

Journal of Organometallic Chemistry, 178 (1979) 433–447
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden. XXXII^{*}.

Synthese und Eigenschaften von heteronuklearen Mangan-Chrom-Komplexen mit
 Distickstoff- Diazen- und Hydrazin-Brückenliganden

D. Sellmann,^{*} R. Gerlach und K. Jödden

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
 der GH Paderborn, Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn

(Eingegangen den 15. Juni 1979)

Summary

Synthesis and properties of $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_4-Cr(CO)_5$ (1), $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_2-Cr(CO)_5$ (2) and $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2-Cr(CO)_5$ (3) are reported. (1), (2) and (3) constitute the first series of heteronuclear complexes in which N_2 , N_2H_2 and N_2H_4 are bound to identical metal centers. (1) and (3) are obtained by reacting $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$ and $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ respectively with $Cr(CO)_5THF$, (2) by oxidation of (1). (2) disproportionates by addition of base yielding (3) and H_2 . The IR spectrum of (2) allows the assignment of five normal vibrations of the diazene ligand; in the IR spectrum of the deuterated analogue all six normal vibrations can be assigned. The ^1H-NMR spectrum of (2) yields the coupling constant of protons on NN double bonds for the first time; the value of $^3J_{HH} = 23,5$ Hz points to a trans structure of (2).

Zusammenfassung

Synthese und Eigenschaften von $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_4-Cr(CO)_5$ (1), $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_2-Cr(CO)_5$ (2) und $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2-Cr(CO)_5$ (3) werden berichtet. (1), (2) und (3) bilden die erste Serie von heteronuklearen Komplexen, in denen N_2 , N_2H_2 und N_2H_4 an identische Metallzentren gebunden sind. (1) bzw. (3) werden aus

^{*} XXXI. Mitteilung s. Ref. 1.

$C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$ bzw. $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ und $Cr(CO)_5THF$, (2) durch Oxidation von (1) erhalten. (2) disproportioniert bei Basenzusatz in (3) und H_2 . Im IR-Spektrum von (2) können fünf, im deuterierten Analogon alle sechs Normalschwingungen des Diazen-Liganden zugeordnet werden. Das 1H -NMR-Spektrum von (2) liefert erstmals die Kopplungskonstante von Protonen an NN-Doppelbindungen; der Wert von $^3J_{HH} = 23,5$ weist auf eine trans-Struktur von (2) hin.

1. Einleitung

Obwohl es einige Hinweise dafür gibt, daß bei der N_2 -Fixierung in Nitrogenasen Distickstoff über die Zwischenstufen von N_2^- , $H_2H_2^-$, $H_2H_4^-$ und NH_3 -Komplexen zu Ammoniak reduziert wird^[2], ist der molekulare Mechanismus dieser Reaktion weitgehend ungelöst. Ein besseres Verständnis der N_2 -Fixierung setzt daher die Kenntnis voraus, wie sich die N-Liganden bei der Koordination an Metallzentren verändern bzw. welche Eigenschaften sie im koordinierten Zustand besitzen.

Bei Koordination an ein Metallzentrum wird das N_2 -Molekül stark polarisiert. Diese Polarisation ist in günstigen Fällen so groß, daß der N_2 -Ligand durch konsekutiven nukleophilen und elektrophilen Angriff zu Diazen-Liganden reduziert werden kann, wie z.B. in $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ ^[3]. Wie sich durch ESCA-Untersuchungen fernerhin belegen läßt, wird durch die Koordination zusätzlich die Elektronendichte am terminalen N-Atom in $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ so erhöht, daß die N1s-Bindungsenergie mit 401,8 eV praktisch den gleichen Wert aufweist wie die N1s-Bindungsenergie des terminalen N-Atoms von 401,7 eV in dem korrespondierenden N_2H_4 -Komplex $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$ ^[4]. Es stellte sich daher für uns die Frage, ob der N_2 -Ligand in $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ aufgrund dieser hohen Elektronendichte zusätzlich an Metallzentren wie $Cr(CO)_5$ koordiniert werden kann, die unter Normalbedingungen keine stabilen M- N_2 -Bindungen ausbilden können.

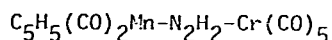
Die bisher isolierten Diazen-Komplexe wie $[M(CO)_5]_2N_2H_2$, M = Cr, Mo, W, oder $[C_5H_5M(CO)_2]_2N_2H_2$, M = Mn, Re, gehören sämtlich dem homonuklearen Zweikern-Typ an^[5]. Auch in den von uns kürzlich beschriebenen unsymmetrischen

Komplexen, wie z.B. $[(OC)_4(P\bar{O}_3)W-N_2H_2-W(CO)_5]$, ist der Diazen-Ligand an zwei gleiche Metalle koordiniert^[6]. Es war daher grundsätzlich zu klären, ob N_2H_2 auch durch Koordination an zwei völlig verschiedene Metallzentren stabilisiert werden kann, da die Reaktivität der N_2H_2 - bzw. N_2H_4 -Liganden drastisch von den Zentralmetallen beeinflusst wird^[5]. Z.B. verlaufen die Disproportionierung wie auch der H-D-Austausch des N_2H_2 -Liganden in $[Cr(CO)_5]_2N_2H_2$ unter Basenkatalyse^[7], während das N_2H_2 in $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$ zwar auch basenkatalysiert disproportioniert, aber einen säurekatalysierten H-D-Austausch aufweist^[8]. Ähnliche Reaktivitätsunterschiede lassen sich beim N_2H_4 -Liganden beobachten. Z.B. läßt sich mühelos der hydrazinverbrückte Metal carbonyl-Komplex $[Cr(CO)_5]_2N_2H_4$ erhalten, bei der Koordination an zwei $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Zentren wird N_2H_4 aber so labilisiert, daß es selbst bei $-30^\circ C$ sofort zu N_2 und NH_3 disproportioniert und $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_4$ bisher nicht, sondern stattdessen nur die Folgeprodukte $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ und $C_5H_5Mn(CO)_2NH_3$ faßbar waren^[5].

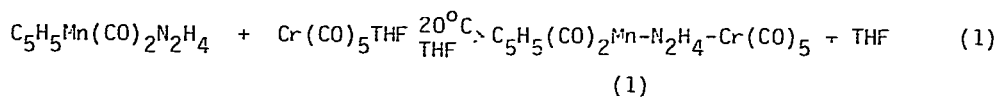
Ziel dieser Untersuchungen war daher die Synthese und Aufklärung der Eigenschaften von Komplexen, in denen N_2 -, N_2H_2 - und N_2H_4 -Liganden an $C_5H_5Mn(CO)_2$ - und $Cr(CO)_5$ -Zentren gleichzeitig koordiniert sind.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese und Eigenschaften von $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_4-Cr(CO)_5$ und



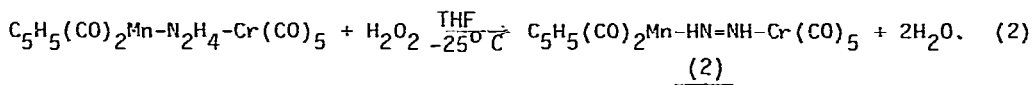
Die Umsetzung gemäß Gl. 1:



ergibt den heteronuklearen hydrazinverbrückten Mn-Cr-Komplex (1)^[9]. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisation aus THF fällt (1) analysenrein in Form orangegelber bis rotbrauner Kristalle an, die an Luft kurze Zeit gehandhabt werden können. Lösungen von (1) verfärben sich bei Luftzutritt rasch nach violett. Die Synthese von (1) zeigt, daß N_2H_4 zwischen einem $CpMn(CO)_2$ - und $Cr(CO)_5$ -Zentrum noch als Brücke fungieren kann, während dies zwischen zwei $CpMn(CO)_2$ -Zentren nicht mehr möglich ist. Auch in (1) ist die Beständigkeit

von N_2H_4 jedoch erniedrigt; trotz seines im Schmelzpunktröhrchen ermittelten Zersetzungspunktes von $84 - 88^\circ C$ läßt sich (1) deswegen über längere Zeit unzersetzt nur bei $-80^\circ C$ aufbewahren.

Die bei Luftzutritt rasch auftretende violette Verfärbung der Lösungen von (1) deutet bereits darauf hin, daß sich (1) zu den korrespondierenden Diazen-Komplex oxidieren läßt. Die gezielte Oxidation wird am besten nach Gl. 2 erreicht:



Die vollständige Oxidation läßt sich am sichersten IR-spektroskopisch anhand der NH-Banden von (1) bzw. (2) (vergl. Tab. 1) prüfen. Dazu werden kleine Proben (ca. 2-3 ml) der Reaktionslösung zur Trockne abgezogen und in einem KBr-Preßling vermessen.

(2) kristallisiert bei $-78^\circ C$ aus THF analysenrein in dunklen, rotvioletten Nadeln, die sich erst bei $100-104^\circ C$ zersetzen. (2) ist der Diazenkomplex, von dem sich mit 60 % die bisher besten Ausbeuten erhalten ließen; alle anderen - homonuklearen - Diazen-Komplexe fallen nur in Ausbeuten von 10 - 17 %, häufig auch nur 0,1 % an.

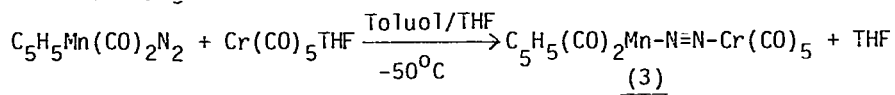
2.2. Synthese von $C_5H_5(CO)_2Mn-N\equiv N-Cr(CO)_5$

Die ESCA-Daten ließen die Koordination des entstehenden N-Atoms von $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ an ein weiteres Metallzentrum möglich erscheinen. Da wir außerdem bei der Oxidation von (1) in den Rohprodukten verschiedentlich IR-spektroskopisch eine Bande bei 2138 cm^{-1} beobachteten, die nicht von $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ ($\nu_{N_2} = 2162\text{ cm}^{-1}$) stammen konnte, sondern eher auf eine Weiteroxidation zum korrespondierenden N_2 -Komplex $C_5H_5(CO)_2Mn-N\equiv N-Cr(CO)_5$ (3) schließen ließ, versuchten wir diese Verbindung gezielt zu erhalten.

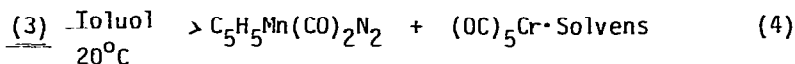
Bisher ist es nicht gelungen, das N_2 -Molekül in einer bei Normalbedingungen stabilen Verbindung an $Cr(CO)_5$ zu koordinieren. Verbindungen wie $Cr(CO)_5N_2$ [10]

und sogar $\text{Cr}(\text{N}_2)_6$ [11] konnten zwar in Matrizen bei 10 - 20 K IR- und Raman-spektroskopisch identifiziert, aber nicht in Substanz isoliert werden. Während die ν_{N_2} -Absorption von $(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{N}_2)$ bei 2235 cm^{-1} auf eine sehr schwache Bindung des N_2 -Liganden zum Cr-Zentralatom hinweist, liegt die ν_{N_2} -Frequenz von $\text{Cr}(\text{N}_2)_6$ bei 2120 cm^{-1} durchaus in dem Bereich, wo auch die ν_{N_2} -Absorptionen stabiler N_2 -Komplexe beobachtet werden.

Die gezielte Synthese eines isolierbaren $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-N}_2$ -Komplexes gelingt bei der Umsetzung nach Gl. 3:



Die THF-Lösungen des durch UV-Bestrahlung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF erhaltenen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Komplexes werden dabei auf wenige Milliliter eingeeengt, von durch Kühlen auf -80°C weitgehend auskristallisierendem, unumgesetzten $\text{Cr}(\text{CO})_6$ befreit und anschließend mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ in Toluol vereinigt. Beim Abziehen der Lösungsmittel bildet sich dann der hellgelbe N_2 -Komplex (3). Trotz der gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_2$ oder $\text{Cr}(\text{N}_2)_6$ deutlich erhöhten Stabilität ist (3) immer noch ein sehr thermolabiler, lichtempfindlicher sowie leicht dissozierender Komplex. Eine Reinigung des nach Gl. 3 erhaltenen Rohproduktes läßt sich deswegen nur erreichen, wenn man nach dem Abziehen der Lösungsmittel bei -30°C anschließend bei derselben Temperatur über 2-3 d die Nebenprodukte $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ im Hochvakuum gegen einen -196°C kalten Sublimationsfinger absublimiert, das dabei erhaltene Produkt bei $-30/-78^\circ\text{C}$ aus Toluol/Pentan umkristallisiert und erneut 12 h bei -30°C im Hochvakuum trocknet. Längeres Trocknen unter diesen Bedingungen führt bereits zu allmählicher Zersetzung, die an der gelbgrünen Verfärbung des Komplexes zu erkennen ist. Bei der IR-spektroskopischen Vermessung des Komplexes in einer KBr-Tablette tritt im Strahlengang des Spektrometers ebenfalls bereits nach wenigen Minuten Zersetzung auf; sie läßt sich leicht an der Auftauchen der ν_{N_2} -Bande von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ bei 2162 cm^{-1} neben der ν_{N_2} -Bande von (3) bei 2133 erkennen. Gleiches gilt für Toluol-Lösungen, in denen bei RT wahrscheinlich sofort Dissoziation nach Gl. 4 eintritt:



Im Massenspektrometer läßt sich (3) jedoch unzersetzt verflüchtigen; neben der Molekulation bei $m/e = 396$ können dann unter anderem alle Fragmente identifiziert werden, die durch schrittweise Abspaltung der sieben CO-Liganden gebildet werden.

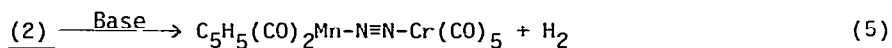
2.3. Disproportionierungsversuche mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-HN=NH-Cr}(\text{CO})_5$

$[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ disproportioniert basenkatalysiert primär zu $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$ und $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$ wahrscheinlich zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{N}_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{N}_2\text{H}_4$. Im ersten Falle lassen sich jedoch der N_2 -Komplex, im zweiten der N_2H_4 -Komplex nicht fassen, da sie schnelle Weiterreaktionen eingehen. Besonders interessant war daher die Untersuchung der Disproportionierung von (2), da mit (1), (2) und (3) erstmals eine Serie erhalten worden war, in der N_2 , N_2H_2 und N_2H_4 in isolierbaren zweikernigen Komplexen an identische Metallzentren gebunden sind.

Mit Säuren reagiert (2) nicht bzw. erst nach mehreren Stunden unter Zersetzung. Weder IR- noch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lassen sich bei Zugabe von z.B. HCl zu THF-Lösungen von (2) Veränderungen feststellen. Beim Versetzen der tiefvioletten Lösungen mit wenig NaOH oder NaOCH_3 tritt jedoch ein rascher Farbumschlag nach gelbbraun bis braun auf. Bei RT läßt sich dann IR-spektroskopisch als Hauptprodukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ identifizieren.

Um genaueren Aufschluß über die Disproportionierungsreaktion zu erhalten, insbesondere über die Frage, ob der N_2H_2 -Ligand zu N_2 - und N_2H_4 -Liganden oder zu N_2 und H_2 disproportioniert, wurde versucht, diese Reaktion bei -30°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu verfolgen. Eine IR-spektroskopische Untersuchung bei RT war wegen der leichten Dissoziation von (3) nach Gl. 4 nicht möglich. Auch die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Disproportionierung stieß jedoch auf Schwierigkeiten, da die C_5H_5 -Resonanzsignale von (3) wie auch $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ praktisch an der gleichen Stelle bei 4,99 - 4,96 ppm auftreten, eine Unterscheidung dieser beiden Moleküle anhand des C_5H_5 -Signals daher nicht möglich ist.

Nach der Zugabe von NaOCH_3 zu D_6 -Aceton-Lösungen von (2) verschwinden rasch die Dubletts des Diazen-Liganden bei 15,64 und 14,74 ppm, sowie das C_5H_5^- Signal bei 5,10 ppm. Das einzige neu zu beobachtende Signal tritt bei 4,99 ppm auf; Signale des Hydrazin-Komplexes (1) oder der Ammoniak-Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_3\text{NH}_3$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ sind nicht zu beobachten. Da bei der Disproportionierung von (2) aus dem Diazen-Liganden keine Stickstoffverbindungen niedrigerer Oxidationsstufen gebildet wurden, lag nahe, eine Disproportionierung von (2) gemäß Gl. 5 anzunehmen:



Zur Prüfung wurden größere Mengen von (2) bei -30°C in Aceton wie auch Toluol mit NaOCH_3 umgesetzt und die entstehenden Gase aufgefangen. Pro Mol (2) wird dabei 1 Mol Gas entwickelt, in dem massenspektroskopisch Diwasserstoff H_2 neben Distickstoff identifiziert wurde. In dem Rückstand der Reaktionslösung kann nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile der N_2^- -Komplex (3) IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, eine quantitative Isolierung von (3) war jedoch wegen seiner Zersetzlichkeit nicht möglich. Die Ergebnisse zeigen also, daß der Diazen-Ligand in Abhängigkeit vom Zentralmetall unterschiedliche Disproportionierungsreaktionen aufweist. Während er in $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$ zu N_2 und N_2H_4 disproportioniert, zerfällt er in (2) zu N_2 und H_2 .

4. Spektroskopische Untersuchungen

Die wichtigsten spektroskopischen Daten der erhaltenen Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für die Unterscheidung bzw. Reinheitsprüfung der Diazen- und Hydrazin-Komplexe sind neben den NH^- am besten die NH_2^- Schwingungen bei 1570 cm^{-1} geeignet; geringste - elementaranalytisch nicht mehr nachweisbare - Verunreinigungen des Diazen-Komplexes durch den Hydrazin-Komplex lassen sich dann deutlich am Auftreten der mittelstarken bis intensiven NH_2^- -Bande bei 1570 cm^{-1} erkennen.

Die CO -Banden der $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2^-$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$ -Gruppe überlagern sich teilweise; der Anstieg der Frequenzen vom N_2H_4^- über den N_2H_2^- zum N_2^- -Komplex läßt

Tab. 1: Wichtige spektroskopische Daten von $C_5H_5(CO)_2Mn-L-Cr(CO)_5$, ($L = N_2H_4, N_2H_2, N_2$)

	IR [cm^{-1}]	^1H-NMR a)	UV-Vis b) λ_{max} [nm] ϵ_{max} [$l/mol \cdot cm$]
$C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_4-Cr(CO)_5$	$^{22}NH, ^{13}C$ 3332 m, 3310 m 3283 s, 1570 m-s b) ^{22}CO 2068 w, 1935 ss, 1898 s, 1849 s	4,56 (δ $C_5H_5, 5$) 4,80 (δ $NH_2, 2$) 5,50 (δ $NH_2, 2$)	410 240
$C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_2-Cr(CO)_5$	^{22}NH c) 3250 m, 3215 m b) ^{22}CO 2064 w, 1960 s 1942 ss, 1908 s	5,10 (δ $C_5H_5, 5$) 15,64 (δ $NH, 1$) 14,74 (δ $NH, 1$) $^3J_{HH} = 23,5$ Hz	528 245 sh 237
$C_5H_5(CO)_2Mn-N_2-Cr(CO)_5$	$^{22}CO, N_2$ c) 2138 m, 2080 w 1960 ss, 1922 s 1900 s	4,99 (δ C_5H_5)	
$C_5H_5Mn(CO)_2N_2$	$^{22}CO, N_2$ c) 2162 m, 1965 s, 1895 s	4,96 (δ C_5H_5)	

 a) in D_6 -Aceton bei $-30^\circ C$ rel. TMS in ppm b) in THF bei $20^\circ C$ c) in KBr

jedoch deutlich erkennen, daß die Elektronendichte an den Metallzentren abnimmt, wobei der größte Unterschied zwischen $N_2H_4^-$ - und N_2H_2 -Komplex festzustellen ist. Gleiches läßt sich aus den $\delta_{C_5H_5}$ -Werten entnehmen; hier ist bemerkenswerterweise die Verschiebung der C_5H_5 -Protonen im N_2H_2 -Komplex sogar größer als im N_2 -Komplex. Die praktisch identischen $\delta_{C_5H_5}$ -Werte von $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2-Cr(CO)_5$ und $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ zeigen, daß die elektronischen Verhältnisse in $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ durch die Koordination an $Cr(CO)_5$ nicht grundlegend verändert werden. Dies steht im Einklang mit der gegenüber $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ nur geringfügig beeinflussten ν_{N_2} -Frequenz sowie dem chemischen Verhalten von (3).

Hinsichtlich des schwingungsspektroskopischen Verhaltens des Diazen-Liganden beanspruchen die IR-Spektren von $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_2-Cr(CO)_5$ und $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2D_2-Cr(CO)_5$ besonderes Interesse, da in diesen beiden Verbindungen im Gegensatz zu $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$ [12] oder $[Cr(CO)_5]_2N_2H_2$ [13] alle sechs Normalschwingungen des Diazen-Liganden IR-aktiv sein sollten. Durch Vergleich der IR-Spektren von $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_2-Cr(CO)_5$, $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2D_2-Cr(CO)_5$ (vergl. Abb. 1) sowie

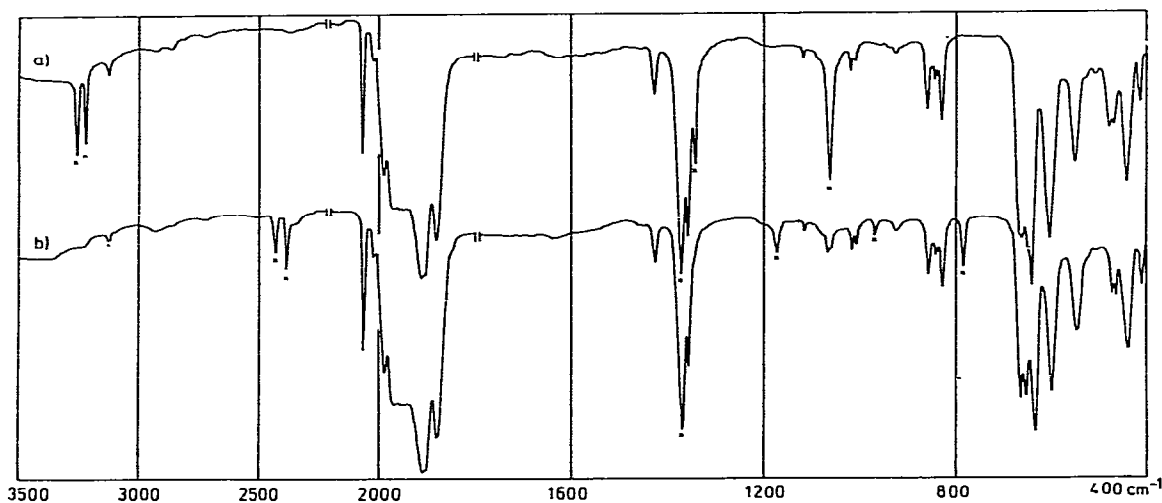


Abb. 1 : IR(KBr)-Spektren von a) $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_2-Cr(CO)_5$
 und b) $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2D_2-Cr(CO)_5$ (Der Bereich
 zwischen 2200 - 1800 ist jeweils auf das Doppelte verdünnt;
 die Diazen-Absorptionen sind mit einem x markiert)

Tab. 2: IR-Frequenzen [KBr , cm^{-1}] der Diazen-Liganden
 von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-N}_2\text{X}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$)

N_2H_2	N_2D_2	Zuordnung
3250	2430	ν_{as} (NX)
3215	2385	ν_{s} (NX)
1378	1378	ν (N=N)
1340	1172	ν_{as} , ν_{s} und
1070	970	ν (XNN)
	785	

der entsprechenden $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexe, ($\text{L} = \text{N}_2\text{H}_2, \text{N}_2\text{H}_4, \text{NH}_3$), lassen sich in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-N}_2\text{H}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$ die Banden bei 3250, 3215, 1378 und 1340 cm^{-1} unzweideutig Schwingungen des N_2H_2 -Liganden zuordnen; da sich bei Deuterierung die Intensität der Bande bei 1070 drastisch verringert, muß auch diese Bande zum Teil von einer N_2H_2 -Schwingung herrühren (vergl. Abb. 1). Eine sechste Absorption des Diazen-Liganden läßt sich im Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-N}_2\text{H}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$ nicht beobachten, wohl aber im Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-N}_2\text{D}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$, das Absorptionen des Diazen-Liganden bei 2430, 2385, 1378, 1172, 970 und 785 cm^{-1} aufweist. Die beiden niedrigsten Absorptionen können - da für die eine die korrespondierende Bande in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-N}_2\text{H}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$ nicht zu beobachten ist - nur versuchsweise den ν_{as} - bzw. ν_{s} -Schwingungen des N_2D_2 -Liganden zugeordnet werden. In Tab. 2 sind die beobachteten Banden mit ihren Zuordnungen zusammengestellt. Die ν_{NN} -Bande liegt übrigens im selben Bereich wie bei $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-N}_2\text{H}_2$, in dem die ν_{NN} -Schwingung bei 1415 cm^{-1} auftritt.¹³

Das neben der tiefen Farbe sicherste Merkmal für die Erkennung bzw. Charakterisierung von Diazenliganden ist die große chemische Verschiebung der N_2H_2 -Protonen zu tiefem Feld im ^1H -NMR-Spektrum, die auch bei $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-N}_2\text{H}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$ (2) beobachtet wird. Das ^1H -NMR-Spektrum von (2) liefert jedoch zusätzlich einen bislang unbekanntem Parameter des Diazen-Liganden: die Protonenkopplungs-

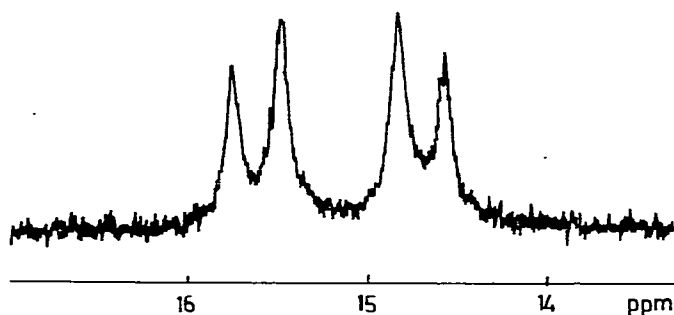


Abb. 2 : NH-Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-N}_2\text{H}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$
in d_6 -Aceton bei -30° rel. TMS.

konstante. Durch die Koordination des N_2H_2 -Liganden an zwei verschiedene Metalle sind die Diazen-Protonen magnetisch nicht mehr äquivalent und ergeben das in Abb. 2 gezeigte AX-Spektrum mit einer Kopplungskonstante von

$^3J_{\text{HH}} = 23,5$ Hz. Damit ist es erstmals gelungen, die Kopplungskonstante von Protonen an einer NN-Doppelbindung zu ermitteln. Ihr Wert liegt im selben Bereich wie bei $\text{[(OC)}_5\text{W-HN=NH-W(CO)}_4\text{P}\phi_3\text{]}_2$, wo man eine Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 25,3$ Hz beobachtet, der Unterschied der chemischen Verschiebungen der Protonen aber so gering ist, daß ein AB-Spektrum resultiert [6]. Protonen weisen also bei Bindung an NN-Doppelbindungen erheblich größere Kopplungskonstanten auf als bei Bindung an NN-Einfachbindungen, wo nur Werte von ca. 3 Hz beobachtet werden, wie z.B. für die $^3J_{\text{HH}}$ im Z-Isomeren von Acetylphenylhydrazin [14]. Für Diazen und Hydrazin beobachtet man somit ähnliche - wenn auch insgesamt größere - Effekte wie bei den isoelektronischen Kohlenstoffverbindungen Äthylen und Äthan, die $^3J_{\text{HH}}$ von 19,1 bzw. ca. 8 Hz besitzen [15]. Der Wert von 23,5 Hz in (2) weist zudem auf eine trans-Konfiguration des Diazen-Liganden und entsprechende trans-Struktur von (2) hin.

Während für Olefine bei der Koordination an Übergangsmetalle die Kopplungskonstante $^3J_{\text{HH, trans}}$ normalerweise wegen der Änderung der sp^3 -Hybridisierung abnimmt, ist für π -gebundenes Diazen ein solcher Effekt nicht oder höchstens in untergeordnetem Maße zu erwarten, da die sp^2 -Hybridisierung der N-Atome bei der Koordination nicht verändert wird.

Das massenspektrometrische Verhalten von (1), (2) und (3) entspricht den Erwartungen. In allen drei Fällen lassen sich die Molekülionen sowie die sukzessive Abspaltung von sieben CO-Gruppen beobachten. Im Falle von (3) werden aus dem Molekülion zwei CO-Liganden - wahrscheinlich die der $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Gruppe - gleichzeitig abgespalten, sodaß das nach dem Molekülion schwerste Fragment bei $m/e = 340$ beobachtet wird. Im Spektrum von (2) läßt sich zwei Masseneinheiten unterhalb des Molekülions ein Fragment geringer Intensität bei $m/e = 396$ beobachten, das von dem Molekülion des durch Dehydrierung von (2) gebildeten N_2 -Komplexes (3) stammt.

3. Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden in absolutierten Lösungsmitteln unter N_2 durchgeführt. Für Bestrahlungsreaktionen wurde ein 150 W Hg-Hochdruckbrenner (Original Quarzlampen GmbH, Hanau) benutzt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: Perkin-Elmer PE 577, Varian MAT EM 360, Bruker WP-60-DS, Varian MAT 311 A und Perkin-Elmer PE 402.

3.2. Synthese von $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_4-Cr(CO)_5$

Zu 2,5 g (12,02 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$ in 20 ml THF werden bei $20^\circ C$ 15,91 mmol $Cr(CO)_5THF$ in 350 ml THF innerhalb von 45 min unter Rühren zugetropft. Die dunkelrote Lösung wird auf ca. 50 ml eingeeengt und auf $-80^\circ C$ gekühlt, wobei der größte Teil des bei der Darstellung von $Cr(CO)_5THF$ unumgesetzten $Cr(CO)_6$ auskristallisiert. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das $Cr(CO)_6$ mit 5 - 10 ml $-80^\circ C$ kalten THF gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden weiter auf ca. 20 ml eingeeengt und 8 h auf $-80^\circ C$ gekühlt. Der ausgefallene rote Kristallbrei wird abdekantiert, mit 3 x 1 ml kalten THF gewaschen und im HV 8 h bei $0^\circ C$ getrocknet; gleichzeitig wird restliches $Cr(CO)_6$ an einen $-196^\circ C$ kalten Sublimationsfinger absublimiert. Das erhaltene Rohprodukt wird erneut aus THF bei $-30/-80^\circ C$ umkristallisiert und anschließend bei $-10^\circ C$ im HV getrocknet. Ausbeute 2,2 g rotbraunes, kristallines $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_4-Cr(CO)_5$, 45,8 % d. Th. bez. auf $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$.

Elementaranalyse: Gef : C, 35.41; H, 2.36; N, 6.80; Mn, 13.91; Cr, 12.63 %

Molmasse: 400 (massenspektr.) $C_{12}H_9N_2O_7CrMn(400.15)$ ber.: C, 36.00; H, 2.25; N, 7.00; Mn, 13.72; Cr, 12.99 %.

3.3. Synthese von $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_2-Cr(CO)_5$

2,0 g (5 mmol) $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_4-Cr(CO)_5$ in 15 ml THF werden 4 h bei $-25^\circ C$ mit 0,6 ml (5,1 mmol) 30 %igem H_2O_2 oxidiert. Die rotviolette Lösung wird IR-spektroskopisch auf Vollständigkeit der Oxidation geprüft, filtriert und bei $0^\circ C$ zur Trockne abgezogen. Der Rückstand wird bei $-25/-80^\circ C$ aus THF umkristallisiert; die ausgefallenen tiefvioletten Nadeln von $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_2-Cr(CO)_5$ werden bei $0^\circ C$ 24 h im HV getrocknet. Ausbeute 1,19 g, 60 % d.Th. bez. auf $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_4-Cr(CO)_5$. Zp. $104-110^\circ C$. Elementaranalyse: Gef.: C, 36.27; H, 2.03; N, 6.66; Mn, 13.44; Cr, 12.72 %. Molmasse: 398 (massenspektr.) $C_{12}H_7N_2O_7CrMn(398.14)$ ber.: C, 36.18; H, 1.76; N, 7.04; Mn, 13.79; Cr, 13.06 %.

3.4. Synthese von $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2-Cr(CO)_5$

280 mg (1,37 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ in 20 ml Toluol werden bei $-50^\circ C$ mit 3,64 mmol $Cr(CO)_5THF$ in 80 ml THF versetzt und im HV bei -30° innerhalb 4 h zur Trockne abgezogen. Anschließend werden 36 h lang unumgesetztes bzw. durch Zersetzungsreaktionen gebildetes $Cr(CO)_6$, $C_5H_5Mn(CO)_3$ sowie $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ bei $-30^\circ C$ an einen $-196^\circ C$ kalten Sublimationsfinger absublimiert. Das Rohprodukt wird bei -30° in Toluol/Pentan (1:1) gelöst, bei $-80^\circ C$ wieder auskristallisiert und anschließend 12 h im HV bei $-30^\circ C$ getrocknet. Man erhält 208 mg hellgelbes Pulver von $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2-Cr(CO)_5$, 38,3 % d. Th. bez. auf $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$. Elementaranalyse: Gef.: C, 36.53; H, 1.69; N, 5.58 %. Molmasse: 396 (massenspektr.) $C_{12}H_5N_2O_7CrMn(396.12)$ ber.: C, 36.36; H, 1.26; N, 7.07 %. Ein exakter N-Wert war aufgrund der Zersetzlichkeit des Komplexes nicht zu erhalten.

3.5. Disproportionierungsreaktionen mit $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_2-Cr(CO)_5$

In einem typischen Ansatz werden 25 mg (0,06 mmol) $C_5H_5(CO)_2Mn-N_2H_2-Cr(CO)_5$ in 0,5 ml d_6 -Aceton bei $-30^\circ C$ im NMR-Röhrchen gelöst und 1H -NMR-spektroskopisch

vermessen. Anschließend wird die Lösung mit 4 mg (0,07 mmol) NaOCH_3 versetzt und nach dem Farbumschlag nach gelb erneut vermessen. Die NH- bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}$ Signale des Diazen-Komplexes sind dann verschwunden und es wird lediglich das $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}$ Signal von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-N}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ beobachtet. Dieses Signal besitzt die gleiche Intensität wie das vorher beobachtete $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}$ Signal des Diazenkomplexes.

Bei größeren Ansätzen wurden 200 mg (0,5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-N}_2\text{H}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$ bei -30°C in 5 ml Aceton oder 5 ml Toluol mit 30 mg (0,56 mmol) NaOCH_3 disproportioniert. Die bei der Reaktion entstehenden 0,5 mmol Gas wurden in einer Gasburette aufgefangen und massenspektrometrisch untersucht. Die Reaktionslösungen wurden zur Trockne abgezogen, die Rückstände 24 h im HV getrocknet und anschließend im Hostafilon IR-spektroskopisch vermessen. Im $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ -Bereich waren keine Absorptionen mehr festzustellen, im $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Bereich wurden die Banden von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-N}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$ sowie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ beobachtet.

3.6. Synthese von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-N}_2\text{D}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$

199 mg (0,5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-N}_2\text{H}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$ werden bei 0°C in 5 ml CD_3OD gelöst, 10 min gerührt und zur Trockne abgezogen. Nach einmaliger Wiederholung dieser Operation wird erneut in 5 ml CD_3OD gelöst, filtriert und auf -80°C gekühlt. Die ausfallenden Kristalle von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-N}_2\text{D}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$ werden abdekantiert, 24 h im HV bei 0°C getrocknet und IR- sowie massenspektroskopisch auf ihre Reinheit geprüft. Die massenspektrometrisch ermittelte Molmasse beträgt 400 Dalton.

Dank: Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützt, wofür wir unseren herzlichen Dank aussprechen.

Literatur:

- 1 D. Sellmann und E. Unger, Z. Naturforsch., im Druck
- 2 vergl. dazu W. Newton, J.R. Postgate and C. Rodriguez-Barrueco
(Eds.), Recent Developments in Nitrogen Fixation, Academic Press,
London, New York, San Francisco, 1977
- 3 (a) D. Sellmann und W. Weiss, J. Organometal.Chem., 160 (1978)
183; (b) D. Sellmann und W. Weiss, Angew. Chem., 89 (1977) 918;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 880; (c) D. Sellmann und W. Weiss,
Angew. Chem., 90 (1978) 295; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 269
- 4 H. Binder und D. Sellmann, Angew. Chem., 85 (1973) 1120; Angew. Chem.
Int. Ed. Engl., 12 (1973) 1017
- 5 vergl.dazu D. Sellmann in Ref. 2, S. 53-67
- 6 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, Z. Naturforsch., 33 b (1978) 542
- 7 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, J. Organometal. Chem., 90 (1975) 309
- 8 W. Weiss, Dissertation TU München 1977
- 9 Kurzmitteilung hierzu: D. Sellmann und K. Jödden, Angew. Chem., 89 (1977)
480; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 464
- 10 (a) R.N. Perutz und J.J. Turner, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 4791
(b) J.K. Burdett, A.J. Downs, G.P. Gaskill, M.A. Graham, J.J. Turner
und R.T. Turner, Inorg. Chem., 17 (1978) 523
- 11 T.C. Devore, Inorg. Chem., 15 (1976) 1315
- 12 D. Sellmann, J. Organometal. Chem. 44 (1972) C 46
- 13 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, J. Organometal. Chem., 111 (1976) 303
- 14 J. Elguero, B.L. Johnson, J.M. Pereillo, G. Pouzard, M. Rajzmann und
E.W. Randall, Org. Magn. Reson., 9 (1977) 145
- 15 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1973, S. 372