

Preliminary communication

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden

X*. Diimin-Komplexe. 2. $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$, das zweite Beispiel einer neuen Klasse von Verbindungen

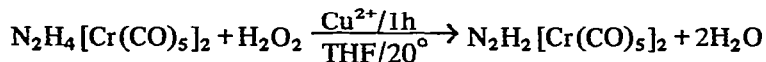
DIETER SELLMANN, ALFRED BRANDL und RALF ENDELL

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)

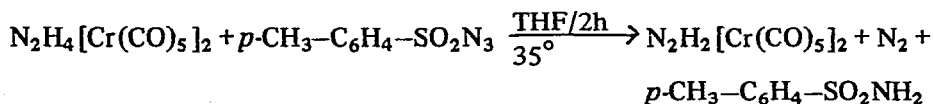
(Eingegangen den 15. Dezember 1972)

In unserer letzten Mitteilung¹ berichteten wir über die Isolierung von *trans*- $N_2H_2[C_5H_5Mn(CO)_2]_2$. Auf die Bedeutung von Diiminkomplexen für die Aufklärung der Struktur und chemischen Eigenschaften von N_2H_2 sowie der N_2 -Assimilation braucht nicht besonders hingewiesen werden². An dieser Stelle wollen wir über den zweiten Komplex berichten, in dem die Einheit N_2H_2 zweifelsfrei als Diimin, $HN=NH$, gebunden ist.

Oxydiert man $N_2H_4[Cr(CO)_5]_2^3$ in THF bei Raumtemperatur mit H_2O_2 , so färbt sich die gelbe Reaktionslösung tiefdunkelrot und es bildet sich der Diiminkomplex $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ gemäss folgender Gleichung:



Das so erhaltene Produkt ist jedoch in der Regel noch mit Ausgangskomplex verunreinigt. Mit besseren Ausbeuten und frei von Hydrazinkomplex lässt sich der Diiminkomplex nach folgender Gleichung darstellen:



Nach Beendigung der Reaktion wird zur Trockne abgezogen, unumgesetztes Azid mit Hexan eluiert, der Rückstand in THF gelöst und über SiO_2 /Toluol bei -30° chromatographiert. Die dabei durchlaufende violette Zone wird aus THF bei -78° umkristallisiert. $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ fällt in Form dunkelroter Nadelchen aus, die beim Trocknen im Hochvakuum schwarzgrüne Kristalle mit metallisch glänzender Oberfläche ergeben. Diese Kristalle sind mässig luftempfindlich und lösen sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln wie THF oder Aceton mit rotvioletter Farbe. In einem

*Für IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

abgeschmolzenen Röhrrchen zersetzen sie sich bei 115–125°, wobei die Farbe nach grün-gelb umschlägt und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ an den kalten Teil des Röhrrchen sublimiert.

Eine Lösung der Kristalle in Aceton- d_6 weist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 10° ausschliesslich ein Signal bei δ 16.14 auf, das etwas verbreitert ist. Die extreme chemische Verschiebung der Protonen um mehr als 16 ppm zu tiefen Feldern (bezogen auf TMS) lässt auch bei diesem Komplex auf eine erhebliche Acidität der Diiminprotonen schliessen.

Die chemischen Verschiebungen, die für $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{N}_2\text{H}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ beobachtet werden, liegen somit in einem völlig anderen Bereich als die kürzlich beschriebenen Werte der Komplexe $[\text{MX}_2(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{dppe})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)⁴.

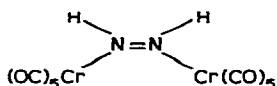
Die Resonanzen der N_2H_2 -Protonen in diesen Komplexen, die im Bereich von δ 3 bis δ 6 erscheinen, weisen demnach nämlich ähnliche Verschiebungen auf, wie man sie für die N_2H_4 -Protonen in Hydrazinkomplexen wie $(\text{OC})_5\text{M}-\text{N}_2\text{H}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_4$ oder $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ beobachtet⁵. Es stellt sich nunmehr die Frage, ob es sich bei jenen Komplexen nicht in der Tat um Hydrazidokomplexe mit einer $\text{M}=\text{N}-\text{NH}_2$ -Gruppierung handelt, was von den Autoren ebenfalls nicht ausgeschlossen wurde.

Aufschluss darüber, ob der Diiminligand in $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ in der *cis*- oder *trans*-Form vorliegt, sollte das IR-Spektrum geben; eine endgültige Entscheidung darüber wird jedoch erst möglich sein, wenn auch die deuterierten und ^{15}N -markierten Komplexe vorliegen. Die Zahl der im KBr-Spektrum beobachteten Schwingungen deutet jedoch bereits darauf hin, dass in erster Linie der *cis*- $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ -Komplex gebildet worden ist.

Im $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Bereich beobachtet man zwei mittelstarke scharfe Absorptionen bei 3480 und 3250 cm^{-1} , die nur mit den symmetrischen und asymmetrischen $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Schwingungen des *cis*-Diimins vereinbar sind. (Alle anderen $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Komplexe mit N_xH_y -Liganden weisen in diesem Bereich Absorptionen bei anderen Frequenzen auf: $(\text{OC})_5\text{CrNH}_3$ 3400s, 3318w; $(\text{OC})_5\text{CrN}_2\text{H}_4$ 3380m, 3320s, 3275m, 3190w; $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ 3355s, 3300s⁵.) Der $\nu(\text{CO})$ -Bereich zeigt das für eine $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Gruppierung typische Bild mit einer schwachen $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2060 cm^{-1} (A_1) und einer sehr starken breiten Bande bei 1905 cm^{-1} (A_1, E), die zu höheren Frequenzen hin zwei Schultern besitzt.

In dem Bereich von 1900 bis 1000 cm^{-1} , in dem keine $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Schwingungen zu erwarten sind, werden bei 1415, 1350 und 1110 cm^{-1} drei mittelstarke Absorptionen beobachtet. Da für *cis*-Diimin in diesem Bereich 3 Absorptionen erwartet werden, müssen diese Banden von den IR-aktiven $\text{N}=\text{N}$ -Valenz- und $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$ -Deformationsschwingungen herrühren.

Darstellung, reaktives Verhalten, Elementaranalysen, Mol-Gewichtsbestimmung sowie $^1\text{H-NMR}$ und IR-Spektren machen somit für die beschriebene Verbindung folgende Struktur wahrscheinlich:



Elementaranalyse: Gef.: C, 29,19; H, 0,53; N, 6,83; Cr, 25,72; Mol-Gew. massenspektroskopisch 414. $C_{10}H_2Cr_2N_2O_{10}$ ber.: C, 29,00; H, 0,49; N, 6,77; Cr, 25,15; Mol-Gew. 414,16.

DANK

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit einer grosszügigen Sachbeihilfe unterstützt.

LITERATUR

- 1 D. Sellmann, *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) C46.
- 2 vergl. dazu: J.R. Postgate (Ed.), *The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation*, Plenum Press, London, 1971.
- 3 D. Sellmann, *Z. Naturforsch., B*, **26** (1971) 1070.
- 4 J. Chatt, G.A. Heath und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1010.
- 5 D. Sellmann, unveröffentlichte Ergebnisse.