Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, XL^+

Azido-Komplexe mit niedrigvalenten Zentralmetallen: Synthese und Eigenschaften von $(NEt_4)[ArenCr(CO)_2N_3]$ (Aren = Mesitylen, Terephthalsäuredimethylester) sowie $(NEt_4)[CpRe(CO)_2N_3]$ und Umwandlung in N_2 -Komplexe

Reactions of Complex Bound Ligands, XL^+

Azido Complexes with Low Valent Metal Centers: Synthesis and Properties of $(NEt_4)[ArenCr(CO)_2N_3]$ (Arene = Mesitylene, Terephthalic Acid Dimethyl Ester) and $(NEt_4)[CpRe(CO)_2N_3]$ and Conversion into N_2 Complexes

Dieter Sellmann* und Adelgunde Holzmeier

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

Herrn Prof. Dr. Dirk Reinen zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 635–640 (1990); eingegangen am 31. Oktober 1989

Low Valent Azido and Dinitrogen Complexes, Synthesis, Reactions

$(NEt_4)[MesCr(CO)_2N_3]$ (**1**) (Mes = mesitylene), $(NEt_4)[TDMCr(CO)_2N_3]$ (**2**) (TDM = terephthalic acid dimethyl ester) and $(NEt_4)[CpRe(CO)_2N_3]$ (**3**) (Cp = η^5 -cyclopentadienyl) were obtained from the corresponding $[ArenCr(CO)_2THF]$ complexes and $[CpRe(CO)_2THF]$, respectively, and NEt_4N_3 . **1** and **2** decompose above $-10^\circ C$ and **3** is light sensitive. Attempts to obtain new nitrogen ligands which are unstable in free state by reacting the azido complexes with H^+ , Me^+ and NO^+ , respectively, led preferably to the N_2 complexes $[ArenCr(CO)_2N_2]$ and $[CpRe(CO)_2N_2]$, respectively, and decomposition products.

1. Einleitung

Zahlreiche in freiem Zustand instabile Stickstoffverbindungen lassen sich durch Komplexbildung an Übergangsmetall-Carbonyl-Fragmente stabilisieren; Beispiele dafür sind der Hydrazido(2-)- und Diazenido(1-)-Ligand in *trans*- $[WCl(NNH_2)(dppe)_2](BF_4)$ bzw. *trans*- $[WBr(NNH)(dppe)_2]$ (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) [2, 3], das Diazen in $[\mu-NHNNH\{CpMn(CO)_2\}_2]$ [4] oder der „Stickstoffstern“ N_4^{3-} in $[\mu-N_4\{WCl_5\}_2]^{2-}$ [5]. Andere Stickstoffmoleküle, wie z. B. Nitrosylazid [6] oder Cyclohexaazatrien [7], wurden zwar als Zwischenstufen bei Reaktionen postuliert, entzogen sich bislang jedoch der Isolierung. Dies gilt auch für Nitren, NH . Die bekannten Komplexe mit NH -Liganden sind sowohl vom Syntheseweg her als auch wegen ihrer chemischen Eigenschaften eher als Imido-Spezies zu bezeichnen [8].

Potentielle Edukte für die Synthese solcher Stickstoffverbindungen sind Azido-Komplexe. Bei der überwiegenden Zahl der beschriebenen N_3 -Komplexe weisen die Metallzentren mittlere bis hohe Oxidationsstufen auf; relativ selten sind demgegenüber Azido-Komplexe mit niedrigvalenten Zentralmetallen [9]. Die erste Spezies dieser Art wurde 1969 mit $[W(CO)_5N_3]^-$ von W. Beck *et al.* [10] beschrieben. Wir haben in jüngerer Zeit versucht, andere Azido-Komplexe mit niedrigvalenten Metallzentren zu erhalten, und berichteten kürzlich über die Synthesen von $(NEt_4)[CpMn(CO)_2N_3]$ [11a] und $[CpFe(cdppe)N_3]$ (cdppe = *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen) [11b]. Hier beschreiben wir unsere Versuche zur Synthese von $[ArenCr(CO)_2N_3]^-$ und $[CpRe(CO)_2N_3]^-$ -Komplexen sowie die Reaktionen dieser Verbindungen mit Elektrophilen wie H^+ , Me^+ und NO^+ .

2. Experimenteller Teil

2.1. Allgemeines

Sofern nichts anderes vermerkt ist, wurden alle Reaktionen unter Argon bei $-20^\circ C$ durchgeführt

* XXXIX. Mitteilung siehe Ref. [1].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Sellmann.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/90/0500-0635/\$01.00/0

und routinemäßig IR-spektroskopisch verfolgt; Lösungen wurden in CaF_2 -Küvetten unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen vermessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf folgenden Geräten: IR: Zeiss IMR 16 bzw. Perkin-Elmer 983; NMR: Jeol JNM-PMX 60 und Jeol FT JNM-GX 270; MS: Varian MAT 212. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150-W-Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau.

Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: $[\text{MesCr}(\text{CO})_3]$ [12], $[\text{HMBCr}(\text{CO})_3]$ (HMB = Hexamethylbenzol) [12], $[\text{TDMCr}(\text{CO})_3]$ [13], $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ [14], $[\text{HMBCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ [14], $[\text{TDMCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ [14a], $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ [15a], TICp [15b], $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ [15c] und $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{THF}]$ [16].

$[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$, $[\text{HMBCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ und $[\text{TDMCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ wurden durch UV-Bestrahlung der entsprechenden $[\text{ArenCr}(\text{CO})_3]$ -Komplexe in THF bei -20°C *in situ* hergestellt und sofort weiter umgesetzt.

Die Reaktion von NaN_3 mit NEt_4Cl in MeOH und anschließende Umkristallisation aus Aceton lieferte NEt_4N_3 .

2.2. Synthesen und Reaktionen

2.2.1. Synthese von

$(\text{NEt}_4)[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**1**)

2,56 g (10 mmol) $[\text{MesCr}(\text{CO})_3]$ werden in 450 ml THF unter ständigem Durchleiten von Ar solange bestrahlt, bis im IR-Spektrum anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden keine weitere Zunahme der $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ -Konzentration erkennbar ist (*ca.* 20 h), und anschließend mit 1,72 g (10 mmol) NEt_4N_3 in 20 ml MeOH versetzt. Nach 1 h Rühren wird die dunkelrote Reaktionslösung zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in THF aufgenommen, Ungelöstes durch Filtration abgetrennt und das Filtrat auf die Hälfte des Volumens eingengt. Durch Übersichten mit 150 ml Petrolether erhält man nach 24 h einen rotbraunen Niederschlag, der abgetrennt und noch zweimal aus THF durch Zugabe von Petrolether umgefällt wird, um nicht umgesetztes $[\text{MesCr}(\text{CO})_3]$ vollständig zu entfernen (IR-Kontrolle). Zur Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten $(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]$ wird das Rohprodukt noch

dreimal in THF gelöst, die Lösung mit Et_2O überschichtet und **1** bei -78°C als rotbraune, feinkristalline Substanz wieder auskristallisiert. Dabei bleibt $(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]$ jeweils in den Mutterlaugen gelöst. Ausbeute: 2,1 g (52%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{19}\text{CrH}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$ (**1**) (400,48)

Ber. C 56,98 H 8,05 N 14,00,

Gef. C 57,05 H 8,08 N 14,07.

Molmasse: 400 (EI-massenspektrometrisch).

2.2.2. Synthese von

$(\text{NEt}_4)[\text{TDMCr}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**2**)

Alle Operationen wurden unter N_2 -Atmosphäre bei -20°C durchgeführt. 3,3 g (10 mmol) $[\text{TDMCr}(\text{CO})_3]$ in 450 ml THF werden unter ständigem Durchleiten von N_2 3 h bestrahlt, danach mit einer methanolischen Lösung von 1,72 g (10 mmol) NEt_4N_3 versetzt, 2 h gerührt und zur Trockene gebracht. Nach Auflösen des Rückstandes in 120 ml THF, Filtration und Einengen auf ein Drittel des Volumens überschichtet man mit 120 ml Et_2O . Das nach 3 bis 5 h bei -78°C ausfallende tiefrote, kristalline Produkt **2** wird aus THF durch Übersichten mit Et_2O ($-20 \rightarrow -78^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Ausbeute: 3,73 g (79%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{CrH}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ (**2**) (474,48)

Ber. C 50,63 H 6,37 N 11,81,

Gef. C 50,67 H 6,33 N 11,74.

2.2.3. Synthese von

$(\text{NEt}_4)[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**3**)

Synthese und Isolierung von **3** erfolgten bei R.T. unter N_2 .

230 mg (0,6 mmol) $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{THF}]$ in 20 ml THF werden mit 104 mg (0,6 mmol) NEt_4N_3 in 10 ml MeOH versetzt und 12 h gerührt. Nach Abdampfen der Lösungsmittel, Auflösen des Rückstandes in 50 ml THF und Filtration der Lösung wird das Produkt mit 100 ml Petrolether ausgefällt. Trotz dreimaliger Umkristallisation ließen sich keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten. Das Produkt wurde dazu jeweils in THF gelöst, die Lösung mit Petrolether überschichtet und auf 7°C gekühlt. **3** fiel dabei in Form eines gelben Pulvers aus. Ausbeute: 132 mg (46%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2\text{Re}$ (**3**) (479,60)

Ber. C 37,57 H 5,25 N 11,68,

Gef. C 36,74 H 5,35 N 10,11.

Molmasse: 480 (FD-massenspektrometrisch).

2.2.4. Umsetzung von $[\text{HMBCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ mit NEt_4N_3

Ca. 10 mmol $[\text{HMBCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ in 450 ml THF werden mit 1,72 g (10 mmol) NEt_4N_3 in 20 ml MeOH versetzt. Nach 4 h Rühren zieht man zur Trockene ab, löst den Rückstand in 100 ml THF, filtriert und engt das Filtrat auf die Hälfte des Volumens ein. Durch Übersichten mit 150 ml Petrolether wird ein brauner Niederschlag ausgefällt, der IR-spektroskopisch als $[\text{HMBCr}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (2100, 1895 und 1848 cm^{-1}) identifiziert wird; als Nebenprodukte lassen sich $[\text{HMBCr}(\text{CO})_3]$ (1946 und 1862 cm^{-1}) und $(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]$ (2075 , 2040 , 1935 und 1880 cm^{-1}) nachweisen.

2.2.5. Umsetzung von **1** mit Säuren

Zu einer Lösung von 400 mg (1 mmol) **1** in 10 ml THF tropft man unter Rühren 1 ml (1 mmol) einer wäßrigen 1 M HCl-Lösung bzw. 0,14 ml (1 mmol) einer 54-proz. HBF_4 -Lösung in Et_2O . Die ursprünglich dunkelrote Reaktionslösung verfärbt sich dabei sofort nach gelb und ein hellgrauer Niederschlag setzt sich ab. Er wurde nach seiner Abtrennung als CO- und N_3 -freie Substanz identifiziert, die hauptsächlich aus NEt_4Cl sowie Zersetzungsprodukten besteht. Im Filtrat ließen sich IR-spektroskopisch $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (2120 , 1905 und 1870 cm^{-1}) sowie geringe Mengen von $[\text{MesCr}(\text{CO})_3]$ (1957 und 1880 cm^{-1}) nachweisen.

2.2.6. Umsetzung von **3** mit Säuren

240 mg (0,5 mmol) **3** in 20 ml THF werden portionsweise mit 3,3 ml (0,5 mmol) einer 0,15 M HCl-Lösung in THF bzw. mit 0,07 ml (0,5 mmol) einer 54-proz. HBF_4 -Lösung in Et_2O versetzt. (Die HCl/THF-Lösung wurde durch Einleiten von HCl-Gas in THF erhalten, die Konzentration durch Titration mit NaOH-Lösung bestimmt.) IR-spektroskopisch läßt sich dabei die Intensitätsabnahme der Banden von **3** und parallel dazu die Zunahme der Absorptionen von $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (2140 , 1955 und 1898 cm^{-1}) beobachten.

2.2.7. Umsetzung von **1** mit MeI

200 mg (0,5 mmol) **1** in 10 ml THF werden mit 71 mg (0,5 mmol) MeI versetzt, wobei sich die Reaktionslösung von dunkelrot nach dunkelgelb verfärbt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels, Auflösen des Rückstandes in THF und Filtration läßt sich im Filtrat $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ als Hauptprodukt nachweisen. Der zurückbleibende Niederschlag wurde als NEt_4I identifiziert.

2.2.8. Umsetzung von **3** mit Me_3OBF_4

Nach Zugabe von 29,6 mg (0,2 mmol) Me_3OBF_4 zu 96 mg (0,2 mmol) **3** in 10 ml CH_2Cl_2 beobachtet man IR-spektroskopisch parallel zum Rückgang der Konzentration von **3** die Bildung von $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_2]$, $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ sowie NCO-Zersetzungsprodukten (ν_{NCO} : 2240 cm^{-1}).

2.2.9. Umsetzung von **1** mit NOPF_6

87,5 mg (0,5 mmol) NOPF_6 in 1 ml CH_3CN werden zu einer Lösung von 200 mg (0,5 mmol) **1** in 10 ml CH_3CN zugetropft. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei sofort von tiefrot nach dunkelbraun. Da IR-spektroskopisch auf die Bildung eines Gemisches der verschiedensten Produkte zu schließen war, wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet. Massenspektroskopisch konnten in der Lösung Komplexe wie $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ ($m/e = 256$), $[\text{MesCr}(\text{CO})_2(\text{NCO})]^-$ ($m/e = 270$) und $[\text{MesCr}(\text{CO})(\text{NO})_2](\text{PF}_6)^+$ ($m/e = 405$) nachgewiesen werden.

2.2.10. Umsetzung von **3** mit NOBF_4

48 mg (0,1 mmol) **3** in 5 ml CH_2Cl_2 werden portionsweise mit 11,7 mg (0,1 mmol) NOBF_4 versetzt, wobei sich die Lösung von gelb nach dunkelbraun verfärbt. IR-spektroskopisch ist zunächst die Bildung von $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ und freiem N_2O (2220 cm^{-1}) zu erkennen. Im weiteren Reaktionsverlauf zersetzt sich der N_2 -Komplex jedoch wieder, wobei $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ (2105 , 2050 und 1815 cm^{-1}) als Hauptprodukt entsteht. Massenspektroskopisch ließen sich $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ ($m/e = 336$), $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ ($m/e = 338$), $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NCO})]^-$ ($m/e = 350$) und $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})_2](\text{BF}_4)_2$ ($m/e = 514$) nachweisen.

3. Ergebnisse und Diskussion

$(\text{NEt}_4)[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**1**) bildet sich bei den Umsetzungen nach Gl. (1):

Nach Zugabe von NEt_4N_3 zur $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ -Lösung nahmen im IR-Spektrum der Reaktionslösung die $\nu(\text{CO})$ -Banden des THF-Komplexes (1870 und 1810 cm^{-1}) sofort ab

und es traten die Absorptionen von **1** bei 2030, 1840 und 1780 cm^{-1} auf, das in Form rotbrauner Mikrokristalle isoliert wurde. Als langwierig erwies sich die vollständige Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten $(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]$. Es kann nur durch mehrfache Umkristallisation aus THF/ Et_2O vollständig entfernt werden; seine Bildung ist wahrscheinlich auf Aromaten- und CO-Übertragungsreaktionen der $[\text{ArenCr}(\text{CO})_2]$ -Fragmente zurückzuführen, wobei auch $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragmente entstehen [17], die mit den Azidionen abreagieren. $(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]$ ließ sich anhand seiner IR-Banden ($2075, 2040, 1935$ und 1880 cm^{-1} in MeOH) identifizieren [11 a].

1 ist luft- und temperaturempfindlich, unter der Hammerprobe nicht explosiv und gut löslich in THF, CH_3CN , MeOH und Toluol; in chlorierten Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und CH_3Cl erleidet es rasche Zersetzung. Seine Thermolabilität verhin- derte die Aufnahme von Festkörper-IR-Spektren.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **1** sind die aromatischen Protonen des Mes-Liganden (4 ppm) gegen- über $[\text{MesCr}(\text{CO})_3]$ (5,2 ppm) stark hochfeldver- schoben. Dies läßt sich auf fehlende π -Akzeptor- eigenschaften des N_3 -Liganden und zusätzlich den Anioneneffekt zurückführen.

Versuche, **1** aus $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ und NaN_3 in THF/MeOH-Gemischen zu erhalten und an- schließend mit NEt_4Cl auszufällen, lieferten zwar Hinweise auf dessen Bildung, erlaubten jedoch nicht seine Isolierung; statt dessen wurden stets weiterführende bzw. Zersetzungsreaktionen beob- achtet.

Die Thermolabilität von **1** läßt sich mit der von $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{L}]$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4$) vergleichen. Sie zersetzen sich ebenfalls oberhalb von -10 bis 0°C ; ihre Instabilität kann gleichfalls auf die Anwesen- heit der σ -Liganden NH_3 bzw. N_2H_4 zurückge- führt werden [18]. In dieser Hinsicht ist offensicht- lich auch der N_3 -Ligand als σ -Ligand zu betrach- ten. Obwohl der entsprechende $[\text{HMBCr}(\text{CO})_2\text{N}_3]^-$ -Komplex aufgrund der größe- ren Zahl von elektronenspendenden Substituenten am Aromaten noch instabiler als **1** sein sollte, ha- ben wir trotzdem versucht, ihn nach Gl. (2) zu er- halten:

IR-spektroskopisch läßt sich jedoch nicht ein- mal intermediär die Bildung eines N_3 -Komplexes beobachten, vielmehr entsteht sofort $[\text{HMBCr}(\text{CO})_2\text{N}_3]$, das anhand seiner Absorptio- nen bei $2100, 1895$ und 1848 cm^{-1} [18] identifiziert wurde.

Wir haben deswegen geprüft, ob elektronenzie- hende Substituenten am Benzolring die Bildung von $[\text{ArenCr}(\text{CO})_2\text{N}_3]^-$ -Komplexen begünstigen und auch $[\text{TDMCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ nach Gl. (3) umge- setzt:

In glatter Reaktion bildet sich **2**, das bei Zugabe von Et_2O in tiefroten Mikrokristallen ausfällt. **2** ist zwar weniger oxidations- und temperaturempfind- lich als **1**, zersetzt sich aber immer noch rasch oberhalb von -10°C . **2** besitzt etwa die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie **1** und kann auch in chlorierten Kohlenwasserstoffen unzersetzt gelöst werden.

Obwohl wir reaktive Azido-Komplexe ange- strebt hatten, war die Labilität von **1** und **2** so groß, daß sie als Edukte für weiterführende Reak- tionen wenig geeignet waren. Wir haben daher ver- sucht, mit $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_3]^-$ ein N_3 -Komplexion zu erhalten, das analog zu $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]^-$ [11 a] aufgebaut sein, jedoch größere Stabilität als dieses ebenfalls sehr labile Ion aufweisen sollte.

$(\text{NEt}_4)[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (**3**) ließ sich nach Gl. (4) synthetisieren:

3 wurde als gelbe feinkristalline Substanz iso- liert. Sie löst sich gut in THF, Aceton sowie CH_2Cl_2 und ist in festem Zustand bei R.T. stabil. Dieser Komplex ist somit gut handhabbar, aller- dings läßt sich das bei Gl. (4) als Edukt eingesetzte $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{THF}]$ nur relativ schwierig und in niedrigen Ausbeuten erhalten [16]. **3** ist außerdem sehr lichtempfindlich und zersetzt sich schon bei diffusem Tageslicht; IR-spektroskopisch lassen sich als Folgeprodukt unter anderem $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ ($2140, 1960, 1900\text{ cm}^{-1}$) [16] und $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ ($2020, 1925\text{ cm}^{-1}$) [15 c] nachweisen.

Die jeweils vier Signale in den ^{14}N -NMR-Spektren von **1**, **2** und **3** (s. Tab. I) beweisen, daß der N_3 -Ligand „end-on“ an die Metallzentren gebunden ist.

Ausgewählte spektroskopische Daten von **1**, **2** und **3** sind in Tab. I zusammengefaßt.

Reaktionen am Azido-Liganden

N_3 -Liganden reagieren häufig unter N_2 -Abspaltung [9]. Wir versuchten diese Eigenschaft auszunutzen, um durch Protonierung und Abspaltung von N_2 zu Nitren-Komplexen mit niedrigvalenten Zentralmetallen zu gelangen oder aber eventuell HN_3 -Komplexe zu erhalten. HN_3 -Liganden wurden bisher nur in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_3\text{H})](\text{ClO}_4)_3$ [19] und $[\text{CpFe}(\text{cdpe})(\text{N}_3\text{H})](\text{PF}_6)$ [11 b] nachgewiesen.

Bei der Umsetzung von **1** mit Säuren nach Gl. (5)

läuft eine rasche Reaktion ab. Dabei läßt sich aber weder ein Nitren- noch ein HN_3 -Komplex nachweisen, sondern sowohl mit HCl wie auch mit HBF_4 bildet sich der N_2 -Komplex $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ [18] (s. Abb. 1).

Abb. 1. IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **1** mit HCl nach Gl. (5): a) **1** in THF vor der Reaktion (+ = Verunreinigung von $(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]$); b) 5 min nach HCl-Zugabe: Bildung von $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ (x), $[\text{MesCr}(\text{CO})_3]$ (-) und HN_3 (O).

Die Bildung des N_2 -Komplexes war auch die bevorzugte Reaktion bei der Umsetzung des Re-Komplexes **3** mit Säuren nach Gl. (6):

Tab. I. Ausgewählte spektroskopische Daten von **1**, **2** und **3**.

Komplex	IR [cm^{-1}]	^1H -NMR [ppm] rel. TMS	^{13}C -NMR [ppm] rel. TMS	^{14}N -NMR [ppm] rel. NH_4NO_3
$(\text{NEt}_4)[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (1)	2030 $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)^a$ 1840 $\nu(\text{CO})$ 1780 $\nu(\text{CO})$	1,9 (s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$, 9 H) ^b 4,0 (s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$, 3 H) 1,1 (t, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, 12 H) 3,1 (q, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, 8 H)	246,5 (CO) ^b 107,4 ($\text{C}-\text{CH}_3$) 85,3 ($\text{C}-\text{H}$) 19,4 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$) 51,5 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) 6,4 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)	$\left. \begin{array}{l} -358,0 (\text{N}_\alpha)^a \\ -265,2 (\text{N}_\gamma) \\ -121,8 (\text{N}_\beta) \\ -311,0 (\text{NEt}_4) \end{array} \right\} (\text{N}_3)$
$(\text{NEt}_4)[\text{TDMCr}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (2)	2025 $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)^a$ 1905 $\nu(\text{CO})$ 1840 $\nu(\text{CO})$ 1700 $\nu(\text{CO})$	3,8 (s, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, 6 H) ^c 5,5 (s, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, 4 H) 1,3 (t, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, 12 H) 3,2 (q, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, 8 H)	247,0 (CO) ^c 169,8 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$) 94,2 ($\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$) 82,6 ($\text{C}-\text{H}$) 53,7 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$) 52,3 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) 7,8 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)	$\left. \begin{array}{l} -343,0 (\text{N}_\alpha)^c \\ -267,0 (\text{N}_\gamma) \\ -123,0 (\text{N}_\beta) \\ -312,0 (\text{NEt}_4) \end{array} \right\} (\text{N}_3)$
$(\text{NEt}_4)[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_3]$ (3)	2057 $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)^d$ 1865 $\nu(\text{CO})$ 1790 $\nu(\text{CO})$ 2045 $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)^a$ 1875 $\nu(\text{CO})$ 1805 $\nu(\text{CO})$	5,0 (s, C_5H_5 , 5 H) ^c 1,3 (t, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, 12 H) 3,2 (q, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, 8 H)	208,6 (CO) ^c 83,3 (C_5H_5) 53,1 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) 7,7 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)	$\left. \begin{array}{l} -387,0 (\text{N}_\alpha)^c \\ -258,0 (\text{N}_\gamma) \\ -121,0 (\text{N}_\beta) \\ -312,0 (\text{NEt}_4) \end{array} \right\} (\text{N}_3)$

Lösung in ^a THF, ^b CD_3CN , ^c CD_2Cl_2 ; ^d IR-Spektrum in KBr.

Die Protonen wirkten bei diesen Umsetzungen offensichtlich vorzugsweise als Oxidationsmittel auf den Azido-Liganden. Nicht auszuschließen war, daß HN_3 -Komplexe als Primärprodukte entstanden.

Um solche Primärprodukte abzufangen, haben wir versucht, den N_3 -Liganden zu methylieren. Erwartet wurden dabei Methylazid- oder als Folgeprodukt eventuell Methylnitren-Komplexe. Auch bei den Umsetzungen von **1** mit MeI in THF bzw. von **3** mit Me_3OBF_4 in CH_2Cl_2 wurden jedoch im Reaktionsprodukt IR- und massenspektroskopisch hauptsächlich die jeweiligen N_2 -Komplexe neben anderen Produkten wie z. B. Cyano- und Cyanato-Spezies nachgewiesen.

Die Versuche, durch Umsetzungen von **1** mit NOPF_6 bzw. von **3** mit NOBF_4 N_4O -Komplexe oder eventuell daraus entstehende N_2O -Komplexe [20] in Substanz zu fassen, ergaben ebenfalls die entsprechenden N_2 -Komplexe. IR-spektroskopisch wurde die sofortige Bildung von

$[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ [18] bzw. $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ [16] sowie von freiem N_2O (2220 cm^{-1}) beobachtet. Im weiteren Reaktionsverlauf bildeten sich auch nicht näher identifizierte NCO-, CN- und NO-Komplexe.

Resümee: Die Koordination von N_3 -Ionen an $[\text{ArenCr}(\text{CO})_2]$ - und $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]$ -Fragmente ergibt labile Azido-Komplexe. Sie bilden entweder spontan oder nach elektrophilem Angriff durch H^+ , CH_3^+ oder NO^+ hauptsächlich die entsprechenden Distickstoff-Komplexe $[\text{ArenCr}(\text{CO})_2\text{N}_2]$ bzw. $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_2]$. Die elektrophilen Reaktionspartner wirken offensichtlich bevorzugt als Oxidationsmittel auf die Azido-Liganden bzw. -Komplexe.

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir herzlich danken. Herrn Dr. M. Moll danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

- [1] D. Sellmann, E. Licht, F. Knoch und M. Moll, Z. Naturforsch. **44b**, 429 (1989).
- [2] J. Chatt, J. R. Dilworth und R. L. Richards, Chem. Rev. **78**, 589 (1978).
- [3] R. A. Henderson, G. J. Leigh und C. J. Pickett, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **27**, 197 (1983).
- [4] D. Sellmann, J. Organomet. Chem. **44**, C46 (1972).
- [5] K. Dehnicke und W. Massa, Angew. Chem. **96**, 149 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 149 (1984).
- [6] a) H. W. Lucien, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4458 (1958);
b) A. Haim und H. Taube, Inorg. Chem. **2**, 1199 (1963);
c) P. G. Douglas und R. D. Feltham, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5254 (1972).
- [7] A. Vogler, R. E. Wright und H. Kunkely, Angew. Chem. **92**, 745 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 717 (1980).
- [8] J. Chatt und J. R. Dilworth, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1975**, 983.
- [9] a) Z. Dori und R. F. Ziolo, Chem. Rev. **73**, 247 (1973);
b) J. Strähle, Comments Inorg. Chem. **4**, 295 (1985).
- [10] a) H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, Inorg. Chim. Acta **3**, 331 (1969);
b) W. Beck, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [11] a) D. Sellmann, W. Weber, G. Liehr und H. P. Beck, J. Organomet. Chem. **269**, 155 (1984);
b) D. Sellmann und W. Weber, J. Organomet. Chem. **304**, 195 (1986).
- [12] a) B. Nicholls und H. C. Whiting, J. Chem. Soc. A **1959**, 551;
b) C. A. Mahaffy und P. L. Pauson, Inorg. Synth. **19**, 154 (1979).
- [13] W. Strohmeier und P. Hartmann, Z. Naturforsch. **18b**, 506 (1963).
- [14] a) W. Strohmeier, Angew. Chem. **76**, 873 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 730 (1964);
b) die THF-Komplexe, $[\text{MesCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$ und $[\text{HMBCr}(\text{CO})_2\text{THF}]$, lassen sich nur unter Argon erhalten; in Gegenwart von N_2 lagern die $[\text{ArenCr}(\text{CO})_2]$ -Fragmente sofort N_2 an. Vgl. dazu: G. Maisel, Dissertation, TU München (1974); sowie [18].
- [15] a) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1951, F. Enke Verlag, Stuttgart (1981);
b) ibid. S. 1811;
c) ibid. S. 1869.
- [16] D. Sellmann und E. Kleinschmidt, Z. Naturforsch. **32b**, 795 (1977).
- [17] a) A. Gilbert, J. M. Kelly, M. Budzwait und E. Koerner von Gustof, Z. Naturforsch. **31b**, 1091 (1976);
b) R. Dabard, G. Jaouen, G. Simonneaux, M. Cais, D. H. Kohn, A. Lapid und D. Tatarsky, J. Organomet. Chem. **184**, 91 (1980).
- [18] a) D. Sellmann und G. Maisel, Z. Naturforsch. **27b**, 465 (1972);
b) ibid. S. 718.
- [19] F. Monacelli, G. Mattogno, D. Gattegno und M. Maltese, Inorg. Chem. **9**, 686 (1970).
- [20] Der einzige bekannte N_2O -Komplex ist $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})]^{2+}$: J. N. Armor und H. Taube, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6874 (1969).