

## REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN

### XXXV \*. METALL(0)-AZIDO-CARBONYL-KOMPLEXE VON CHROM, MOLYBDÄN, WOLFRAM UND MANGAN

DIETER SELLMANN\*, WOLFGANG WEBER, GÜNTHER LIEHR und HORST PHILIPP BECK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (BR Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Februar 1984)

#### Summary

Unexpected results during the synthesis of  $(\text{AsPh}_4)[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  according to W. Beck et al. prompted us to investigate more closely the coordination of azide ligands in metal(0) carbonyl complexes. In these studies we obtained further salts of  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$  and, in addition, salts of  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$  as well as  $[\mu\text{-N}_3\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$  by treating  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  with  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  and  $\text{NaN}_3$ , respectively; reacting  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{acetone}]$  and  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  yields  $\text{NEt}_4[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ . The triply azide-bridged binuclear complexes  $[\mu\text{-}(\text{N}_3)_3\{\text{M}(\text{CO})_3\}_2]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) are formed on reaction of  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  with  $\text{NEt}_4\text{N}_3$ . Doubly bridged complexes could not be obtained; the reaction of  $[\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{bipy} = \alpha, \alpha'$ -bipyridyl) with  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  requires drastic conditions and yields only  $(\text{NEt}_4)[\mu\text{-N}_3\{\text{M}(\text{CO})_3\text{bipy}\}_2]$ . The complexes are characterized by spectroscopy as well as by elemental analysis; the X-ray structure of  $(\text{PPN})[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  is determined.  $\text{PPN}[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  consists of discrete cations and anions. The tungsten center is coordinated pseudo-octahedrally by five CO ligands and the azide group. Bond lengths and angles indicate a covalent  $\sigma\text{-W-N}$  bond, the azide group exerting a strong *trans*-effect. The bond distances in the  $\text{N}_3$  ligand are remarkable, being approximately equal despite the covalent  $\text{W-N}_3$  bonding mode.

#### Zusammenfassung

Unerwartete Ergebnisse bei der Synthese von  $(\text{AsPh}_4)[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  nach W. Beck et al. veranlassten uns, die Koordination von Azid-Liganden an Metall(0)-Carbonyl-Komplexe eingehender zu untersuchen. Wir erhielten dabei neben weiteren Salzen von  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$  durch Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  mit  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  bzw.

\* XXXIV. Mitteilung siehe Lit. 1a.

$\text{NaN}_3$  auch Salze von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$  bzw.  $[\mu\text{-N}_3\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$ ; aus  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-Mn}(\text{CO})_2\text{Aceton}]$  und  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  bildet sich  $(\text{NEt}_4)[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ . Die dreifach azidverbrückten Zweikernkomplexe  $[\mu\text{-(N}_3)_3\{\text{M}(\text{CO})_3\}_2]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) entstehen bei der Umsetzung von  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  mit  $\text{NEt}_4\text{N}_3$ . Doppelt azidverbrückte Zweikernkomplexe liessen sich bislang nicht erhalten; aus  $[\text{M}(\text{CO})_4\text{-bipy}]$ , ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $\text{bipy} = \alpha, \alpha'$ -Bipyridyl) und  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  entstehen erst unter energiereichen Reaktionsbedingungen die  $(\text{NEt}_4)[\mu\text{-N}_3\{\text{M}(\text{CO})_3\text{bipy}\}_2]$ -Komplexe. Die Komplexe werden spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert; die Röntgenstruktur von  $(\text{PPN})[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  wird bestimmt.  $\text{PPN}[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  besteht aus diskreten Kationen und Anionen. Das Wolfram-Zentrum ist pseudooktaedrisch von fünf CO-Liganden und der Azid-Gruppe umgeben. Bindungslänge und -winkel weisen auf eine kovalente  $\sigma\text{-W-N}$ -Bindung sowie einen starken *trans*-Effekt des Azidliganden hin. Bemerkenswert sind die Bindungslängen im  $\text{N}_3$ -Liganden; sie sind trotz der kovalenten  $\text{W-N}_3$ -Bindung annähernd gleichgross.

## Einleitung

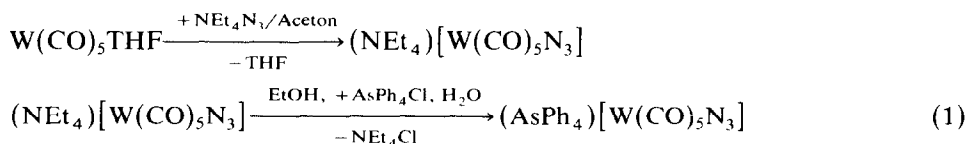
In den vergangenen Jahren konnte von uns gezeigt werden, dass sich Stickstoffverbindungen, die in freier Form unzugänglich bzw. extrem instabil sind, als Liganden in Metallcarbonyl-Komplexen abfangen und stabilisieren lassen. Ein Beispiel dafür ist Diazen in  $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  [1b] oder  $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  [1c]; beide Verbindungen zersetzen sich erst oberhalb  $100^\circ\text{C}$ . Im Rahmen dieser Untersuchungen wollten wir prüfen, ob sich auch andere, bislang unbekannt Stickstoffliganden in der Koordinationsphäre eines Metalls erzeugen lassen. Als Ausgangsverbindungen interessierten uns dabei insbesondere Azido-Komplexe von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen. Während Azidokomplexe von Metallen in höheren Oxidationsstufen in grosser Zahl bekannt sind [2], existieren nur relativ wenige Berichte über derartige Verbindungen mit Metall(0)-Zentren. Z.B. ist von den VIB-Metallen unseres Wissens bislang nur ein einziger Komplex dieser Art bekannt, das von Beck et al. bereits 1969 beschriebene  $(\text{AsPh}_4)[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  [3], das in der Folge auch von anderen Autoren untersucht wurde [4,5]. Das homologe Komplexanion  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$  wurde bislang nur in einer Tabelle ohne nähere Angaben über Synthese und Eigenschaften erwähnt [6].

Bei dem Versuch, diese beiden Komplexe als Ausgangsverbindungen darzustellen, erhielten wir eine Reihe unerwarteter Ergebnisse und im Verlauf von daraufhin ausgedehnteren Untersuchungen mehrere neue Azidokomplexe, über die wir hier berichten möchten.

---

## Ergebnisse und Diskussion

Wir versuchten zunächst,  $(\text{AsPh}_4)[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  nach dem von Beck et al. beschriebenen Verfahren [3] gemäss Gl. 1 darzustellen,



wobei  $(\text{AsPh}_4)[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  durch Zutropfen von Wasser aus der Ethanol-/

Acetonlösung ausgefällt wird. Wir verwendeten jedoch während der Bestrahlung eine verdünntere Lösung von  $W(CO)_6$  in THF und gaben statt  $NEt_4N_3$  in Aceton  $NaN_3$  in MeOH zu. Nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$  isolierten wir dabei ein gelbes Salz, dessen Elementaranalysen sich zwar mit  $(AsPh_4)[W(CO)_5N_3]$  vereinbaren liessen, dessen IR-Spektrum jedoch ein für  $M(CO)_5$ -Komplexe mit lokaler  $C_{4v}$ -Symmetrie untypisches  $\nu(CO)$ -Muster aufwies. Statt der in der Literatur angegebenen vier Banden bei 2076, 2040, 1914 und  $1853\text{ cm}^{-1}$  beobachteten wir in KBr sechs Banden bei 2080, 1990, 1910 (Schulter), 1860, 1835 und  $1795\text{ cm}^{-1}$  (s. Fig. 1(a)); die  $CH_2Cl_2$ -Lösung des PPN-Salzes weist fünf Banden bei 2075, 2040, 1960, 1910 und  $1845\text{ cm}^{-1}$  auf (Fig. 1(b)).

Auch bei einer exakten Reproduktion der von Beck et al. angegebenen Synthese erhielten wir das gleiche Ergebnis, das uns daran zweifeln liess, wirklich den bereits beschriebenen Komplex erhalten zu haben; das beobachtete IR-Spektrum schien uns viel eher auf einen  $M(CO)_4$ -Komplex hinzuweisen, z.B. der Zusammensetzung  $(AsPh_4)_2[\mu-(N_3)_2\{W(CO)_4\}_2]$ , in dem die beiden  $M(CO)_4$ -Gruppen über Azidbrücken miteinander verknüpft sind. Elementaranalytisch liess sich keine Entscheidung zwischen dem einkernigen und zweikernigen Komplex treffen, da beide Verbindungen praktisch gleiche Werte aufweisen. Nur das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (in  $CD_2Cl_2$ ) des analog erhaltenen PPN-Salzes (PPN = Bis(triphenylphosphin)iminium) sprach für die Bildung des einkernigen Anions  $[W(CO)_5N_3]^-$ , da es zwei Signale bei 202.37 und 198.03 ppm im Verhältnis von 1/4 aufweist, die sich den zum  $N_3$ -Liganden *trans*- bzw. *cis*-ständigen CO-Gruppen zuordnen lassen [7].

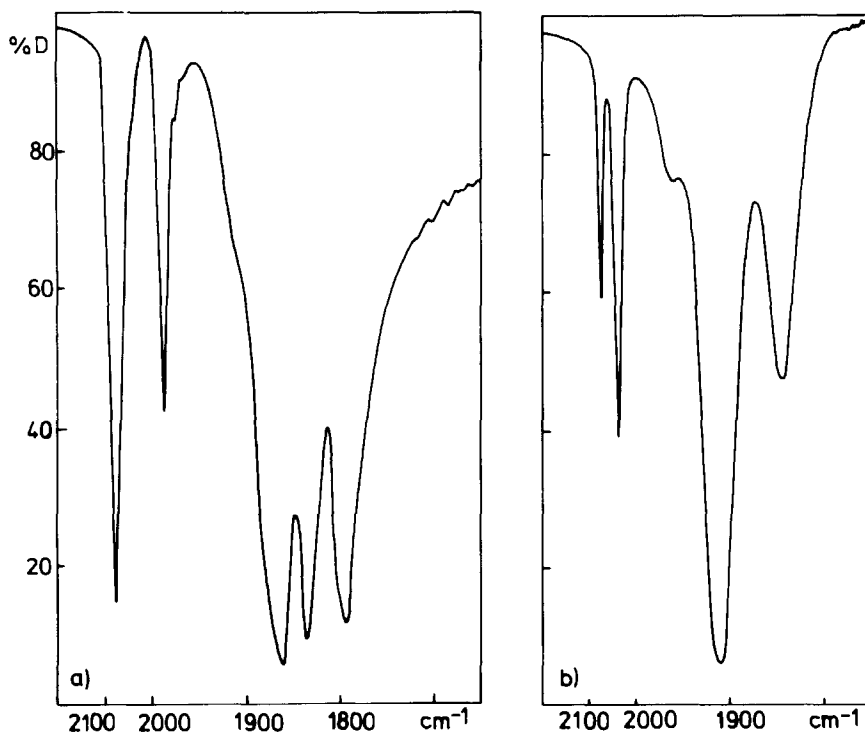
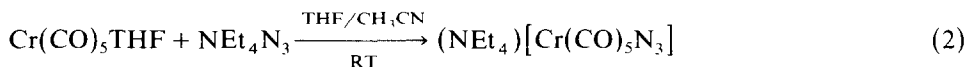


Fig. 1. IR-Spektren von (a)  $(AsPh_4)[W(CO)_5N_3]$  in KBr; (b)  $PPN[W(CO)_5N_3]$  in  $CH_2Cl_2$ .

Diese unerwarteten Ergebnisse waren letzten Endes der Grund, uns intensiver mit diesen Komplexen zu befassen, sowie von dem W-Komplexe eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen, deren Ergebnisse nicht nur die bereits von Beck et al. angegebene Zusammensetzung bestätigen, sondern möglicherweise auch das uns überraschende  $\nu(\text{CO})$ -Spektrum erklären.

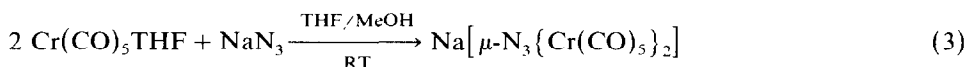
Wie bereits berichtet [5], beeinflusst das Kation erheblich die Lichtempfindlichkeit von  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ -Salzen. Auch wir haben eine solche Abhängigkeit beobachtet; z.B. ist das kristalline PPN-Salz über mehrere Wochen hinweg licht- sowie luft-stabil und zersetzt sich selbst bei 6 h UV-Bestrahlung in Festsubstanz nur zu etwa 10%, wobei eine Isocyanat-Spezies entsteht.  $(\text{NBu}_4)[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  erwies sich demgegenüber als sehr lichtempfindlich; es zersetzt sich innerhalb 1 d zu ca. 50% unter Bildung brauner, isocyanathaltiger Produkte ( $\nu(\text{NCO})$  2180 und 2220  $\text{cm}^{-1}$ ).  $(\text{AsPh}_4)[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  nimmt in dieser Hinsicht eine Mittelstellung ein.

Da, wie erwähnt, über  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$  keine näheren Angaben existierten, haben wir versucht, analog zu Gl. 1 Salze davon zu synthetisieren. Nach Gl. 2 erhielten wir



gelbes  $(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]$ . Es weist im IR-Spektrum ein nahezu identisches  $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster auf wie  $(\text{NBu}_4)[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  und zeigt ähnliche Lösungseigenschaften: Es geht ausserordentlich schwer in Lösung und lässt sich anschliessend nur mit Mühe wieder auskristallisieren bzw. ausfällen.

Als wir versuchten, für die Synthese von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$  statt  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  in einem Gemisch von  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$  (ca. 1/2) eine Suspension von  $\text{NaN}_3$  in  $\text{MeOH}/\text{THF}$  (1/5) zu verwenden, erhielten wir nach Gl. 3 das gelbe, zweikernige Komplexanion



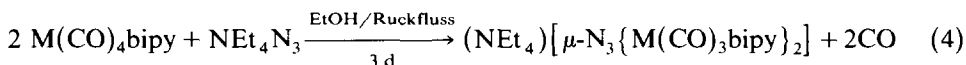
$[\mu\text{-N}_3\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$ ; es lässt sich als  $\text{NMe}_4$ -Salz auskristallisieren. Der Grund für die Bildung des Zweikern-Komplexes dürfte die schlechte Löslichkeit des  $\text{NaN}_3$  im Reaktionsgemisch sein und damit der ständige Überschuss an  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ .  $(\text{NMe}_4)[\mu\text{-N}_3\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  weist im KBr-IR-Spektrum zwischen 2400–1700  $\text{cm}^{-1}$  eine intensive  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  bei 2095  $\text{cm}^{-1}$  sowie  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2040, 1960, 1915, 1900, 1860 und 1840  $\text{cm}^{-1}$  auf, die teilweise sehr breit sind; in  $\text{MeOH}$  wird die  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  bei 2075  $\text{cm}^{-1}$  und ausserdem ein typisches  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Muster mit  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2040, 1935 und 1880  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die Zuordnung der  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  erfolgte auf Grund eines Protonierungsversuchs, bei dem eine intensiv gerührte  $\text{MeOH}$ -Lösung von  $(\text{NMe}_4)[\mu\text{-N}_3\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  kurz mit  $\text{HCl}$ -Gas überblasen wurde. Die Bande bei 2075  $\text{cm}^{-1}$  verschiebt sich dann im IR-Lösungsspektrum nach 2120  $\text{cm}^{-1}$  (vergleiche:  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  in freier  $\text{HN}_3$  bei 2140  $\text{cm}^{-1}$ ), während die übrigen Absorptionen weitgehend unverändert bleiben. Zusätzlich ist die Bildung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  zu beobachten.

Als weiteres Argument für die oben getroffene Bandenzuordnung lässt sich anführen, dass die  $\nu(\text{CO})(A_1)$  in einem Anion wie  $[\mu\text{-N}_3\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$  gegenüber der  $\nu(\text{CO})(A_1)$  in  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ , die bei 2060  $\text{cm}^{-1}$  auftritt, eher zu tieferen Wellenzahlen verschoben sein sollte; daher dürfte die Absorption bei 2040  $\text{cm}^{-1}$ , die zunächst ebenfalls als  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  diskutiert werden konnte, mit hoher Wahrscheinlichkeit der  $\nu(\text{CO})(A_1)$  zuzuordnen sein. Aus diesen Gründen ordnen wir also –

abweichend von Beck et al. [3] — auch bei  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) die höchste Bande des Bereichs der  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  zu. Das KBr-IR-Spektrum von  $(\text{NMe}_4)[\mu\text{-N}_3\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  weist ausserdem darauf hin, dass der Azidligand über die terminalen N-Atome an die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste gebunden ist, also als  $\alpha, \gamma$ - $\text{N}_3$ -Brücke wirkt. Zwei schwache Banden bei 3420 und 3380  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich den Kombinationsschwingungen  $\nu_s(\text{N}_3) + \nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  zuordnen; die Absorptionen bei 1480 bzw. 950  $\text{cm}^{-1}$  stammen von dem  $\text{NMe}_4$ -Kation. Im übrigen ist der Bereich von 1800–700  $\text{cm}^{-1}$  praktisch bandenfrei; insbesondere im Bereich von 1250–1350  $\text{cm}^{-1}$ , in dem bei  $\alpha$ - $\text{N}_3$ -verbrückten Komplexen intensive  $\nu_s(\text{N}_3)$ -Schwingungen beobachtet werden [2a,8], tritt keine Bande auf. Ein Raman-Spektrum zur weiteren Absicherung der Struktur liess sich wegen Zersetzung allerdings nicht erhalten.

Um die Frage zu untersuchen, ob sich auch Bis-Azidokomplexe des Typs  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$  erhalten lassen, haben wir zunächst  $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) als Ausgangsverbindungen eingesetzt.

Die Reaktion gemäss Gl. 4 lässt sich erst durch längeres Erhitzen in siedendem



Ethanol erzwingen und führt nicht zu Bis-Azido-, sondern unter CO-Substitution zu den schwarzvioletten Mono-Azidokomplexen  $(\text{NEt}_4)[\mu\text{-N}_3\{\text{M}(\text{CO})_3\text{bipy}\}_2]$ . Bei Wolfram sind offensichtlich noch energischere Reaktionsbedingungen erforderlich, da in siedendem EtOH nach 3 d erst etwa 50% des Eduktes umgesetzt waren. Conner und Overton berichten über eine ähnlich geringe Reaktivität von  $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$  im Vergleich zur Cr- oder Mo-Verbindung gegenüber Isocyaniden [9]. Die Reaktion wird daher für  $\text{M} = \text{W}$  zweckmässigerweise in siedendem n-Butanol bei ca. 120°C durchgeführt.

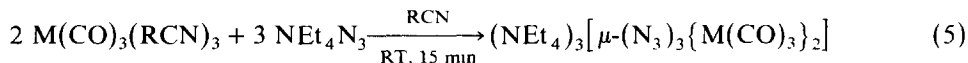
In keinem Fall beobachteten wir den Austausch des bipy-Liganden. Auch bei grossem Überschuss von  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  erhielten wir nach Gl. 4 immer die zweikernigen Verbindungen  $(\text{NEt}_4)[\mu\text{-N}_3\{\text{M}(\text{CO})_3\text{bipy}\}_2]$ . Vermutlich liegt wie bei  $(\text{NMe}_4)[\mu\text{-N}_3\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  eine symmetrische Azidbrücke vor, da im IR-Spektrum (siehe Tab. 1) im Bereich um 1300  $\text{cm}^{-1}$  keine Bande einer  $\nu_s(\text{N}_3)$  zugeordnet werden kann. Allerdings ist bei diesen Komplexen eine Zuordnung nicht so zweifelsfrei möglich wie bei  $(\text{NMe}_4)[\mu\text{-N}_3\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ , da die zahlreichen Bipyridyl-Banden möglicherweise eine schwach auftretende  $\nu_s(\text{N}_3)$  überlagern. Raman-Spektren für eine zweifelsfreie Zuordnung von  $\nu_s(\text{N}_3)$  liessen sich wegen der schwarzvioletten Farbe der Bipyridyl-Komplexe nicht erhalten. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (siehe Tab. 1) weisen für die  $\text{NEt}_4$ -Methyl-Protonen eine  $^1\text{H}/^{14}\text{N}$ -Kopplung auf, durch die das Triplett bei 1.2 ppm weiter aufgespalten ist [10].

Die ionogenen Komplexe  $(\text{NEt}_4)[\mu\text{-N}_3\{\text{M}(\text{CO})_3\text{bipy}\}_2]$  zeichnen sich durch bemerkenswert grosse thermische Stabilität aus. Sie zersetzen sich unter Gasentwicklung und ohne zu explodieren erst ab 155 (Cr), 223 (Mo) sowie 220°C (W). Somit zeigen sie ein ähnliches thermisches Verhalten wie andere ionogene, ebenfalls nicht explosive Azidokomplexe, z.B.  $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_4(\text{N}_3)_2]$  [2d] bzw. die Alkali- und Tetraalkylammoniumazide [11]. Im Gegensatz dazu explodieren bekannterweise kovalente Übergangsmetall-Azidokomplexe wie  $\text{ZrCl}_3\text{N}_3$  [2d] oder  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-Cr}(\text{N}_3)_2$  [12] oft heftig.

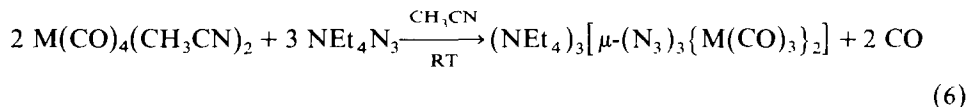
Bis-Azidokomplexe liessen sich auch dann nicht erhalten, wenn man  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{nor}]$  (nor = Norbornadien) als Ausgangsverbindung einsetzte. Es reagiert mit  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  in

ähnlicher Weise wie  $M(\text{CO})_4\text{bipy}$  zu  $M(\text{CO})_3$ -Verbindungen, jedoch konnte bislang kein definierter Komplex erhalten werden. Die Umsetzung von  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  ( $R = \text{Ph}, n\text{-Bu}$ ) mit  $\text{NEt}_4\text{N}_3$ , bei der wir durch Austausch der  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Gruppen Bis-Azidokomplexe erwarteten, führte bei  $60^\circ\text{C}$  in  $\text{MeOH}$  zu dem bereits beschriebenen *trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2$  [13].

Hingegen liessen sich dreifach azidverbrückte Komplexe bei der Umsetzung von  $M(\text{CO})_3(\text{RCN})_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $R = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) mit  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  nach Gl. 5 erhalten:



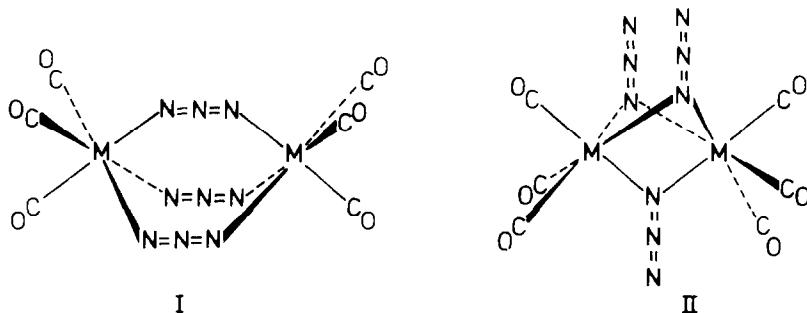
Die Komplexe  $(\text{NEt}_4)_3[\mu\text{-(N}_3)_3\{M(\text{CO})_3\}_2]$  entstehen auch bei der Umsetzung von  $M(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  gemäss Gl. 6:



Im Fall der Mo-Verbindung dominierten im IR-Lösungsspektrum bereits 5 min nach Azidzugabe die Absorptionen der  $M(\text{CO})_3$ -Stufe. Die erwarteten Bisazido-Spezies  $(\text{NEt}_4)_2[\mu\text{-(N}_3)_2\{M(\text{CO})_4\}_2]$  liessen sich nicht isolieren.

Wie nach Gl. 4 entstehen auch nach Gl. 5 — selbst bei grossem Azidüberschuss — immer die zweikernigen Verbindungen  $(\text{NEt}_4)_3[\mu\text{-(N}_3)_3\{M(\text{CO})_3\}_2]$ . Für  $M = \text{Cr}, \text{W}$  empfiehlt es sich, aus Zeitgründen die schneller erhältlichen Propionitril-Komplexe  $M(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$  [14] einzusetzen. In kristallinen Zustand sind die Salze  $(\text{NEt}_4)_3[\mu\text{-(N}_3)_3\{M(\text{CO})_3\}_2]$  von Mo und W gelb, von Cr rot; in Lösung weisen alle eine gelbe Farbe auf. In Festsubstanz sind sie für kurze Zeit luftstabil, allerdings hygroskopisch. Am Licht zersetzen sie sich allmählich unter Braunfärbung, wobei im IR-Spektrum Banden im  $\nu(\text{NCO})$ -Bereich auftreten; dies ist besonders bei  $(\text{NEt}_4)_3[\mu\text{-(N}_3)_3\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2]$  der Fall. Alle Komplexe lösen sich gut in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF und DMSO; die IR-Lösungsspektren weisen jedoch darauf hin, dass partiell  $M\text{-N}_3$ -Bindungen durch das Solvens gespalten werden, weil nach einiger Zeit neue  $\nu(\text{CO})$ - sowie  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Banden zu beobachten sind. Im KBr weisen der Mo- und W-Komplex im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich ein typisches  $M(\text{CO})_3\text{-C}_{3v}$ -Bandenmuster mit einer starken, scharfen  $\nu(\text{CO})(A_1)$  sowie einer sehr starken, breiten  $\nu(\text{CO})(E)$ -Bande auf (siehe Tab. 1), bei  $(\text{NEt}_4)_3[\mu\text{-(N}_3)_3\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]$  beobachtet man hingegen drei starke Banden bei 1900, 1870 und  $1730\text{ cm}^{-1}$ .

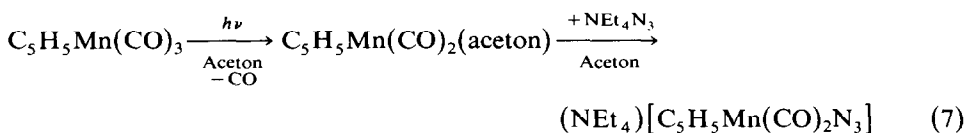
Es liess sich bisher nicht eindeutig klären, ob die drei Azidliganden in  $(\text{NEt}_4)_3[\mu\text{-(N}_3)_3\{M(\text{CO})_3\}_2]$  die beiden Metallatome gemäss I als  $\alpha, \gamma$ -Brücken oder gemäss II als  $\alpha, \alpha$ -Brücken verknüpfen.



Von dem Cr- und Mo-Komplex liessen sich Ramanspektren erhalten. In beiden Fällen beobachtet man eine Absorption bei  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Durch Vergleich mit den Ramanspektren von  $\text{NEt}_4\text{Br}$  und  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ , in denen diese Bande fehlt, kann sie der in diesem Bereich zu erwartenden  $\nu_s(\text{N}_3)$  zugeordnet werden. Auch die IR-Spektren der Cr- und Mo-Komplexe weisen jedoch eine schwache Bande bei  $1340\text{ cm}^{-1}$  auf.  $\text{NEt}_4\text{Br}$  weist bei  $1340\text{ cm}^{-1}$  zwar keine, wohl aber bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  eine Bande für das  $\text{NEt}_4$ -Kation auf, die im Komplex möglicherweise nach  $1340\text{ cm}^{-1}$  verschoben sein könnte. Um die Herkunft der Bande bei  $1340\text{ cm}^{-1}$  zu klären, wurde daher auch  $(\text{NMe}_4)_3[\mu-(\text{N}_3)_3\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$  dargestellt und vermessen; es zeigt im IR-Spektrum ebenfalls eine schwache Bande bei  $1340\text{ cm}^{-1}$ . Da das  $\text{NMe}_4$ -Kation in diesem Bereich keine Absorptionen aufweist, kann die Bande bei  $1340\text{ cm}^{-1}$  demzufolge der  $\nu_s(\text{N}_3)$  zugeordnet werden. Aus dem Auftreten der Bande in den Raman- und IR-Spektren bzw. dem Fehlen des Alternativverbots lässt sich folgern, dass die Anionen kein Inversionszentrum besitzen. Dies wäre für beide Alternativen I und II der Fall, wenn die  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppen auf Deckung stehen. Die geringe Intensität der  $\nu_s(\text{N}_3)$  in den IR-Spektren spricht jedoch eher für die Struktur I, da in Komplexen mit  $\alpha,\alpha$ - $\text{N}_3$ -Brücken die  $\nu_s(\text{N}_3)$  gewöhnlich eine grosse Intensität aufweist [8,2a]. Als weiteren Hinweis auf die Struktur I kann die Differenz  $\Delta = \nu_{as}(\text{N}_3) - \nu_s(\text{N}_3)$  herangezogen werden, die als Mass für die Unsymmetrie des Azids dienen kann [2c]. Für den Cr- und Mo-Komplex beträgt diese Differenz  $700\text{ cm}^{-1}$  und unterscheidet sich damit kaum vom Wert  $\Delta = 692\text{ cm}^{-1}$ , den man für das freie Azid-Ion findet. In Komplexen mit  $\alpha,\alpha$ - $\text{N}_3$ -Brücken wie  $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2\text{en}]_2$  beträgt  $\Delta$  hingegen etwa  $830\text{ cm}^{-1}$  [8].

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet man auch bei den  $(\text{NEt}_4)_3[\mu-(\text{N}_3)_3\{\text{M}(\text{CO})_3\}_2]$ -Komplexen für die  $\text{NEt}_4$ -Methylprotonen eine  $^1\text{H}/^{14}\text{N}$ -Kopplung. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale der CO-Liganden erscheinen als Singulets in der erwarteten Reihenfolge  $\text{W} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Cr}$ ; im Vergleich zu den entsprechenden Signalen in neutralen Komplexen wie z.B.  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_3$  [15] ( $\delta(\text{CO})$  212.4 ppm) sind sie etwa 70 ppm zu tiefem Feld verschoben, was sich auf den anionischen Charakter der Komplexe zurückführen lässt. Die  $(\text{NEt}_4)_3[\mu-(\text{N}_3)_3\{\text{M}(\text{CO})_3\}_2]$ -Komplexe weisen ebenfalls eine hohe Temperaturstabilität auf und zersetzen sich unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung erst ab 162 (Cr) sowie  $240^\circ\text{C}$  (Mo und W).

Die vergleichsweise leichte Zugänglichkeit der Cr-, Mo- und W-Azidokomplexe veranlasste uns, auch das isoelektronische  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ -System zu untersuchen. Bei der inzwischen nahezu unbegrenzten Zahl von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen [16], ist es überraschend, dass nur wenige anionische Derivate wie z.B.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]^-$  [17] oder  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CH}_3]^-$  [18] existieren. Einen weiteren anionischen Komplex erhielten wir bei der Reaktion gemäss Gl. 7



Der Komplex bildet sich nicht bei Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})$  bzw.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)$  mit Azid. Das rote, kristalline  $(\text{NEt}_4)[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$  löst sich gut in polaren organischen Solventien wie z.B. Aceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und sogar in Wasser; es zersetzt sich ab  $79^\circ\text{C}$ . Charakteristisch im IR-Spektrum sind die

TABELLE 1  
AUSGEWÄHLTE SPEKTROSKOPISCHE DATEN

Komplex	IR (cm <sup>-1</sup> )		NMR (ppm rel. TMS)	
	$\nu_{as}(\text{N}_3)$	$\nu(\text{CO})$	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
PPN[W(CO) <sub>5</sub> N <sub>3</sub> ]	2060s 2060m	2025, 1955, 1915, 1875, 1835 2025s, 1960sh, 1905vs, 1845s <sup>a</sup>	7.5 (m) <sup>a</sup>	202.37, 198.03 <sup>d</sup>
(NBu <sub>4</sub> )[W(CO) <sub>5</sub> N <sub>3</sub> ]	2075s	1995m, 1920sh, 1880s, 1830s, 1770s		
(AsPh <sub>4</sub> )[W(CO) <sub>5</sub> N <sub>3</sub> ]	2080s	1990m, 1910sh, 1860s, 1835s, 1795s		
(NEt <sub>4</sub> )[Cr(CO) <sub>5</sub> N <sub>3</sub> ]	2070m	2040s, 1990m, 1885s, 1840s, 1780s		
(NMe <sub>4</sub> )[μ-N <sub>3</sub> {Cr(CO) <sub>5</sub> }] <sub>2</sub>	2095s 2075w	2040s, 1960, 1915, 1900, 1860, 1840 2040m, 1935s, 1880m <sup>b</sup>	3.3(s) <sup>d</sup>	
(NEt <sub>4</sub> )[μ-N <sub>3</sub> {Cr(CO) <sub>3</sub> bipy}] <sub>2</sub>	2060s 2020m	1875s, 1730vs 1900m, 1895s, 1875m, 1775vs <sup>c</sup>		
(NEt <sub>4</sub> )[μ-N <sub>3</sub> {Mo(CO) <sub>3</sub> bipy}] <sub>2</sub>	2070s 2030m	1875s, 1755sh, 1735s 1995w, 1900s, 1880s, 1780s <sup>c</sup>	9.0/8.1/7.4 (m, bipy), 3.1(q, CH <sub>2</sub> ), 1.2(m, CH <sub>3</sub> ) <sup>c</sup>	
(NEt <sub>4</sub> )[μ-N <sub>3</sub> {W(CO) <sub>3</sub> bipy}] <sub>2</sub>	2085s 2035m	1865s, 1730vs 1885s, 1865s, 1750vs <sup>c</sup>		



(NMe <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [μ-(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> {Mo(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]	2050s	1885s, 1755vs	3.1(s) <sup>c</sup>	299.52 <sup>c</sup>
	2060s	2000w, 1915w, 1900m, 1880s, 1750vs <sup>c</sup>		
(NEt <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [μ-(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> {Cr(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]	2050s	1900s, 1870s, 1730s	3.3(q, CH <sub>2</sub> ) 1.3(m, CH <sub>3</sub> ) <sup>c</sup>	293.41 <sup>c</sup>
	2070sh, 2045s	1995s, 1910m, 1895sh, 1870s, 1775sh, 1740vs <sup>c</sup>		
(NEt <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [μ-(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> {Mo(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]	2050s	1870s, 1730vs	3.3(q, CH <sub>2</sub> ) 1.3(m, CH <sub>3</sub> ) <sup>c</sup>	293.41 <sup>c</sup>
	2060s	1880s, 1750s <sup>c</sup>		
(NEt <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [μ-(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> {W(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]	2070s, 2065s	1880sh, 1860s, 1720vs	4.2(s, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 3.4(q, CH <sub>2</sub> ), 1.4(m, CH <sub>3</sub> )	288.15 <sup>c</sup>
	2030sh 2065s	1995w, 1880m, 1860s, 1735vs <sup>c</sup>		
(NEt <sub>4</sub> )[CpMn(CO) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ]	2035s	1880s, 1810s	4.2(s, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 3.4(q, CH <sub>2</sub> ), 1.4(m, CH <sub>3</sub> )	288.15 <sup>c</sup>
	2025s	1890s, 1815s <sup>d</sup>		

Die IR-Spektren wurden sofern nicht anders angegeben als KBr-Verreibung vermessen, sonst als Lösung in <sup>a</sup> Aceton bzw. Aceton-*d*<sub>6</sub>, <sup>b</sup> MeOH, <sup>c</sup> CH<sub>3</sub>CN bzw. CD<sub>3</sub>CN, <sup>d</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; IR: s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr, sh = Schulter; NMR: s = Singlett; q = Quartett; m = Multiplett.

intensive  $\nu_{as}(\text{N}_3)$  bei  $2035 \text{ cm}^{-1}$  sowie die etwa gleichstarken  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei  $1880$  und  $1810 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Tab. 1).

### Röntgenstrukturbestimmung von $(\text{PPN})[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$

Einkristalle wurden aus einer MeOH-/THF-Lösung bei  $-20^\circ\text{C}$  erhalten. Die Beugungsintensitäten wurden mit dem 4-Kreis-Goniometer PW 1100 der Fa. Philips von einem Einkristall der Abmessungen  $0.37 \times 0.29 \times 0.21 \text{ mm}$  bei  $200 \text{ K}$  bestimmt. Die zunächst bei Raumtemperatur aufgenommenen Reflexe erlaubten wegen einer starken thermischen Schwingung des terminalen Stickstoffs der  $\text{N}_3$ -Gruppe keine ausreichende Verfeinerung. Für Lösung und Verfeinerung der Struktur sowie graphische Darstellung dienten die Programmsysteme SHELX-76 [19] und ORTEP [20].

*Weitere Kristalldaten und Aufnahmebedingungen.* Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Gitterkonstanten (pm) 1243.5(3); 1679.0(3); 985.0(2), Winkel ( $^\circ$ ) 103.88(4); 77.87(5); 106.0(4), Dichte  $\rho_{\text{exp.}}$   $1.5 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{ro}}$   $1.46 \text{ g cm}^{-3}$ , Moleküle pro Zelle  $Z = 2$ ; Ag- $K_\alpha$ -Strahlung, linearer Absorptionskoeffizient  $\mu$   $16 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega$ -Scan mit Scan-Breite  $1.0 + 0.20 \text{ tg } \omega$ ; 7590 Rohdaten davon 3795 unabhängig; Atomformfaktoren IT, 407 verfeinerte Parameter; Reflex-Parameter-Verhältnis 9.3;  $R$ -Wert 0.037; [21]; ausgewählte Abstände und Winkel siehe Tab. 2.

*Beschreibung und Diskussion der Struktur.*  $\text{PPN}[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$  besteht aus diskreten PPN-Kationen und  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ -Anionen. Die Struktur des  $\text{PPN}^+$ -Ions wird — wie bereits von anderen Autoren beobachtet [22] — nicht vom Anion beeinflusst; die P–N-Abstände von 157.8(5) bzw. 157.1(5) pm sowie der N–P–N-Winkel von  $140.7(2)^\circ$  entsprechen den bekannten Werten.

TABELLE 2

AUSGEWAHLTE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ( $^\circ$ ) IM  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ -ION (Standardabweichung in Klammern)

W–N(1)	223.2(6)	W–N(1)–N(2)	124.9(5)
N(1)–N(2)	116.0(9)	N(1)–N(2)–N(3)	175.3(7)
N(2)–N(3)	118.5(10)	N(1)–W–C(1)	87.7(2)
W–C(1)	205.1(7)	N(1)–W–C(2)	87.6(2)
W–C(2)	203.3(7)	N(1)–W–C(3)	178.0(2)
W–C(3)	192.9(6)	N(1)–W–C(4)	96.7(2)
W–C(4)	201.4(7)	N(1)–W–C(5)	95.9(3)
W–C(5)	203.8(8)	C(1)–W–C(2)	175.3(3)
C(1)–O(1)	114.1(9)	C(1)–W–C(3)	94.2(3)
C(2)–O(2)	114.8(9)	C(1)–W–C(4)	90.5(3)
C(3)–O(3)	116.7(8)	C(1)–W–C(5)	89.8(3)
C(4)–O(4)	114.6(9)	C(2)–W–C(3)	90.5(3)
C(5)–O(5)	114.0(9)	C(2)–W–C(4)	90.2(3)
		C(2)–W–C(5)	90.5(3)
		C(3)–W–C(4)	84.0(3)
		C(3)–W–C(5)	83.4(3)
		C(4)–W–C(5)	167.3(2)
		W–C(1)–O(1)	179.4(7)
		W–C(2)–O(2)	179.1(5)
		W–C(3)–O(3)	178.9(7)
		W–C(4)–O(4)	170.8(5)
		W–C(5)–O(5)	169.4(6)

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, ist das W-Zentrum des  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ -Ions annähernd oktaedrisch von fünf CO- und einem Azido-Liganden umgeben. Die zum Azidliganden *trans*-ständige CO-Gruppe weist eine wenn auch nicht signifikant grössere CO-Bindungslänge auf als die vier *cis*-ständigen CO-Liganden; gleichzeitig ist der W–C-Abstand deutlich kleiner. Dies lässt sich durch eine Verstärkung der  $\pi$ -Rückbindung  $\text{W} \rightarrow \text{CO}$  erklären bzw. weist auf eine W–N-Bindung von überwiegend  $\sigma$ -Charakter hin. Von den zum Azid *cis*-ständigen CO-Gruppen stehen zwei innerhalb der Messungengenauigkeit orthogonal, während die anderen beiden am C-Atom um ca.  $10^\circ$  vom Azid weg abgewinkelt sind. Letztere weichen auch insgesamt mehr aus der  $\text{W}(\text{cis-C})_4$ -Ebene ab, so dass das  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment nur noch lokale  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie besitzt. Diese niedrige Symmetrie — und zusätzlich die starke thermische Schwingung des terminalen N-Atoms der Azidgruppe — verursachen wahrscheinlich das beobachtete untypische  $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster im IR-Spektrum.

Die Azidgruppe ist nahezu linear und weist am N(1) den für kovalente Azide typischen Winkel von etwa  $120^\circ$  auf [2b], der mit einer  $sp^2$ -Hybridisierung des N(1) vereinbar ist. Der Azidoligand steht im Kristall auf Lücke zwischen C(5)–O(5) und C(2)–O(2). In der Projektion auf eine angenäherte  $\text{W}(\text{cis-CO})_4$ -Ebene bildet er mit der Achse W–C(5) einen Winkel von nur etwa  $27^\circ$ , mit der Achse W–C(2) dagegen einen Winkel von ca.  $63^\circ$  und beeinflusst daher die erstere CO-Gruppe erheblich mehr. Der Abstand W–N(1) liegt mit 223.2(6) pm im Bereich von W–N-Einfachbindungen wie sie z.B. in  $[\text{W}(\text{CO})_4\{(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PN}\}_4]$  ( $d(\text{W}-\text{N})$  233 und 237 pm) [23] auftreten. Kürzere W–N-Abstände wie z.B. in  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)]$  ( $d(\text{W}-\text{N})$

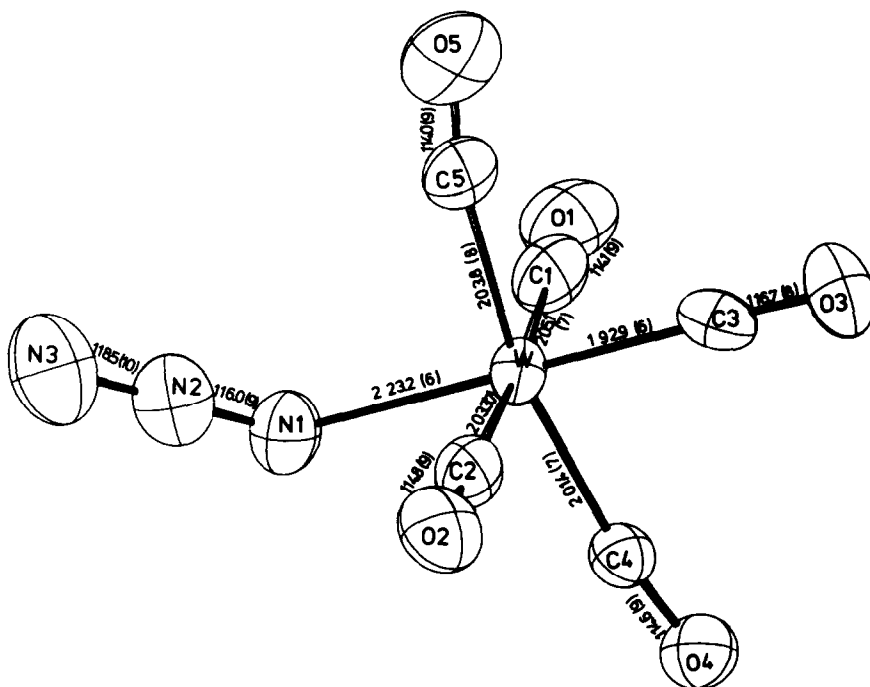


Fig. 2. Struktur des  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ -Anions.

185.6(3) pm) [24] werden als W–N-Mehrfachbindungen diskutiert. Ungewöhnlich sind die nahezu gleichlangen N–N-Abstände im  $N_3$ -Liganden, die mit ca. 117 ppm denjenigen im  $NaN_3$  entsprechen [25]. Im  $[W(CO)_5N_3]^-$ -Ion ist dabei der N(1)–N(2)-Abstand geringfügig kürzer als der N(2)–N(3)-Abstand. In Metall– $N_3$ -Komplexen wurde bisher üblicherweise ein deutlich grösserer Abstand für die N(1)–N(2)-als für die N(2)–N(3)-Bindung gefunden [2c]; z.B. betragen die entsprechenden Werte in  $[Ru(en)_2(N_2)(N_3)]^+$  117.9(10)/114.6(11) pm [26a],  $(AsPh_4)[Au(N_3)_4]$  122.2(30)/114.8(31) pm [26b] oder *cis*- $[Ir(H)_2N_3(PPh_3)_3]$  124(5)/117(5) pm [26c]. Solche langen und kurzen Bindungen werden als Mass für die Kovalenz der Metall– $N_3$ -Bindung bzw. die Bevorzugung der Grenzformel  $M-\bar{N}-N\equiv N$  gewertet [2c]. Die nahezu gleichlangen N–N-Abstände in  $[W(CO)_5N_3]^-$  würden demzufolge auf eine ionische Wechselwirkung zwischen  $W(CO)_5$ -Fragment und  $N_3^-$ -Ion hinweisen. Eine solche nur ionische Wechselwirkung lässt sich jedoch aufgrund des chemischen Verhaltens sowie des starken *trans*-Effektes der Azid-Gruppe ausschliessen; sie legen vielmehr eine echte kovalente W–N-Bindung nahe. Im  $W(CO)_5N_3^-$ -Ion liegt also eine kovalente Metall-Azid-Einheit mit gleichlangen N–N-Abständen vor.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden mit einem IMR 16-Spektrometer der Fa. Zeiss aufgenommen. Feststoffe wurden als KBr-Presslinge, Lösungen in  $CaF_2$ -Küvetten unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen vermessen.  $^1H$ - bzw.  $^{13}C$ -NMR-Spektren wurden mit dem JNM-PMX 60- bzw. JNM-PS 100-Spektrometer der Fa. JEOL aufgenommen. Alle Reaktionen wurden unter  $N_2$  in destillierten, absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 W-Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Die Reaktionen wurden, soweit möglich, IR-spektroskopisch verfolgt.

Die Synthese der Ausgangsverbindungen erfolgte nach der angegebenen Literatur:  $PPnCl$  [27],  $M(CO)_4bipy$  [28],  $M(CO)_4nor$  [29],  $Mo(CO)_2(PR_3)_2(CH_3CN)_2$  [13],  $M(CO)_4(CH_3CN)_2$  [30],  $M(CO)_3(RCN)_3$  [14,31].  $NEt_4N_3$  wurde durch Umsetzung von  $NaN_3$  und  $NEt_4Cl$  in Methanol und anschliessende Umkristallisation aus Aceton erhalten.  $M(CO)_3(RCN)_3$  wurde ausser bei der Synthese von  $(NMe_4)_3[\mu-(N_3)_3\{Mo(CO)_3\}_2]$  nur *in situ* hergestellt und sofort weiter umgesetzt.

## Synthesen

### 1. $(AsPh_4)[W(CO)_5N_3]$

1.2 g (3.41 mmol)  $W(CO)_6$  werden in 200 ml THF bis zur Entwicklung von etwa 80 ml CO bestrahlt. Nach Zugabe von 225 mg (3.46 mmol)  $NaN_3$  in 20 ml MeOH und 2 h Rühren werden bei RT unter Lichtausschluss die Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand mit Petrolether ausgewaschen, in Ethanol aufgenommen, filtriert und mit 1.5 g (3.40 mmol)  $AsPh_4Cl \cdot H_2O$  in 20 ml Aceton versetzt. Zutropfen von  $H_2O$  fällt den gelben Komplex aus, der abfiltriert, mit  $H_2O$  nachgewaschen, am HV getrocknet und aus  $CH_2Cl_2$  bei 20/–78°C umkristallisiert wird.

Ausbeute: 1.43 g (56% bez. auf  $W(CO)_6$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.96; H, 2.92; N, 5.44;  $C_{29}H_{20}AsN_3O_5W$  (749.25) ber.: C, 46.48; H, 2.69; N, 5.61%.

## 2. $(NBu_4)[W(CO)_5N_3]$

Ca. 1.7 mmol  $W(CO)_5THF$  in 40 ml THF werden im Dunklen innerhalb 2 h in eine Lösung von 300 mg (4.6 mmol)  $NaN_3$  in 100 ml MeOH getropft. Nach Zugabe von 540 mg (1.68 mmol) festem  $NBu_4Br$  wird zur Trockene abgezogen. Auflösen des Rückstandes in 40 ml MeOH, Abfiltrieren (G4) und langsames Zutropfen von  $H_2O$  fällt gelbes, flockiges  $(NBu_4)[W(CO)_5N_3]$ , das abfiltriert, gründlich mit  $H_2O$  gewaschen, am HV getrocknet und aus  $CH_2Cl_2$  bei  $20/-78^\circ C$  umkristallisiert wird.

Ausbeute: 520 mg (50.3%). Es löst sich nur schlecht in MeOH, Aceton,  $CH_2Cl_2$  und THF. Elementaranalyse: Gef.: C, 41.45; H, 6.22; N, 9.68;  $C_{21}H_{36}N_4O_5W$  (608.34) ber.: C, 41.46; H, 5.96; N, 9.21%.

## 3. $PPN[W(CO)_5N_3]$

Zu ca. 6.75 mmol  $W(CO)_5THF$  in 25 ml THF werden 450 mg (6.9 mmol)  $NaN_3$  in 55 ml MeOH zugegeben. Nach 4 h Rühren bei RT fügt man 3.85 g (6.75 mmol)  $PPNCl$  in 10 ml MeOH zu, rührt 1 h, filtriert und engt auf etwa 1/3 ein, wobei überschüssiges  $PPNCl$  in kleinen Nadeln ausfällt, die abfiltriert werden. Beim Kühlen des Filtrats auf  $-20^\circ C$  fällt bereits nach wenigen Stunden  $PPN[W(CO)_5N_3]$  in grossen gelben quaderförmigen Kristallen aus.

Ausbeute ohne Aufarbeiten der Mutterlauge: 1.6 g (26.2% bez. auf  $W(CO)_6$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 54.42; H, 3.37; N, 6.13;  $C_{41}H_{30}N_4O_5P_2W$  (904.48) ber.: C, 54.44; H, 3.34; N, 6.20%.

$PPN[W(CO)_5N_3]$  schmilzt unter Zersetzung bei  $134^\circ C$  und löst sich gut in DMSO, MeOH, Aceton,  $CH_2Cl_2$  und THF, etwas in EtOH, Ether und fl.  $NH_3$ , nicht jedoch in  $H_2O$ ,  $CCl_4$ , Toluol, Benzol.

## 4. $(NEt_4)[Cr(CO)_5N_3]$

3 g (13.6 mmol)  $Cr(CO)_6$  werden in 200 ml THF bei  $14^\circ C$  unter Durchleiten von  $N_2$  15 h bestrahlt. Nach Einengen auf die Hälfte gibt man eine Lösung von 2.3 g (13.4 mmol)  $NEt_4N_3$  in 60 ml  $CH_3CN$  zu, worauf das Reaktionsgemisch gelb und durch ausfallendes  $NEt_4N_3$  etwas trüb wird. Nach 90 min Rühren bei  $20^\circ C$  kondensiert man die Lösungsmittel ab und sublimiert unumgesetztes  $Cr(CO)_6$  aus dem Rückstand ab. Lösen in THF, Filtrieren und Ausfällen mit Petrolether ergeben  $(NEt_4)[Cr(CO)_5N_3]$  als gelboranges Pulver.

Ausbeute (nicht optimiert): 1 g (20.2% bez. auf  $Cr(CO)_6$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 42.91; H, 6.13; N, 16.59;  $C_{13}H_{20}N_4O_5Cr$  (364.33) ber.: C, 42.85; H, 5.83; N, 15.38%.

## 5. $(NME_4)[\mu-N_3\{Cr(CO)_5\}_2]$

3 g (13.6 mmol)  $Cr(CO)_6$  werden in 200 ml THF bei  $14^\circ C$  unter Durchleiten von  $N_2$  15 h bestrahlt. Danach wird eine Lösung von 800 mg (12.3 mmol)  $NaN_3$  in 40 ml MeOH zugegeben und die trübe, gelbe Reaktionsmischung im Dunklen bei  $20^\circ C$  weitere 15 h gerührt. Man filtriert von unumgesetztem  $NaN_3$  ab und überschichtet mit 20 ml MeOH sowie einer Lösung von 2 g (12.99 mmol)  $NME_4Br$  in 100 ml MeOH. Nach vollständiger Durchmischung von THF und MeOH fällt bei Zutropfen von Wasser hellgelbes  $(NME_4)[\mu-N_3\{Cr(CO)_5\}_2]$  aus. Die Fällung wird durch Abkondensieren des THF/MeOH-Gemisches vervollständigt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und am HV getrocknet. Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$  durch Überschichten mit Petrolether ergibt 1.53 g Komplex (45.6% bezogen auf  $Cr(CO)_6$ ).

Elementaranalyse: Gef.: C, 33.53; H, 2.44; N, 11.52;  $C_{14}H_{12}N_4O_{10}Cr_2$  (500.26)  
ber.: C, 33.60; H, 2.40; N, 11.20%.

6./7.  $(NEt_4)[\mu-N_3\{Cr(CO)_3bipy\}_2]$  und  $(NEt_4)[\mu-N_3\{Mo(CO)_3bipy\}_2]$

Eine Suspension von 460 mg (1.26 mmol)  $Cr(CO)_4bipy$  bzw. 400 mg (1.1 mmol)  $Mo(CO)_4bipy$  und 460 mg (2.67 mmol)  $NEt_4N_3$  wird in 30 ml EtOH 72 h im Dunklen auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20°C wird der gebildete tiefviolette Feststoff abfiltriert, mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen bis die Waschflüssigkeit farblos bleibt und im HV getrocknet. Ausbeute: 380 mg  $(NEt_4)[\mu-N_3\{Cr(CO)_3bipy\}_2]$  (79.7% bezogen auf  $Cr(CO)_4bipy$ ) sowie 360 mg  $(NEt_4)[\mu-N_3\{Mo(CO)_3bipy\}_2]$  (77.5% bezogen auf  $Mo(CO)_4bipy$ ).

Elementaranalyse: Gef.: C, 54.02; H, 4.87; N, 14.79;  $C_{34}H_{36}N_8O_6Cr_2$  (756.71)  
ber.: C, 53.96; H, 4.80; N, 14.81%.

Elementaranalyse: Gef.: C, 48.42; H, 4.80; N, 13.21;  $C_{34}H_{36}N_8O_6Mo_2$  (844.59)  
ber.: C, 48.35; H, 4.30; N, 13.27%.

8.  $(NEt_4)[\mu-N_3\{W(CO)_3bipy\}_2]$

Eine Suspension von 450 mg (0.995 mmol)  $W(CO)_4bipy$  und 100 mg (0.58 mmol)  $NEt_4N_3$  wird in 30 ml n-Butanol im Dunklen 48 h auf 155°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20°C wird der gebildete tiefviolette Feststoff abfiltriert, mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen bis die Waschflüssigkeit farblos bleibt, und im HV getrocknet.

Ausbeute: 410 mg (78.8% bez. auf  $W(CO)_4bipy$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 40.02; H, 3.57; N, 10.94;  $C_{34}H_{36}N_8O_6W_2$  (1020.41) ber.: C, 40.02; H, 3.56; N, 10.98%.

9.  $(NEt_4)[\mu-(N_3)_3\{Cr(CO)_3\}_2]$

1.7 g (7.7 mmol)  $Cr(CO)_6$  und 50 ml  $C_2H_5CN$  werden 24 h auf 130°C erhitzt. Die entstandene  $Cr(CO)_3(C_2H_5CN)_3$ -Lösung filtriert man nach Abkühlen über eine 1 cm hoch mit Filterflocken belegte G4-Fritte und spült mit 5 ml  $CH_3CN$  nach. Bei 0°C wird unter Lichtausschluss innerhalb von 20 min eine Lösung von 2.0 g (11.63 mmol)  $NEt_4N_3$  in 40 ml  $CH_3CN$  zugetropft, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach Einengen auf die Hälfte des Volumens und Kühlen auf -20°C wird mit wenig  $CH_3CN$  und dann 60 ml Aceton überschichtet. Nach 1 d haben sich grosse, rote Kristallnadeln gebildet, die von der Lösung abdekantiert, mit 5 ml Aceton gewaschen und im HV getrocknet werden.

Ausbeute: 1.9 g (62.6% bezogen auf  $Cr(CO)_6$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 45.72; H, 7.69; N, 21.37;  $C_{30}H_{60}N_{12}O_6Cr_2$  (788.90) ber.: C, 45.67; H, 7.66; N, 21.31%.

10.  $(NEt_4)[\mu-(N_3)_3\{Mo(CO)_3\}_2]$

Eine Lösung von 1 g (3.79 mmol)  $Mo(CO)_6$  in 30 ml  $CH_3CN$  wird 5 h auf 100°C erhitzt. Nach Kühlen auf 0°C tropft man innerhalb von 20 min 1 g (5.81 mmol)  $NEt_4N_3$  in 15 ml  $CH_3CN$  zu, wobei die anfangs schwach gelbe Farbe intensiver wird. Abkondensieren des  $CH_3CN$  bei 20°C im Vakuum und Auswaschen des pulvrigen Rückstands mit 30 ml MeOH ergibt nach Trocknen im HV 1.63 g hellgelbes  $(NEt_4)[\mu-(N_3)_3\{Mo(CO)_3\}_2]$  (98.2% bezogen auf  $Mo(CO)_6$ ).

Elementaranalyse: Gef.: C, 41.19; H, 6.92; N, 19.15;  $C_{30}H_{60}N_{12}O_6Mo_2$  (876.24)  
ber.: C, 41.12; H, 6.85; N, 19.18%.

11.  $(NMe_4)_3[\mu-(N_3)_3\{Mo(CO)_3\}_2]$

450 mg (1.48 mmol)  $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$  in 20 ml  $CH_3CN$  werden langsam zu

einer Lösung von 170 mg (2.6 mmol)  $\text{NaN}_3$  in 60 ml MeOH getropft. Nach Abkondensieren der Lösungsmittel nimmt man den gelben Rückstand in 20 ml MeOH auf und tropft eine Lösung von 380 mg (2.47 mmol)  $\text{NMe}_4\text{Br}$  in 30 ml MeOH zu, wobei gelbes  $(\text{NMe}_4)_3[\mu\text{-(N}_3)_3\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$  ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert mit MeOH gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: 505 mg (96.3% bez. auf  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ). Zers. ab  $240^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 30.65; H, 5.18; N, 23.83;  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{Mo}_2$  (708.47) ber.: C, 30.51; H, 5.12; N, 23.77%.

#### 12. $(\text{NEt}_4)_3[\mu\text{-(N}_3)_3\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2]$

2 g (5.68 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  und 30 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  werden 24 h auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT tropft man unter Lichtausschluss eine Lösung von 1.5 g (8.72 mmol)  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  in 20 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  zu, kondensiert die Lösungsmittel im Vakuum ab und wäscht den Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bis die Waschflüssigkeit farblos bleibt. Nach Trocknen im HV erhält man 2.60 g hellgelbes  $(\text{NEt}_4)_3[\mu\text{-(N}_3)_3\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2]$  (87.0% Ausbeute bez. auf  $\text{W}(\text{CO})_6$ ).

Elementaranalyse: Gef.: C, 34.49; H, 6.12; N, 15.93;  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{W}_2$  (1052.60) ber.: C, 34.23; H, 5.75; N, 15.77%.

#### 13. $(\text{NEt}_4)[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$

6 g (29.4 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  werden in 400 ml Aceton bei  $-30^\circ\text{C}$  8 h bestrahlt. Unter Lichtausschluss gibt man 4.8 g (27.9 mmol)  $\text{NEt}_4\text{N}_3$  in Festsubstanz zu, worauf die Lösung dunkelrot wird, und rührt bei  $-30^\circ\text{C}$  45 min. Nach Abkondensieren des Acetons bei  $20^\circ\text{C}$  und Absublimieren von unumgesetztem  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  im Hochvakuum wird der Rückstand mit 160 ml THF extrahiert. Aus der filtrierten Lösung fällt durch langsames Zutropfen von Petrolether rotes, kristallines  $(\text{NEt}_4)[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$  aus, das mit Petrolether gewaschen wird, bis die Waschlauge farblos bleibt.

Trocknen im Vakuum ergibt 2.8 g Komplex (27.3% bez. auf  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 51.73; H, 7.21; N, 16.11.  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2\text{Mn}$  (348.33) ber.: C, 51.72; H, 7.23; N, 16.09%.

## Dank

Diese Untersuchungen wurden vom Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – und durch eine Spende der Dr. Otto Röhm-Gedächtnis-Stiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

## Literatur

- (a) D. Sellmann, J. Müller und P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 623; (b) D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) C46; (c) D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organomet. Chem.*, 49 (1973) C22; *ibid.*, 111 (1976) 303; Röntgenstruktur siehe: G. Huttner, W. Gartzke und K. Allinger, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 822 sowie *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) 47.
- Vergl. dazu z.B.: (a) J.S. Tayer, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 157; (b) U. Müller, *Structure and Bonding*, 14 (1973) 141; (c) Z. Dori und R.F. Ziolo, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 247; (d) K. Dehnicke, W.M. Dyck, G. Beyendorff-Gulba und J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 482 (1981) 113.

- 3 H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 331.
- 4 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 377.
- 5 (a) R.M. Dahlgren und J.I. Zink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 20 (1978) 863; (b) R.M. Dahlgren und J.I. Zink, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 597.
- 6 J. Chatt, C.T. Kan, G.J. Leigh, C.J. Pickett und D.R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 10 (1980) 2032.
- 7 Vergl. dazu z.B. S.S. Woodard, R.J. Angelici und B.D. Dombek, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1634.
- 8 H. Siebert und R. Macht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 503 (1983) 95.
- 9 J.A. Connor und C. Overton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 2397
- 10 H. Gunther, *NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 286, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1973
- 11 V. Gutmann, G. Hampel und O. Leitmann, *Mh. Chem.*, 95 (1964) 1034.
- 12 M. Moran und M. Gayoso, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 423.
- 13 H. Friedel, J.W. Renk und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 247.
- 14 G.J. Kubas, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 692.
- 15 B.E. Mann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2012.
- 16 K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 38 (1981) 1.
- 17 E.O. Fischer und A. Maasbol, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 18 D. Sellmann und P. Klostermann, *Z. Naturforsch. B.* 38 (1983) 1497.
- 19 G.M. Sheldrick, *System of Computing Programs*, University of Cambridge 1976.
- 20 C.K. Johnson, Oak Ridge Natl. Lab. [Rep.], ORNL-5138, 1976.
- 21 Weitere Daten können von den Autoren (H.P.B. und G.L.) angefordert werden
- 22 L.B. Handy, J.K. Ruff und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7327.
- 23 H.P. Calhoun, N.L. Paddock und J. Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2708
- 24 G.L. Hillhouse, B.L. Haymore und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2423.
- 25 G.E. Pringle und D.E. Noakes, *Acta Cryst.*, 24B (1968) 262.
- 26 (a) B.R. Davis und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2768; (b) W. Beck und H. Noth, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 419; (c) J. Walker und J. Strahle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 506 (1983) 13.
- 27 J.K. Ruff und W.J. Schlientz, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 84.
- 28 M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4712.
- 29 M.A. Bennet, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037
- 30 W. Strohmeier und G. Schonauer, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1346
- 31 W.P. Fehlhammer in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der präparativen Chemie*, 3. Aufl., Bd III, S. 2020, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.