

Preliminary communication

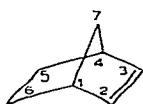
Übergangsmetallkomplexe mit *N*-haltigen Liganden IV*. Koordinationsverbindungen des 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten-2

MAX HERBERHOLD und WOLFGANG GOLLA

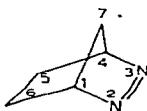
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Oktober 1970)

Im Zusammenhang mit den Übergangsmetallkomplexen des molekularen Stickstoffs hat auch die Koordinationschemie der aliphatischen und aromatischen Azoverbindungen neue Impulse erhalten. Wir haben die dem Norbornen (I) strukturanaloge Azoverbindung 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten-2 (II)^{2,3} mit Metallcarbonylkomplexen umgesetzt und dabei drei verschiedene Möglichkeiten der Komplexbildung beobachtet.

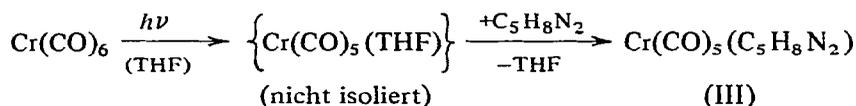


(I)



(II)

Gegenüber dem Komplexfragment Chrompentacarbonyl $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, das bei der Photolyse von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Tetrahydrofuran (THF) entsteht, verhält sich 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten-2 (II) als einzähliger Zweielektronen-Ligand:

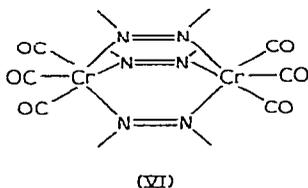


Während im ¹H-NMR-Spektrum des freien Liganden (II) nur ein Signal für die Brückenkopfprotonen 1 und 4 auftritt (τ 4.98 in Aceton-*d*₆), ist diese Absorption im Komplex (III) deutlich in zwei Signale aufgespalten (τ 4.84 und 4.94 in Aceton-*d*₆). Dies weist auf eine unsymmetrische Koordination des Azoliganden über das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms hin.

Auch in den Komplexen Mesitylen-chrom-tricarbonyl $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ lässt sich mit Hilfe der photo-

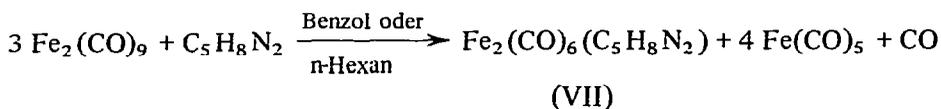
*Für II. und III. Mitteilung siehe Ref. 1.

Der zweikernige Komplex (VI) ist in *n*-Hexan unlöslich; in Benzol, THF oder Aceton löst er sich mit intensiv roter Farbe. Im Carbonyl-bereich des IR-Spektrums treten nur 2 Banden auf (1897 und 1844 cm^{-1} in Benzol); die längerwellige Absorption ist stark verbreitert. Dieses Bild entspricht einer *cis*-[Cr(CO)₃]-Gruppierung mit endständigen CO-Liganden (Dreifuss). Im ¹H-NMR-Spektrum von (VI) in Benzol-*d*₆ ist das Signal der Brückenkopfprotonen 1 und 4 (τ 5.56) nicht aufgespalten, in Aceton-*d*₆ (τ 5.11) lässt sich eine sehr geringfügige Aufspaltung (~ 1 Hz) erkennen. Nach diesen Beobachtungen sollten sich alle Stickstoffatome der drei Azoliganden im Komplex Cr₂(CO)₆(C₅H₈N₂)₃ in sehr ähnlicher Umgebung befinden. Wir schlagen eine zweikernige Struktur mit drei Azobrücken vor:



Ein ähnlicher Molekülbau mit drei Brückenliganden wird auch für andere Komplexe des Typs Cr₂(CO)₆(L-L)₃ angenommen (L-L = Äthylendiamin⁵, 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan⁶, Dioxan⁷). Anhand der bisher vorliegenden Daten für den Komplex (VI) lässt sich jedoch eine Struktur mit nur einer Azobrücke und je einem chelatbildenden Azoliganden pro Chromtricarbonyl-Gruppe nicht eindeutig ausschliessen (vgl. ⁸). Auch das Dipolmoment von (VI) (2.03 ± 0.1 D in Benzol bei 20°) lässt keine klare Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu.

Eine dritte Art der Komplexbildung des 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptens-2 (II) tritt bei der Umsetzung mit Dieisenenneacarbonyl Fe₂(CO)₉ auf: In dem entstehenden Substitutionsprodukt des Typs Fe₂(CO)₆(C₅H₈N₂) (VII) ist die Azogruppe formal als Sechselektronen-Ligand gebunden. Das bei der Substitution freiwerdende CO wird teilweise unter Bildung von Fe(CO)₅ verbraucht; die Umsetzung entspricht ungefähr der Stöchiometrie:



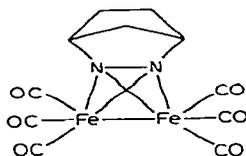
Das Signal der Brückenkopfprotonen 1 und 4 ist im Komplex (VII) praktisch nicht aufgespalten. Im Vergleich zu den Komplexen (III)–(VI) wird jedoch sowohl in Benzol-*d*₆ (τ 7.14) wie auch in Aceton-*d*₆ (τ 6.01) eine wesentlich stärkere Verschiebung dieser Absorption zu höheren Feldern beobachtet, wenn 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten-2 (II) (τ 5.27 in Benzol-*d*₆ bzw. τ 4.98 in Aceton-*d*₆) im Komplex (VII) gebunden ist. Offenbar wird die Äquivalenz der beiden Azo-Stickstoffatome im Komplex kaum beeinträchtigt, obwohl ihre Natur gegenüber dem freien Liganden (II) erheblich verändert ist. Der Komplex Fe₂(CO)₆(C₅H₈N₂) (VII) ist somit ein weiteres Beispiel für Verbindungen, in denen eine Azogruppe eine zweifach verbrückende Funktion zwischen zwei Fe(CO)₃-Fragmenten

TABELLE I
CHARAKTERISTISCHE DATEN FÜR KOMPLEXVERBINDUNGEN MIT 2,3-DIAZABICYCLO[2.2.1]HEPTEN-2

Nr.	Verbindung	Farbe ^a	F.p. (°C)	Sublimations- temperatur im HV ($\sim 10^{-2}$ mm)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1}) ^f	$\tau(\text{H}^1, \text{H}^4)$ ^h
(II)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$	farblos	96 ^b	Raumtemperatur		4.98
(III)	$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$	gelb	55 ^c	45–50	2073, 1992, 1947, 1929	4.84 4.94
(IV)	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$	tiefrot	92–93	60–80	1898, 1842	5.22 5.26
(V)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$	orange	124	60–80	1947, 1883	5.30 ⁱ
(VI)	$\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_3$	tiefrot	Zers. > 200 ^d	~ 150 ^e	1897, 1844 ^g	5.11
(VII)	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$	orange	111–112	60–80	2073, 2026, 1997, 1976, 1966	6.01

^a In mässig konzentrierter Lösung (in Benzol oder Aceton). ^b Literatur²: 99–99.5^c. Die zunächst gelbe Schmelze verfärbt sich infolge Bildung von (VI) allmählich nach rot. ^c Kein Schmelzpunkt bis 350^o. ^d Unter Zersetzung des Rückstandes. ^e C≡O-Valenzfrequenzen in n-Hexan. ^f In Benzol. ^g Chemische Verschiebung der Brückenkopprotonen (H¹, H⁴) in Aceton-d₆; 60 MHz, TMS als int. Standard, Konzentration der Messlösung 0.1 mMol/0.3 ml oder gesättigte Lösung (VI). ^h Nur eine Absorption neben dem intensiven Signal der Cyclopentadienylprotonen (τ 5.45) sichtbar.

ausübt; analoge Komplexe dieses Typs sind etwa mit *cis*-Azomethan^{9,10}, Benzo[*c*]cinnolin¹¹⁻¹³ und 2-(Methylazo)propen¹⁴ bekannt. Aus den Röntgenstrukturanalysen der Komplexe mit *cis*-Azomethan¹⁰ und Benzo[*c*]cinnolin¹³ geht hervor, dass die N–N-Bindungsachse zur Fe–Fe-Bindung senkrecht steht.



(VII)

Tabelle I gibt eine Zusammenstellung der dargestellten Koordinationsverbindungen mit 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten-2. Alle Komplexe (III–VII) sind diamagnetisch; sie sind im festen Zustand lediglich luftbeständig und lassen sich im Hochvakuum sublimieren. Die analytische Zusammensetzung ergibt sich eindeutig aus der Elementaranalyse und aus dem Muster der C=O-Valenzschwingungen im IR-Spektrum. Das charakteristische Bild des Protonenresonanzspektrums von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten-2 (II) (vgl. ¹⁵) bleibt in den Komplexen (III–VII) in seinen Grundzügen erhalten. Die Massenspektren zeigen stets eine stufenweise Abspaltung der CO-Liganden aus dem Komplex; die Fragmentierung der koordinativ gebundenen Azoverbindung lässt sich jedoch nur mit Schwierigkeiten interpretieren, weil die einfachen Massenspektren eine Unterscheidung zwischen CO-, N₂- und C₂H₄-haltigen Bruchstücken nicht erlauben.

Da 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten-2 sowohl thermisch wie photochemisch^{19-21, 15, 22} unter Freisetzung von Stickstoff abgebaut werden kann, kommen die beschriebenen Komplexe mit Metallcarbonyl-Resten als Vorläufer für Koordinationsverbindungen des molekularen Stickstoffs in Betracht. Dasselbe gilt für die Komplexe des 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptens-2, die bei der Umsetzung mit Kupfer(I)-chlorid^{2, 3} bzw. mit Platin(II)-chlorid-Verbindungen²³ entstehen.

DANK

Wir danken Herrn Professor E.O. Fischer für sein Interesse und die Förderung unserer Untersuchungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für wertvolle finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- 1 M. Herberhold und H. Brabetz, *Chem. Ber.*, 104 (1971) im Druck.
- 2 O. Diels, J.H. Blom und W. Koll, *Ann. Chem.*, 443 (1925) 242.
- 3 O. Diels und W. Koll, *Ann. Chem.*, 443 (1925) 262.
- 4 M. Herberhold und C.R. Jablonski, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 767.
- 5 W. Hieber und K. Rieger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 300 (1959) 288.
- 6 F. Zingales und F. Canziani, *Gazz. Chim. Ital.*, 92 (1962) 343.
- 7 H. Werner und E. Deckelmann, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 564; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 544.
- 8 H. Werner und R. Prinz, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 265.

- 9 G.R. Knox, persönliche Mitteilung an R.J. Doedens und J.A. Ibers, vgl. Ref. 10.
- 10 R.J. Doedens und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2709.
- 11 R.P. Bennett, *Abstr. 155th Nat. Meeting, Amer. Chem. Soc., San Francisco, Calif., April 1968*; vgl. Ref. 13.
- 12 C.D. Campbell und C.W. Rees, *Chem. Commun.*, (1969) 537.
- 13 R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 429.
- 14 S. Otsuka, T. Yoshida und A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2514.
- 15 W.R. Roth und M. Martin, *Ann. Chem.*, 702 (1967) 1.
- 16 R. Criegee und A. Rimmelin, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 414.
- 17 S.G. Cohen, R. Zand und C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2895.
- 18 R.J. Crawford, R.J. Dummel und A. Mishra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3023.
- 19 C. Steel, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1779.
- 20 T.F. Thomas und C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5290.
- 21 T.F. Thomas, C.I. Sutin und C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5107.
- 22 P.S. Engel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6903.
- 23 R.G. Denning und J. Thatcher, *Abstr. 155th Nat. Meeting, Amer. Chem. Soc., San Francisco, Calif., April 1968*; Vortrag M 199.

J. Organometal. Chem., 26 (1971) C27–C32

Errata

J. Organometal. Chem., Vol. 24, No. 3 (October 1970)

page 807, line 4 should read:

is a relatively larger back-donation of charge from the metal to the CO group

J. Organometal. Chem., Vol. 25, No. 1 (November 1970)

page 52, Table 1, 1st column, first example should read: 

page 55, line 16 should read:

pour (II), un peu élargi par le couplage faible avec les H en α de la double liaison et

ref. 3 should read:

3 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 33 (1969) 1975.