

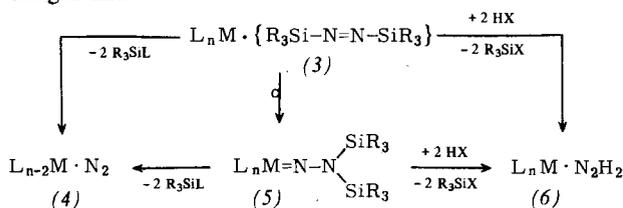
Bis(trimethylsilyl)diazene als Komplexligand^[1]

Von Nils Wiberg, H. W. Häring und Oswald Schieda^[*]

Bis(organyl)diazene (organische Azoverbindungen) mit der charakteristischen Atomgruppierung (1) können sowohl über ihre freien n-Elektronenpaare unter Bildung von σ -Komplexen als auch über ihr π -Elektronenpaar unter Bildung von π -Komplexen an Nebengruppenmetalle gebunden werden^[2]. Bis(silyl)diazene (-diimine, Azosilane) (2) sollten sich aufgrund der gegenüber (1) außergewöhnlich hohen bzw. niedrigen Energie ihres obersten besetzten n- bzw. untersten unbesetzten π^* -Molekülorbitals^[3] noch besser als σ - sowie π -Komplexliganden eignen (Möglichkeit zur Bildung starker Bindungen mit den „basischen“ n-Elektronenpaaren und starker Rückbindungen mit der „sauren“ π^* -Elektronenlücke).

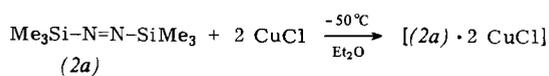


Koordinationsverbindungen der Azosilane vom allgemeinen Typ (3) kommt wegen der bei Komplexen organischer Azoverbindungen nicht gegebenen „chemischen Beweglichkeit“ der Substituenten an der Azogruppe (R_3Si) besonderes Interesse zu. So sollten sich die Komplexe (3) durch R_3SiL -Eliminierung, R_3Si -Umlagerung bzw. Protolyse von Si—N-Bindungen nach

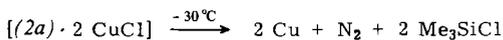


in Distickstoffkomplexe (4), silylierte Isodiazene Komplexe (5)^[4a] bzw. entsilylierte Diazene Komplexe (6)^[4b] umwandeln lassen. Einen ersten Einblick in die Problematik gewähren die Umsetzungen von Bis(trimethylsilyl)diazene (2a) mit Kupfer(I)-chlorid sowie mit Bis(cyclopentadienyl)vanadium.

(2a) reagiert wie organische Azoverbindungen mit Kupfer(I)-chlorid nach



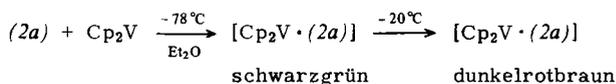
bei tiefer Temperatur zu einem kristallinen, rotbraunen, in Ether unlöslichen 1:2-Addukt^[5], in welchem die beiden CuCl-Einheiten wahrscheinlich wie im Falle des Azomethankomplexes^[6] über die zwei n-Elektronenpaare von (2a) gebunden sind (Bildung eines σ -Diazene Komplexes). Bereits oberhalb -30°C zersetzt sich der zweikernige Azosilankomplex unter Me_3SiCl -Eliminierung und Stickstoffabspaltung:



Die Zwischenstufe eines Distickstoffkomplexes (4) wurde hierbei nicht beobachtet. Der Azosilankomplex wird von Methanol unterhalb -30°C nicht angegriffen; die Silylgruppen lassen sich nicht protolytisch abspalten.

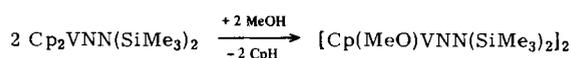
[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. H. W. Häring und cand. chem. O. Schieda
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, 8000 München 2

Mit Bis(cyclopentadienyl)vanadium, das mit Azobenzol einen π -Komplex bildet^[7], reagiert (2a) bei -78°C glatt zu einem schwarzgrünen Komplex, welcher sich oberhalb -20°C in einen dunkelrotbraunen, bis mindestens 100°C stabilen und deshalb bei 60°C im Hochvakuum sublimierbaren, paramagnetischen Komplex umwandelt^[8]:



Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[9] ergab, liegt der Ligand (2a) im rotbraunen Komplex in der Iso-Form vor (Bildung eines Isodiazene Komplexes). Offenbar entsteht aus Cp_2V und (2a) zunächst ein „normaler“ Komplex $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \{ \text{Me}_3\text{SiNNSiMe}_3 \}$ (Bildung eines π -Diazene Komplexes?), der sich in das thermodynamisch begünstigte Isomer $\text{Cp}_2\text{V}=\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$ umlagert.

Einwirkung von Methanol auf die rotbraune Verbindung führt nicht zur Abspaltung von Trimethylsilylgruppen, sondern nach



zu einer Abspaltung von Cyclopentadienylgruppen unter Bildung eines braunen, im Hochvakuum bei 110°C sublimierbaren, diamagnetischen Komplexes noch ungeklärter Struktur, der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur je ein Signal für die Trimethylsilyl- und Methoxyprotonen bei $\delta = -22$ bzw. -128 Hz (TMS int., C_6H_6) zeigt. Der Reaktionsablauf läßt sich damit deuten, daß das Zentralatom Vanadium, das im Komplex $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 19 Außenelektronen^[10] formal ein „überschüssiges“ Elektron besitzt, negative Ladungsanteile an die beiden Cp-Liganden abgibt, wodurch ein Protonenangriff am Cyclopentadienylring erleichtert wird.

Arbeitsvorschrift:

Unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschutz rührt man ein Gemisch von 10.1 mmol CuCl und 5.0 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ ^[3] in 50 ml Diethylether bei -50°C , bis sich alles CuCl aufgelöst hat (ca. 3 h). Dabei scheidet sich aus der zunächst gelben, dann braunroten und schließlich farblosen Lösung ein feinkristalliner, rotbrauner Niederschlag von $[(2a) \cdot 2 \text{CuCl}]$ ab, der zur Reinigung mehrmals mit Ether gewaschen wird.

Vereinigt man unter ähnlichen Bedingungen 5.0 mmol Cp_2V in 25 ml Diethylether bei -78°C mit 5.0 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ ^[3] in 10 ml Ether, so entsteht augenblicklich eine dunkelgrüne Lösung, aus der beim Einengen schwarzgrüne Kristalle ausfallen, die sich oberhalb -20°C in das dunkelbraune, aus Ether umkristallisierbare isomere Produkt $\text{Cp}_2\text{V}=\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Fp} = 76-78^\circ\text{C}$, umwandeln.

Eingegangen am 16. Februar 1976 [Z 445a]

- [1] 20. Mitteilung über das Diimin und seine Derivate. Zugleich 38. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 19. (bzw. 37.) Mitteilung: N. Wiberg, S. K. Vasht u. G. Fischer, Angew. Chem. 88, 257 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 236 (1976).
- [2] Vgl. z. B. M. Herberhold, W. Golla u. K. Leonhard, Chem. Ber. 107, 3209 (1974); zit. Lit.
- [3] N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 640 (1968); N. Wiberg, ibid. 83, 379 (1971) bzw. 10, 374 (1971).
- [4] Komplexe des Isodiazens $\text{N}=\text{NH}_2$ sowie des Diazens $\text{HN}=\text{NH}$ sind bereits bekannt: a) J. Chatt, J. Organomet. Chem. 100, 17 (1975); b) D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, ibid. 90, 309 (1975).
- [5] Entsprechende, thermisch etwas stabilere Produkte werden mit CuBr und CuI erhalten.
- [6] I. D. Brown u. J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. 13, 28 (1960).

- [7] G. Fachinetti, G. Fochi u. C. Floriani, J. Organomet. Chem. 57, C 51 (1973).
- [8] Nach $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + 2(2a) \rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot (2a)] + \text{N}_2 + 2\text{Me}_3\text{SiCl}$ und $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2 \rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot (2a)] + 2\text{LiCl}$ ist auch ein bei $60^\circ\text{C}/\text{HV}$ sublimierbarer, dunkelvioletter, diamagnetischer Titankomplex zugänglich, der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein einziges Trimethylsilyl-Protonensignal bei $\delta = -17.5$ Hz (TMS int., Et_2O) aufweist und dem wohl analog $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ die Struktur $\text{Cp}_2\text{TiNN}(\text{SiMe}_3)_2$ zukommt.
- [9] M. Veith, Angew. Chem. 88, 384 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 6 (1976).
- [10] $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}$ kann als Vierelektronendonator fungieren.

Struktur eines „Isodiimin“-Komplexes: Bis(trimethylsilyl)isodiazenbis(cyclopentadienyl)vanadium

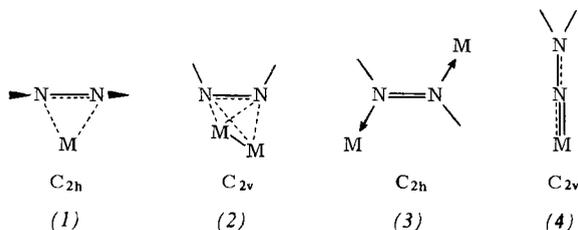
Von Michael Veith^[*]

Komplexe von Diazen(Diimin)-Derivaten mit Übergangsmetallen können nach Strukturmerkmalen unterschieden werden:

1. Die Azogruppe bildet eine π -Bindung zum Metall aus, wobei die Substituenten an der NN-Einheit *trans*-konfiguriert sind (Typ (1)). Im Falle zweikerniger Komplexe überbrückt das Diazen die Koordinationszentren in der Weise, daß aus den zwei Metall- und den zwei Stickstoffatomen ungefähr ein Tetraeder entsteht (Typ (2)). Die N—N-Bindungslänge ist bei beiden Strukturtypen beträchtlich größer als im freien Molekül und erreicht fast den Wert einer Einfachbindung (137–139 pm)^[1].

2. Die Azogruppe ist über eine σ -Bindung am Metall koordiniert (Typ (3)). Die N—N-Bindungslänge wird hierbei nur wenig beeinflusst (125–126 pm). Zumeist fungieren Diazene so als zweizählige Brückenliganden zwischen zwei Metallatomen^[2].

3. Die Substituenten an der Azogruppe lagern sich während der Komplexbildung um, und der nunmehr 1,1-disubstituierte Diazenligand wird mit dem endständigen Stickstoffatom über eine Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung koordiniert (Typ (4)).



Der zuletztgenannte Strukturtyp wird für den N_2H_2 -Ligand im Kation von $[\text{W}(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cl}(\text{diphos})_2]\text{BPh}_4$ angenommen; die Position der Wasserstoffatome konnte bei der Röntgen-Strukturanalyse^[3] nicht bestimmt werden, doch schließt man aufgrund der N—N-Bindungslänge von 137 pm, des WNN-Winkels von 171° und des kurzen W—N-Abstandes von 173 pm auf den Strukturtyp (4).

Im folgenden wird über Ergebnisse der Strukturbestimmung^[4] an einem Komplex berichtet, der bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diazen mit Bis(cyclopentadienyl)vanadium entsteht^[5]. Die Struktur dieses Komplexes (Abb. 1) gestattet erstmals Einblicke in die Geometrie eines monohapto-koordinierten Isodiazens.

Das Molekül besitzt im Kristall streng die Symmetrie C_2 , wobei die Abweichung von der C_{2v} -Symmetrie nur unbedeutend ist. Die Atome V, N(1) und N(2) sind auf der zweizähligen

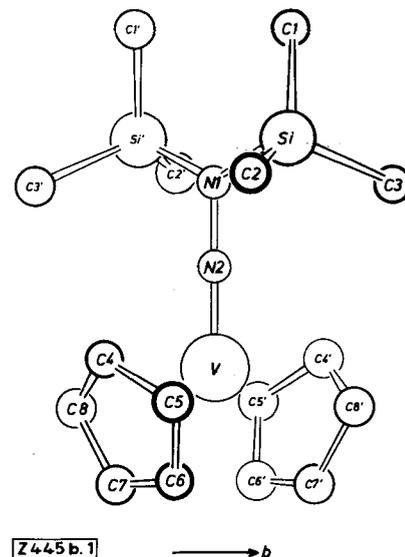


Abb. 1. Molekülstruktur von Bis(trimethylsilyl)isodiazenbis(cyclopentadienyl)vanadium.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$:

| | | | |
|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------------------|
| V—N(2) | 166.6(6) | Si—C | 184(1) (Mittelwert) |
| N(1)—N(2) | 136.9(9) | V—C | 240(13) (Mittelwert) |
| Si—N(1) | 175.6(3) | | |
| $\angle \text{VN}(1)\text{N}(2)$ | 180 | $\angle \text{SiN}(1)\text{Si}'$ | 136.7(4) |

Achse, also linear angeordnet. Der gesamte Isodiazenligand ist streng planar, was eine Delokalisation von π -Elektronen vom Vanadium bis zum Silicium ermöglichen sollte. Weitere Besonderheiten der Molekülstruktur sind:

1. Die V—N-Bindungslänge ist außergewöhnlich kurz. Es liegt eine Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung vor, wie sie auch in Cl_3VNCI (V—N: 164.2 pm^[6]) anzutreffen ist.

2. Die N—N-Bindungslänge ist im Vergleich zum freien Bis(trimethylsilyl)diazen (117.1(7) pm) erheblich aufgeweitet und liegt somit schon fast im Bereich der N—N-Einfachbindung^[7].

3. Mit der ekliptischen Stellung der Trimethylsilylgruppen zueinander geht eine deutliche Vergrößerung des $\text{SiN}(1)\text{Si}'$ -Winkels einher. Der SiNSi -Winkel in Bis(dioxan)kalium-bis(trimethylsilyl)amid^[8] – einer Verbindung mit ebenfalls ekliptisch konformierten Me_3Si -Gruppen – beträgt 136.2° .

4. Die Cyclopentadienylliganden lassen eine Tendenz zur Trihapto- gegenüber der üblichen Pentahapto-Koordination erkennen. So sind die Vanadium-Kohlenstoff-Abstände für C(4), C(5) und C(8) um 20 pm kürzer als für C(6) und C(7). Der Cyclopentadienylring ist aus dem gleichen Grunde auch nicht streng planar, sondern setzt sich aus einem Dreieck [C(4), C(5), C(8)] und einem ebenen Viereck [C(5), C(6), C(7), C(8)] zusammen, deren Normalen einen Winkel von 6.2° einschließen; das Herausklappen aus der Planarität des Fünfringsystems erfolgt dabei vom Metallatom weg.

Eingegangen am 16. Februar 1976 [Z 445 b]

- [1] R. S. Dickson, J. A. Ibers, S. Otsuka u. Y. Tatsuno, J. Am. Chem. Soc. 93, 4636 (1971); R. J. Doedens u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 8, 2709 (1969).
- [2] K. K. Kakati u. B. Chaudhuri, Acta Crystallogr. B 24, 1645 (1968); G. Huttner, W. Gartzke u. K. Allinger, J. Organomet. Chem. 91, 47 (1975).
- [3] G. A. Heath, R. Mason u. K. M. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 96, 259 (1974).
- [4] Röntgenbeugung am Einkristall (Picker-Vierkreis-Diffraktometer). Raumgruppe Fdd_2 ; Zellkonstanten: $a = 1692(1)$, $b = 2140(1)$, $c = 1105.3(7)$ pm; $Z = 8$. 1056 Reflexe, R-Wert: 4.6 %.
- [5] N. Wiberg, H. W. Häring u. O. Schieda, Angew. Chem. 88, 383 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 6 (1976).

[*] Dr. M. Veith

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Englerstraße 11, 7500 Karlsruhe 1