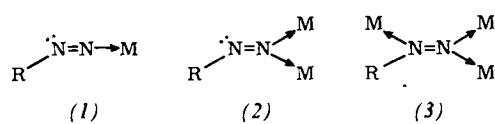


μ -Methandiazo-(*N,N,N'*)-tris(tetracarbonylmangan)^[1]

Von W. A. Herrmann, M. L. Ziegler und Klaus Weidenhammer^[*]

Arendiazo-Metall-Derivate werden zur Zeit sowohl unter strukturchemischen Aspekten als auch wegen ihrer Relevanz für Probleme der Stickstoff-Fixierung durch Übergangsmetallkomplexe intensiv untersucht^[2]. In den mehr als hundert bisher bekannten R—N=N-Komplexen liegen „end-on“-koordinierte Liganden, wie in (1) oder (2), vor; allerdings ist der verbrückte Strukturtyp (2) nur mit einem einzigen Beispiel repräsentiert^[3]. Bei beiden Koordinationsarten hat das C-gebundene Stickstoffatom ein freies Elektronenpaar, das prinzipiell ebenfalls einer Metallkoordination zugänglich sein sollte. Durch die Synthese von μ -Methandiazo-(*N,N,N'*)-tris(tetracarbonylmangan), $\text{CH}_3\text{N}_2[\text{Mn}(\text{CO})_4]_3$, konnten wir diese Strukturmöglichkeit (3) nun erstmals realisieren.



Die neuartige Koordinationsverbindung entsteht neben anderen Produkten^[4] in ca. 10 % Ausbeute bei der Tieftemperaturreaktion von Pentacarbonylmanganhydrid mit Diazomethan. Ihre Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_3\text{Mn}_3\text{N}_2\text{O}_{12}$ ist durch Totalanalyse, osmotrische Molekülmassebestimmung sowie das hochauflöste Massenspektrum gesichert. Neben dem Molekül-Ion bei $m/e = 543.7796$ ist die vollständige Eliminierungssequenz der zwölf Carbonylgruppen zu beobachten; das carbonylfreie Bruchstück $(\text{Mn}_3\text{N}_2\text{CH}_3)^+$ ($m/e = 207.8439$) erfährt eine ungewöhnliche Fragmentierung, die mit der synchronen Abspaltung von Mn, HCN und 2H eingeleitet wird. Da die spektroskopischen Daten (Tabelle 1) keine eindeutige Strukturzuordnung ermöglichen, führten wir eine vollständige dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse durch^[5].

Tabelle 1. Eigenschaften und Daten von $\text{CH}_3\text{N}_2[\text{Mn}(\text{CO})_4]_3$.

Dunkelrote Kristalle; luftbeständig im festen Zustand und in Lösung (Diethylether, Methylenchlorid, Aceton); Zers. ca. 137°C.
IR: ν_{CO} : 2096 ss, 2056 sst (2051 m, Sch.), 2012 sst, 2002 m, 1988 s, 1970 m, 1964 m und 1945 cm^{-1} ss (n-Hexan);
 $\nu_{\text{N}=\text{N}}$: 1586 cm^{-1} ss (KBr).
 $^1\text{H-NMR}$: $\tau_{\text{CH}_3} = 5.30$ ppm ([D₆]-Aceton, TMS int.).
Kristalldaten: monoklin (aus Et₂O/CH₂Cl₂ 1:1; -35°C) mit $a = 989.1(2)$, $b = 1460.7(3)$, $c = 1319.6(5)$ pm; $\beta = 96.23(5)^\circ$; $Z = 4$; $R = 4.5\%$; Raumgruppe C_{2h}^4 .

Sie ergab für den Methandiazo-Komplex folgende Strukturcharakteristika (vgl. Abb. 1):

1. Dem Metallcarbonyl-System liegt ein abgewinkeltes Mn—Mn—Mn-Skelett mit typischen Metall-Metall-Einfachbindungen zugrunde.

2. Der endständige Diazo-Stickstoff N(1) bildet eine Koordinationsbrücke zwischen Mn(2) und Mn(3), wodurch dem zentralen Manganatom Mn(2) die ungewöhnliche Koordinationszahl 7 zukommt. Da N(1) aufgrund der Edelgaskonfiguration der Metallzentren formal als Einelektronen-Donor gegen-

über Mn(2) sowie als Zweielektronen-Donor gegenüber Mn(3) zu wirken hat, sind die Abstände N(1)—Mn(2) und N(1)—Mn(3) verschieden.

3. Formal die Funktion eines Zweielektronen-Donors ausübend ist das mittlere Stickstoffatom nur an ein Tetracarbonylmangan-Fragment koordiniert: Die N(2)—Mn(1)-Bindung ist deutlich länger als die beiden übrigen Mangan-Stickstoff-Abstände; sie dürfte kaum Rückbindungsanteile besitzen.

4. Die gesamte $\text{Mn}_3\text{N}_2\text{C}$ -Einheit liegt innerhalb ± 1.92 pm in der Molekülebene. Mn(1) und Mn(3) befinden sich in verzerrt-oktaedrischer Umgebung, Mn(2) im Zentrum einer verzerrt-pentagonalen Bipyramide.

5. Der Stickstoff-Stickstoff-Abstand (122.4 pm) entspricht einer typischen Doppelbindung. Die Metallkoordination von N(2) scheint sich auf diese Bindungslänge nicht auszuwirken, ruft aber eine beträchtliche Verringerung des NNC-Winkels von 119.7° im vergleichbaren $[(\text{CO})_4\text{Mn}—\text{N}=\text{N}—\text{C}_6\text{H}_5]_2$ ^[3] auf 112.3° im hier diskutierten Molekül hervor.

Abstände [pm]:

Mn(1)—Mn(2)	282.6(3)	Mn(1)—Mn(2)—Mn(3)	107.4(7)
Mn(2)—Mn(3)	280.7(4)	N(2)—N(1)—Mn(2)	119.9(7)
N(1)—Mn(2)	196.4(8)	Mn(2)—N(1)—Mn(3)	93.8(4)
N(1)—Mn(3)	187.9(8)	N(2)—N(1)—Mn(3)	146.2(7)
N(2)—Mn(1)	206.1(8)	Mn(1)—N(2)—N(1)	107.2(6)
N(1)—N(2)	122.4(11)	N(1)—N(2)—C(1)	112.3(12)
N(2)—C(1)	156.9(15)	Mn(1)—N(2)—C(1)	140.5(11)

Winkel [°]:

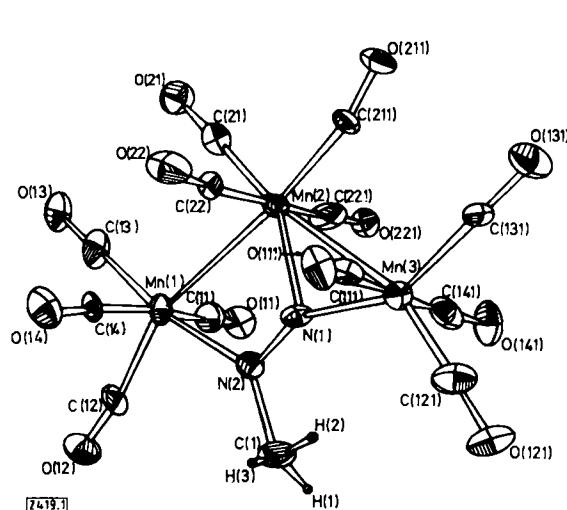


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von $\text{CH}_3\text{N}_2[\text{Mn}(\text{CO})_4]_3$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%; mit Ausnahme der Wasserstoffatome sind alle Atome maßstabsgerecht gezeichnet.

Insgesamt zeigt sich, daß die strukturellen Parameter eines „end-on“-gebundenen R—N=N-Liganden durch zusätzliche N(2)-Koordination nicht wesentlich verändert werden. Nach unseren Befunden erscheint die Einführung neutraler Carbonylmetall-Schutzgruppen in Komplexe vom Typ (1) oder (2) zur Durchführung chemischer Reaktionen an anderen Molekülelementen aussichtsreich. Darüberhinaus weist die Darstellung von $\text{CH}_3\text{N}_2[\text{Mn}(\text{CO})_4]_3$ auf die Nützlichkeit von Diazomethan zur Synthese der bisher kaum untersuchten Alkandiazo-Komplexe^[2, 6] hin.

Eingegangen am 6. Februar 1976 [Z 419]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{CH}_3\text{N}_2[\text{Mn}(\text{CO})_4]_3$: 58832-58-9.

[1] 13. Mitteilung der Reihe: Komplexe reaktiver organischer Verbindungen. – 12. Mitteilung: W. A. Herrmann, Chem. Ber., im Druck.

[2] D. Sutton, Chem. Soc. Rev. 4, 443 (1975).

[3] E. W. Abel, C. A. Burton, M. R. Churchill u. K.-K. G. Lin, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 268.

[4] W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Biersack, K. K. Mayer u. R. D. Minard, Angew. Chem. 88, 191 (1976); Angew. Chem.

[*] Dr. W. A. Herrmann [**]

Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, 8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler und Dipl.-Chem. K. Weidenhammer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

[**] Derzeitige Anschrift: Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania 16802 (USA).

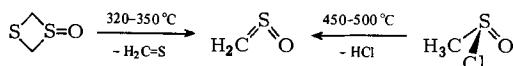
- Int. Ed. Engl. 15, 164 (1976). – Eine ausführliche Beschreibung der Reaktionssysteme $\text{CH}_2\text{N}_2/(\text{CO})_5\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) findet sich bei: W. A. Herrmann, H. Biersack, K. K. Mayer u. R. D. Minard, Chem. Ber., im Druck.
- [5] 1647 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Fa. Siemens gesammelt (Mo-K_{α} -Strahlung) und in der üblichen Weise korrigiert; M. L. Ziegler u. K. Weidenhammer, noch unveröffentlicht.
- [6] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 87, 358 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 355 (1975).

Photoelektronen-Spektrum von $\text{H}_2\text{C}=\text{S=O}^{[1]}$

Von Eric Block, Hans Bock, Shamsher Mohmand, Pavel Rosmus und Bahman Solouki^[*]

Professor Werner Schultheis gewidmet

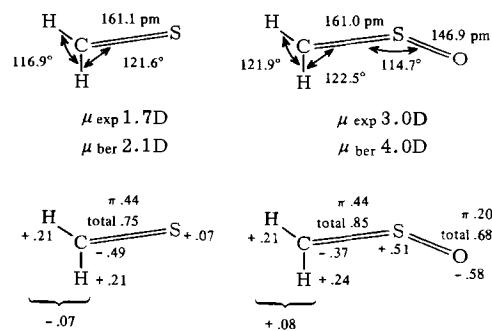
„Sulfin“ (Thioformaldehyd-S-oxid) $\text{H}_2\text{C}=\text{S=O}$, ein isoelektronisches Derivat des Schwefeloxids, entzog sich im Gegensatz zu anderen Thiocarbonyl-S-oxiden $\text{R}_2\text{C}=\text{S=O}^{[2a]}$ bisher allen Syntheseversuchen^[2b]. Die Verbindung kann jedoch als kurzlebige Spezies ($t_{1/2} \approx 30\text{--}60\text{ min}$) durch Pyrolysereaktionen erzeugt werden^[3]; für die Aufnahme des Photoelektronen-Spektrums (Abb. 1) erwiesen sich als Ausgangsverbindungen 1,3-Dithietan-1-oxid^[3] sowie besonders Methansulfinylchlorid^[3, 4] als geeignet:



Die PE-Spektren der Pyrolyseprodukte (Abb. 1: b und c) enthalten die Banden von Thioformaldehyd $\text{H}_2\text{C}=\text{S}^{[6]}$ (b) bzw. von Chlorwasserstoff (c).

Durch Vergleich der Spektren (b) und (c) erschließen sich die in Abbildung 1 schraffierten Banden von „Sulfin“. Ihre Zuordnung gelingt anhand einer ab-initio-SCF-Rechnung^[7] und durch Vergleich mit SSO und OSO^[5]; sie wird durch aufgelöste Schwingungsfeinstrukturen in den ersten drei Banden sowie durch Veränderung der relativen Intensitäten im [Ne]-Spektrum gestützt^[6b].

$\text{H}_2\text{C}=\text{S=O}$ ist als S-Oxid des Thioformaldehyds^[6] aufzufassen; charakteristische Moleküldaten^[3] und Rechengrößen^[7] sind:



Wie ersichtlich, wird bei der O-Anlagerung der Winkel $\angle \text{HCH}$ aufgeweitet; der Abstand $d_{\text{C=S}}$ ändert sich hingegen nicht. Die Populationsanalyse zeigt eine Ladungsumverteilung

[*] Prof. Dr. H. Bock, S. Mohmand und Dr. B. Solouki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Theodor-Stern-Kai 7, 6000 Frankfurt am Main 70

Dr. P. Rosmus
Institut für Physikalische Chemie III der Universität
Jakob-Welder-Weg 13–15, 6500 Mainz

Prof. Dr. E. Block
Department of Chemistry, University of Missouri
8001 Natural Bridge Road, St. Louis, Missouri 63121 (USA)

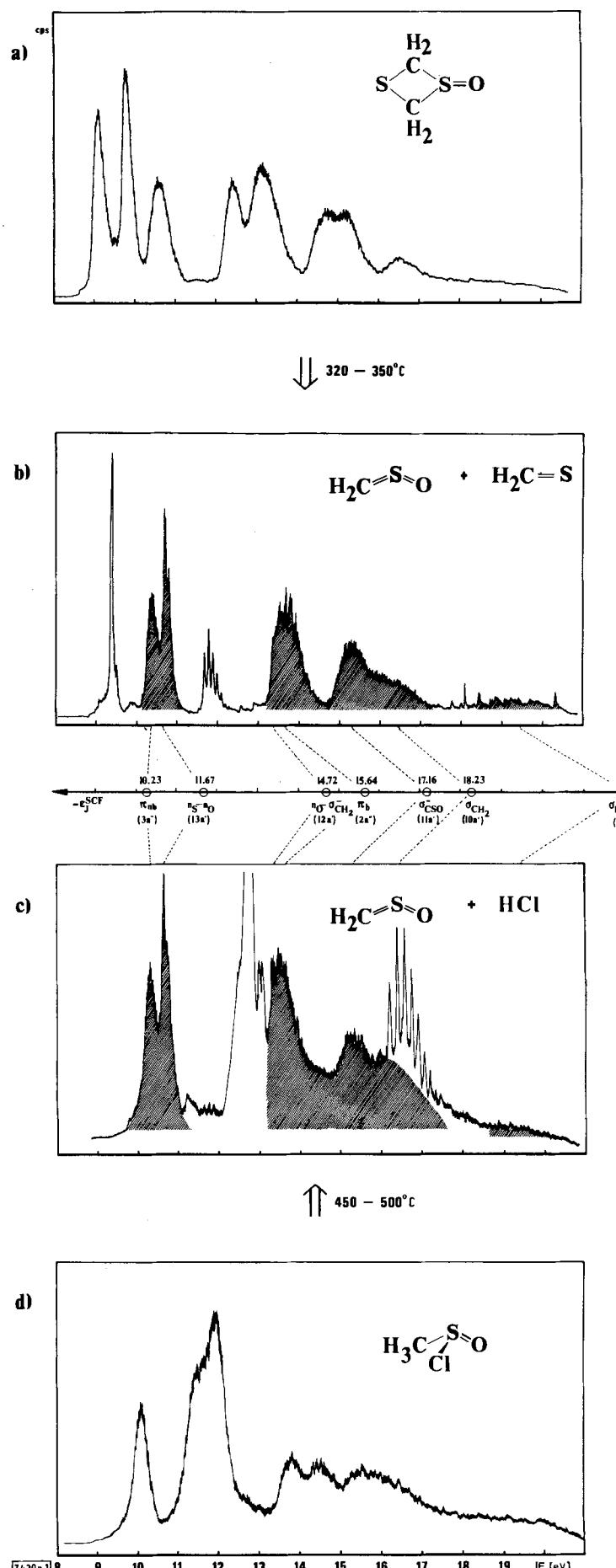


Abb. 1. [He(I)]-PE-Spektren von 1,3-Dithietan-1-oxid (a), Methansulfinylchlorid (d) und ihrer Pyrolyseprodukte (a \rightarrow b, d \rightarrow c).