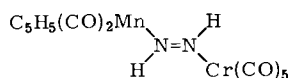


(5) kristallisiert aus THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  analysenrein in tiefvioletten Nadeln. Im festen Zustand ist die Verbindung beständig und zersetzt sich erst bei  $104^{\circ}\text{C}$ . In  $\text{CH}_3\text{OD}$  tauscht sie bei Raumtemperatur rasch die  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Protonen unter Bildung von  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{DN}=\text{ND}-\text{Cr}(\text{CO})_5$  ( $\nu_{\text{ND}}$  in KBr: 2428 m, 2382 m  $\text{cm}^{-1}$ ) aus. Bereits Spuren von Basen, z. B. NaOH, bewirken in Lösung rasche Zersetzung, wobei neben dem Hydrazin-Komplex (4) wahrscheinlich gleichzeitig der labile Distickstoff-Komplex  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Cr}(\text{CO})_5$  gebildet wird. Struktur und Zusammensetzung von (5) ergeben sich aus dem Darstellungsweg, der Elementaranalyse, chemischen Reaktionen sowie spektroskopischen Daten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (5).

IR (KBr) in  $\text{cm}^{-1}$ : 3250 m, 3215 m ( $\nu_{\text{NH}}$ );  $\nu_{\text{CO}}$  (THF) 2064 m, 1960 st, 1942 sst, 1908 st. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton,  $-30^{\circ}\text{C}$ , rel. TMS in ppm): 15.64 (d,  $\delta_{\text{NH}}$  (1)), 14.74 (d,  $\delta_{\text{NH}}$  (1)),  $^3J_{\text{HH}}=23.5$  Hz), 5.10 (s,  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$  (5)). – MS (70 eV,  $T_0$   $76^{\circ}\text{C}$ ):  $\text{M}^+$  bei  $m/e=398$ . – UV (THF,  $20^{\circ}\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  528, 245 (Sch), 237 nm;  $\epsilon_{\text{max}}$  14 800, 31 200, 33 700 l/mol·cm.

Im Massenspektrum<sup>[4]</sup> ist neben dem Molekül-Ion unter anderem die sukzessive Abspaltung der sieben CO-Liganden von (5) zu beobachten; das Vorliegen einer  $\text{M}-\text{HN}=\text{NH}-\text{M}'$ -Gruppierung in (5) wird durch die intensive Absorption im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums sowie die große chemische Verschiebung der NH-Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gestützt, die typisch für Protonen an  $\text{sp}^2$ -hybridisierten N-Atomen ist<sup>[1]</sup>. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gestattet außerdem erstmals die Bestimmung der Protonenkopplungskonstante des  $\text{HN}=\text{NH}$ -Moleküls: Durch die Koordination an unterschiedliche Metallzentren werden die beiden Diazen-Protonen magnetisch nichtäquivalent und ergeben so ein AX-System mit  $^3J_{\text{HH}}=23.5$  Hz. Dieser Wert läßt in Analogie zum Ethylen, das für die *trans*-ständigen Protonen eine Kopplungskonstante von 19.1 Hz<sup>[5]</sup> aufweist, auf eine *trans*-Konfiguration des Diazen-Liganden und die *trans*-Struktur des Komplexes (5) schließen<sup>[6]</sup>.



Der isoelektronische Charakter der Moleküle  $\text{HN}=\text{NH}$  und  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  kommt also nicht in ihrer – völlig unterschiedlichen – chemischen Reaktivität, wohl aber in den ähnlichen Protonenkopplungskonstanten zum Ausdruck.

Eingegangen am 19. April 1977 [Z 718]

CAS-Registry-Nummern:

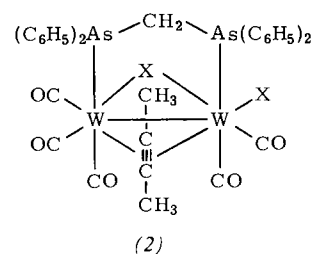
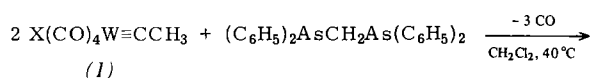
(4): 62708-03-6 / (5): 62708-02-5 /  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{N}_2\text{H}_4)$ : 31921-91-2 /  $(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{THF})$ : 15038-41-2.

- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 18. Mitteilung: D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, J. Organomet. Chem. 111, 303 (1976).
- [2] Vgl. J. R. Postgate: The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation. Plenum Press, London 1971; J. Chatt, G. A. Heath, R. L. Richards, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 2074; J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, ibid. 1976, 1520.
- [3] G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, J. Organomet. Chem. 91, 47 (1975).
- [4] Wir danken Prof. Dr. J. Müller, Berlin, für die Messung.
- [5] H. Günther: NMR-Spektroskopie. Thieme, Stuttgart 1973, S. 372.
- [6] Während für Olefine bei der Koordination an Übergangsmetalle  $^3J_{\text{HH,trans}}$  wegen der Änderung der  $\text{sp}$ -Hybridisierung normalerweise abnimmt, ist für  $\sigma$ -gebundenes Diazen ein solcher Effekt nur in untergeordnetem Maße zu erwarten, da die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der N-Atome bei der Koordination erhalten bleibt.

## Alkin-verbrückte Zweikernkomplexe durch Umsetzung von *trans*-Halogenotetracarbonyl(methylcarbin)wolfram mit Methylenebis(diphenylarsan)<sup>[1]</sup>

Von Ernst Otto Fischer, Alexander Ruhs, Peter Friedrich und Gottfried Huttner<sup>[\*]</sup>

*trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)-Komplexe von Chrom und Wolfram<sup>[2]</sup> reagieren mit Donormolekülen wie Triphenylarsan unter Substitution eines bzw. zweier Carbonylliganden<sup>[3]</sup>. Hingegen führt die Umsetzung von *trans*-Halogenotetracarbonyl(methylcarbin)wolfram<sup>[2]</sup> (1) mit Methylenebis(diphenylarsan) im Verhältnis 2:1 unter Freisetzung von drei Äquivalenten Kohlenmonoxid überraschend zu zweikernigen Verbindungen vom Typ (2). Wahrscheinlich vollzieht sich die Bildung des Brückenliganden Dimethylacetylen aus den Carbinliganden dabei im Koordinationsbereich der Metallatome.



(a): X = Cl  
(b): X = Br

Die diamagnetischen, braunroten Komplexe (2a) und (2b) lösen sich gut in Aceton oder Methylenchlorid, wobei jedoch an Luft und bei Raumtemperatur langsam Zersetzung eintritt. In nichtpolaren Solventien sind beide Verbindungen unlöslich.

Da die Spektren der neuen Komplexe keine eindeutigen Aussagen über deren Aufbau zuließen, haben wir ihn an (2b) durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> gesichert (vgl. Abb. 1).

Die asymmetrische Einheit der triklinen Zelle<sup>[4]</sup> enthält neben einem Molekül (2b) ein Molekül Aceton, das nur

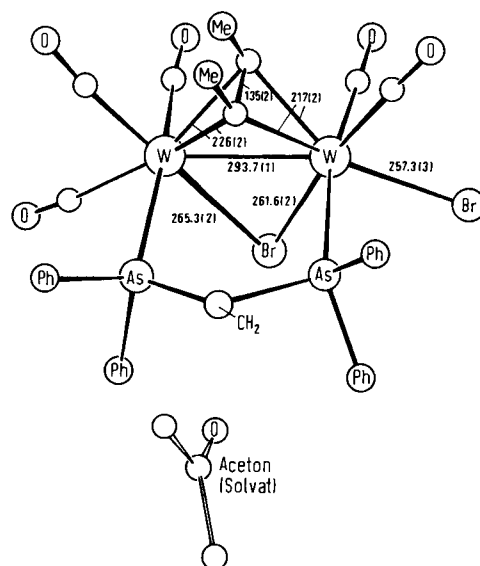


Abb. 1. Molekülstruktur der zweikernigen Verbindung (2b) im Kristall.

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. A. Ruhs, Dipl.-Chem. P. Friedrich, Doz. Dr. G. Huttner  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

durch van-der-Waals-Kräfte festgehalten wird. Kristalle von (2b) werden bei Temperaturen oberhalb 273 K unter Verlust der Solvenskomponente amorph; die Messung wurde deshalb bei 206 K durchgeführt.

Grundbauelemente von (2b) sind zwei pseudooktaedrisch koordinierte Wolframatome, die durch drei verschiedene brückenbildende Liganden verknüpft sind; dem Diamagnetismus des Komplexes entsprechend liegt auch eine Metall-Metall-Bindung vor ( $d_{W-W}$  293.7(1) pm; vgl.  $[C_5H_5(CO)_3W]_2$ : 322.2(1) pm<sup>[5]</sup>). Die unterschiedliche Substitution mit terminalen Liganden (drei CO-Gruppen bzw. zwei CO-Gruppen und ein Br-Atom) induziert eine unsymmetrische Bindung der Brückenliganden zwischen den Wolframatomen, die an den W—C<sub>Acetylen</sub>-Abständen besonders deutlich zu erkennen ist (Abb. 1). Wie bei anderen alkin-verbrückten Komplexen<sup>[6]</sup> ist die Dreifachbindung durch die Koordination an zwei Metallzentren charakteristisch aufgeweitet und der Acetylen-Ligand abgewinkelt (Me—C—C 133(2)°).

Die im folgenden für die Verbindung (2b) in Lösung angegebenen spektroskopischen Daten sind mit dem röntgenographischen Befund in Einklang: Das IR-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zeigt im  $\nu_{CO}$ -Bereich fünf Banden bei 2023 st, 1978 sst, 1945 st, 1930 st und 1881 cm<sup>-1</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -20°C, rel. TMS int.) findet man Signale bei  $\delta$ =7.40 (M, 20), 3.13 (S, 3), 2.60 (S, 3) und 2.13 (S, 2). Verglichen mit anderen  $\mu$ -Methylenbis(diphenylarsan)-Komplexen<sup>[7]</sup>, erscheinen die Methylenprotonen hier bei überraschend hohem Feld; ihre unterschiedliche magnetische Umgebung äußert sich in einer Signalverbreiterung. Nichtäquivalent sind auch die CH<sub>3</sub>-Gruppen des Dimethylacetylen-Liganden, deren Resonanzen bei verschiedenen Feldstärken auftreten. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -20°C, rel. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=54.2 ppm) weisen sowohl die beiden acetylenischen Kohlenstoffatome (99.68 und 100.44) als auch die der Methylgruppen (19.74 und 22.55) unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Ein Signal bei  $\delta$ =205.52 ist den Carbonylgruppen zuzuordnen und die im Bereich von 128.71 bis 135.18 den Phenylgruppen. Das Signal des Methylenkohlenstoffatoms findet man bei  $\delta$ =3.15.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N<sub>2</sub>-Schutz mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln auszuführen.

1.39 g (3 mmol) (1b)<sup>[2]</sup> werden bei -20°C zusammen mit 0.76 g (1.5 mmol) [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Man erwärmt langsam zum Sieden, wobei sich die hellgelbe Lösung unter Gasentwicklung braun färbt. Nach ca. 20 min ist die Reaktion beendet. Man kühlt auf -30°C und reinigt das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (2:1). Wenn die braunrote Zone des Komplexes (2b) im letzten Drittel der Säule angekommen ist, wird die oberste Kieselgelschicht mit den darin festgehaltenen Zersetzungsprodukten entfernt. Dann eluiert man mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether (1:1) und entfernt das Lösungsmittel. Lösen des Rückstandes in Aceton bei -20°C und langsames Abkühlen auf -78°C liefert analysenreines (2b) in braunroten Kristallen; Ausbeute 0.9 g (43 %).

Die analoge Umsetzung von 1.26 g (3 mmol) (1a)<sup>[2]</sup> mit 0.76 g [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt 0.74 g (41 %) (2a).

Eingegangen am 20. April 1977 [Z 719]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 50726-30-2 / (1b): 50726-31-3 / (2a): 62708-05-8 / (2b): 62708-04-7 / <sup>13</sup>C: 14762-74-4.

[1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 32. Mitteilung. – 31. Mitteilung: E. O. Fischer, T. L. Lindner, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 564 (1973).

[3] E. O. Fischer, A. Ruhs, F. R. Kreißl, Chem. Ber. 110, 805 (1977).

[4] Kristalldaten: triklin, Raumgruppe PT; Z=2; a=1215.1, b=1552.2, c=1345.5 pm,  $\alpha$ =93.15°,  $\beta$ =122.34°,  $\gamma$ =100.17°, V=2076.1·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>;  $d_{\text{ber}}$ =1.99 g/cm<sup>3</sup>; 3001 unabhängige Reflexe: Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer. Lösung: Syntex-XTL, konventionell, R<sub>1</sub>=0.049.

[5] R. P. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 13, 1086 (1974).

[6] F. A. Cotton, J. D. Jamerson, B. R. Stults, J. Am. Chem. Soc. 98, 1174 (1976); A. N. Nesmeyanov, A. J. Gusev, A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, Chem. Commun. 1968, 1365.

[7] R. Colton, C. J. Commons, Aust. J. Chem. 26, 1493 (1973); R. Colton, J. E. Garrard, ibid. 26, 529 (1973).

## Temperaturabhängigkeit der Selektivität von Halogenüberträgern XCCl<sub>3</sub><sup>[\*\*]</sup>

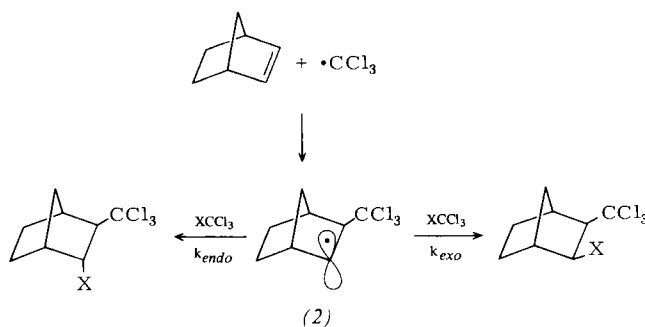
Von Bernd Giese und Klaus Jay<sup>[\*]</sup>

Die Reaktionen von Alkyl-Radikalen (1) mit den Halogenüberträgern BrCCl<sub>3</sub> und CCl<sub>4</sub> führen zu Alkylbromiden bzw. Alkylchloriden<sup>[1]</sup>. Weil die Bromabstraktion aus BrCCl<sub>3</sub> geringere Aktivierungsenthalpien erfordert als die Chlorabstraktion aus CCl<sub>4</sub>, sind die Radikalselektivitäten im BrCCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>-Konkurrenzsyst. (lg k<sub>Br</sub> – lg k<sub>Cl</sub>) temperaturabhängig<sup>[2a]</sup>.

$$RBr \leftarrow \frac{BrCCl_3}{k_{Br}} R \cdot \xrightarrow{(1)} \frac{CCl_4}{k_{Cl}} RCl$$

$$\lg \frac{k_{Br}}{k_{Cl}} = \frac{\Delta H_{Cl}^\ddagger - \Delta H_{Br}^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_{Cl}^\ddagger - \Delta S_{Br}^\ddagger}{2.303 \cdot R}$$

Die Variation der Radikale (1) geht mit so großen Änderungen im Unterschied der Aktivierungsentropien ( $\Delta S_{Cl}^\ddagger - \Delta S_{Br}^\ddagger$ ) einher, daß die Radikalselektivitäten in einem Temperaturbereich von 60±20°C – der isoselektiven Temperatur T<sub>is</sub> – gleich groß werden<sup>[2]</sup>. Unterhalb und oberhalb T<sub>is</sub> ist die Selektivitätsreihenfolge der Radikale genau umgekehrt. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß auch die Selektivitäten der Halogenüberträger XCCl<sub>3</sub> (X=Br, Cl) in radikalischen Konkurrenzsyst. bei etwa 60±20°C gleich groß sind. Geprüft werden kann diese Vorhersage anhand der radikalischen Addition von XCCl<sub>3</sub> an 2-Norbornen, bei der im Primärangriff das *exo*-Trichlormethylnorbornyl-Radikal (2) entsteht<sup>[3]</sup>.



Das Radikal (2) wird sowohl von der *exo*- als auch von der *endo*-Seite her angegriffen. Wegen der Abschirmung durch die *exo*-Trichlormethyl-Gruppe überwiegt die *endo*-Halogenübertragung aus XCCl<sub>3</sub> (X=Br, Cl). Die Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität (lg k<sub>endo</sub> – lg k<sub>exo</sub>) für die Bromab-

[\*] Priv.-Doz. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. K. Jay  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.