

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE VON DIAZENEN

XIII *. REAKTIONEN VON DIAZIRINEN MIT CHROM-, MOLYBDÄN- UND WOLFRAMCARBONYLEN

R. BATTAGLIA, H. MATTHÄUS und H. KISCH *

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

(Eingegangen den 18. Dezember 1979)

Summary

Dimethyl- and pentamethylene-diazirine react with $[M(CO)_5(THF)]$ ($M = Cr, Mo, W$) by formation of yellow (η^1 -diazirine) $M(CO)_5$ (I), red (η^2 -diazirine) $M_2(CO)_{10}$ (II) and some deeply colored minor products. (Norbornadiene) $M(CO)_4$ yields the green metallacycles $(CO)_4M(\eta^2\text{-diazirine})_2M(CO)_4$ (III). Complexes II and III possess two well separated electronic absorption bands in the range of 18 to 29 kK. In contrast to the reactions with iron and ruthenium carbonyls, essentially no cleavage of the N=N bond is observed with Group VIb metal carbonyls.

Zusammenfassung

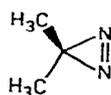
Dimethyl- und Pentamethylen Diazirin reagieren mit $[M(CO)_5(THF)]$ ($M = Cr, Mo, W$) unter Bildung von gelbem (η^1 -Diazirin) $M(CO)_5$ (I), rotem (η^2 -Diazirin)- $M_2(CO)_{10}$ (II) sowie einiger tiefgefärbter Nebenprodukte. Mit (Norbornadien)- $M(CO)_4$ entstehen die grünen Metallacyklen $(CO)_4M(\eta^2\text{-Diazirin})_2M(CO)_4$ (III). Die Komplexe II und III besitzen im Bereich von 18 bis 29 kK zwei getrennte elektronische Absorptionsbanden. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Eisen- und Rutheniumcarbonylen wird die Spaltung der N=N Bindung mit Metallcarbonylen der 6. Nebengruppe im wesentlichen nicht beobachtet.

Einleitung

Die Koordinationsweisen der N=N-Gruppe mit Metallcarbonylen werden weitgehend von der Konfiguration des Diazenliganden bestimmt [2]. Im allge-

* XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

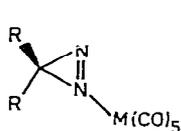
meinen sind *cis*-Diazene wesentlich reaktionsfähiger als *trans*-Diazene [2–4]. Die Reaktionen der *cis*-fixierten, cyclischen Diazene wiederum hängen von deren Ringgröße ab. Die dreigliedrigen Diazirine erweisen sich als besonders interessante Diazene, da sie erstens die Isolierung von ansonsten nur postulierten Dimetallkomplexen ermöglichen [5,6], zweitens mit Eisen- und Rutheniumcarbonylen unter Spaltung der N=N und C–N Bindung reagieren [5–7] und drittens mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ in Gegenwart von Oxidationsmitteln unter C–N Bindungsspaltung den Distickstoffkomplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ ergeben [8]. Da Dimin, das unsubstituierte Diazen, vermutlich ein Zwischenprodukt [9] der vom Fe/Mo-Enzym Nitrogenase katalysierten, reduktiven Spaltung von N_2 ist, erschien es interessant zu untersuchen, ob auch Molybdäncarbonyle eine N=N-Spaltung der Diazirine ermöglichen. In diesem Zusammenhang berichten wir im folgenden über die Reaktionen von Dimethyldiazirin, a, und Pentamethyldiazirin, b, mit Carbonylen der 6. Nebengruppe [10]. Einige der hier beschriebenen Komplexe wurden unabhängig auch von Beck und Danzer erhalten [6].



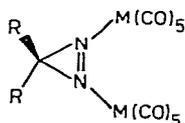
a



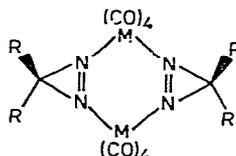
b



(I)



(II)

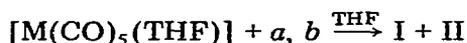


(III)

M = Cr, Mo, W

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der einkernigen und einfach verbrückten Komplexe I bzw. II erfolgt am einfachsten durch thermische Umsetzung des Diazirinderivats mit photochemisch erzeugtem $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})]$. Im Falle der einkernigen Komplexe wird am besten ein fünffacher Überschuss an Diazirin verwendet, da ansonsten überwiegend die einfach verbrückten Komplexe II gebildet werden.



(M = Cr, Mo, W)

(1)

Kurz nach Zugabe des Diazirins färbt sich die gelbe Lösung tiefrot, was auf die Bildung von II zurückzuführen ist. Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Toluol/Hexan = 1/4) zeigt die Anwesenheit eines gelben (I) und roten (II) Komplexes an. Die einkernigen Komplexe werden durch Sublimation abgetrennt und in Form gelber Pulver erhalten. Die Verbindung Ib (M = W) wurde auch von Beck und Danzer synthetisiert [6]. Diese Komplexe sind sehr emp-

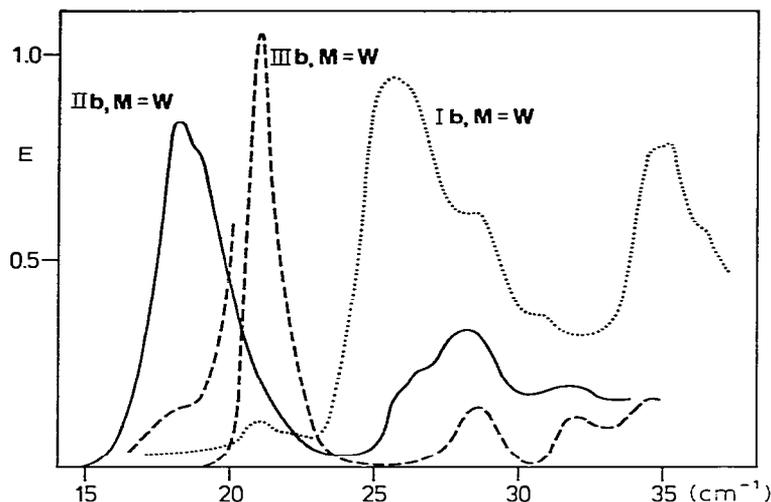


Fig. 1. UV-VIS-Spektren der Komplexe Ib, IIb, IIIb ($M = W$) in 2,2-Dimethylbutan/n-Pentan, 8/3, bei -125°C .

findlich, da sie sich im festen oder gelösten Zustand bei Raumtemperatur schnell in die einfach verbrückten Komplexe II umwandeln. Alle Operationen mit dem Molybdänkomplex Ib müssen daher bei -30°C durchgeführt werden. Bis auf Ia ($M = W$) enthalten sie geringe Mengen am $M(\text{CO})_6$. Aus diesen Gründen geben wir für die Komplexe I keine Elementaranalyse an, ihre Zusammensetzung ergibt sich aber aus spektroskopischen Befunden. So zeigt das Massenspektrum von Ia ($M = W$) bei einer Verdampfungstemperatur von -10°C das Molekülion (m/e 394) als Ion höchster relativer Masse, sowie die sukzessive Abspaltung von 5 CO. Bei höherer Verdampfungstemperatur, z.B. 30°C , beobachtet man dagegen nur die Anwesenheit von $W(\text{CO})_6$ und IIa ($M = W$). Das IR-Spektrum (Hexan) zeigt im Carbonylbereich vier Banden bei 2083m, 1957vs, 1946vs und 1930vw cm^{-1} . Das Muster des Spektrums entspricht dem anderer Diazenpentacarbonylkomplexe [11], während die höheren Wellenzahlen ($10-30 \text{ cm}^{-1}$) auf eine stärkere Rückbindung, im Vergleich zu anderen Diazenen, schliessen lassen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Toluol- d_8) erscheinen die beiden Methylgruppen bei 0°C als ein Singulett bei δ 1.35 ppm, welches auch beim Abkühlen bis -80°C keinerlei Aufspaltung zeigt. Dies steht mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang. Das UV-Spektrum von Ib ($M = W$) zeigt bei -60°C (2,2-Dimethylbutan/n-Pentan, 8/3) die intensivsten Absorptionsbanden bei 25.6, 28.4 (sh) und 35.0 kK; sowie zwei wesentlich schwächere Banden bei 21 und 22 kK. Beim Abkühlen auf -125°C werden ausserdem noch zwei Schultern bei 26.2 und 35.3 kK sichtbar (Fig. 1). In Analogie zu anderen Diazen- und Aminpentacarbonylwolframkomplexen [11] dürfen die Banden von 25.6–28.4 cm^{-1} "d-d"- und CTML-Charakter besitzen. Die schwachen Banden bei 21 und 22 cm^{-1} haben vermutlich "Singulett-Triplett"-Charakter.

Wählt man in der Reaktion (1) das Verhältnis von Metallocarbonyl zu Diazirin wie 2/1, werden via I die einfach verbrückten, roten Komplexe II in Ausbeuten von 60–70% erhalten. Im Falle der Wolfram- und Molybdänkomplexe erhält

TABELLE 1

IR- UND MASSENSPEKTRAL-DATEN DER KOMPLEXE I, II UND III

Komplex	IR (cm ⁻¹ , n-Pentan)	M ⁺ ^a	Verdampfungs- temperatur (°C)
M = Cr: Ia	2081m, 1957vs, 1946vs(sh), 1928vw	262	10
Ib	2078m, 1961vs, 1947vs	—	—
M = Mo: Ib	2082m, 1960vs, 1945vs	—	—
M = W: Ia	2083m, 1957vs, 1946vs, 1930vw	394	-10
Ib	2083m, 1960s(sh), 1954s, 1944s	434	25
M = Cr: IIa	2060m, 1982vs, 1964s, 1960vs, 1950m(sh)	454	70
IIb	2060m, 1980vs, 1962s, 1958vs, 1950m(sh)	494	70
M = Mo: IIa	2059m, 1978vs, 1963s(sh), 1957vs, 1950m(sh)	—	—
IIb	2066m, 1983vs, 1964vs(sh), 1960vs	586	70
M = W: IIa	2068m, 1975vs, 1958vs(sh), 1954vs, 1945m	718	80
IIb	2060m, 1977vs, 1960s(sh), 1957vs, 1946m	758	90
M = Cr: IIIa	2012s, 1971s, 1953vs, 1919s	468	80
IIIb	2011s, 1969vs, 1948vs, 1913vs	548	140
M = Mo: IIb	2016vs, 1970vs, 1952s(sh), 1945s, 1912s	640	140
M = W: IIIa	2010vs, 1968vs, 1948vs, 1916vs	732	80
IIIb	2010vs, 1969vs, 1946vs, 1933w(sh), 1910s	700 ^b	130

^a Die Massenspektren der Komplexe I enthalten stets auch M⁺ der Komplexe II, siehe Text. ^b Entspricht M⁺-4CO.

man die reinen Verbindungen, indem man das noch vorhandene M(CO)₆ und etwas I durch Sublimation entfernt. Im Falle der Chromkomplexe wird die Isolierung mittels Säulenchromatographie durchgeführt. Die Verbindung IIb (M = W) wurde auch aus (CH₃CN)W(CO)₅ und b dargestellt [6].

Die spektroskopischen Daten der Komplexe sind in Tab. 1, 2 zusammengefasst, die Strukturzuordnung wird exemplarisch für IIa (M = W) diskutiert. Der Komplex enthält laut Elementaranalyse N und W im Verhältnis 1/1. Das Vorliegen eines intakten Diazenrings dürfte durch den oxidativen Abbau mit Cerium(IV)ammoniumnitrat, es entsteht Dimethyldiazirin, sowie durch den Bildungsmechanismus sichergestellt sein. Das Massenspektrum zeigt das Molekulation (718) und den sukzessiven Verlust von 10 CO-Gruppen. Im IR-Spektrum erscheinen die $\nu(\text{CO})$ Banden in Pentan bei 2068m, 1975vs, 1958vs(sh) 1954vs und 1945m cm⁻¹. Die Anzahl der Banden deutet darauf hin, dass die freie Drehbarkeit um die M-N-Bindung behindert ist, das Fragment M(CO)₅ also keine C_{4v}-Lokalsymmetrie besitzt. Damit übereinstimmend hat das analoge (CO)₄Fe(a)Fe(CO)₄ sechs $\nu(\text{CO})$ Banden [5], während *trans*-diiminverbrückte Bis(pentacarbonylmetall)komplexe drei Banden, im Einklang mit C_{4v}-Lokalsymmetrie, aufweisen [12,13]. Das ¹H-NMR-Spektrum ergibt für die beiden Methylgruppen ein Singulett bei δ 0.3 ppm (Toluol-*d*₈), welches auch bei -60°C keine Aufspaltung zeigt. Dies bestätigt eine symmetrische Koordination des Diazirins an beide Metallcarbonylgruppen. Das UV-VIS-Spektrum zeigt zwei intensive Absorptionsbanden bei 18.3 (ϵ 28000 l mol⁻¹ cm⁻¹) und 27.6 kK (10000). Die Variation des Metalls hat auf die Form und Lage der Maxima nur einen sehr geringen Einfluss (Tab. 2). Diese beiden Banden dürften für

TABELLE 2

UV-VIS- UND ¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I, II UND III

Komplex	UV-VIS ^a (kK) ($\epsilon \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	¹ H-NMR ^b (δ (ppm) rel. zu TMS)
M = W: Ia	~20(sh), 25.4, 28.4, 35.2 ^c	1.35 ^d
M = Cr: IIa	18.9(18.3), 26.4(10), ~33(sh)(8), 41.8(45)	0.35
IIb	18.9(16), 26.4(10), ~33(sh)(9), 42.5(57)	—
M = Mo: IIa	19.1, 27.0 ^c	—
IIb	19.2(22.8), 26.8(13.6), 28.8(sh)(6.4), 33.4(sh)(8.9), 35.4(1.09), 41.3(87), 44(68)	—
M = W: IIa	18.3(28), 19(sh)(25), 26.4(sh)(8.9), 27.6(10), 31.4(6.8), 35.5(8.6), 42.5(100), 44.7(100)	0.3
IIb	18.3(25), 18.8(sh)(24), 26.4(sh)(9.4), 27.6(10.7), 31.4(6.6), 35.8(sh)(9.4), 42.5(104), 44.7(104)	—
M = Cr: IIIb	18.0(br)(2.8), 20.9(50.4), 27.2(14.3), 30.9(11.4)	—
M = Mo: IIIb	18.2(br)(3.2), 21.2(70.2), 28.2(15.8), 32(sh)(15.8), 32.5(18.2), 33.5(sh)(17)	—
M = W: IIIa	—	0.6
IIIb	17.2(br)(1.2), 21.0(58), 28.6(13.4), 31.7(12.4), 34.5(13.0)	

^a In n-Hexan, ^b In Toluol-*d*₈. ^c Wegen teilweiser Zersetzung wurden keine ϵ -Werte bestimmt. ^d Bei 0°C.

den M(RN=NR)M' Chromophor charakteristisch sein [5], da die strukturell gesicherten Diazirin (M ≠ M') [14] und *trans*-Diiminkomplexe [15] nahezu identische Spektren besitzen. Erste Experimente zur wellenlängenabhängigen Photochemie von IIb (M = W) lassen erkennen, dass der niederenergetische Übergang überwiegenden CTML-, der höherenergetische hauptsächlich "d-d"-Charakter besitzt. Der bekannte Reaktivitätsunterschied der Photosubstitutionsreaktionen von CTML- und "d-d"-Zuständen angeregter Metallcarbonylkomplexe [16], scheint hier durch den relativ grossen Energieunterschied noch ausgeprägter zu sein. Die Substitution von CO durch Triphenylphosphin wird nur bei Anregung von IIb (M = W) Bereich von 27 kK, nicht aber bei 18 kK beobachtet.

Beim Abkühlen auf -125°C treten im Spektrum von IIb (M = W) deutliche Schultern bei 18.8, 26.0 und 28.3 kK hervor (2,2-Dimethylbutan/n-Pentan, 8/3). Dieser Effekt wird bei dem starren Metallacyclus IIIb (M = W) nicht beobachtet, obwohl dieser denselben Typ des UV-VIS-Spektrums besitzt. Wir vermuten daher, dass die Änderungen bei Temperaturniedrigung auf konformative Effekte in IIb (M = W) zurückzuführen sind. Analog zu Diazenpentacarbonylmetallkomplexen [11] sollten auch die Bis(pentacarbonylmetall)komplexe II in verschiedenen Konformationen existieren. Betrachtet man die beiden Metallcarbonylgruppen entlang der M...M Verbindungslinie, so ergeben sich die in Fig. 2 schematisch dargestellten Projektionsformeln. Die beiden axialen CO-Gruppen sind darin der Einfachheit halber weggelassen. Analog zu (Diazen)M(CO)₅ [11] kann sich in II jede M(CO)₅ Gruppe relativ zur N=N-Bindung so einstellen, dass die Projektion der letzteren auf die Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen entweder direkt auf eine M-CO Bindung (eclipsed, *e*) oder genau zwischen zwei benachbarte Bindungen (staggered, *s*) fällt. Dies führt zu drei Konformeren, von denen *s*, *e* am stabilsten sein sollte. Letzteres folgt aus der plausi-

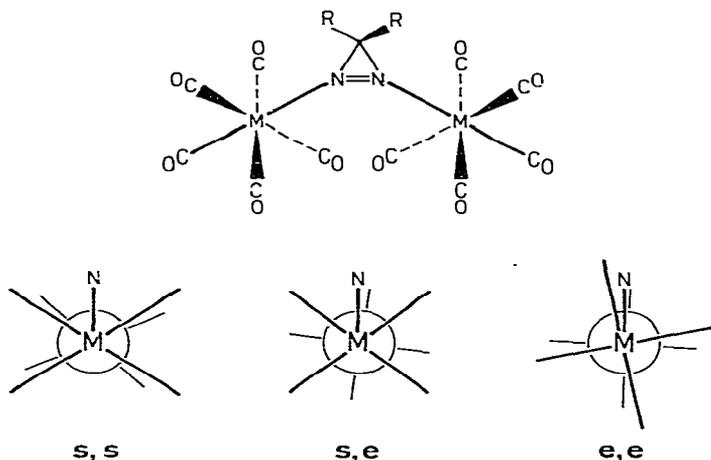


Fig. 2. Konformere der Komplexe II; die beiden Metallatome und die N=N-Gruppe liegen in einer Ebene; siehe Text.

belen Annahme, dass die elektronische Stabilisierung der Konformation *e, e*, d.h. bessere Rückbindung wegen grösserer $d_{\pi} - (N=N)_{\pi}^*$ Überlappung, durch die von der sterischen Pressung zweier äquatorialer CO stammenden Destabilisierung überspielt wird. Diese ungünstige sterische Wechselwirkung ist auch in den Konformationen *s, s* stärker als in *s, e*. Damit im Einklang, liegt der röntgenographisch charakterisierte Komplex $(CO)_5Mo(\eta^2\text{-Pentamethyldiazirin})Cr(CO)_5$ in der Konformation *s, e* vor [14].

Die Verbindungen des Typs II sind das zweite Beispiel von Dimetallkomplexen mit einem verbrückenden *cis*-Diazin. Sie sind wesentlich stabiler als die als erstes Beispiel geltenden Octacarbonyldiisenkomplexe [5,6] und können bei Raumtemperatur gehandhabt werden. Im Gegensatz zu diesen zeigen sie kein Bestreben unter Spaltung der N=N-Bindung weiter zu reagieren. Komplexe des Typs II konnten mit höhergliedrigeren cyclischen Diazinen nicht isoliert werden [17,18]. Die wesentlich grössere Stabilität der Diazirinkomplexe dürfte auf den vermutlich grösseren M...M Abstand zurückzuführen sein [5]. Dieser sollte in Komplexen mit fünf- und sechsgliedrigeren cyclischen Diazinen signifikant kleiner sein und daher zu einer starken sterischen Behinderung der beiden Pentacarbonylmetallgruppen führen. Dementsprechend besitzen die anderen bekannten Dimetallkomplexe, von Diimin und Azobenzol, einen *trans*-konfigurierten Diazinliganden [12,13].

Die Darstellung der zweifach verbrückten Komplexe III gelingt am besten durch Umsetzung von (Norbornadien) $M(CO)_4$, ($M = Cr, Mo, W$) mit dem entsprechenden Diazirinderivat in Äther oder Benzol als Lösungsmittel. Der naheliegende Syntheseweg, Reaktion von II mit weiterem Diazirin, führt dagegen nicht zum Erfolg.



Die Molybdänkomplexe kristallisieren direkt aus der Reaktionslösung, die Chrom- und Wolframkomplexe werden durch Säulenchromatographie isoliert.

Der Komplex IIIb (M = Mo) wurde analog IIIb (M = W) aus $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{W}(\text{CO})_4$ und b, auch von Beck und Danzer [6] synthetisiert. Die Struktur dieses Komplextyps ist röntgenographisch gesichert [19]. Analoge Komplexe dieses Typs wurden auch mit 2,3-Diazanorbornen erhalten [17,18]. Die Komplexe III kristallisieren in Form metallisch glänzender, blauer Kristalle, die sich mit grau-grüner Farbe in organischen Lösungsmitteln lösen. Ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 1, 2 zusammengefasst und werden am Beispiel von IIIa (M = W) diskutiert. Das Massenspektrum zeigt das Molekölion (732) und den sukzessiven Verlust von 8 CO. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Toluol- d_8) enthält ein einziges Singulett bei δ 0.6 ppm und das IR-Spektrum (Pentan) vier $\nu(\text{CO})$ Banden, im Einklang mit D_{2h} -Symmetrie des Komplexes; lediglich die Komplexe IIIb (M = Mo, W) zeigen noch zusätzliche Schultern bei 1952 und 1933 cm^{-1} (Tab. 1). Die analogen $\text{M}_2(\text{CO})_8(2,3\text{-Diazanorbornen})_2$ -Komplexe (M = Cr, Mo, W) besitzen dagegen fünf getrennte $\nu(\text{CO})$ Banden [17,18], deren Erscheinen vermutlich auf die hier möglichen *syn/anti* Stereoisomeren zurückzuführen ist. Die UV-VIS-Spektren der Komplexe III sind jenen von II sehr ähnlich und besitzen wie diese eine Bande bei 27–29 kK ($\epsilon \sim 15000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und eine etwas hypsochrom verschobene Bande bei 21 kK ($\epsilon \sim 60000$). Der Ersatz von zwei Carbonylgruppen in II durch das Diazirin beeinflusst also nur die Lage einer Bande, während die der anderen kaum verändert wird (Fig. 1).

Dies steht im Einklang mit der für die Komplexe II getroffenen Zuordnung. Danach dürfte auch in III die energetisch tiefer liegende Bande CTML-, die höher liegende "d-d"-Charakter besitzen. Der Befund, dass die Halbwertsbreite der CTML-Bande von III nur halb so gross wie die von II ist, und dass beim Abkühlen bis -125°C keine neuen Schultern auftreten, unterstützt das für II formulierte Konformationsgleichgewicht. Die CTML-Bande besitzt noch eine Schulter bei 17–18 kK, über deren Natur keine Aussage gemacht werden kann. Wie im Falle der Komplexe II werden auch die Spektren der Metallacyclen III durch Variation des Metalls nur sehr wenig beeinflusst.

Neben den Komplexen I, II und III entstehen in einigen Reaktionen noch bis zu sechs andere, tiefgefärbte Komplexe, auf die im folgenden kurz eingegangen wird. Entfernt man aus der photochemisch erzeugten THF-Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$ das Lösungsmittel im Vakuum und führt die anschliessende Umsetzung mit dem Diazirin in Hexan durch, so lassen sich dünnschichtchromatographisch (Toluol/Hexan, 1/4, Kieselgel) die folgenden Komplexe, geordnet nach fallendem R_f -Wert, nachweisen: gelbes I, rotes II, blaues IV, roter Komplex, grünes VI und gelber Komplex. Belichtet man $\text{W}(\text{CO})_6$ in Gegenwart des Diazirins in Äther, beobachtet man ausserdem noch die Bildung eines tiefviolett gefärbten Komplexes ($R_f \sim 0.1$) und eines weiteren blauen Komplexes V ($R_f = 0$). Die gleiche Vielzahl von Komplexen wird auch in den Umsetzungen von $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{CN})$ und $\text{W}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ mit äquimolaren Mengen an Diazirin beobachtet. Da alle diese Komplexe sehr empfindlich sind, der tiefviolette Komplex lagert sich selbst im festen Zustand noch bei -40°C in II um, nur in geringen Mengen entstehen und auch schlecht kristallisieren, konnten wir bisher nur zwei Komplexe charakterisieren. Komplexe des Typs $(\text{Diazin})_2\text{W}(\text{CO})_4$ und $(\text{Diazin})_3\text{W}_2(\text{CO})_6$, wie sie mit 2,3-Diazanorbornen und Pyridazin erhalten werden, konnten wir unter den gleichen Reaktionsbedingungen [17,18] nicht isolieren.

Der blaue Komplex IV entspricht, laut Elementaranalyse, einem Substitutionsprodukt von Iib ($M = W$) nämlich $(CO)_5W(b)W(CO)_4(b)$. Dementsprechend lässt sich IV auch durch Belichten von Iib ($M = W$) in Gegenwart von b darstellen. Das Massenspektrum zeigt als Ion höchster relativer Masse nicht das Molekülion (758) von IV, sondern das von Iib ($M = W$) sowie dessen Fragmentierungsmuster. Die Fragmente $294 (W \cdot b)^+$ und $434 (Ib, M = W)^+$ erscheinen jedoch mit wesentlich grösser relativer Intensität (bezogen auf 758) als im Spektrum von Iib ($M = W$) selbst, was auf einen effektiveren Zerfall von IV in den einkernigen Komplex Ib ($M = W$) hindeutet. Da andererseits das Fragmention $(W_2 \cdot b_2)^+$ (588) mit wesentlich geringerer relativer Intensität (bezogen auf Fragmente mit $m/e > 588$) als in IIIb ($M = W$) erscheint, dürfte der Komplex IV keine Ringstruktur besitzen. Auch das IR-Spektrum in KBr deutet auf das Vorliegen einer $W(RN=NR)$ Gruppe hin, da die $\nu(N=N)$ Bande bei 1510 cm^{-1} wesentlich intensiver als in Iib ($M = W$) ist. Lage und Anzahl der $\nu(CO)$ Banden stehen mit der oben vorweggenommenen Struktur im Einklang. Entsprechend dieser Struktur zerfällt IV in CO-gesättigter Lösung bei Raumtemperatur rasch in Iib ($M = W$). Die Umwandlung in IIIb ($M = W$) gelingt dagegen nur bei Anwesenheit von zusätzlichem b. Letzteres deutet auf eine *trans*- $W(CO)_4(b)_2$ -Gruppe, da sich das η^1 -gebundene Diazirin in dieser Konfiguration in einer sterisch ungünstigen Position für den Ringschluss zu IIIb ($M = W$) befindet. Der andere blaue Komplex, V, wandelt sich dagegen bei Raumtemperatur auch ohne zusätzliches b schnell in IIIb ($M = W$) um. Über seine Struktur kann noch keine sichere Aussage gemacht werden.

Bei der säulenchromatographischen Isolierung von IV lässt sich in geringer Ausbeute der im festen und gelösten Zustand grüne Komplex VI isolieren. Laut IR- und Massenspektroskopie ist er mit dem aus Pentamethyldiaziridin und $W(CO)_5(CH_3CN)$ erhaltenen (Cyclohexanonimin) $W(CO)_5$ [20] identisch. Der nach letzter Methode synthetisierte Komplex ist allerdings gelb. Es kann zur Zeit noch nicht entschieden werden, ob VI direkt aus Metallcarbonyl und Diazirin b oder aus dem Komplex Iib ($M = W$) gebildet wird. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Diazirine auch mit Metallcarbonylen der 6. Nebengruppe die Isolierung solcher Komplexe gestatten, die mit Diazenen grösserer Ringgrösse nicht erhalten werden können. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Eisen- und Rutheniumcarbonylen [5,7] verlaufen die hier berichteten Reaktionen im wesentlichen nicht unter Spaltung der $N=N$ -Bindung. Dieser Reaktivitätsunterschied dürfte für einen Teilschritt der enzymatischen N_2 -Reduktion, nämlich der weiteren Reduktion eines postulierten intermediären Diimin-komplexes, Modellcharakter besitzen.

Experimenteller Teil

Alle Experimente mit metallorganischen Verbindungen wurden in Argonatmosphäre durchgeführt. Tetrahydrofuran (THF) und Äther wurden über $LiAlH_4$, Petroläther über Natrium unter Argon destilliert. Diazirine wurden nach Lit. 21 synthetisiert und unter empfohlenen Schutzmassnahmen destilliert. Vorsicht: Es wurde über Explosionen von chloresubstituierten Diazirinen berichtet [22]. Spektren wurden mit den folgenden Geräten gemessen: Bruker WH 270 (NMR), SEM Brückl HRS 4001C (UV-VIS), Perkin-Elmer 257, 621

(IR), MAT CH5 (MS). Schmelzpunkte wurden im geschlossenen Röhrchen bestimmt. Die Elementaranalysen stammen von Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim a.d. Ruhr. Alle Belichtungen wurden mit einer Philips HPK 125W Lampe in einer Tauchlampenapparatur aus Solidexglas durchgeführt.

Darstellung der Komplexe

Ia (M = W). 1.2 g (3.4 mmol) $W(CO)_6$ werden in 120 ml THF bis zur Abspaltung von 72 ml (3.2 mmol) CO belichtet. Zu dieser Lösung gibt man 1.2 g (17 mmol) Dimethyldiazirin und rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur. Die tiefviolette Lösung wird bei Raumtemperatur und 0.01 Torr zur Trockene eingengt. Bei der anschliessenden Sublimation (Raumtemperatur, 0.01 Torr) scheidet sich der Komplex als gelbes Pulver am Kühlfinger (Aceton/ CO_2) ab.

Ib (M = W), Ia, b (M = Cr) und Ib (M = Mo) (alle Operationen bei $-30^\circ C$) werden analog zu Ia (M = W) dargestellt.

IIb (M = Mo). 0.5 g (2.27 mmol) $Mo(CO)_6$ werden in 130 ml THF bis zur Abspaltung von 50 ml (2.23 mmol) CO bestrahlt. Die gelbgrüne Lösung wird mit einem Eisbad gekühlt, mit 0.13 g (1.2 mmol) Pentamethyldiazirin versetzt und 1 h lang gerührt. Die Farbe ändert sich dabei zu einem tiefen Rot. Das Lösungsmittel wird bei $0^\circ C$ und 0.01 Torr entfernt und entstandenes $Mo(CO)_6$ durch Sublimation (Raumtemperatur, 0.01 Torr) abgetrennt. Der Rückstand, 0.5 g (75%) besteht aus dem analysenreinen, roten Komplex IIb (M = Mo).

IIa (M = Cr), IIa (M = Mo), IIa (M = W) (alle Operationen bei Raumtemperatur) wurden analog zu IIb (M = Mo) in Ausbeuten um 60% dargestellt. IIb (M = Cr) analog zu IIb (M = Mo), die Isolierung erfolgt jedoch durch Säulenchromatographie an Kieselgel 40 (70–230 mesh ASTM, Fa. Merck). Mit reinem Petroläther eluiert man zunächst eine gelbe (Ib, M = Cr) und orange Zone, mit Petroläther/Toluol 4/1 die tiefrote Fraktion von IIb (M = Cr). Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Kristallisation aus Äther/Petroläther ergibt das analysenreine Produkt in einer Ausbeute von 57%.

IIIb (M = Mo). 0.6 g (2 mmol) Tetracarbonylnorbornadienmolybdän [23] werden in 50 ml Äther gelöst und mit einer Lösung von 0.97 g (8.4 mmol) Pentamethyldiazirin in 20 ml Äther versetzt. Beim Rühren bei Raumtemperatur ändert sich die Farbe der Lösung über grünbraun zu schwarz, während gleichzeitig feine, blauglänzende Kristalle ausfallen. Nach 10 h wird der Kolben auf $-30^\circ C$ gekühlt und die Kristalle werden abfiltriert. Die Mutterlauge wird zu einem dickflüssigen Öl konzentriert und mit 20 ml Äther versetzt. Bei $-30^\circ C$ erhält man weitere Kristalle des Komplexes. Gesamtausbeute 0.49 (77%). Siehe auch Lit. 6.

IIIa (M = Mo) analog zu IIIb (M = Mo) in 30% Ausbeute.

IIIb (M = W). 1.6 g (4.1 mmol) Tetracarbonylnorbornadienwolfram [24] und 0.22 g (2 mmol) Pentamethyldiazirin werden in 30 ml Benzol 24 h bei $45^\circ C$ gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Florisil (60–100 mesh, BCP, Fa. Roth) chromatographiert. Mit Hexan wird nicht umgesetztes Tetracarbonylnorbornadienwolfram, mit Hexan/Toluol 2/1 die der graugrüne Bande von IIIb (M = W) eluiert. Umkristallisation aus Äther ergibt 0.245 g (30%) feine, blauglänzende Kristalle.

IIIa (M = W) IIIa (M = Cr) (Umsetzung in Äther bei Raumtemperatur, Hexan/Toluol als Elutionsmittel) wurden analog zu IIIb, M = W in Ausbeuten um 40% dargestellt.

IV und VI: 0.8 (2.26 mmol) $W(CO)_6$ werden in 120 ml THF bis zur Abspaltung von 2.2 mmol CO belichtet, man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und löst der Rückstand bei 0°C in 150 ml Petroläther. Nach Zugabe von 0.26 g (2.3 mmol) Pentamethyldiazirin wird 5 h bei 0°C gerührt. Die hellgelbe Lösung färbt sich dabei nach braun-violett, und ein Niederschlag fällt aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird an Florisil chromatographiert. Elution mit Hexan/Toluol 4/1 ergibt zunächst eine gelbe (Ib, M = W) und rote (IIb, M = W) Zone, und dann unter Verwendung eines höheren Toluolanteils eine blaue Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Äther/Hexan erhält man in geringer Ausbeute blaue Kristalle von IV: Fp. 85–87°C (Zers.); IR(KBr, cm^{-1}): 2080s, 2030s, 1973vs, 1050vs, 1925vs(br), 1915vs(sh), 1873vs, 1510m; UV-VIS (Hexan, cm^{-1} , $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$): 15.5(sh) (11700), 17.2 (20400), 18.2(sh), 20.9(7800), 24.2(sh) (10900), 26.5 (14800). Elementaranalyse: Gef.: C, 30.6; H, 2.34; N, 6.5; W, 42.15. $C_{21}H_{20}N_4O_8W_2$ ber.: C, 30.0; H, 2.38; N, 6.66; W, 43.81%. Weitere Elution mit Toluol ergibt geringere Mengen des grünen Komplexes VI: IR(Hexan, kK): 2071m, 1931vs, 1917s. Massen Spektrum (m/e): 421 (M^+), 363 ($M^+ - 2\ CO - 2\ H$), 333 ($M^+ - 3\ CO - 4\ H$), 305 ($M^+ - 4\ CO - 4\ H$), 277 ($M^+ - 5\ CO - 4\ H$).

Oxidativer Abbau von IIa (M = Cr). In ein mit Argon gefülltes Schraubdeckelgefäß (10 ml) mit Gummidichtung gibt man eine Spatelspitze von IIa (M = Cr) und verschließt es. Dan injiziert man 1 ml einer wässrigen Lösung von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, schüttelt eine halbe Stunde und analysiert die Gasphase mittels Gaschromatographie. Das Chromatogramm (Varian 1400, FID; Säulen: 3m SE-52 (8%) und 2m XF-1150 (15%), Stahl, 60°C; Einspr.- und Detekt.-Temp. 150°C) zeigt die Anwesenheit von Dimethyldiazirin, welches durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.

TABELLE 3

ELEMENTARANALYSEN UND SCHMELZPUNKTE DER KOMPLEXE II UND III

Komplex		Analyse (Gef. (Ber.))				Zp ^a (°C)
		C	H	N	M	
M = Cr:	IIa	34.4(34.36)	1.63(1.32)	6.27(6.16)	22.9(22.9)	122
	IIb	38.7(38.87)	2.45(2.02)	5.68(5.67)	20.91(21.05)	79
M = Mo:	IIa	28.71(28.57)	1.06(1.09)	4.98(5.13)	—	—
	IIb	32.76(32.5)	1.67(1.7)	4.63(4.78)	33.06(33.44)	60
M = W:	IIa	21.81(21.72)	0.96(0.84)	3.87(3.89)	51.23(51.25)	115
	IIb	25.38(25.32)	1.35(1.32)	3.71(3.7)	48.2(48.55)	95
M = Cr:	IIIa	35.89(35.9)	2.70(2.56)	11.85(11.97)	22.34(22.22)	120
	IIIb	43.72(43.79)	3.85(3.65)	10.26(10.22)	18.92(18.98)	128
M = Mo:	IIIb	37.78(37.5)	3.36(3.12)	8.89(8.75)	30.10(30.62)	125
M = W:	IIIa	22.91(22.95)	1.58(1.64)	7.70(7.65)	50.28(50.27)	130
	IIIb	29.64(29.55)	2.41(2.46)	6.96(6.89)	45.21(45.32)	111

^a Zersetzungspunkte, bestimmt in geschlossenen Schmelzpunktröhrchen.

Belichtung von Iib ($M = W$) bei 18 und 28 cm^{-1} in Gegenwart von Ph_3P . In einer IR-Küvette wird eine ätherische Lösung von Iib ($M = W$) in Gegenwart von überschüssigem Ph_3P mit einer Hg-Mitteldrucklampe (Hanau ST 75) unter Verwendung von Farbfiltern (Fa. Schott) bei 18 und 28 cm^{-1} belichtet. Der Abstand der Lampe zur Küvette beträgt 20 cm. Beim Einstrahlen in die energetisch höhere Bande treten im IR-Spektrum bereits nach einer Belichtungszeit von 6 min drei neue $\nu(\text{CO})$ Banden bei 2017, 1918 und 1896 cm^{-1} auf. Im Gegensatz dazu, können beim Einstrahlen in die energetisch niedrigere Bande selbst nach 30 min keine neuen $\nu(\text{CO})$ Banden beobachtet werden.

Literatur

- 1 P. Mastropasqua, P. Lahuerta, K. Hildenbrand und H. Kisch, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 57.
- 2 A. Albini und H. Kisch, *Top. Current Chem.*, 65 (1976) 105.
- 3 G. Huttner, H.G. Schmid, H. Willenberg und Th. Stork, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) C3.
- 4 M.N. Ackermann, D.B. Shewitz, C.R. Barton, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) C33.
- 5 A. Albini und H. Kisch, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 75.
- 6 W. Beck und W. Danzer, *Z. Naturforsch. B*, 30 (1975) 716.
- 7 P. Mastropasqua, A. Riemer, H. Kisch und C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) C40.
- 8 I.A. Tikhonova, K. Enish, V.G. Adrianov, S.F. Byalotskii, Yu.T. Struchkov, V.B. Shur, E. Shmitts und M.E. Vol'pin, *Sov. J. Coord. Chem.*, 2 (1976) 1274.
- 9 G.N. Schrauzer, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 579.
- 10 Auszugsweise vorgetragen von H. Kisch: Österr.-Deutsches Chemikertreffen, 16–29 April 1976, Salzburg und 17. GDCh-Hauptversammlung, 12–16. Sept. 1977, München, siehe auch Lit. 5, p. 82.
- 11 C.C. Frazier III und H. Kisch, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2736.
- 12 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1121; G. Huttner, W. Gartzke und K. Allinger, *ibid.*, 86 (1974) 860.
- 13 M. Herberhold und K. Leonhard, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 227.
- 14 R. Battaglia, H. Kisch und C. Krüger, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 15 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 229.
- 16 M.S. Wrighton, *Top. Curr. Chem.*, 65 (1976) 37; R.M. Dahlgren und J.I. Zink, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3154.
- 17 M. Herberhold, W. Golla und K. Leonhard, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3209.
- 18 M.N. Ackermann und L.-J. Kou, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1423.
- 19 W.P. Fehlhammer und A. Liu, unveröffentlicht, zitiert in Lit. 6.
- 20 W. Danzer, W. Beck und M. Keubler, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1360.
- 21 E. Schmitz und R. Ohme, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2166; *Organic Syntheses*, 45 (1965) 83.
- 22 M.T.H. Liu, *Chem. Eng. News*, 52 (1974) Nr. 36, 3.
- 23 H. Werner und R. Prinz, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 265.
- 24 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.