen von N_2 auf $(OC)_5CrTHF$.* 3.0 g $Cr(CO)_6$ (13.6 mmol) werden unter Argon in 400 ml THF bei $10^\circ C$ bis zur quantitativen Bildung von $(OC)_5CrTHF$ bestrahlt. Diese Lösung wird am Wasserstrahlvakuum auf etwa 40 ml eingeeengt. Auf 20 ml der Lösung werden bei $20^\circ C$ 100 atm N_2 aufgespresst, auf die restlichen 20 ml wird unter den gleichen Bedingungen Argon aufgespresst. Die beiden Lösungen zeigen nach 20 h die gleichen Lösungsspektren des $\nu(CO)$ -Bereiches. Es ist $Cr(CO)_6$ entstanden, das zum Teil auskristallisiert ist, ausserdem kann $(OC)_4Cr(THF)_2$, sowie Ausgangsprodukt $(OC)_5CrTHF$ nachgewiesen werden. Auf Zugabe von $P(C_6H_5)_3$ zu den Lösungen bildet sich ein Gemisch von $(OC)_5CrP(C_6H_5)_3$ und $[(OC)_4Cr\{P(C_6H_5)_3\}_2]$.

(c) *Durch Oxidation von $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ mit H_2O_2 .* 145 mg $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ (0.35 mmol) werden in 20 ml THF gelöst und bei $-18^\circ C$ mit 0.05 ml H_2O_2 (1.48 mmol) versetzt. Es wird nun 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei entwickeln sich 56 ml (2.5 mmol) Gas und es fällt ein brauner, unlöslicher Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, er enthält keine CO-Gruppen mehr. Die Lösung enthält Ausgangsprodukt und $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$.

Versuche zur Umsetzung des komplexgebundenen Diimins in $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$

(a) *Versuch zur Hydrierung von Tolan.* Zu einer Lösung von 50 mg Tolan (0.28 mmol) in 10 ml THF, die auf $45^\circ C$ gehalten wird, wird im Verlauf von 3 h eine eisgekühlte Lösung von 120 mg $[(OC)_5Cr]_2N_2H_2$ (0.29 mmol) in 15 ml

THF zugesetzt. Es wird dann noch 15 h bei 45°C gerührt, wobei die Lösung langsam gelb wird und ein feiner Niederschlag ausfällt. Nun wird das Lösungsmittel bei 20°C mit der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Der gelbgrüne Rückstand wird mit 50 ml Äther in mehreren Portionen extrahiert. Die Ätherlösung wird über eine G4-Fritte filtriert und anschliessend zur Trockene gebracht. Nach Absublimation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ kann nur Tolan, nicht aber Stilben nachgewiesen werden.

(b) *Versuch einer Diels–Alder-Reaktion.* 194 mg $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ (0.47 mmol) werden in 35 ml THF mit 0.2 ml Cyclohexadien (2.1 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen. Im Rückstand können nur $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ und $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ nachgewiesen werden.

(c) *Photochemische Umsetzung mit Cyclopenten.* 70 mg $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ (0.17 mmol) werden in 35 ml THF in Gegenwart von 0.5 ml Cyclopenten bei -30°C bestrahlt. Nach ca. 2 h ist die Lösung tief dunkelviolett, zeigt aber im IR-Spektrum bei Raumtemperatur nur mehr die Anwesenheit von $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$. (Diese Lösung färbt sich bei Raumtemperatur nahezu momentan rotorange.) Es wird nach Ende der Bestrahlung bei -30°C bis auf etwa 3 ml eingengt. Versuche, bei -78°C ein Produkt auszukristallisieren, schlagen fehl. Daraufhin wird bei -30°C das restliche Lösungsmittel abgezogen. Es hinterbleibt ein violettbrauner, öliges Rückstand, der nicht vollständig getrocknet werden kann. Versuche, darin enthaltene Produkte zu identifizieren, führten zu keinem Ergebnis.

Versuche zur Reduktion von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$

(a) *Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ mit NaBH_4 .* 460 mg $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ (1.11 mmol) werden zusammen mit 165 mg NaBH_4 (4.4 mmol) in 40 ml THF gelöst und 4 h bei 20°C gerührt, wobei sich die Lösung orangerot färbt. Laut IR-Vergleichspektrum mit einer authentischen Probe hat sich der Hydrazinkomplex zu $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]\text{Na}$ umgesetzt. Es werden nun 10 g KOH, in 30 ml H_2O gelöst, zu der Lösung gegeben; anschliessend wird auf etwa 40°C erwärmt. Das im Reaktionsgefäss befindliche Gas wird nun durch einen schwachen N_2 -Strom verdrängt und dabei durch eine Waschflasche, die mit 20 ml 0.1 n HCl gefüllt ist, geleitet, um eventuell entstandenes freies Ammoniak aufzufangen. Nach 2 h wird die vorgelegte HCl zurücktitriert. Es kann kein NH_3 durch Titration nachgewiesen werden. Nach Abziehen der Reaktionslösung zur Trockene ist im Rückstand kein $(\text{OC})_5\text{CrNH}_3$ nachweisbar.

(b) *Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ mit verschiedenen Reduktionsmitteln.* Jeweils 200 mg $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ (0.48 mmol) in 20 ml THF werden mit folgenden Reduktionsmitteln versetzt: 200 mg Zn/1 ml HCl (konz) (3.1 mmol); 0.6 ml $\text{CH}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (6 mmol); 50 mg Cr/2 ml HCl (konz) (als Cr^{2+} 0.96 mmol); 100 mg CuCl/0.1 ml HCl (konz) (1 mmol); 2 ml H_2SO_3 (3 mmol); 210 mg $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ / 4 ml H_2O (0.5 mmol); 0.5 ml HCOOH (10 mmol); 120 mg Sn/2 ml HCl (konz) (1 mmol). Nach 2 h Reaktionszeit wird von ungelösten Bestandteilen über eine G-4-Fritte filtriert und zur Trockene abgezogen. Weder in den auf der Fritte zurückbleibenden Produkten noch im Filtrat kann $(\text{OC})_5\text{CrNH}_3$ nachgewiesen werden.

Kondensationsreaktionen von $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ mit Aldehyden und Ketonen

(a) *Umsetzung mit Aceton.* 500 mg $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ (2.25 mmol) werden in

10 ml Aceton (138 mmol) gelöst und 2 h bei 20°C gerührt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung schwach orange verfärbt. Danach wird am Wasserstrahlvakuum das Lösungsmittel entfernt. Nach 2-stündigem Trocknen am Hochvakuum wird mit 150 ml Hexan in mehreren Portionen extrahiert und die gelbe Hexanlösung über eine G4-Fritte filtriert. Der Rückstand der Hexanextraktion enthält hauptsächlich $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$. Aus der Hexanlösung fallen bei -78°C feine Kristalle aus. Die überstehende Lösung wird abdekantiert; das gebildete $(OC)_5CrNH_2NC(CH_3)_2$ ist nach einer weiteren Umkristallisation aus Hexan analysenrein. Ausbeute: 180 mg, 30% bezogen auf $(OC)_5CrN_2H_4$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 36.43; H, 3.28; Cr, 19.27; N, 10.45. $C_8H_8CrN_2O_5$ ber.: C, 36.40; H, 3.05; Cr, 19.72; N, 10.61%. Molmasse: Gef.: (massenspektrometrisch) 264, Ber.: 264.18.

(b) *Umsetzung mit Acetaldehyd.* 500 mg $(OC)_5CrN_2H_4$ (2.25 mmol), in 10 ml THF gelöst, werden mit 1 ml frisch destilliertem Acetaldehyd (175 mmol) versetzt und 1.5 h bei 0°C und anschliessend noch 1 h bei 20°C gerührt, wobei sich die Lösung schwach rot färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der trockene, gelegentlich auch etwas ölige Rückstand mit etwa 30 ml Hexan extrahiert und die Hexanlösung über eine G4-Fritte filtriert. Bei -78°C kristallisieren feine Blättchen von $[(OC)_5CrN_2(CHCH_3)_2]$ aus, die nach nochmaliger Umkristallisation aus Hexan und 24-stündigem Trocknen am Hochvakuum bei -20°C analysenrein sind. Ausbeute: 150 mg, 24% bezogen auf $(OC)_5CrN_2H_4$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 39.37; H, 3.07; Cr, 18.47; N, 9.71. $C_9H_8CrN_2O_5$ ber.: C, 39.15; H, 2.92; Cr, 18.84; N, 10.15%. Molmasse: Gef. (massenspektrometrisch): 276, Ber.: 276.19.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 D. Sellmann und E. Thallmair, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 753.
- 2 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, **76** (1964) 873; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3** (1964) 730.
- 3 D. Sellmann, *Z. Naturforsch. B*, **25** (1970) 890.
- 4 D. Sellmann, *Z. Naturforsch. B*, **26** (1971) 1070.
- 5 (a) H. Behrens und W. Klek, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **292** (1957) 151; (b) W. Strohmeier, J.F. Guttenberger, H. Blumenthal und G. Albert, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3419.
- 6 D. Sellmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 W.L. Latimer, *Oxidation Potentials*, 2nd Ed., Prentice-Hall, Inc., New York, 1952, S. 99.
- 8 R.G. Hayther, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4376.
- 9 S. Hünig, H.R. Müller und W. Thier, *Angew. Chem.*, **77** (1965) 368; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4** (1965) 271.
- 10 E. Schmitz, R. Ohme und S. Schramm, *Angew. Chem.*, **75** (1963) 208; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2** (1963) 157.
- 11 E. Schmitz, *Angew. Chem.*, **76** (1964) 197; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3** (1964) 333.
- 12 E.O. Fischer und L. Knauss, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 1262.
- 13 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organometal. Chem.*, **90** (1975) 309.
- 14 D. Sellmann und G. Maisel, *Z. Naturforsch. B*, **27** (1972) 465, 718.
- 15 J.J. Turner, persönliche Mitteilung.
- 16 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1966, S. 57.

- 17 N. Tanaka, M. Kamada, J. Fujita und E. Kyuno, *Bull. Soc. Chem. Jap.*, 37 (1964) 222.
- 18 I. Nakagawa und T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 759.
- 19 S.G. Frankiss und F.A. Miller, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1235.
- 20 J.R. Durig, S.F. Bush und E.F. Mercer, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 4238.
- 21 E. Catalano, R.H. Sanborn und J.W. Frazer, *J. Chem. Phys.*, 38 (1962) 2265.
- 22 M. Guay und R. Savoie, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 201.
- 23 E.J. Blau und F. Hochheimer, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 1174; A. Trombetti, *Can. J. Phys.*, 46 (1968) 1005, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 1086; K. Rosengren und G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 506; V.E. Bondybey und J.W. Nibler, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 2125.
- 24 N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1456.
- 25 R. Minkwitz, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 411 (1975) 1.
- 26 D. Sellmann, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C46.
- 27 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C22.
- 28 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 1019.
- 29 G. Huttner, W. Gartzke und K. Allinger, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 860; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 822.
- 30 E.M. Kosower, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 193.
- 31 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 229.
- 32 M. Wrighton, *Chem. Rev.*, 74 (1974) 401.
- 33 M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, *Org. Synth.*, 48 (1968) 36.