

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, XXXIX*

Reaktionen der niedrigvalenten Azido-Komplexe $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ und $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_3]$ mit Elektrophilen und 1,3-Dipolarophilen (cdpe = *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen)

Reactions of Complex Bound Ligands, XXXIX*

Reactions of the Low Valent Azido Complexes $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ and $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_3]$ with Electrophiles and 1,3-Dipolarophiles (cdpe = *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen)

Dieter Sellmann[†], Elke Licht, Matthias Moll und Falk Knoch

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **44b**, 429–436 (1989); eingegangen am 1. Dezember 1988

Manganese and Iron Azido Complexes, Oxidation, Cycloaddition, X-Ray

Reactions of the low valent azido complex $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**1**) with electrophiles preferably give the dinitrogen complex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (**2**). Thus, **2** forms when **1** is reacted with NOBF_4 , NO_2BF_4 or HCl/THF , respectively. **2** forms also if **1** is reacted with the 1,3-dipolarophile $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CN}$. The reaction of **1** with CH_3I , however, gives the methylamine complex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{CH}_3]$, presumably *via* methylazido-, -nitrene and -aminyl intermediates. Cycloadditions could be achieved with the isoelectronic $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_3]$ (**3**); **3** yields the corresponding 2-triazolato-4,5-dialkylester complexes **4** when reacted with $\text{RO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$ (**4a**: R = Me; **4b**: R = Et). The ethyl derivative was characterized by X-ray structure analysis.

Einleitung

Durch Koordination des Azidions an Übergangsmetalle läßt sich eine große Zahl von Azido-Komplexen erhalten [2]. Dabei werden sowohl kationische Komplexe wie z. B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ [3] oder $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ [4], neutrale wie z. B. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2]$ (M = Pd, Pt) [5], $[\text{Cl}_5\text{WN}_3]$ [6] oder $[\text{MoBr}_3\text{N}_3]$ [7], wie auch anionische Spezies, z. B. in den homoleptischen Komplexen $\text{AsPh}_4[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ [5] und $[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ [5], gebildet. In diesen Komplexen liegt das Zentralmetall überwiegend in „normalen“ bzw. höheren Oxidationsstufen vor. Wesentlich seltener sind demgegenüber niedrigvalente Azido-Komplexe wie z. B. $[\text{M}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ (M = Cr, W) [8, 9] oder $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]^-$ [9]. Die Reaktivität des Azidions auch im komplexgebundenen Zustand macht Azido-Komplexe zu potentiellen Ausgangsverbindungen für die Synthese anderer Komplexe mit ungewöhnlichen Stickstoff-Liganden. Azido-Komplexe mit Zentralmetallen in hohen Oxidationsstufen spalten in einer für sie typischen Reaktion häufig mole-

kularen Stickstoff ab und gehen in Nitrido-Komplexe über [10]. Zu den ungewöhnlichen Stickstoff-Liganden zählt der Isotetrazen-Ligand in $[(\mu\text{-N}_4)\{\text{WCl}_5\}_2]^{2-}$, der durch Umsetzung von $[\text{W}\text{NCl}_3]$ mit $[\text{W}\text{N}_3\text{Cl}_5]$ erhalten wird [11]. Weitere ungewöhnliche Stickstoff-Liganden lassen sich zumindest formal vom Azidion ableiten. Dazu gehören z. B. der Triazen-Ligand in $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{H})_2(\text{N}_3\text{H}_2)]$ [12], der Nitren-Ligand in $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NH}]^{3+}$ [13], der bei der Zersetzung des Azido-Liganden in $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ als Zwischenstufe postuliert wird [10], die 1,5-Bis(tolyl)-penta-aza-dienid-Ketten in $[\text{Cu}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$, die in Zick-Zack-Form an eine lineare Cu_3^{3+} -Einheit koordiniert sind [14], ebenso wie die N_4O -Liganden, die aufgrund von Isotopenmarkierungs-Experimenten als Zwischenstufen der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{NO})(\text{das})_2]^{2+}$ (das = *o*-Phenylbis(dimethylarsin)) mit N_3^- postuliert werden [15]. Bei der Koordination an d^8 -Übergangsmetalle erweist sich der Azido-Ligand als besonders geeignet für die Synthese von Stickstoff-Heterocyclen. W. Beck *et al.* haben auf diese Weise durch Cycloadditionsreaktionen mit 1,3-Dipolarophilen eine große Zahl von Heterocyclen-Komplexen zugänglich gemacht [16].

Uns interessierte in diesem Zusammenhang die Frage, ob der Azido-Ligand in den von uns kürzlich beschriebenen niedrigvalenten Azido-Komplexen $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ und $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_3]$ [9] (cdpe =

[†] Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dieter Sellmann.

* XXXVIII. Mitteilung siehe Ref. [1].

cis-1,2-Bis(diphosphino)ethen) Cycloadditionsreaktionen zu Stickstoff-Heterocyclen eingeht bzw. ob sich der Azido-Ligand mit entsprechenden Reaktionspartnern in andere ungewöhnliche Stickstoff-Liganden überführen läßt. Dabei erwarteten wir durch die Koordination an die Komplex-Fragmente eine Stabilisierung solcher Liganden, die als freie Moleküle instabil sind. Insbesondere das $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Komplexfragment hatte sich in der Vergangenheit als gut geeignet erwiesen, solche Stickstoff-Spezies zu stabilisieren, wie z.B. Diazen, N_2H_2 , in $[(\mu\text{-N}_2\text{H}_2)\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2]$ [17].

Bei den hier beschriebenen Umsetzungen von $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**1**) mit Elektrophilen haben wir überwiegend die Bildung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (**2**) beobachtet. Als Produkt aus den Versuchen mit $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_3]$ (**3**) konnten wir die Triazoloto-Komplexe $[\text{CpFe}(\text{cdpe})(2\text{-triazolato-4,5-dicarbon-säurealdialester})]$ (**4a, b**) isolieren und einschließlich einer Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisieren.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen unter N_2 bei Raumtemperatur in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt und möglichst IR-spektroskopisch verfolgt. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR: IMR 16 und IMR 25, Fa. Zeiss (Festsubstanzen in KBr-Tabletten, Lösungen in CaF_2 -Küvetten mit Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen); NMR: JNM PMX 60 und FT JNM-GX 270, Fa. Jeol; Massenspektren: Varian MAT 212. Für Bestrahlungsreaktionen wurde ein 150-W-Hg-Hochdruck-Brenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau, eingesetzt. $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ [18], $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{BF}_4$ [19], $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ [9] und $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_3]$ [9] wurden nach l. c. erhalten.

Umsetzungen und Reaktionen

Umsetzung von $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**1**) mit NOBF_4

Bei -78°C werden 1,395 g (4 mmol) **1** in 60 ml CH_2Cl_2 mit einer Suspension von 0,465 g (3,9 mmol) NOBF_4 in 40 ml CH_2Cl_2 versetzt und anschließend im Verlauf von ca. 90 min bei -20°C zur Trockene gebracht. Aus dem Reaktionsrückstand wird an einen -78°C kalten Sublimationsfinger $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (**2**) im HV bei 10^{-4} Torr absublimiert; der Kolben tauchte bei diesem und entsprechenden Versuchen in ein Wasserbad von 20°C ein.

2 fällt im Gemisch mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ an und wurde IR-spektroskopisch identifiziert.

Umsetzung von $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**1**) mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{BF}_4$

Bei -78°C werden 0,375 g (1,08 mmol) **1** in 50 ml Aceton mit 0,31 g (1,07 mmol) $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{BF}_4$ in 25 ml Aceton versetzt und 30 min gerührt. Das Aceton wird bei -20°C abkondensiert, und aus dem Reaktionsrückstand wird $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ im Gemisch mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ an einen -78°C kalten Sublimationsfinger sublimiert (16 h); das Gemisch enthält ca. 70% **2** (IR- und ^1H -NMR-Spektren).

Umsetzung von $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**1**) mit NO_2BF_4

Bei -78°C werden 0,41 g (1,18 mmol) **1** in 55 ml CH_2Cl_2 mit 0,155 g (1,167 mmol) NO_2BF_4 in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt und 2 h gerührt. Das Solvens wird bei -40°C abkondensiert und der Rückstand im Kältebad bei -40°C im HV getrocknet. Dem KBr-IR-Spektrum zufolge enthält er hauptsächlich $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (**2**); es wird im HV bei 10^{-4} Torr an einen -78°C gekühlten Sublimationsfinger absublimiert.

Umsetzung von $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**1**) mit HCl/THF

Bei -78°C werden 0,48 g (1,38 mmol) **1** in 50 ml THF zu 7,2 ml (1,4 mmol) einer HCl/THF -Lösung gegeben, 3,5 h gerührt und auf Raumtemperatur aufgewärmt; die Reaktionslösung wird anschließend zur Trockene abgezogen. Im HV bei R.T. wird ein Gemisch von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (**2**) und $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ im Verhältnis von ca. 1:1,5 an einen -78°C kalten Sublimationsfinger absublimiert.

Umsetzung von $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**1**) mit CH_3I

1,15 g (3,3 mmol) **1** in 75 ml THF werden bei 20°C mit 0,21 ml (3,36 mmol) CH_3I versetzt und 3 h gerührt. Nach Abkondensieren des THF wird $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ im HV bei $+50^\circ\text{C}$ absublimiert. Der Sublimationsrückstand wird in 50 ml THF aufgenommen, über Filterflocken filtriert und wieder zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mehrmals mit Petrolether eluiert, im HV getrocknet und IR- bzw. NMR-spektroskopisch als verunreinigtes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{CH}_3]$ identifiziert.

Molmasse: $m/z = 207$ (M^+ , FD-massenspektrometrisch).

Synthese von [CpMn(CO)₂NH₂CH₃]

Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 3,04 g (14,9 mmol) [CpMn(CO)₃] in 280 ml THF 16 h bestrahlt und bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 20 ml verflüssigtem NH₂CH₃-Gas getropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf R.T. gebracht, zur Trockene abgezogen und im HV getrocknet. Mehrmalige Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan (2:5) liefert orangefarbene Kristallnadelchen. Ausbeute: 2,5 g (81%).

Analyse für C₈H₁₀MnNO₂ (207,11)

Ber. C 46,39 H 4,87 N 6,76,

Gef. C 46,05 H 5,03 N 6,46.

Molmasse: $m/z = 207$ (M⁺, FD-massenspektrometrisch).

Umsetzung von NEt₄[CpMn(CO)₂N₃] (1) mit Cl₃C–CN

Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 0,35 g (1,0 mmol) **1** in 50 ml THF mit 0,1 ml (1,0 mmol) Cl₃C–CN versetzt. Das THF wird bei R.T. abkondensiert, der schwarze Rückstand wird getrocknet, und das gebildete [CpMn(CO)₂N₂] (**2**) wird im HV bei R.T. an einen $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Sublimationsfinger absublimiert.

Synthese von [CpFe(cdpe)(2-triazolato-4,5-dicarbon säuredimethylester)] (4a)

0,54 g (0,966 mmol) [CpFe(cdpe)N₃] (**3**) in 40 ml CH₂Cl₂ werden bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0,086 ml (0,966 mmol) MeOOC–C≡C–COOMe versetzt und 10 min gerührt. Nach Überschichten der Reaktionslösung mit 60 ml Petrolether fällt bei R.T. ein dunkelbraunes Öl aus. Die überstehende rote Lösung wird abdekantiert, zur Trockene gebracht und in 20 ml THF aufgenommen. Nach Überschichten mit 60 ml Diethylether kristallisieren bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ schwarzrote Mikrokristalle aus. Ausbeute: 0,39 g (57%). – ¹H-NMR (ppm, CD₂Cl₂): 3,5 (s; 6H; OCH₃), 4,3 (s; 5H; C₅H₅), 7,4 (m; 20H; C₆H₅), 8,0 (m; 2H; C₂H₂). – ¹³C{¹H}-NMR (ppm, CD₂Cl₂): 51,3 (OCH₃), 79,4 (C₅H₅), 128,2, 128,9, 129,8, 132,3 (Phenyl-C), 139,9 (C₂H₂), 149,0 (Triazol-C), 162,4 (COO).

Analyse für C₃₇H₃₃FeN₃O₄P₂ (**4a**) (701,49)

Ber. C 63,35 H 4,74 N 5,99,

Gef. C 64,14 H 5,19 N 5,47.

Molmasse: $m/z = 701$ (M⁺, FD-massenspektrometrisch).

Synthese von [CpFe(cdpe)(2-triazolato-4,5-dicarbon säurediethylester)] (4b)

0,225 g (0,456 mmol) [CpFe(cdpe)N₃] (**3**) in 20 ml CH₂Cl₂ werden bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0,073 ml (0,456 mmol)

EtOOC–C≡C–COOEt versetzt und 1 h gerührt. Durch Überschichten mit 50 ml Petrolether wird ein brauner Niederschlag ausgefällt, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird zur Trockene abgezogen, der Rückstand in 10 ml THF wieder aufgenommen und mit 50 ml Diethylether überschichtet. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ scheiden sich schwarzrote Kristalle ab. Ausbeute: 0,2 g (60%). – ¹H-NMR (ppm, CD₂Cl₂): 1,2 (t; 6H; CH₃), 3,9 (q; 4H; OCH₂), 4,3 (s; 5H; C₅H₅), 7,4 (m; 20H; C₆H₅), 8,0 (m; 2H; C₂H₂). – ³¹P-NMR (ppm rel. ext. H₃PO₄, CD₂Cl₂): 107,5 (P–C₆H₅). – ¹⁴N-NMR (ppm rel. ext. NH₄NO₃, CD₂Cl₂): $-125,0$ (Triazol-N; Halbwertsbreite 1940 Hz).

Analyse für C₃₉H₃₇FeN₃O₄P₂ (**4b**) (729,54)

Ber. C 64,21 H 5,11 N 5,76,

Gef. C 64,97 H 6,02 N 5,25.

Molmasse: $m/z = 729$ (M⁺, FD-massenspektrometrisch).

Trotz mehrfacher Umkristallisation der Verbindungen (**4a**, **b**) aus THF/Diethylether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ließen sich keine korrekten Elementaranalysen erhalten; Verunreinigungen, z. B. durch Lösungsmittel, waren jedoch auch ¹H-NMR-spektroskopisch nicht mehr zu erkennen.

Röntgenstrukturanalyse von [CpFe(cdpe)(2-triazolato-4,5-dicarbon säurediethylester)] (4b)

Die Einkristalle von **4b** wurden aus einer THF-Diethylether-Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die monokline Elementarzelle konnte aus 16 Reflexen bestimmt werden. Die Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, die Lagen der Phenylwasserstoffe für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylen- und Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom gedreht. Für isotrope Wasserstoffatome wurde bei der Verfeinerung ein gemeinsamer Temperaturfaktor eingesetzt. Tab. I bzw. Tab. II enthalten weitere Angaben zur Strukturbestimmung sowie die Atomkoordinaten [20].

Ergebnisse und Diskussion

Um zu prüfen, ob sich durch Reaktionen des Azido-Liganden in der Koordinationssphäre des niedrigvalenten Manganzentrums von [CpMn(CO)₂N₃][−] (**1**) ungewöhnliche Stickstoff-Liganden erzeugen und stabilisieren lassen, haben wir NEt₄[CpMn(CO)₂N₃] (**1**) mit NOBF₄, NO₂BF₄ und anderen Elektrophilen umgesetzt. In allen Fällen wurden selbst bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ außerordentlich rasche Reaktionen beobachtet; Hin-

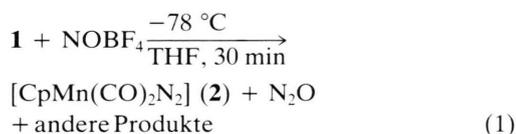
Formel	$C_{39}H_{37}FeN_3O_4P_2$
Molgewicht	729,54
Raumgruppe	$P2_1/n$
Kristallsystem	monoklin
a [pm]	1218,4(7)
b [pm]	1919,2(17)
c [pm]	1503,8(13)
β [°]	97,30(6)
V [pm ³]	$3486(5) \cdot 10^6$
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1,38
μ [cm ⁻¹]	5,3
Diffraktometer	Nicolet R3m/V
Strahlung [pm]	Mo-K α (71,073), Graphitmonochromator
Meßtemperatur [K]	213
Kristallgröße [mm]	0,40 · 0,30 · 0,20
Scan-Technik	ω -Scan
2θ -Meßbereich [°]	3–50
Scan-Geschwindigkeit [°/min]	3,0–15
Gemessene Reflexe	8309
Unabhängige Reflexe	6124
Beobacht. Reflexe	3943
Sigma-Grenze	$F > 6\sigma(F)$
Absorptionskorrektur	keine
Strukturlösung	SHELXTL PLUS
R und R_w [%]	0,072/0,057
Wichtung	$1/(\sigma^2 + 0,0001 F^2)$
Zahl der verfeinerten Parameter	443

Tab. I. Angaben zur Strukturbestimmung von [CpFe(cdpe)(2-triazolato-4,5-dicarbonsäurediethylester)] (**4b**).Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **4b**.

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
Fe(1)	2101(1)	5960(1)	9385(1)	24(1)
P(1)	3504(1)	6177(1)	8650(1)	25(1)
P(2)	1199(1)	6746(1)	8527(1)	27(1)
N(1)	1576(4)	5232(2)	8517(3)	27(2)
N(2)	1605(4)	5293(2)	7634(3)	28(2)
N(3)	1192(4)	4599(2)	8736(3)	31(2)
C(1)	979(5)	4249(3)	7962(4)	27(2)
C(2)	1219(5)	4683(3)	7275(4)	27(2)
C(3)	501(5)	3534(3)	7977(4)	31(2)
C(4)	1220(5)	4508(3)	6325(4)	32(2)
O(1)	928(4)	3070(2)	8431(3)	48(2)
O(2)	1065(4)	3934(2)	6020(3)	51(2)
O(3)	– 458(3)	3488(2)	7450(3)	36(1)
O(4)	1421(4)	5063(2)	5824(3)	49(2)
C(5)	– 1013(5)	2820(3)	7425(4)	41(2)
C(6)	1452(6)	4937(5)	4875(4)	65(3)
C(7)	– 2173(6)	2937(4)	7016(4)	56(3)
C(8)	2034(9)	5487(4)	4510(6)	121(6)
C(9)	3088(5)	6792(3)	7747(4)	29(2)
C(10)	2073(5)	7063(3)	7720(3)	29(2)
C(11)	3096(6)	5650(4)	10539(4)	48(3)
C(12)	2164(7)	5259(4)	10446(4)	50(3)
C(13)	1261(6)	5677(5)	10443(4)	55(3)
C(14)	1644(8)	6368(4)	10551(4)	62(3)
C(15)	2800(7)	6333(4)	10610(4)	54(3)
C(25)	4606(5)	7323(3)	9485(4)	32(2)
C(24)	5478(5)	7669(3)	9977(4)	36(2)
C(23)	6447(6)	7326(3)	10255(4)	39(2)
C(22)	6567(6)	6632(3)	10038(4)	42(2)
C(21)	5697(5)	6291(3)	9536(4)	33(2)
C(20)	4705(5)	6627(3)	9261(3)	25(2)
C(35)	4861(5)	5566(3)	7463(4)	41(2)
C(34)	5374(6)	5012(4)	7091(4)	48(3)
C(33)	5185(6)	4341(3)	7359(4)	45(3)
C(32)	4496(5)	4226(3)	8003(4)	39(2)
C(31)	3994(5)	4780(3)	8379(4)	35(2)
C(30)	4165(5)	5461(3)	8111(4)	28(2)
C(45)	– 160(6)	7557(3)	9492(4)	41(2)
C(44)	– 430(6)	8139(4)	9947(4)	52(3)
C(43)	208(7)	8727(4)	9971(5)	59(3)
C(42)	1132(7)	8730(3)	9541(5)	59(3)
C(41)	1439(6)	8145(3)	9094(4)	39(2)
C(40)	789(5)	7557(3)	9056(4)	29(2)
C(55)	– 493(6)	6864(3)	7055(4)	40(2)
C(54)	– 1489(6)	6693(3)	6587(4)	44(2)
C(53)	– 2154(6)	6196(3)	6896(4)	45(2)
C(52)	– 1791(5)	5850(3)	7679(4)	45(2)
C(51)	– 774(5)	6010(3)	8142(4)	40(2)
C(50)	– 107(5)	6518(3)	7849(3)	27(2)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

weise auf das intermediäre Auftreten einer cyclischen oder linearen N_4O -Spezies ließen sich aber nicht erhalten.

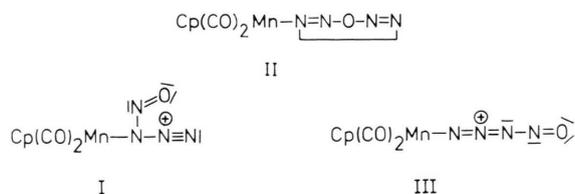


Bei der Reaktion von **1** mit NOBF_4 nach Gl. 1 wurde IR-spektroskopisch bereits 10 min nach Zugabe von NOBF_4 die Bildung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (**2**) [21] beobachtet (s. Abb. 1b).

Nach 30 min sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **1** vollständig verschwunden (Abb. 1c) und als Hauptprodukt läßt sich $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (**2**) anhand seiner $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1905 cm^{-1} bzw. 1970 cm^{-1} und der $\nu(\text{N}_2)$ -Bande bei 2165 cm^{-1} identifizieren; außerdem ist in der Lösung N_2O durch die Bande bei 2220 cm^{-1} nachweisbar. Die Banden bei 2190 cm^{-1} sowie bei 2060 cm^{-1} stammen wahrscheinlich von NCO-haltigen Nebenprodukten, die oft bei Reaktionen von CO mit Azido-Liganden beobachtet werden [8]. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels lieferte der Reaktionsrückstand durch Sublimation als Hauptprodukt **2** im Gemisch mit etwas $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$, das durch Zersetzung aus dem N_2 -Komplex **2** entsteht [22].

Für die Bildung von **2** aus **1** und NOBF_4 lassen sich verschiedene Zwischenstufen diskutieren. Das

gleichzeitige Auftreten von N_2O beweist dabei eine Bindungsknüpfung zwischen NO^+ und Azido-Ligand; eine einfache Oxidation und nachfolgende Zersetzung des Azido-Komplexes **1** durch NO^+ kann daher ausgeschlossen werden.



Bei einem Angriff des NO^+ -Ions auf das metallgebundene N-Atom des Azido-Liganden nach I müßte nach Abspaltung von N_2O freier Distickstoff an das $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragment koordiniert werden. Obwohl ein solcher Mechanismus innerhalb des Lösungsmittelkäfigs nicht auszuschließen ist, würde diese Schwierigkeit bei der Bildung eines cyclischen Zwischenprodukts II nicht auftreten; gleiches gilt bei der Bildung eines linearen Zwischenprodukts III, das durch elektrophilen Angriff auf das endständige N-Atom des Azido-Liganden entsteht. In beiden Fällen ist die Metall-N-Bindung des N_2 -Komplexes **2** bereits bei der Abspaltung von N_2O vorhanden.

2 ist auch dann das Hauptprodukt, wenn elektrophile und nukleophile Reaktionspartner an

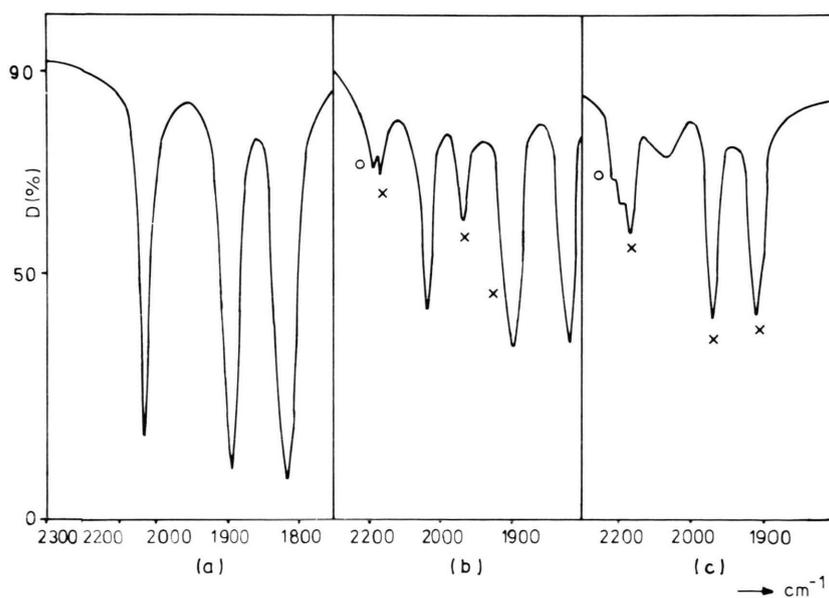
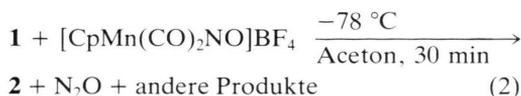


Abb. 1. $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums von a) **1** in CH_2Cl_2 vor der Reaktion, b) 10 min nach Zugabe von NOBF_4 , c) 30 min nach Zugabe von NOBF_4 . (x = $\nu(\text{N}_2)$ - und $\nu(\text{CO})$ -Banden von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2]$; o = $\nu(\text{N}_2\text{O})$).

[CpMn(CO)₂]-Fragmente gebunden sind, und der Azido-Komplex **1** mit dem Nitrosyl-Komplex [CpMn(CO)₂NO]⁺ nach Gl. (2) umgesetzt wird.

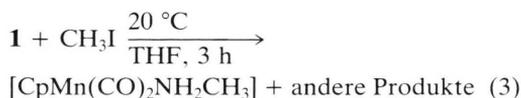


Auch bei dieser Reaktion liegt bereits nach 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ keiner der beiden Eduktkomplexe mehr vor. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung entspricht nahezu dem in Abb. 1c gezeigten Spektrum. Neben N₂O sowie geringen Mengen an Nebenprodukten läßt sich IR-spektroskopisch ausschließlich der N₂-Komplex **2** nachweisen. Hinweise auf die Entstehung zweikerniger Komplexverbindungen, entweder mit N₄O oder N₂ als Brückenligand, ließen sich nicht erhalten. Insbesondere [(μ -N₂){CpMn(CO)₂}]₂ hätte sich anhand seiner $\nu(\text{N}_2)$ -Bande bei 1975 cm^{-1} [23] im IR-Spektrum leicht nachweisen lassen müssen.

Der N₂-Komplex **2** war auch das Hauptprodukt bei den Umsetzungen von **1** mit NO₂BF₄ bzw. Säuren wie HCl. Bei diesen Umsetzungen ist jedoch kein N₂O nachweisbar, und die Bildung von **2** muß über andere als die oben diskutierten Zwischenstufen erfolgen. Primärprodukt der Umsetzung von **1** mit H⁺ dürfte der neutrale HN₃-Komplex sein. Hinweise auf dessen extreme Labilität hatten wir bereits früher erhalten [24].

Eine oxidative Zersetzung des HN₃-Liganden, in Analogie zu HN₃ selbst, aber auch die oxidative Zersetzung des Azido-Liganden durch NO₂⁺, führt zur Entwicklung von N₂ und ermöglicht die Bildung von **2**.

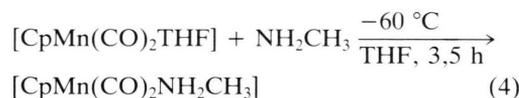
Versuche durch Umsetzung von **1** mit CH₃I Methylazid- oder eventuell Methylnitren-Komplexe zu erhalten, ergaben als Hauptprodukt nach Gl. (3) den Monomethylamin-Komplex [CpMn(CO)₂NH₂CH₃].



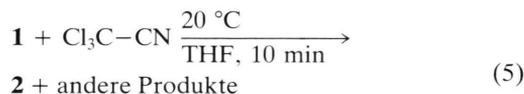
Die Bildung dieses Komplexes läßt sich durch Alkylierung am metallständigen N-Atom des Azido-Liganden, Abspaltung von N₂ und Stabilisierung des Methylnitrens durch Protonenabstraktion vom Lösungsmittel erklären. Insofern entspricht die Reaktivität einer eventuell auftretenden Methylnitren-, CH₃N-, bzw. Methylaminyll-, CH₃NH-, Zwischenstufe den Erwartungen. Schon bei [CpMn(CO)₂(*m*-toluidinyl)] und verwandten Komplexen hatten wir beobachtet, daß sie in Lösungsmitteln mit aktivierten C–H-Bin-

dungen rasch zu den entsprechenden Amin-Komplexen abreagieren [25].

[CpMn(CO)₂NH₂CH₃] ist ein labiler Komplex. Er läßt sich aus der Reaktion mit CH₃I nicht in elementaranalysenreiner Form isolieren. Seine Identität wurde jedoch durch eine unabhängige Synthese nach Gl. (4) und Charakterisierung des entstandenen Produkts sichergestellt.

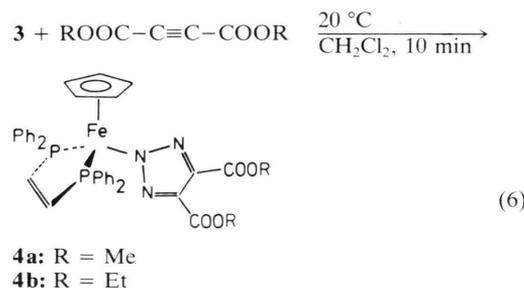


Bei dem Versuch, den Azido-Liganden in **1** mit dem 1,3-Dipolarophil Cl₃C–CN nach Gl. (5) zu einem Heterocyclus umzusetzen, wurde ebenfalls die Bildung von **2** nachgewiesen. Bislang ungeklärt ist, ob Cl₃C–CN nur als Oxidationsmittel auf den Azido-Komplex **1** wirkt oder ob primär eine Cycloaddition auftritt. Der Reaktionsweg des Cl₃C–CN selbst wurde bislang nicht weiter verfolgt.



Im Gegensatz zu unseren Befunden konnten W. Beck *et al.* durch Synthese von 5-Trichlormethyltetrazol (Cl₃C–CN₄) die dipolarophilen Eigenschaften von Cl₃C–CN überzeugend demonstrieren. Dabei wurde ein andersartiger Azido-Komplex eingesetzt, in dem die Co(III)-Zentralatome durch die Bindung an polymere Schiff-Basen Teil eines regenerationsfähigen Reaktionssystems sind [26].

Isolierbare Cycloaddukte konnten wir schließlich bei der Umsetzung von **3** mit Acetylendicarbonsäuredialkylestern in Form der 2-Triazolato-4,5-dicarbon-säuredialkylester-eisen-Komplexe (**4**) (**4a**: R = Me; **4b**: R = Et) nach Gl. (6) erhalten.



Der Triazolato-4,5-dicarbon-säuredimethylester-Ligand selbst wurde bereits von W. Beck *et al.* durch Umsetzung des erwähnten polymeren Azido-Co(III)-

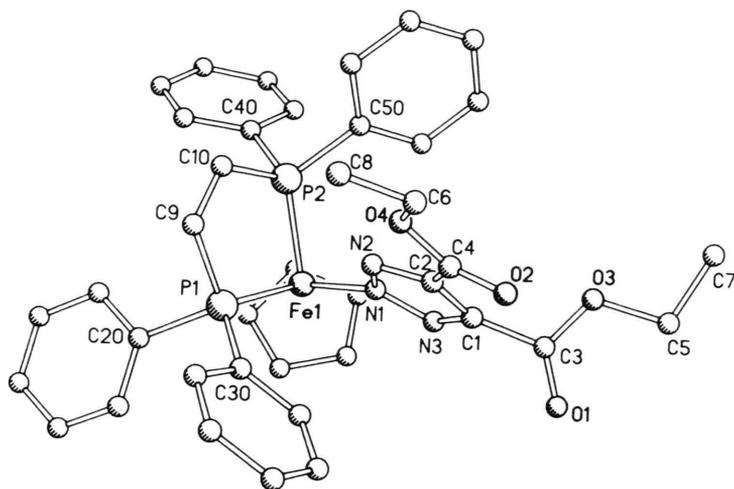


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{-(2-triazolato-4,5-dicarbonsäurediethylester)}]$ (**4b**).

Komplexes mit Acetylendicarbonsäuredimethylester synthetisiert [26]. Da das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** nur ein Signal bei 149,0 ppm für die Ring-C-Atome des Triazolato-Liganden aufweist, muß der Triazolato-Ligand symmetrisch über das mittlere N-Atom an das Fe-Zentrum gebunden sein. Demnach ist auch diese 1,3-dipolare Cycloaddition mit einem nachfolgenden 1,2-Shift des Triazolato-Ligandensystems verbunden, wie dies bei der Bildung von anderen Triazolato-Komplexen ebenfalls beobachtet wurde [27]. Die symmetrische Koordination des Triazolato-Liganden konnte durch eine Röntgen-

strukturanalyse von Einkristallen des Diethylester-Derivats **4b** auch für den festen Zustand nachgewiesen werden. Abb. 2 zeigt die Ansicht eines Moleküls.

In **4b** wird das Fe-Atom pseudo-tetraedrisch von einem Cp-Ring, den zwei Phosphor-Atomen des cdpe-Liganden sowie dem mittleren N-Atom des Triazolats koordiniert. Die Fünfring-Systeme des Triazolato- und des Cp-Liganden sind planar und stehen mit $85,5^\circ$ nahezu senkrecht zueinander. Der Metalla- FeP_2C_2 -Cyclus bildet einen leicht gewellten Fünfring. Wie aus den Bindungsabständen (Tab. III) hervorgeht,

Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]		
Fe(1)–P(1)	219,0(2)	P(2)–Fe(1)–P(1)	86,4(1)
Fe(1)–P(2)	218,7(2)	N(1)–Fe(1)–P(2)	90,1(1)
P(1)–C(9)	182,2(5)	N(1)–Fe(1)–P(1)	90,5(1)
P(2)–C(10)	181,9(6)	Fe(1)–P(2)–C(10)	109,4(2)
C(9)–C(10)	133,7(7)	C(9)–P(1)–Fe(1)	109,8(2)
Fe(1)–C(11)	207,5(6)	P(2)–C(10)–C(9)	117,8(4)
Fe(1)–C(12)	208,1(6)	P(1)–C(9)–C(10)	116,3(5)
Fe(1)–C(13)	207,0(6)	C(15)–C(11)–C(12)	108,3(7)
Fe(1)–C(14)	206,1(6)	C(11)–C(12)–C(13)	109,9(7)
Fe(1)–C(15)	205,7(6)	C(12)–C(13)–C(14)	107,4(7)
C(11)–C(12)	135,4(9)	C(13)–C(14)–C(15)	106,0(6)
C(12)–C(13)	136,1(9)	C(14)–C(15)–C(11)	108,3(7)
C(13)–C(14)	140,9(10)	N(2)–N(1)–N(3)	111,8(4)
C(14)–C(15)	140,3(10)	N(1)–N(2)–C(2)	105,6(4)
C(11)–C(15)	136,7(9)	N(2)–C(2)–C(1)	108,6(5)
Fe(1)–N(1)	196,3(5)	C(2)–C(1)–N(3)	108,1(5)
N(1)–N(2)	133,9(6)	C(1)–N(3)–N(1)	105,9(4)
N(1)–N(3)	135,7(6)	Fe(1)–N(1)–N(2)	123,4(3)
N(2)–C(2)	134,8(6)	Fe(1)–N(1)–N(3)	124,7(3)
N(3)–C(1)	133,9(6)	C(2)–C(1)–C(3)	133,1(5)
C(1)–C(2)	138,7(7)	C(1)–C(2)–C(4)	127,9(5)

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von **4b**.

weisen die N–N-Bindungslängen im Triazolato-Liganden mit 133,9 bzw. 135,7 pm partiellen Doppelbindungscharakter auf. Aus der Planarität sowie den C–N- bzw. C–C-Bindungsabständen (Tab. III) von 134,8 und 133,9 pm bzw. 138,7 pm läßt sich damit eine Elektronendelokalisierung innerhalb des Heterocyclus folgern; dies wurde auch für andere Triazolato- [28] und Tetrazolato-Komplexe bereits früher beobachtet [16b, 29].

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, daß der elektrophile Angriff am Azido-Liganden in $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**1**) durch so verschiedene Elektrophile wie NO^+ , NO^{2+} und H^+ bevorzugt zur Bildung des Distickstoff-Komplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (**2**) führt; selbst das Dipolarophil $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CN}$ wirkt gegenüber **1** offensichtlich eher als Elektrophil (oder als Oxidationsmittel) und wandelt es in **2** um. Demgegenüber ent-

steht bei der Reaktion von **1** mit dem Elektrophil CH_3^+ (aus CH_3I) der Monomethylamin-Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{CH}_3]$. Seine Bildung erfolgt möglicherweise aus einem primär gebildeten Methylazid-Komplex, der nach Abspaltung von N_2 in eine Methylnitren- bzw. Methylaminyl-Zwischenstufe, schließlich in den Methylamin-Komplex übergeht. Während der Mangan-Komplex **1** bisher keine 1,3-dipolaren Cycloadditionen einging, lassen sich aus dem isoelektronischen Eisen-Komplex $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_3]$ (**3**) und Acetylendicarbonsäuredialkylestern die entsprechenden 2-Triazolato-4,5-dicarbonsäuredialkylester-Addukte erhalten. Von diesen wurde das Ethylderivat **4b** röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

Für die Unterstützung dieser Untersuchung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie möchten wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

- [1] D. Sellmann und W. Weber, *J. Organomet. Chem.* **304**, 195 (1986).
- [2] Z. Dori und R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **73**, 247 (1973).
- [3] M. Linhard und H. Flygare, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **262**, 328 (1950).
- [4] A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsalu und C. V. Senoff, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5595 (1967).
- [5] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, *Chem. Ber.* **100**, 2335 (1967).
- [6] K. Dehnicke und J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339**, 171 (1965).
- [7] K. Dehnicke und N. Krüger, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1242 (1978).
- [8] H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, *Inorg. Chim. Acta* **3**, 331 (1969).
- [9] D. Sellmann, W. Weber, G. Liehr und H. P. Beck, *J. Organomet. Chem.* **269**, 155 (1984).
- [10] J. Strähle, *Comments Inorg. Chem.* **4**, 295 (1985).
- [11] W. Massa, R. Kujanek, G. Baum und K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **96**, 149 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 149 (1984).
- [12] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby und S. W. Sankey, *J. Organomet. Chem.* **228**, 135 (1982).
- [13] B. C. Lane, J. W. McDonald, F. Basolo und R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3786 (1972).
- [14] J. Beck und J. Strähle, *Angew. Chem.* **97**, 419 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 409 (1985).
- [15] P. G. Douglas und R. D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5254 (1972).
- [16] a) W. Beck und W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **79**, 146 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 169 (1967);
b) P. Kreutzer, Ch. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer und R. Mason, *Z. Naturforsch.* **27b**, 745 (1972).
- [17] D. Sellmann, *Angew. Chem.* **86**, 692 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 639 (1974).
- [18] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1866, F. Enke Verlag, Stuttgart (1981).
- [19] L. c. [18], S. 1982.
- [20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53461, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [21] D. Sellmann, *Angew. Chem.* **83**, 1017 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 919 (1971).
- [22] D. Sellmann, E. Jonk, H.-J. Reinecke und Th. Würminghausen, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **294**, 372 (1979).
- [23] 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).
- [24] W. Weber, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1985).
- [25] D. Sellmann, J. Müller und P. Hofmann, *Angew. Chem.* **94**, 708 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 691 (1982).
- [26] J. Geisenberger, J. Erbe, J. Heidrich, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch.* **42b**, 55 (1987).
- [27] T. Kemmerich, J. H. Nelson, N. E. Takach, H. Boehme, B. Jablonski und W. Beck, *Inorg. Chem.* **21**, 1226 (1982).
- [28] H. Nelson, N. E. Takach, N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio und E. Zangrando, *Acta Crystallogr.* **C40**, 742 (1984).
- [29] M. N. Ponnuswamy und J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **C39**, 726 (1983).