

Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, XXXV¹⁾

Metallkoordinierte Diazoalkane: Synthese und Molekülstruktur von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diazomalonsäure-dimethylester-*N*)mangan

Wolfgang A. Herrmann*^a, Gangolf Kriechbaum^a, Manfred L. Ziegler^b und Peter Wülknitz^b

Institut für Chemie der Universität Regensburg^a,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1, und
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 6. Mai 1980

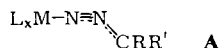
Diazomalonsäure-dimethylester (**1**) reagiert mit Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan (**2**) zum thermisch bis ca. 95 °C stabilen Diazoalkan-Komplex (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂[N₂C(CO₂CH₃)₂] (**3**), dessen Geometrie röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt wurde ($R_{\text{anisotrop}} = 0.040$). Das Diazo-Molekül ist über sein endständiges Stickstoffatom N(1) als neutraler, einzähniger Zweielektronen-Ligand an das Metallzentrum koordiniert [\angle N(2), N(1), Mn = 176.9(4)°]; als Folge der Komplexierung ist die Diazo-Gruppe am zentralen N-Atom N(2) abgewinkelt [\angle C(7), N(2), N(1) = 150.5(4)°]. Der zu 116.5(7) pm gefundene N–N-Abstand weist der Diazo-Funktion im Einklang mit den IR-Daten ($\nu_{\text{N}_2} = 1911 \text{ cm}^{-1}$) eine im Vergleich zum freien Diazoalkan **1** zwar stark erniedrigte Bindungsordnung zu, die jedoch noch erheblich größer ist als in den stöchiometrisch und strukturell analogen, besser als Hydrazon-Komplexe zu formulierenden Verbindungen vom Typ [WX(N–N=CRR')(dpe)]⁺Y[–] (X = F, Cl, Br; Y = BF₄, PF₆; dpe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂).

Complex Chemistry of Reactive Organic Compounds, XXXV¹⁾

Metal Coordinated Diazoalkanes: Synthesis and Molecular Structure of Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(dimethyl diazomalonate-*N*)manganese

Dimethyl diazomalonate (**1**) reacts with dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)manganese (**2**) under formation of the diazoalkane complex (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂[N₂C(CO₂CH₃)₂] (**3**) which is thermally stable up to ca. 95 °C and the geometry of which has been established by X-ray diffraction methods ($R_{\text{anisotrop}} = 0.040$). Acting as a neutral, monodentate two-electron ligand, the diazo molecule coordinates to the metal center *via* its terminal nitrogen atom N(1) [\angle N(2), N(1), Mn = 176.9(4)°]. As a result of complexation, the diazo backbone is bent at the central nitrogen atom N(2) [\angle C(7), N(2), N(1) = 150.5(4)°]. Both the N–N-separation (116.5(7) pm) and the IR data ($\nu_{\text{N}_2} = 1911 \text{ cm}^{-1}$) prove the bond order of the diazo group to be strongly decreased as compared to the free diazoalkane **1**. However, the bond order of **3** is considerably higher than in the stoichiometrically and structurally related compounds of type [WX(N–N=CRR')(dpe)]⁺Y[–] (X = F, Cl, Br; Y = BF₄, PF₆; dpe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) which are better to be regarded as hydrazone-type complexes.

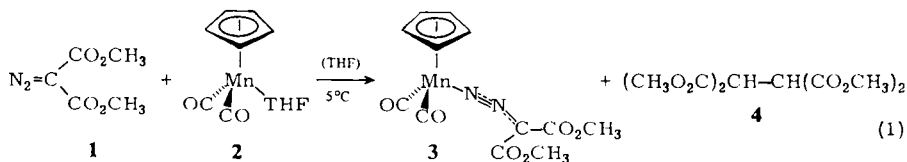
Die Vielfalt der metallorganischen Diazoalkan-Reaktionen entspringt dem unterschiedlichen Verlauf der Primär-Komplexierung der als Heterocumulene aufzufassenden aliphatischen Diazo-Verbindungen^{2,3)}. Obwohl mehrkernige Organometall-Komplexe mit brückegebundenen Diazo-Liganden seit längerer Zeit bekannt sind⁴⁾, wurde über Synthesen stabiler einkerniger Komplexe sowohl mit *side-on*-gebundenen⁵⁾ als auch mit terminal koordinierten Diazoalkan-Liganden **A**⁶⁾ erst im Jahre 1975 berichtet. Unter strukturchemischen Aspekten sowie im Zusammenhang mit Modellstudien zur biologischen Stickstoff-Fixierung durchgeführte Untersuchungen haben in der Folgezeit weitere Diazo-Komplexe des Typs **A** nach direkten Synthesemethoden⁷⁾ oder indirekt über metallorganische Distickstoff- bzw. Hydrazido-Vorstufen⁸⁻¹⁰⁾ zugänglich gemacht.



Mit der vorliegenden Arbeit belegen wir anhand einer Kristallstrukturbestimmung die aufgrund spektroskopischer Befunde frühzeitig abgeleitete Geometrie von Metall-carbonyl-Komplexen, in denen Diazomalonsäure-dialkylester als einzähnige Zweielektronen-Liganden vorliegen⁶⁾.

A. Präparative Ergebnisse

Da sich der Diazomalonsäure-diethylester-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{[N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ⁶⁾ trotz seiner vorzüglichen Kristallisierbarkeit aufgrund fehlgeordneter Ethyl-Gruppen Versuchen zur vollständigen röntgenstrukturanalytischen Aufklärung seiner Geometrie mehrfach widersetzt hatte¹¹⁾, haben wir die analoge, von Diazomalonsäure-dimethylester (**1**) abgeleitete Komplexverbindung **3** nach dem bekannten Syntheseverfahren⁶⁾ durch direkte Substitution des locker koordinierten



Tetrahydrofuran-Liganden im photochemisch aus Cymantren, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$, zugänglichen Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (**2**)¹²⁾ dargestellt (Gl. 1). Der durch Säulenchromatographie an Kieselgel und anschließende Kristallisation aus polaren Lösungsmitteln gewinnbare Diazo-Komplex **3** ist aufgrund der Elementaranalysen, der osmometrischen Molmassebestimmung sowie des FD-Massenspektrums hinsichtlich seiner Zusammensetzung gesichert und weist bezüglich der spektroskopischen Daten (vgl. Experimenteller Teil), verglichen mit dem analogen Komplex des Diethyl-Derivats⁶⁾, keine Besonderheiten auf. **3** ist in kristalliner Form kurzzeitig luftstabil; Lösungen in Diethylether, Benzol, Aceton und Methylenechlorid zersetzen sich bei Einwirkung von Luftsauerstoff und/oder Licht rasch. Thermisch ist der außerordentlich säureempfindliche Komplex bis zum Zersetzungspunkt (95 °C) kurzzeitig unter Luft- und Feuchtheitsausschluß ohne IR-spektroskopisch nachweisbare Veränderung belastbar.

Zur eindeutigen Zuordnung der im Bereich der CO-Valenzschwingungsbanden erscheinenden ν_{N_2} -Absorption (1911 cm^{-1} ; KBr) wurde auch das ^{13}CO -markierte Deri-

vat ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{*CO})_2[\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2]$ ($[\text{}^{13}\text{CO}]\text{-3}$) synthetisiert. In seinem IR-Spektrum treten die beiden hochfrequenten Absorptionen (2013 bzw. 1960 cm^{-1} [KBr]) verdoppelt auf, während die Bande bei 1911 cm^{-1} keine Isotopenbegleiter aufweist und somit schlüssig der νN_2 -Schwingung zuzuordnen ist.

Wie bereits bei der Darstellung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ($\text{R} = \text{H}$ bzw. CH_3) beobachtet⁶⁾, tritt als Nebenprodukt der Bildung von **3** stets 1,1,2-Ethantetracarbonsäure-tetramethylester (**4**) in wechselnden Mengen auf, der hier als ein unter H-Transfer vom Lösungsmittel Tetrahydrofuran gebildetes Carben-Folgeprodukt verstanden werden muß¹³⁾.

B. Molekülstruktur

Der Diazoalkan-Komplex **3** kristallisiert aus Diethylether/Aceton (ca. 10:1; -18°C) monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^2\text{-}P2_1/n$. Die röntgenographischen Daten finden sich im Experimentellen Teil, die Bindungsparameter in Tab. 1 und die Atomkoordinaten sowie die thermischen Parameter in Tab. 2. Die ORTEP-Darstellung in Abb. 1 vermittelt einen Gesamteindruck der Molekülgeometrie, während Abb. 2 eine Projektion in Richtung auf die $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Mn}$ -Achse wiedergibt und somit die gegenseitige Orientierung der Komplexfragmente ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ und $\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$) erkennen läßt.

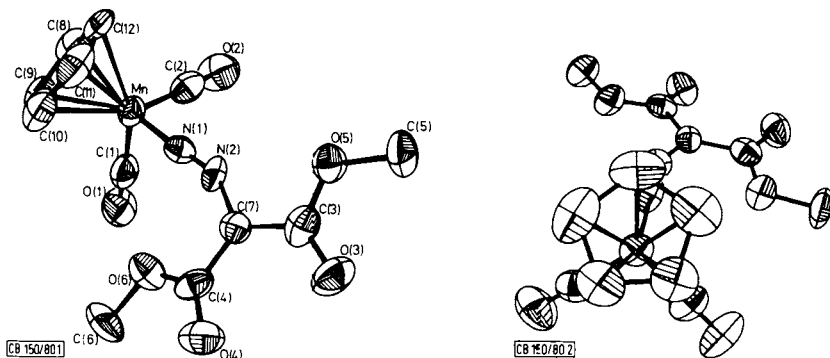


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diazomalonsäure-dimethylester-*N*)mangan (**3**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50%-Wahrscheinlichkeit

Abb. 2. ORTEP-Projektion von **3** in Richtung auf die $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Mn}$ -Achse

Wie die ORTEP-Darstellung (Abb. 1) verdeutlicht, ist das Diazomolekül **1** über sein endständiges Stickstoffatom N(1) an das Metallzentrum gebunden und übt unter Berücksichtigung der Elektronenbilanz des Gesamtkomplexes die Funktion eines einzähnigen neutralen Zweielektronen-Liganden mit erwartungsgemäß linearer $\text{Mn}, \text{N}(1), \text{N}(2)$ -Geometrie aus (vgl. Tab. 1 und 3). Komplexchemisch gleicht der das ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)- $\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragment stabilisierende Diazoligand anderen single-faced π -Akzeptor-Liganden, wie z. B. CO , N_2 ¹⁴⁾, Carbenen¹⁵⁾, Vinylidenen¹⁶⁾ und zahlreichen analogen Systemen. Die erstaunlich hochfrequenten νCO -Absorptionen weisen mit einer groben Abschätzung¹⁷⁾ der Valenzkraftkonstanten ($k = 15.99\text{ mdyn/\AA}$ bzw. $k_i = 0.39$

Tab. 1. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] des Diazomalonester-Komplexes 3^{a)}

a) Abstände

Mn—C(1)	180.8(6)	C(8)—C(9)	135.9(10)
C(2)	178.5(8)	C(9)—C(10)	138.1(13)
C(8)	213.6(7)	C(10)—C(11)	137.9(10)
C(9)	214.0(6)	C(11)—C(12)	142.5(13)
C(10)	213.7(8)	C(12)—C(8)	141.0(11)
C(11)	215.3(7)	C(7)—C(3)	143.6(8)
C(12)	212.8(7)	C(7)—C(4)	145.6(7)
N(1)	179.6(5)	C(3)—O(3)	121.0(9)
N(1)—N(2)	116.5(7)	C(3)—O(5)	135.1(7)
N(2)—C(7)	135.1(8)	C(4)—O(4)	121.1(9)
C(1)—O(1)	115.1(7)	C(4)—O(6)	135.0(8)
C(2)—O(2)	114.5(10)	C(5)—O(5)	144.4(9)
		C(6)—O(6)	142.5(7)

b) Winkel

Mn—N(1)—N(2)	176.9(4)	C(4)—O(6)—C(6)	116.4(5)
N(1)—N(2)—C(7)	150.5(4)	C(3)—O(5)—C(5)	115.2(5)
N(2)—C(7)—C(3)	117.3(5)	C(8)—C(9)—C(10)	110.8(6)
N(2)—C(7)—C(4)	117.4(5)	C(9)—C(10)—C(11)	107.5(8)
C(3)—C(7)—C(4)	125.3(6)	C(10)—C(11)—C(12)	107.5(8)
C(7)—C(4)—O(6)	111.6(6)	C(11)—C(12)—C(8)	107.1(7)
C(7)—C(4)—O(4)	125.0(6)	C(12)—C(8)—C(9)	106.9(8)
O(4)—C(4)—O(6)	123.4(5)		
C(7)—C(3)—O(5)	112.7(6)	C(1)—Mn—C(2)	90.3(3)
C(7)—C(3)—O(3)	124.7(5)	C(1)—Mn—N(1)	93.4(3)
O(3)—C(3)—O(5)	122.6(5)	C(2)—Mn—N(1)	96.1(3)

a) Beste Ebenen sind definiert durch: A) Mn[−0.72], N(1)[0.43], N(2)[0.81], C(7)[0.64], C(3)[−0.87], C(4)[−0.28]; B) C(8)[−0.37], C(9)[1.18], C(10)[−1.51], C(11)[1.25], C(12)[−0.55] (Abweichungen [pm] in eckigen Klammern). — Abstände weiterer Atome von diesen Ebenen: A) O(3)[−9.97], O(4)[12.49], O(5)[7.21], O(6)[−15.9]; B) Mn[−178.15].

Tab. 2. Lageparameter (in Bruchteilen der Zellkanten) sowie thermische Parameter (Mn $\times 10^5$, C $\times 10^4$, O $\times 10^4$, N $\times 10^4$, H $\times 10^3$). Die in Klammern gesetzten Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n)

	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Mn	27656(10)	58284(6)	27689(9)	5350(60)	4140(50)	5480(60)	−730(60)	2370(50)	520(60)
C(1)	1237(8)	5974(5)	1126(7)	765(54)	411(47)	815(52)	−95(44)	201(45)	48(45)
C(2)	3536(7)	4953(5)	2102(6)	655(50)	613(49)	623(49)	−146(42)	263(45)	−58(40)
C(3)	178(7)	3251(4)	4538(6)	605(51)	415(41)	463(43)	128(37)	305(41)	64(33)
C(4)	−1292(6)	4689(4)	3180(6)	512(41)	521(41)	488(42)	−136(35)	208(36)	−188(30)
C(5)	1753(9)	2008(6)	5781(9)	801(64)	618(55)	860(66)	−9(47)	287(56)	248(48)
C(6)	−2374(7)	6013(5)	1778(5)	619(50)	874(54)	1185(55)	425(42)	316(45)	275(44)
C(7)	39(5)	4127(4)	3822(5)	326(31)	399(32)	462(33)	−66(32)	171(28)	−73(30)
C(8)	4443(7)	6845(4)	3086(6)	702(53)	651(56)	905(56)	−227(42)	476(50)	−127(43)
C(9)	3185(7)	7323(4)	2812(7)	866(59)	344(35)	765(49)	−106(41)	302(48)	75(43)
C(10)	2686(9)	7118(5)	3759(7)	958(64)	718(54)	1171(67)	−273(49)	723(56)	−308(47)
C(11)	3694(9)	6522(5)	4705(7)	1411(86)	669(54)	499(54)	−500(60)	332(56)	−70(43)
C(12)	4800(9)	6326(5)	4283(8)	720(63)	484(49)	892(65)	−88(52)	−25(56)	34(47)
N(1)	1803(4)	5005(3)	3330(4)	389(30)	408(28)	575(21)	3(24)	188(27)	63(23)
N(2)	1234(4)	4446(3)	3717(4)	519(32)	328(31)	488(20)	−77(24)	166(27)	−36(23)
O(1)	266(6)	6076(3)	80(5)	1043(46)	744(41)	959(42)	−42(35)	−42(35)	248(33)
O(2)	4031(5)	4393(4)	1673(5)	1011(42)	1011(47)	1061(40)	−59(35)	587(35)	−335(34)
O(3)	−818(4)	2847(3)	4637(4)	750(32)	623(29)	1017(31)	187(24)	520(28)	−41(26)
O(4)	−2403(4)	4547(3)	3296(4)	464(29)	904(35)	821(33)	−19(25)	292(26)	−66(26)
O(5)	1557(4)	2906(2)	5088(3)	577(26)	482(25)	615(25)	29(21)	219(22)	181(20)
O(6)	−1139(4)	5407(3)	2440(4)	668(31)	592(28)	782(31)	194(24)	320(26)	135(23)

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
H(1)[C(8)]	499.0(7)	686.3(4)	256.8(7)	U = 106.3 ^{b)}	517	697	259
H(2)[C(9)]	270.1(7)	774.0(4)	205.5(7)		254	768	166
H(3)[C(10)]	180.3(9)	735.3(5)	375.9(7)		191	738	392 (aus Differenz-Fourier-Synthese)
H(4)[C(11)]	368.4(9)	629.0(5)	550.9(7)		313	621	556
H(5)[C(12)]	563.0(9)	591.6(5)	472.5(8)		571	577	489

^{b)} H(1)...H(5)-Positionen durch Programm HFIX im Abstand 0.96 Å vom zugehörigen C-Atom (in eckigen Klammern) fixiert.

Tab. 3. Vergleich charakteristischer Bindungsparameter von Distickstoff, Diazoalkanen sowie Distickstoff-, Diazoalkan-, Methandiazo- und Hydrazon-Komplexen

Verbindung	$d(M-N)$ [pm]	$d(N-N)$ [pm]	$d(C-N)$ [pm]	$\chi(M,N,N)$ [°]	$\chi(N,N,C)$ [°]	νN_2 [cm ⁻¹]
N ₂ ²⁰⁾	—	109.76	—	—	—	2331
$\mu-N_2[(\eta^5-C_3H_4CH_3)Mn(CO)_2]_2$ ^{21,22)}	187.5(5)	111.8(7)	—	176.5(4)	—	1971
N ₂ = CH ₂ ²⁰⁾	—	113	134	—	180	2088
N ₂ = C(C ₆ H ₅)[Si(C ₆ H ₅) ₃] ²³⁾	—	113.0	128.0	—	178.1	2045
N ₂ = C(C ₁₂ H ₇ Br) ^{23)a)}	—	112.4	132.3	—	178.2	2065 ^{32)d)}
N ₂ = C(C ₆ H ₅)Mn(CO) ₂ [N ₂ C(CO ₂ CH ₃) ₂] (3)	179.6(5)	116.5(7)	135.1(8)	176.9(4)	150.5(4)	1911
<i>trans</i> -L ₂ (C)Ir(N ₂ C ₅ Cl ₄) ^{7)b)}	181.9(6)	117.1(8)	134.6(10)	174.9(6)	141.0(7)	1858
[L = P(C ₆ H ₅) ₃]						
(η^5 -C ₃ H ₅)W(CO) ₂ (N ₂ CH ₃) ²⁴⁾	185.6(3)	121.5(5)	148.1(6)	173.3(3)	116.5(3)	1627
(η^5 -C ₃ H ₅)W(CO) ₂ [N = N(CH ₃)]Cr(CO) ₃ ²⁵⁾	183.0(3)	124.7(4)	149.4(5)	174.4(3)	113.8(3)	1551
Mn ₃ (CO) ₁₂ (μ_3 , η^2 -N ₂ CH ₃) ^{26,27)}	187.9(8)	122.4(11)	156.9(15)	119.9(7)	112.3(12)	1586
	196.4(8)			146.2(7)		
[WBr] ₂ [N = N = C(CH ₃) ₂](dpe) ₂ [Br ^{80)c)}	174(1)	134(2)	128(2)	171(1)	124(1)	?
[WF] ₂ [N = N = C(CH ₃)CH ₂ COCH ₃] (dpe) ₂ [BF ₄] · THF ^{90)d)}	177.0(17)	131.1(25)	130.0(30)	173.8(12)	125.2(19)	?e)

a) 2-Brom-9-diazofluoren. — b) Tetrachlordiazo-cyclopentadien. — c) dpe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan. — d) Wert für 9-Diazofluoren. —
e) $\nu C=N = 1595\text{ cm}^{-1}$.

mdyn/Å) auf ein relativ hohes π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnis des terminal koordinierten Diazomalonesters **1** hin, obwohl dessen quantitative Einordnung in die Reihe der zitierten Liganden anhand dieser Daten sehr riskant wäre. Die *end-on*-Komplexierung des Stickstoff-Liganden **1** zieht eine merkliche Abwinkelung des Diazoalkan-Skeletts nach sich: Der zugehörige Bindungswinkel N(1),N(2),C(7) weicht um ca. 30° von der streng linearen Geometrie sämtlicher bisher strukturell untersuchter freier Diazoalkane ab (vgl. Tab. 3). Gleichzeitig überschreitet der N–N-Abstand (116.5(7) pm) den für unkomplexierte Diazoalkane typischen Wertebereich von 111–113 pm signifikant, ist aber immer noch erheblich kürzer als für eine typische Doppelbindung zu erwarten wäre (124 pm¹⁸); die hiermit klar dokumentierte Erniedrigung der N–N-Bindungsordnung als Folge der Komplexierung schlägt sich empfindlich in der langwelligen Verschiebung der ν_{N_2} -Valenzschwingungsfrequenz nieder (**1**: 2137 cm⁻¹ [Film]; **3**: 1911 cm⁻¹ [KBr]). Aus dem Datenvergleich der Tab. 3^{19–27,32} geht ferner hervor, daß die durch Mesomerie an den N₂-Baustein gekoppelte C–N-Bindung geometrisch auf die Aufweitung der N–N-Distanz weit weniger – wenn überhaupt in systematischer Abhängigkeit! – anspricht. In der Reihe der Diazoalkan- sowie der Methandiazo-Komplexe steht indessen einem verlängerten N–N-Abstand immer eine merklich verkürzte Metall–Stickstoff-Bindung gegenüber (Tab. 3). Darüber hinaus weisen sowohl die Strukturparameter als auch die IR-Daten nach, daß in Komplexen mit vergleichbarer Konstitution ein Diazoalkan-Ligand eine erheblich größere N₂-Bindungsordnung besitzt als eine Methandiazo-Funktion (vgl. z. B. **3** mit (η^5 -C₅H₅)-W(CO)₂(N₂CH₃)). Erhebliche strukturchemische Unterschiede weist der wohl interessanteste Vergleich zwischen dem Diazomalonesterkomplex **3** und der strukturchemisch entsprechenden Iridium-Verbindung *trans*-[P(C₆H₅)₃]₂(Cl)Ir(Tetrachlordiazocyclopentadien)⁷⁾ einerseits mit den von *Chatt*⁸⁾ und *Hidai*⁹⁾ beschriebenen Wolfram-Komplexen vom Typ [W(X)(N₂CRR')(dpe)₂]⁺Y⁻ (X = Halogen; Y = Br, BF₄) andererseits nach: In den kationischen Wolfram-Komplexen sind die N–N-Abstände verglichen mit den für freie Diazoalkane gefundenen Werten so stark aufgeweitet, daß sie in den Bereich zwischen typischen Einfach- und Doppelbindungen zu liegen kommen, also noch viel größer sind als die für Methandiazo-Komplexe gemessenen Bindungslängen (vgl. Tab. 3); gleichzeitig findet man sehr kurze Wolfram–Stickstoff-Abstände. Hieraus resultiert, daß die N,N,C-Winkel fast soweit wie in den Methandiazo-Komplexen verkürzt sind und aufgrund dessen praktisch sp²-hybridisierte C-gebundene N-Atome anzeigen. Folglich sind für Komplexe vom Typ [W(X)(N₂CRR')(dpe)₂]⁺Y⁻ keine ν_{N_2} -Schwingungen mehr auffindbar, sondern nur die um 1600 cm⁻¹ erscheinenden $\nu_{C=N}$ -Absorptionen^{9b)}. Letztere weisen diesen Koordinationsverbindungen im Einklang mit den hier vergleichend diskutierten Strukturdaten eher hydrazon-artige Stickstoff-Liganden zu, die demgegenüber allenfalls *formal* als komplexierte Diazoalkane einzuschätzen sind.

Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch Personal- und Sachmittel danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst Aktiengesellschaft und der NATO.

Experimenteller Teil

Die Darstellung des Diazo-Komplexes **3** muß unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß erfolgen (absoluierte, stickstoffgesättigte Lösungsmittel; trockene N₂-Atmosphäre; Schlenkrohr-Technik). (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃ wurde nach *Fischer* und *Hafner* durch Hochdruckcarbonylierung von Mn(C₅H₅)₂ dargestellt und sublimativ gereinigt²⁸. ¹³CO-Markiertes (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)_{3-x}(¹³CO)_x wurde in Analogie zur Synthese von (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)_{4-x}(¹³CO)_x²⁹ durch Umsetzung von ca. 25 mmol (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂THF mit 1 l ¹³CO (90.5% ¹³C; BOC Limited, London; Vertrieb: Amersham-Buchler, Braunschweig) i. Vak. bereitet (Reaktionsdauer ca. 4 d; Raumtemp.); der Markierungsgrad betrug 42 ± 1% ¹³C₀, 37 ± 1% ¹³C₁, 16 ± 1% ¹³C₂, 5 ± 1% ¹³C₃ (MS). Die Diazoverbindung **1** wurde durch Diazogruppenübertragung aus Malonsäure-dimethylester (puriss., Fluka) dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt (Sdp. 38 – 40 °C/2.3 · 10⁻² Torr; Lit.³⁰) 42 – 44 °C/10⁻² Torr).

1. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(*diazomalonsäure-dimethylester-N*)mangan (**3**): In einer Tauchlampenapparatur aus Duranglas mit Innen- und Außenkühlung³¹ wird eine Lösung von 2.04 g (10 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan in 230 ml Tetrahydrofuran bei 5 °C mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (TQ 150/Z 1; Original Hanau Quarzlampen mbH, Hanau) bis zum Ende der CO-Entwicklung bestrahlt (ca. 3 h; Gasabsplattung: 190 ml [8.5 mmol] CO). Die tiefrote Lösung des so erzeugten Ether-Komplexes (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂THF (**2**) wird sodann mit 1.70 ml (ca. 11 mmol) frisch destilliertem Diazomalonsäure-dimethylester (**1**) versetzt und ca. 15 h bei 5 °C unter Lichtausschluß gerührt. Die im Verlaufe der Substitutionsreaktion einen tiefbraunen Farbton annehmende Reaktionslösung engt man anschließend unter vermindertem Druck vollständig ein (Ölpumpenvakuum; 0 °C). Infolge geringfügiger Zersetzung von **2** sowie vermutlich katalytisch unterstützter Nebenreaktionen des im Überschuß vorliegenden Diazoesters **1** treten während der Substitutionsreaktion nach Gl. (1) wechselnde Mengen von N₂ und CO auf (insgesamt 25 – 65 ml). Das zurückbleibende braune, zähe Öl wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0.063 – 0.200 mm; Akt. I; l = 60 cm, Ø = 1.8 cm; Wasserkühlung)³³ aufgearbeitet. Hierbei trennt sich mit Benzol als Laufmittel unumgesetztes bzw. zurückgebildetes (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃ (400 – 500 mg; 20 – 25%) als rasch wandernde, gelbe Zone vollständig von organischen Nebenprodukten ab (im wesentlichen **4** [Charakterisierung: IR, MS] neben unverbrauchtem **1**), die als gelbbraune, langgezogene Zone mit Diethylether eluierbar sind. Der Diazo-Komplex **3** kann nach gründlichem Spülen der Säule mit Diethylether schließlich mit Aceton als Laufmittel in einer rasch wandernden tiefbraunen Bande entwickelt werden; das Eluat wird i. Wasserstrahlvak. eingengt. Den im Ölpumpenvakuum kurzzeitig getrockneten Rückstand kristallisiert man aus Aceton/Diethylether (ca. 1 : 3; Filtration) bei – 35 °C um. Braunschwarze, glänzende Kristalle; Zers. schlagartig bei 95 °C im abgeschmolzenen Röhrchen. Ausb. 180 – 250 mg (7 – 10% bez. auf umgesetztes (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃).

¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃; + 33 °C; int. TMS): τ C₅H₅ 4.99 [s, 5H], τ CH₃ 6.25 [s, 6H]. – ¹H/¹³C-NMR (22.63 MHz; CDCl₃; + 29 °C; int. TMS; ca. 20% ¹³CO-Gesamtmarkierung): δ C₅H₅ 86.77, δ CH₃ 51.14, δ (Mn)CO 225.70; CN₂ nicht beobachtet. – IR (cm⁻¹; Beckman 4240; Reproduzierbarkeit ± 1 cm⁻¹): 2013 st – sst, 1963 sst [ν CO, KBr]; 1911 m – st [ν N₂, KBr]; 1691 st – sst, 1650 st (1655 Sch) [ν CO (Ester), KBr].

C₁₂H₁₁MnN₂O₆ (334.2) Ber. C 43.13 H 3.32 Mn 16.39 N 8.38

Gef. C 43.19 H 3.27 Mn 16.50 N 8.38

Molmasse 334 (MS; Felddesorption, aus Aceton)

337 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

Die ^{13}C O-markierte Verbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(*CO) $_2$ [N $_2$ C(CO $_2$ CH $_3$) $_2$] ([^{13}C O]-3) wurde nach derselben Arbeitsvorschrift synthetisiert und aufgearbeitet. Zers. 95°C. – IR (s. o.): 2014 st – sst, 1964 sst [$\nu^{12}\text{CO}$, KBr]; 2000 st – sst, 1935 st – sst [$\nu^{13}\text{CO}$, KBr]; 1910 st [νN_2 , KBr].

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{MnN}_2\text{O}_6$ (334 – 337, Isotopengemisch) Gef. C 43.31 H 3.33 N 8.45

Molmasse 334 – 337 (MS; Felddesorption, aus Aceton)

338 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

2. *Strukturbestimmung*: Kristallgröße 0.20 × 0.10 × 0.07 mm; Zellkonstanten: $a = 1019.85(44)$ pm, $b = 1405.50(74)$ pm, $c = 1105.30(52)$ pm, $\beta = 116.22(3)^\circ$; $Z = 4$, $F_{(000)} = 680$, $V = 1421.3 \times 10^6$ pm 3 ; $d_{\text{röntg.}} = 1.56$ g/cm 3 ; Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{MnN}_2\text{O}_6$, rel. Molmasse 334.16. Dreiwertmessung (Theta-scan), Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm), molarer Absorptionskoeffizient $\mu = 10.05$ cm $^{-1}$; $t_{\text{ideal}} = 0.2$ cm; vermessener Bereich: $60 \geq 2\theta \geq 3$; P3-Diffraktometer-Programm (Syntex); 1231 unabhängige Reflexe mit $I > 2.568 \sigma(I)$ (automatisches Einkristalldiffraktometer der Fa. Syntex); weitere allgemeine Angaben zur Ermittlung der Struktur vgl. Lit.³⁴⁾. $R(\text{isotrop}) = 0.0834$, $R(\text{anisotrop}) = 0.0397$, $R_w(\text{anisotrop}) = 0.0314$; Absorptionskorrektur.

- 1) XXXIV. Mitteil.: W. A. Herrmann, H. Biersack, K. K. Mayer und B. Reiter, Chem. Ber. **113**, 2655 (1980).
- 2) Übersicht: W. A. Herrmann, Angew. Chem. **90**, 855 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 800 (1978), und die dort zitierte Literatur.
- 3) Vgl. A. Albini und H. Kisch, Top. Curr. Chem. **65**, 105 (1976).
- 4) ^{4a)} M. M. Bagga, P. E. Baikie, O. S. Mills und P. L. Pauson, Chem. Commun. **1967**, 1106. – ^{4b)} P. E. Baikie und O. S. Mills, ebenda **1968**, 1128. – ^{4c)} W. A. Herrmann und J. Schweizer, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 911 (1978).
- 5) ^{5a)} S. Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama und Y. Tatsuno, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 626. – ^{5b)} A. Nakamura, T. Yoshida, M. Cowie, S. Otsuka und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2108 (1977).
- 6) W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **84**, C25 (1975).
- 7) K. Dahl-Schramm und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2932 (1978); Inorg. Chem. **19**, 2435 (1980).
- 8) ^{8a)} R. Ben-Shoshan, J. Chatt, W. Hussain und G. J. Leigh, J. Organomet. Chem. **112**, C9 (1976). – ^{8b)} P. C. Bevan, J. Chatt, R. A. Head, P. B. Hitchcock und G. J. Leigh, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 509. – ^{8c)} J. Chatt, R. A. Head, P. B. Hitchcock, W. Hussain und G. J. Leigh, J. Organomet. Chem. **133**, C1 (1977). – ^{8d)} P. C. Bevan, J. Chatt, M. Hidai und G. J. Leigh, ebenda **160**, 165 (1978).
- 9) ^{9a)} M. Hidai, Y. Mizobe und Y. Uchida, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7824 (1976). – ^{9b)} M. Hidai, Y. Mizobe, M. Sato, T. Kodama und Y. Uchida, ebenda **100**, 5740 (1978).
- 10) Übersicht: J. Chatt, J. R. Dilworth und R. L. Richards, Chem. Rev. **78**, 589 (1978).
- 11) A. D. Redhouse (University of Salford, Großbritannien), unveröffentlichte Ergebnisse, 1975 – 1976; B. L. Haymore und G. L. Hillhouse (Indiana University, Bloomington/Indiana, USA), unveröffentlichte Ergebnisse, 1979.
- 12) E. O. Fischer und M. Herberhold, Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, in: Essays in Coordination Chemistry, Exper. Supp. IX, S. 259, Birkhäuser-Verlag, Basel 1964.
- 13) Vgl. B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. X/4, Thieme Verlag, Stuttgart 1968; S. Patai: The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, Wiley, New York 1978.
- 14) D. Sellmann, Angew. Chem. **83**, 1017 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 919 (1971).
- 15) W. A. Herrmann, Chem. Ber. **108**, 486 (1975); zit. Lit.
- 16) H. Berke, Chem. Ber. **113**, 1370 (1980).
- 17) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).
- 18) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- 19) A. G. Brook und P. F. Jones, Can. J. Chem. **47**, 4353 (1969).
- 20) Daten zitiert bei: D. Sellmann, Angew. Chem. **86**, 692 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 639 (1974).
- 21) M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Zeiner, P. S. Skell und W. A. Herrmann, Angew. Chem. **88**, 761 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 694 (1976).

- ²²⁾ K. Weidenhammer, W. A. Herrmann und M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **457**, 183 (1979).
- ²³⁾ Daten zitiert bei: S. Sorriso, in: S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Teil 1, S. 95 ff, Wiley, New York 1978.
- ²⁴⁾ G. L. Hillhouse, B. L. Haymore und W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **18**, 2423 (1979); vgl. W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **87**, 358 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 355 (1975); W. A. Herrmann und H. Biersack, *Chem. Ber.* **110**, 896 (1977).
- ²⁵⁾ B. L. Haymore, G. L. Hillhouse, W. A. Herrmann und S. A. Bistram, in Vorbereitung; vgl. W. A. Herrmann und S. A. Bistram, *Chem. Ber.* **113**, 2648 (1980).
- ²⁶⁾ W. A. Herrmann, M. L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Angew. Chem.* **88**, 379 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 368 (1976).
- ²⁷⁾ K. Weidenhammer und M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **457**, 174 (1979).
- ²⁸⁾ Vgl. W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., Bd. 3, Enke Verlag, Stuttgart 1980.
- ²⁹⁾ W. A. Herrmann und H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* **191**, 397 (1980); W. A. Herrmann und J. Plank, unveröffentlichte Ergebnisse, 1979.
- ³⁰⁾ B. W. Peace, F. C. Carman und D. S. Wulfsberg, *Synthesis* **1971**, 658.
- ³¹⁾ W. A. Herrmann und I. Schweizer, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1128 (1978).
- ³²⁾ J. R. Adamson, R. Bywood, D. T. Eastlick, G. Gallagher, D. Walker und E. M. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 2030.
- ³³⁾ Die Aktivitätsstufe I wurde durch Aufheizen des handelsüblichen Trägermaterials i. Hochvak. bei ca. 150 °C (10 h) erzielt.
- ³⁴⁾ W. A. Herrmann, I. Steffl, M. L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Chem. Ber.* **112**, 1731 (1979).

[150/80]