

Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, XXXV<sup>1)</sup>**Metallkoordinierte Diazoalkane: Synthese und Molekülstruktur von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(diazomalonsäure-dimethyl-ester-*N*)mangan**

Wolfgang A. Herrmann\*<sup>a</sup>, Gangolf Kriechbaum<sup>a</sup>, Manfred L. Ziegler<sup>b</sup>  
und Peter Wülnitz<sup>b</sup>

Institut für Chemie der Universität Regensburg<sup>a</sup>,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>b</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

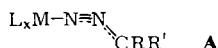
Ein gegangen am 6. Mai 1980

Diazomalonsäure-dimethylester (**1**) reagiert mit Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)-mangan (**2**) zum thermisch bis ca. 95 °C stabilen Diazoalkan-Komplex ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>[N<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**), dessen Geometrie röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt wurde ( $R_{\text{anisotrop}} = 0.040$ ). Das Diazo-Moleköl ist über sein endständiges Stickstoffatom N(1) als neutraler, einzähniger Zweielektronen-Ligand an das Metallzentrum koordiniert [ $\not \propto$  N(2), N(1), Mn = 176.9(4)°]; als Folge der Komplexbildung ist die Diazo-Gruppe am zentralen N-Atom N(2) abgewinkelt [ $\not \propto$  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 ( $\nu N_2 = 1911 \text{ cm}^{-1}$ ) 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)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Y<sup>−</sup> (X = F, Cl, Br; Y = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>; dpe = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPPh<sub>2</sub>).

Complex Chemistry of Reactive Organic Compounds, XXXV<sup>1)</sup>**Metal Coordinated Diazoalkanes: Synthesis and Molecular Structure of Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(dimethyl diazomalonate-*N*)manganese**

Dimethyl diazomalonate (**1**) reacts with dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)manganese (**2**) under formation of the diazoalkane complex ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>[N<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**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) [ $\not \propto$  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) [ $\not \propto$  C(7), N(2), N(1) = 150.5(4)°]. Both the N–N-separation (116.5(7) pm) and the IR data ( $\nu N_2 = 1911 \text{ cm}^{-1}$ ) 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)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Y<sup>−</sup> (X = F, Cl, Br; Y = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>; dpe = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPPh<sub>2</sub>) which are better to be regarded as hydrazone-type complexes.

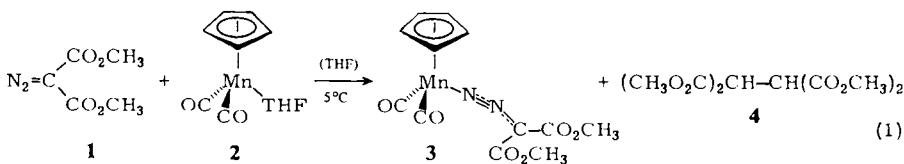
Die Vielfalt der metallorganischen Diazoalkan-Reaktionen entspringt dem unterschiedlichen Verlauf der Primär-Komplexbildung der als Heterocumulene aufzufassenden aliphatischen Diazo-Verbindungen<sup>2,3)</sup>. Obwohl mehrkernige Organometall-Komplexe mit brückengebundenen Diazo-Liganden seit längerer Zeit bekannt sind<sup>4)</sup>, wurde über Synthesen stabiler einkerniger Komplexe sowohl mit *side-on*-gebundenen<sup>5)</sup> als auch mit terminal koordinierten Diazoalkan-Liganden **A**<sup>6)</sup> 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 Synthesemethoden<sup>7)</sup> oder indirekt über metallorganische Distickstoff- bzw. Hydrazidō-Vorstufen<sup>8-10)</sup> zugänglich gemacht.



Mit der vorliegenden Arbeit belegen wir anhand einer Kristallstrukturbestimmung die aufgrund spektroskopischer Befunde frühzeitig abgeleitete Geometrie von Metallcarbonyl-Komplexen, in denen Diazomalonsäure-dialkylester als einzähnige Zweielektronen-Liganden vorliegen<sup>6)</sup>.

### A. Präparative Ergebnisse

Da sich der Diazomalonsäure-diethylester-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ <sup>6)</sup> trotz seiner vorzüglichen Kristallisierbarkeit aufgrund fehlgeordneter Ethyl-Gruppen Versuchen zur vollständigen röntgenstrukturanalytischen Aufklärung seiner Geometrie mehrfach widersetzt hatte<sup>11)</sup>, haben wir die analoge, von Diazomalonsäure-dimethylester (**1**) abgeleitete Komplexverbindung **3** nach dem bekannten Syntheseverfahren<sup>6)</sup> 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**)<sup>12)</sup> 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-Derivats<sup>6)</sup>, keine Besonderheiten auf. **3** ist in kristalliner Form kurzzeitig luftstabil; Lösungen in Diethylether, Benzol, Aceton und Methylenchlorid 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 Feuchtigkeitsausschluß ohne IR-spektroskopisch nachweisbare Veränderung belastbar.

Zur eindeutigen Zuordnung der im Bereich der CO-Valenzschwingungsbanden erscheinenden  $\nu\text{N}_2$ -Absorption (1911 cm<sup>-1</sup>; KBr) wurde auch das <sup>13</sup>CO-markierte Deri-

vat ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(\*CO)<sub>2</sub>[N<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ([<sup>13</sup>CO]-3) synthetisiert. In seinem IR-Spektrum treten die beiden hochfrequenten Absorptionen (2013 bzw. 1960 cm<sup>-1</sup> [KBr]) verdoppelt auf, während die Bande bei 1911 cm<sup>-1</sup> keine Isotopenbegleiter aufweist und somit schlüssig der vN<sub>2</sub>-Schwingung zuzuordnen ist.

Wie bereits bei der Darstellung von ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$ )Mn(CO)<sub>2</sub>[N<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (R = H bzw. CH<sub>3</sub>) beobachtet<sup>6)</sup>, tritt als Nebenprodukt der Bildung von 3 stets 1,1,2,2-Ethan-tetracarbonsäure-tetramethylester (4) in wechselnden Mengen auf, der hier als ein unter H-Transfer vom Lösungsmittel Tetrahydrofuran gebildetes Carben-Folgeprodukt verstanden werden muß<sup>13)</sup>.

## B. Molekülstruktur

Der Diazoalkan-Komplex 3 kristallisiert aus Diethylether/Aceton (ca. 10:1; -18°C) monoklin in der Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>6</sup>-P2<sub>1</sub>/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 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> – Mn-Achse wiedergibt und somit die gegenseitige Orientierung der Komplexfragmente ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erkennen lässt.

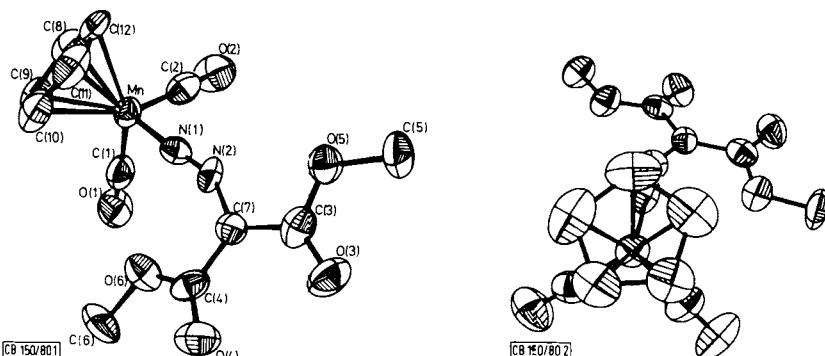


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(diazomalonsäure-dimethyl-ester-N)mangan (3). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50%-Wahrscheinlichkeit

Abb. 2. ORTEP-Projektion von 3 in Richtung auf die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> – 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 Mn,N(1), N(2)-Geometrie aus (vgl. Tab. 1 und 3). Komplexchemisch gleicht der das ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )-Mn(CO)<sub>2</sub>-Fragment stabilisierende Diazoligand anderen single-faced  $\pi$ -Akzeptor-Liganden, wie z. B. CO, N<sub>2</sub><sup>14)</sup>, Carbenen<sup>15)</sup>, Vinylidenen<sup>16)</sup> und zahlreichen analogen Systemen. Die erstaunlich hochfrequenten vCO-Absorptionen weisen mit einer groben Abschätzung<sup>17)</sup> der Valenzkraftkonstanten ( $k = 15.99$  mdyn/Å bzw.  $k_i = 0.39$

Tab. 1. Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ] des Diazomalonester-Komplexes 3<sup>a)</sup>

<b>a) Abstände</b>					
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>b) Winkel</b>					
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 ( $\text{Mn} \times 10^5$ ,  $\text{C} \times 10^4$ ,  $\text{O} \times 10^4$ ,  $\text{N} \times 10^4$ ,  $\text{H} \times 10^3$ ). Die in Klammern gesetzten Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n)

x/a	y/b	z/c	u <sub>11</sub>	u <sub>22</sub>	u <sub>33</sub>	u <sub>12</sub>	u <sub>13</sub>	u <sub>23</sub>	
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)	665(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)	762(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(31)	3(24)	188(27)	63(23)
N(2)	1234(4)	4446(3)	3717(4)	519(32)	328(31)	488(30)	-77(24)	186(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(3)	1673(5)	101'1(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)			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)	U = 106.3*)		191	738	392	
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	

\*) H(1)...H(5)-Positionen durch Programm KFix 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]	$\chi(M,N,N)$ [%]	$\chi(N,N,C)$ [%]	$\nu N_2$ [cm $^{-1}$ ]
$N_2^{20})$	—	109.76	—	—	—	2331
$\mu-N_2(\eta^4-C_5H_4CH_3)Mn(CO_2)_2^{21,22})$	187.5(5)	111.8(7)	—	176.5(4)	—	1971
$N_2 = CH_2^{20})$	—	111.3	134	—	—	2088
$N_2 = C(C_6H_5)[Si(C_6H_5)_3]^{23})$	—	113.0	128.0	—	—	2045
$N_2 = C(C_{12}H_7Br)^{23,a)}$	—	112.4	132.3	—	—	2065-22 <sup>d)</sup>
$(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO_2)[N_2C(CO_2CH_3)_2] \text{ (3)}$	179.6(5)	116.5(7)	135.1(8)	176.9(4)	150.5(4)	1911
$trans-L_2(Cl)Ir(N_2C_5Cl_4)^{7b})$	181.9(6)	117.1(8)	134.6(10)	174.9(6)	141.0(7)	1858
$\{L = P(C_6H_5)_3\}$	—	—	—	—	—	—
$(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2(N_2CH_3)^{24})$	185.6(3)	121.5(5)	148.1(6)	173.3(3)	116.5(3)	1627
$(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2[N = N(CH_3)]Cr(CO_3)_3^{25})$	183.0(3)	124.7(4)	149.4(5)	174.4(3)	113.8(3)	1551
$Mn_3(CO)_{12}(H_3, \eta^2-N_2CH_3)^{26,27})$	187.9(8)	122.4(11)	156.9(15)	119.9(7)	112.3(12)	1586
$[WBi\{N - N = C(CH_3)_2\}(dppe)_2Br^{8c})$	196.4(8)	—	—	146.2(7)	—	—
$[WFN - N = C(CH_3)_2\}(dppe)_2Br^{8c})$	174(1)	134(2)	128(2)	171(1)	124(1)	?
$(dppe)_2]BF_4^- \cdot THF^{9b,c})$	177.0(17)	131.1(25)	130.0(30)	173.8(12)	125.2(19)	?

a) 2-Brom-9-diazofluoren. — b) Tetrachlordiazocyclopentadien. — c) dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan. — d) Wert für 9-Diazofluoren.

e)  $\nu C=N = 1595$  cm $^{-1}$ .

— d) Wert für 9-Diazofluoren. —

mdyn/Å) auf ein relativ hohes  $\pi$ -Akzeptor/ $\sigma$ -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*-Komplexbildung 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 pm<sup>18</sup>); die hiermit klar dokumentierte Erniedrigung der N–N-Bindungsordnung als Folge der Komplexbildung schlägt sich empfindlich in der langwelligen Verschiebung der vN<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenz nieder (**1**: 2137 cm<sup>-1</sup> [Film]; **3**: 1911 cm<sup>-1</sup> [KBr]). Aus dem Datenvergleich der Tab. 3<sup>19–27,32</sup> geht ferner hervor, daß die durch Mesomerie an den N<sub>2</sub>-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 N<sub>2</sub>-Bindungsordnung besitzt als eine Methandiazo-Funktion (vgl. z. B. **3** mit ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-W(CO)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)). Erhebliche strukturrelle Unterschiede weist der wohl interessanteste Vergleich zwischen dem Diazomalonester-Komplex **3** und der strukturrell entsprechenden Iridium-Verbindung *trans*-[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(Cl)Ir(Tetrachlordiazocyclopentadien)<sup>7)</sup> einerseits mit den von *Chatt*<sup>8)</sup> und *Hidai*<sup>9)</sup> beschriebenen Wolfram-Komplexen vom Typ [W(X)(N<sub>2</sub>CRR')(dpe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Y<sup>-</sup> (X = Halogen; Y = Br, BF<sub>4</sub>) 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 sp<sup>2</sup>-hybridisierte C-gebundene N-Atome anzeigen. Folglich sind für Komplexe vom Typ [W(X)(N<sub>2</sub>CRR')(dpe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Y<sup>-</sup> keine vN<sub>2</sub>-Schwingungen mehr auffindbar, sondern nur die um 1600 cm<sup>-1</sup> erscheinenden vC=N-Absorptionen<sup>9b)</sup>. 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 (absolutierte, stickstoffgesättigte Lösungsmittel; trockene N<sub>2</sub>-Atmosphäre; Schlenkrohr-Technik). ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>3</sub> wurde nach Fischer und Hafner durch Hochdruckcarbonylierung von Mn(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> dargestellt und sublimativ gereinigt.<sup>28)</sup> <sup>13</sup>CO-Markiertes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>3-x</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>x</sub> wurde in Analogie zur Synthese von ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Nb(CO)<sub>4-x</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>x</sub><sup>29)</sup> durch Umsetzung von ca. 25 mmol ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>2</sub>THF mit 11 <sup>13</sup>CO (90.5% <sup>13</sup>C; BOC Limited, London; Vertrieb: Amersham-Buchler, Braunschweig) i. Vak. bereitet (Reaktionsdauer ca. 4 d; Raumtemp.); der Markierungsgrad betrug 42 ± 1% <sup>13</sup>C<sub>0</sub>, 37 ± 1% <sup>13</sup>C<sub>1</sub>, 16 ± 1% <sup>13</sup>C<sub>2</sub>, 5 ± 1% <sup>13</sup>C<sub>3</sub> (MS). Die Diazoverbindung **1** wurde durch Diazogruppenübertragung aus Malonsäure-dimethylester (pu-riss., Fluka) dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt (Sdp. 38 – 40 °C/2.3 · 10<sup>-2</sup> Torr; Lit.<sup>30)</sup> 42 – 44 °C/10<sup>-2</sup> Torr).

1. *Dicarbonyl( $\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$ )(diazomalonsäure-dimethylester-N)mangan* (**3**): In einer Tauchlampenapparatur aus Duranglas mit Innen- und Außenkühlung<sup>31)</sup> wird eine Lösung von 2.04 g (10 mmol) Tricarbonyl( $\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$ )mangan in 230 ml Tetrahydrofuran bei 5 °C mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (TQ 150/Z1; Original Hanau Quarzlampen mbH, Hanau) bis zum Ende der CO-Entwicklung bestrahlt (ca. 3 h; Gasabspaltung: 190 ml [8.5 mmol] CO). Die tiefrote Lösung des so erzeugten Ether-Komplexes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>2</sub>THF (**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 Farnton annehmende Reaktionslösung engt man anschließend unter verminderter 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 N<sub>2</sub> 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)<sup>33)</sup> aufgearbeitet. Hierbei trennt sich mit Benzol als Laufmittel unumgesetztes bzw. zurückgebildetes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>3</sub> (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 Binde entwickelt werden; das Eluat wird i. Wasserstrahlvak. eingeengt. 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 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz; CDCl<sub>3</sub>; + 33 °C; int. TMS): τ C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 4.99 [s, 5 H], τ CH<sub>3</sub> 6.25 [s, 6 H]. – <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz; CDCl<sub>3</sub>; + 29 °C; int. TMS: ca. 20% <sup>13</sup>CO-Gesamtmarkierung): δ C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 86.77, δ CH<sub>3</sub> 51.14, δ (Mn)CO 225.70; CN<sub>2</sub> nicht beobachtet. – IR (cm<sup>−1</sup>; Beckman 4240; Reproduzierbarkeit ± 1 cm<sup>−1</sup>): 2013 st – sst, 1963 sst [ν CO, KBr]; 1911 m – st [ν N<sub>2</sub>, KBr]; 1691 st – sst, 1650 st (1655 Sch) [ν CO (Ester), KBr].

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (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  $^{13}\text{CO}$ -markierte Verbindung ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(*\text{CO})_2[\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2]$ ) ( $[^{13}\text{CO}]$ -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 [ $\nu \text{N}_2$ , 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  $0.20 \times 0.10 \times 0.07$  mm; Zellkonstanten:  $a = 1019.85(44)$  pm,  $b = 1405.50(74)$  pm,  $c = 1105.30(52)$  pm,  $\beta = 116.22(3)$  °;  $Z = 4$ ,  $F_{(000)} = 680$ ,  $V = 1421.3 \times 10^6$  pm $^3$ ;  $d_{\text{räntg.}} = 1.56$  g/cm $^3$ ; Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{MnN}_2\text{O}_6$ , rel. Molmasse 334.16. Dreiwertmessung (Theta-scan), Mo- $K_\alpha$ -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.<sup>34)</sup>.  $R(\text{isotrop}) = 0.0834$ ,  $R(\text{anisotrop}) = 0.0397$ ,  $R_w(\text{anisotrop}) = 0.0314$ ; 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) <sup>4a)</sup> M. M. Bagga, P. E. Baikie, O. S. Mills und P. L. Pauson, Chem. Commun. **1967**, 1106. – <sup>4b)</sup> P. E. Baikie und O. S. Mills, ebenda **1968**, 1128. – <sup>4c)</sup> W. A. Herrmann und I. Schweizer, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 911 (1978).
- 5) <sup>5a)</sup> S. Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama und Y. Tatsuno, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 626. – <sup>5b)</sup> 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) <sup>8a)</sup> R. Ben-Shoshan, J. Chatt, W. Hussain und G. J. Leigh, J. Organomet. Chem. **112**, C9 (1976). – <sup>8b)</sup> P. C. Bevan, J. Chatt, R. A. Head, P. B. Hitchcock und G. J. Leigh, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 509. – <sup>8c)</sup> J. Chatt, R. A. Head, P. B. Hitchcock, W. Hussain und G. J. Leigh, J. Organomet. Chem. **133**, C1 (1977). – <sup>8d)</sup> P. C. Bevan, J. Chatt, M. Hidai und G. J. Leigh, ebenda **160**, 165 (1978).
- 9) <sup>9a)</sup> M. Hidai, Y. Mizobe und Y. Uchida, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7824 (1976). – <sup>9b)</sup> 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. Wulfman, 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]