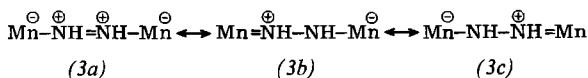


zuzukommen, was auch die relativ hohe N1s-Bindungsenergie von 403.6 eV erklären würde.



Die Bindungsenergien der Mn2p_{3/2}-Niveaus sind bei allen Komplexen nahezu gleich (Tabelle 1), was für annähernd gleiche Ladung am Mangan spricht und „long range“-Effekte von übernächsten Nachbaratomen ausschließt. Bemerkenswerterweise nimmt jedoch die Mn2p_{3/2}-Energie in C₅H₅Mn(CO)₃ bei der Substitution eines CO- durch den N₂-Liganden um 0.3 eV ab, woraus eine größere Gesamtelektronendichte des Mn-Atoms in C₅H₅Mn(CO)₂N₂ folgt.

Experimentelles:

Die Röntgen-Photoelektronenspektren wurden mit einem A.E.I.-ES-100-Spektrometer aufgenommen [Photoionisierung mit Al-Kα_{1,2} (1486.6 eV)]. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, wurden die Verbindungen bei 20°C als dünner Film auf einen gekühlten Cu-Probenhalter sublimiert.

Eingegangen am 25. Juli 1973 [Z 929a]

[1] D. Sellmann, Z. Naturforsch. 25b, 890 (1970); Angew. Chem. 83, 1017 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 919 (1971); J. Organometal. Chem. 44, C46 (1972).

[2] G. J. Leigh, J. M. Murrell, W. Bremser u. W. G. Proctor, Chem. Commun. 1970, 1616; P. Finn u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 11, 1434 (1972); B. Folkesson, Acta Chem. Scand. 27, 287 (1973).

[3] R. Nordberg, R. G. Albridge, T. Bergmark, U. Ericson, J. Hedman, C. Nordling, K. Siegbahn u. B. J. Lindberg, Ark. Kemi 28, 257 (1967).

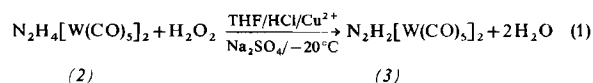
[4] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme u. Y. Baer: ESCA, Applied to Free Molecules. North-Holland, Amsterdam 1969.

cis-Diimin-bis(pentacarbonylwolfram)^[1]

Von Dieter Sellmann, Alfred Brandl und Ralf Endell^[*]

Von Diimin, HN=NH, das komplexgebunden als Zwischenstufe der N₂-Assimilation in Frage kommt^[2], sind Übergangsmetall-Komplexe bisher nur mit Mangan und Chrom bekannt^[1, 3]. Beim Versuch, auf analoge Weise einen entsprechenden Komplex mit Wolfram darzustellen, haben wir gefunden, daß sich die als Ausgangsverbindungen verwendeten Hydrazin-Komplexe von Chrom und Wolfram im Reaktionsverhalten verblüffend unterscheiden. Noch deutlicher zeigt sich der Einfluß des Zentralmetalls bei den vergleichbaren N₂H₄- und N₂H₂-verbrückten Komplexen des Molybdäns: Sie sind offenbar so labil, daß bisher nur Hinweise auf ihr intermediäres Auftreten erhalten werden konnten. In der unterschiedlichen Reaktivität dieser Cr-, Mo- und W-Komplexe spiegelt sich vielleicht die Ursache dafür, daß gerade das Molybdän in Nitrogenasen als aktives Zentrum fungiert.

Die der Synthese^[1] von N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ (1) analoge Umsetzung



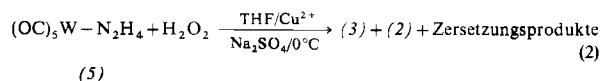
(2)

(3)

[*] Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. A. Brandl und Dipl.-Chem. R. Endell
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

führte zur Rotfärbung der ursprünglich gelben Reaktionslösung, was auf die Bildung von (3) hinweist. Der Wolfram-Komplex (3) konnte jedoch nicht isoliert werden. Erst mit dem zehnfachen Überschuß an H₂O₂ ließ sich aus den unlöslichen Zersetzungsprodukten (3) in sehr geringer Ausbeute (<1%) erhalten.

Die oxidative Bildung von Zweikern-Diimin- aus Einkern-Hydrazin-Komplexen, z. B. bei N₂H₂[C₅H₅Mn(CO)₂]₂ (4), erfordert das Auftreten mehrerer reaktiver Zwischenstufen, wodurch geringe Ausbeuten an Endprodukt erklärt werden^[3]. Daher überrascht es, in der Oxidation des Einkern-Hydrazin-Komplexes (5) eine wesentlich bessere Darstellungsmethode für (3) zu finden.



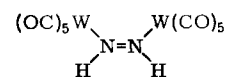
(5)

Die Verbindung (3) (schwarze Kristalle aus rotviolettten Lösungen in Tetrahydrofuran) zersetzt sich im abgeschmolzenen Röhrchen bei 142–145°C, wobei u. a. W(CO)₆ entsteht.

Noch überraschender als die Darstellung nach Gl. (2) ist jedoch der Befund, daß (3) in der cis-Form vorliegt. Sterische Überlegungen sowie das Beispiel von (4) ließen viel eher die trans-Form erwarten. Die cis-Struktur von (3) ist aus dem IR-Spektrum (KBr) abzuleiten, das im Bereich 400–600 cm⁻¹ außer den typischen Absorptionen der W(CO)₅-Gruppen – und davon deutlich getrennt – fünf mittelstarke Banden aufweist, die dem cis-N₂H₂-Liganden zuzuordnen sind: 3450, 3250 (ν_{as} und ν_sNH), 1385 (νN=N), 1355 und 1085 cm⁻¹ (δ_{as} und δ_sH–N–N–H). Die Verschiebung der νN=N-Schwingung gegenüber (1) um 30 cm⁻¹ zu niedrigerer Frequenz deutet auf eine gewisse Kopplung mit den νM–N-Schwingungen.

Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]-Aceton, 26°C) beobachtet man ein einziges Signal bei 16.38 ppm (bezogen auf TMS), dessen große Verschiebung typisch für die Protonen komplexgebundenen Diimins ist. Die daraus zu folgernde Acidität äußert sich auch in dem H-D-Austausch mit CD₃OD, der wesentlich rascher als bei (2) oder (OC)₅W–NH₃ verläuft.

IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren machen zusammen mit dem Ergebnis der Elementaranalyse für (3) die Struktur von cis-Diimin-bis(pentacarbonylwolfram) wahrscheinlich.



UV-Bestrahlung einer THF-Lösung bei –78°C wandelt (3) in eine tiefblaue Verbindung um, deren Farbe beim Abziehen des Lösungsmittels erhalten bleibt. Das blaue Produkt ist extrem thermolabil und geht oberhalb –40°C sowohl im festen als auch im gelösten Zustand wieder in (3) über. Weitere Untersuchungen sollen klären, ob es sich um trans-(3) oder eventuell den Nitren-Komplex (OC)₅W–NH handelt.

Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen sind unter N₂ bei Verwendung wasserfreier Lösungsmittel auszuführen.

In einem Schlenkrohr werden zur Lösung von 0.75 g (2.1 mmol) (5) in 3 ml THF bei -78°C 4 g Na_2SO_4 , 0.05 ml 0.1 N $\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Lösung und 0.1 ml 700-proz. H_2O_2 in 0.5 ml THF gegeben. Der viskose Brei wird dann bei 0°C gerührt. Nach ca. 10 s beginnt die Reaktion, wobei sich die gelbe Suspension zunächst rot färbt und nach weiteren 10 s Gasentwicklung einsetzt. Nach insgesamt 5 min und der Freisetzung von ca. 140 ml Gas kommt die Reaktion praktisch zum Stillstand. Das Lösungsmittel wird bei -20°C abgezogen, der schwärzlich-braune Rückstand zwischen -20 und $+10^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum (8 h) getrocknet und mit 4×10 ml THF extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bei -20°C filtriert und 2 h auf -78°C gekühlt, wobei ca. 100 mg Rohprodukt (3), verunreinigt mit (2), ausfallen. Zweimalige Umkristallisation aus 5 ml THF bei -78°C ergibt 80 mg reinen Komplex (3).

Eingegangen am 13. September 1973 [Z 929 b]

[1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 10. Mitteilung: D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, J. Organometal. Chem. 49, C 22 (1973).

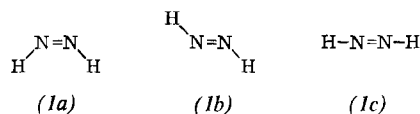
[2] Vgl.: J. R. Postgate: The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation. Plenum Press, London 1971.

[3] D. Sellmann, J. Organometal. Chem. 44, C 46 (1972).

Zur Struktur von Diimin: IR-Spektren von N_2H_2 -, N_2D_2 - und $^{15}\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ ^[1]

Von Dieter Sellmann, Alfred Brandl und Ralf Endell^[*]

Selten sind über ein Molekül so widersprüchliche spektroskopische Angaben gemacht worden wie über das Diimin, $\text{HN}=\text{NH}$ (1). Die bekannten Untersuchungen von (1) zeichnen sich dadurch aus, daß 1. die Proben große Anteile von Verunreinigungen enthielten, z. B. bis zu 80% NH_3 ; 2. die IR-Spektren so schlecht reproduzierbar waren, daß nicht einmal intensive Banden übereinstimmend beobachtet werden konnten; und 3. in den IR- oder UV-Spektren nie die für (1) theoretisch geforderte Zahl von Absorptionen zu finden war. So ist es nicht erstaunlich, daß man aus den spektroskopischen Daten die *cis*-Struktur (1a)^[2], aber auch die *trans*-Struktur (1b)^[3] oder sogar das gleichzeitige Auftreten beider Formen^[4] herleitete. Andere Strukturen, wie z. B. (1c), wurden dabei nur aus chemischen Gründen ausgeschlossen; in keinem Fall war eine zweifelsfreie und vollständige Frequenzzuordnung der Schwingungen von (1) möglich.

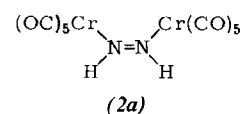


Eindeutige Aussagen über die Schwingungsfrequenzen sowie Struktur von (1) gestatten jedoch die IR-Spektren der μ -Diimin-Komplexe $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (2), $\text{N}_2\text{D}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (3) und $^{15}\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (4). (3) erhält man durch H-D-Austausch mit CH_3OD aus (2), (4) nach dem gleichen Verfahren wie (2)^[5], jedoch mit ^{15}N -markiertem N_2H_4 . Der H-D-Austausch an (2) bzw. (3) verläuft so rasch, daß in reines (3) immer wieder Protonen eingeschleppt werden.

[*] Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. A. Brandl und Dipl.-Chem. R. Endell Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität 8 München 2, Arcisstraße 21

Die charakteristischen Absorptionen der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen, deren Zuordnung durch Vergleich mit anderen Verbindungen gesichert ist, erscheinen in (2), (3) und (4) bei denselben Frequenzen. Ihre Zahl, Lage und Intensität im Festkörper wie auch in THF-Lösung ($\nu_{\text{CO}}: 2055\text{s}, 1950\text{sst}, 1923\text{st cm}^{-1}$) lassen auf eine nahezu ungestörte C_{4v} -Symmetrie der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen schließen und rechtfertigen die Annahme lokaler Symmetrie auch für den N_2H_2 -Liganden. $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen zeigen zwischen 4000 – 2100 und 1800 – 700 cm^{-1} keine (typischen) Absorptionen; bereits deshalb kann man die in diesen Bereichen erscheinenden Banden den Diimin-Liganden zuweisen. Diese Zuordnung wird durch die Spektren der isotonenmarkierten Verbindungen erhärtet.

Da die Auswahlregeln für die Strukturen (1a), (1b) und (1c) die IR-Aktivität von 5, 3 bzw. 2 Normalschwingungen fordern, liegt der Zahl von beobachteten Banden zufolge (1) im Komplex (2) in der *cis*-Form (1a) vor. Für (1a) besonders charakteristisch ist das Auftreten der $\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingung, die in (1b) sowie (1c) IR-inaktiv ist. Somit wird hier der erste spektroskopische Beweis für Diimin der *cis*-Form, entsprechend dem Strukturvorschlag (2a) für den Komplex (2), erbracht.



In Tabelle 1 sind die für die Diimin-Liganden in (2), (3) und (4) beobachteten Frequenzen zusammengefaßt^[1].

Tabelle 1. IR-Frequenzen ($\text{KBr}; \text{cm}^{-1}$) der Diimin-Liganden in den Komplexen (2), (3) und (4).

N_2H_2	N_2D_2	$^{15}\text{N}_2\text{H}_2$	Zuordnung
3480	2445	3435	$\nu_{\text{as}}(\text{NX})$
3250	2380	3250	$\nu_{\text{s}}(\text{NX})$
1415	1415	1370	$\nu(\text{N}=\text{N})$
1352	998	1350	$\delta_{\text{as}}(\text{XNNX})$
1105	820	1105	$\delta_{\text{s}}(\text{XNNX})$

Die Frequenzen der NH -Valenzschwingungen weisen also im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen^[2-4] Werte auf, die man prinzipiell für NH -Verbindungen erwartet, insbesondere aber für solche, in denen das N-Atom Mehrfachbindungen eingeht. Überraschenderweise stimmen die Isotopenverschiebungen ziemlich genau mit den Werten überein, die man für freies Diimin berechnet; dennoch sind die $\text{N}=\text{N}$ - und $\text{Cr}-\text{N}$ -Valenzschwingungen wahrscheinlich gekoppelt, da man die ($\text{N}=\text{N}$)-Schwingung in dem zu (2) analogen $\text{N}_2\text{H}_2[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (5) bei 1385 cm^{-1} beobachtet^[1]. Die übrigen N_2H_2 -Schwingungen weisen jedoch eine verblüffende Unempfindlichkeit gegenüber dem Wechsel des Zentralmetalls auf und besitzen in (2) praktisch dieselben Frequenzen wie in (5); sie stellen also nahezu reine Diimin-Schwingungen dar.

Hier wird eine enge Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen des komplexgebundenen und des freien Diimins sichtbar. Eine Reihe von Beobachtungen^[6] deutet darauf hin, daß Diimin im festen Zustand sehr wahrscheinlich starke H-Brücken zu Lewis-Basen ausbildet. Dies kann Diimin selbst ((1d) oder (1e)) oder z. B. auch NH_3 (1f) sein.

