

Preliminary communication

SPALTUNG DER N=N-BINDUNG VON DIAZIRINEN DURCH $Ru_3(CO)_{12}$

P. MASTROPASQUA, A. RIEMER, H. KISCH*,

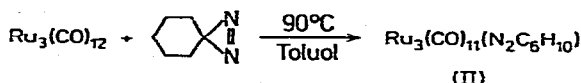
*Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstr. 34–36,
 D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

und C. KRÜGER

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Januar 1978)

Auf Grund ihrer besonderen sterischen Gegebenheiten sind Diazirine, R_2CN_2 , ausgezeichnete Modellverbindungen zum Studium der koordinativen Eigenschaften der N=N-Bindung [1]. Bei der Umsetzung von Diazirinen mit Eisen-carbonylen haben wir, neben erwarteten Komplexen, auch $(R_2C=N)(OC=N)Fe_2(CO)_6$ (I) und $(R_2C=N)_2Fe_2(CO)_6$ isoliert, welche durch Spaltung der N=N-Bindung, eine sehr seltene Reaktion, entstanden sind [2]. Da andererseits in den Reaktionen mit Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonylen bisher keine Spaltung des Diazirinringes beobachtet wurde [3, 4], erschien es wichtig zu untersuchen, ob dies ein allgemeiner Reaktivitätsunterschied zwischen Metallcarbonylen der VI. und VIII. Nebengruppe sei. Aus diesem Grund haben wir Pentamethyldiazirin mit $Ru_3(CO)_{12}$ in Toluol bei 90°C umgesetzt und dabei einen neuartigen Komplex der Zusammensetzung $(C_6H_{10}N_2)Ru_3(CO)_{11}$ (II) isoliert.



Das IR-Spektrum von II enthält, neben den terminalen $\nu(CO)$ Banden, intensive Absorptionen bei 2205 (NCO) und 1630 cm^{-1} ($N=CR_2$), welche auf eine Spaltung des Diazens hinweisen. Die Röntgenstrukturanalyse (C. Krüger) (Zell-daten: $a\ 15.542(2)$, $b\ 8.8880(7)$, $c\ 16.6729(7)\text{ \AA}$, $\beta\ 93.233(5)^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}}\ 2.084\text{ g cm}^{-3}$, $V\ 2299.46\text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$, 5761 Reflexe, davon 1124 un-beobachtet (2σ); $R = 0.027$, $R_w = 0.033$)* von II (Fig. 1) ergab eine trigonale Anordnung angenähert oktaedrisch koordinierter Ru-Atome, wobei eine $Ru(CO)_4$ -Einheit zwei $Ru(CO)_3$ -Teile über Metall–Metall-Bindungen ($2.841(1)\text{ \AA}$) verknüpft. Die Ru-Atome der $Ru(CO)_3$ -Fragmente werden durch je eine überbrückende Isocyanatgruppe sowie eine Pentamethylen-ketiminat-Gruppe auf nur

*Zur Mess- und Regeltechnik siehe Ref. 5. Atomparameter sowie F_0/F_c -Tabellen sind auf Wunsch von den Autoren (C.K.) erhältlich.

schwach wechselwirkendem Abstand (3.038(1) Å) gehalten. Hierbei ist die Isocyanatgruppe in sich linear (N1—C11 1.184(4) Å, C11—O11 1.174(5) Å) und zu Ru2 bzw. Ru3 äquidistant (N—Ru 2.187(2) Å) angeordnet, während die Ketonatgruppe (N2—C12 1.284(4) Å) eine geringfügige Verzerrung (Ru2—N2 2.089 Å, Ru3—N2 2.099 Å) aufweist. Der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen Ru2—N1—Ru3 und Ru2—N2—Ru3 beträgt 124.5°, wobei sich beide Stickstoffatome auf 2.672(4) Å nähern. Beide Liganden sind formal als Drei-Elektronen-Donoren zu betrachten. Unter Einbeziehung beider Metall—Metall-Bindungen sind somit sämtliche Ru-Atome im Komplex edelgas-konfiguriert.

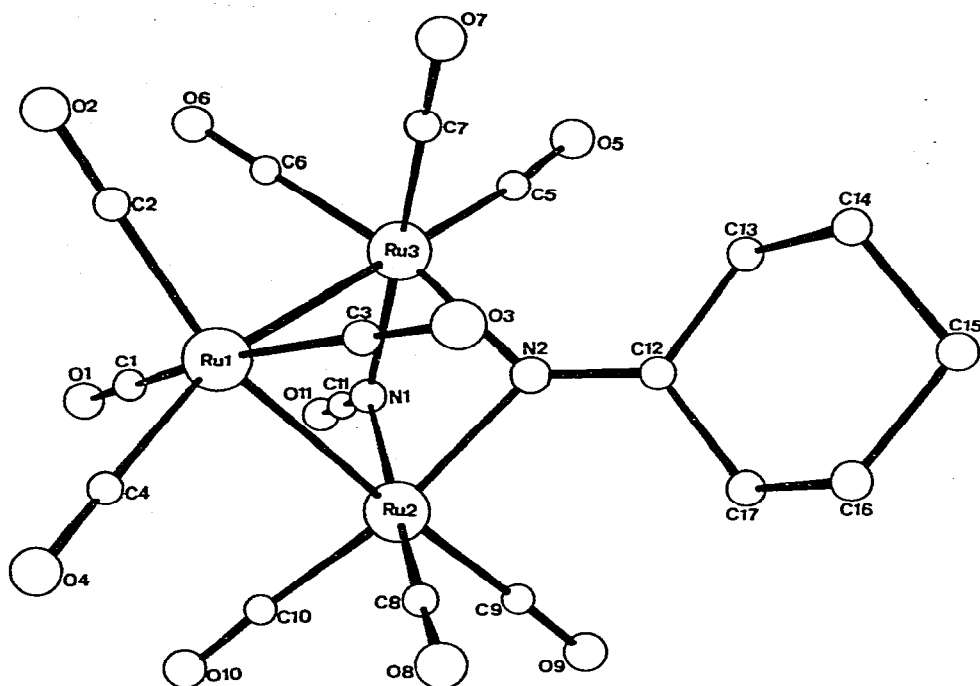


Fig. 1. Struktur von $(C_6H_{10}N_2)Ru_3(CO)_{11}$ (II).

Ob die Bildung von II direkt aus $Ru_3(CO)_{12}$ und dem Diazirin, oder durch Addition von $[Ru(CO)_4]$ an die Ru—Ru-Bindung des zu I analogen, noch unbekanntem intermediären Komplexes $(R_2C=N)(OC=N)Ru_2(CO)_6$ erfolgt, kann gegenwärtig noch nicht entschieden werden. Vorläufige Ergebnisse begünstigen den direkten Reaktionsweg, da weder $Fe_2(CO)_9$, noch $Ru_3(CO)_{12}$ mit dem Eisenkomplex I bei 90°C zu einem zu II analogen Komplex reagieren. Dieses weitere Beispiel einer Spaltung der N=N-Bindung eines Diazens dokumentiert den eingangs erwähnten Reaktivitätsunterschied zwischen Übergangsmetallverbindungen von z.B.: Fe und Mo und ist daher auch für den Mechanismus der biologischen N_2 -Reduktion* von gewissem Interesse.

*Zum intermediären Auftreten von Diimin, der Stammverbindung der Diazene, siehe Ref. 6.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen sind unter Schutzgas (Ar, N₂) durchzuführen. 2 g (3.1 mmol) Ru₃(CO)₁₂ werden in 100 ml Toluol mit 1 g (10 mmol) Pentamethyldiazirin in einem Zweihalskolben 10 h auf 90°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels (bei 0°C/0.01 Torr) wird bei -30°C an Kieselgel (Merck 0.06–0.2 mm) chromatographiert. Mit n-Hexan wird zunächst nicht umgesetztes Ru₃(CO)₁₂ eluiert, mit Toluol/n-Hexan = 1/1 gelbes II, welches durch Kristallisation aus CH₂Cl₂/MeOH in gelben Nadeln isoliert wird; 1.03 g (46%); Fp. 229°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 28.40; H, 1.48; N, 3.90; Ru, 41.97. C₁₇H₁₀N₂O₁₁Ru₃ ber.: C, 28.29; H, 1.39; N, 3.88; Ru, 42.02%. IR (n-Hexan): 2205vs, 2096m, 2083w, 2069vs, 2052vs, 2019vs, 2011vs, 2004vs, 1998(sh) cm⁻¹. MS (70 eV): 721 (M⁺), Verlust von CO.

Literatur

- 1 Übersichtsartikel: A. Albini und H. Kisch, Fortschr. Chem. Forsch., 65 (1976) 105.
- 2 A. Albini und H. Kisch, J. Organometal. Chem., 94 (1975) 75.
- 3 W. Beck und W. Danzer, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 716.
- 4 H. Matthäus und H. Kisch, noch unpubliziert; auszugsweise vorgetragen auf der 17. GdCH Hauptversammlung Sept. 1977, München
- 5 K. Jonas, D.J. Brauer, C. Krüger, P.J. Roberts und Y.-H. Tsay, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 74.
- 6 G.N. Schrauzer, Angew. Chem., 87 (1975) 579.