

Tabelle 2. IR-Festkörperspektren (Nujol, KBr) von (3) [cm^{-1}].

(3)	(3) deutertiert	(2)	Rasse {(ON)MoOCl ₄ } Gerüst C _{4v}	Zuordnung
3470 st 3385 st [a]	2591 st 2493 st [a]			$\nu(\text{OH}), \nu(\text{OD})$
1624 sst	1624 sst	1676 sst	A ₁	$\nu(\text{NO})$
1603 st (1573 Sch)	1186 m			$\delta(\text{H}_2\text{O}), \delta(\text{D}_2\text{O})$
550 s [c]	550 s	579 s	A ₁	$\nu(\text{MoN})$
625 s [c]	625 s	608.5 s	E	$\delta(\text{MoNO})$
381 ss	≈ 360 Sch		A ₁	$\nu(\text{Mo}-\text{OH}_2), \nu(\text{Mo}-\text{OD}_2)$
304 st, br	304 st, br	320 sst, br	E [b]	$\nu_{\text{as}}(\text{MoCl}_4)$

[a] Zusätzlich sehr schwache Banden bei 3190 bzw. 2364 cm^{-1} . [b] $\nu_{\text{s}}(\text{MoCl}_4)$ von $\nu_{\text{as}}(\text{MoCl}_4)$ überlagert. [c] Prinzipiell umgekehrte Zuordnung möglich.

und IR-Spektren charakterisiert. Die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Daten bestätigen das Vorliegen einer neuartigen Spezies mit C_{4v}-Symmetrie und dem Grundzustand e^4b_1 . Die Elektronendichte in der Gruppierung $[\text{MoNO}]^{n+}$ ist bei der reduzierten Verbindung (3) erwartungsgemäß größer als bei (2). Die ESR-Daten zeigen im Vergleich mit denen der einzigen bisher bekannten, jedoch lediglich in Lösung nachgewiesenen Mo^I-Spezies^[7a] eine größere Differenz $|g_{\perp} - g_{\parallel}|$ sowie größeren g_{av} -Wert bei (3) (vgl. ^[7]).

Durch Kenntnis der Verbindungen der Reihe $[\text{Mo}(\text{NO})]^{n+}$, $n=1-3$, wird unser Verständnis von Nitrosylkomplexen und besonders von Koordinationsverbindungen des niederwertigen Molybdäns vertieft. Durch ihre Redox- und Ligandenaustauschreaktionen läßt sich systematisch eine „klassische“ Komplexchemie von Mo⁰, Mo^I und Mo^{II} entwickeln, wobei die Stabilisierung der Komplexe durch NO bewirkt wird.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 1 g (2) in verdünnter, sauerstofffreier Salzsäure (20 ml, 3 N) gibt man in der Kälte 0.14 g Mg-Pulver. Nach Zusatz von Methanol (10 ml) scheiden sich langsam grüne Kristalle von (3) ab. Ausbeute ca. 50 %.

Eingegangen am 13. April 1977 [Z 716]

CAS-Registry-Nummern:

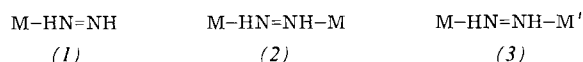
(2): 61505-69-9 / (3): 62669-50-5.

- [1] A. G. Sharpe: The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals. Academic Press, London 1976; F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1972; D. L. Kepert: The Early Transition Elements. Academic Press, London 1972.
- [2] S. Sarkar, A. Müller, Angew. Chem. 89, 189 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977).
- [3] Diese Schreibweise berücksichtigt die starke Metall-NO-Wechselwirkung bei solchen Komplexen (geringere d-Elektronendelokalisation in die anderen Mo-Ligand-Bindungen): $\{\text{MNO}\}$ im Störfeld der restlichen Liganden! Vgl. auch J. H. Enemark, R. D. Feltham, Coord. Chem. Rev. 13, 339 (1974).
- [4] Äquivalente Schreibweisen (bei C_{4v}-Symmetrie).
- [5] Die Bezeichnung Mo^I ist gerechtfertigt, wenn bei der hier vorliegenden Konfiguration $e(xz, yz, \pi^*-\text{NO})^4b_2(xy)^1$ in e der d-Charakter überwiegt.
- [6] Bisher sind nur Reduktionsreaktionen (unter Erhaltung der Struktur des Komplexes) bekannt, bei denen die NO-Gruppe verändert wird. Vgl. K. G. Caulton, Coord. Chem. Rev. 14, 317 (1975).
- [7] a) R. G. Hayes, J. Chem. Phys. 47, 1692 (1967); b) B. A. Goodman, J. B. Raynor, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A 1968, 1973.

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{N}_2\text{H}_2-\text{Cr}(\text{CO})_5]$, ein Komplex mit brückenbildendem Diazen und zwei verschiedenen Koordinationszentren^[1]

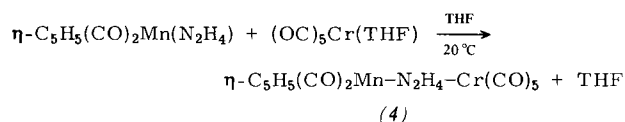
Von Dieter Sellmann und Klaus Jödden^[*]

Drei Typen von Diazen(Diimin)-Übergangsmetall-Komplexen werden als Zwischenstufen der N₂-Reduktion bei der enzymatischen Stickstoff-Fixierung diskutiert: Einkern- (1), homonucleare Zweikern- (2) und heteronucleare Zweikern-Komplexe (3)^[2].



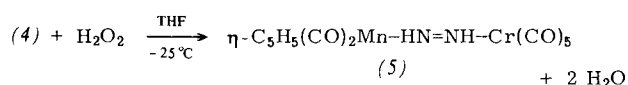
Bisher konnte die Diazen-Struktur des N₂H₂-Liganden jedoch nur in Komplexen des Typs (2) zweifelsfrei nachgewiesen werden^[1, 3].

Es gelang uns nunmehr, den ersten Komplex des Typs (3) zu synthetisieren, in dem das Molekül HN=NH als Brückenligand an zwei verschiedene Metallzentren gebunden ist. Die Umsetzung nach



ergibt den heteronuclearen Hydrazin-Komplex (4), der sich bei -78°C aus Tetrahydrofuran (THF) analysenrein in orangegelben Kristallen abscheidet [IR (KBr) in cm^{-1} : 3332 st, 3310 m, 3283 st (ν_{NH}), 1570 m (δ_{NH}); ν_{CO} (THF) 2068 s, 1935 st, 1898 st, 1849 st. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]-Aceton, -30°C , rel. TMS in ppm): 4.56 (s, $\delta\text{C}_5\text{H}_5(5)$), 4.80 (br, $\delta\text{NH}_2(2)$), 5.50 (br, $\delta\text{NH}_2(2)$). – UV (THF, 20°C): λ_{max} 410, 240 nm; ϵ_{max} 3700, 31100 l/mol·cm. – $Z_p=88^\circ\text{C}$].

Der Hydrazin-Komplex (4) läßt sich in THF-Lösung mit Luftsauerstoff, besser jedoch (60 % Ausbeute) mit Wasserstoffperoxid zum heteronuclearen Diazen-Komplex (5) oxidieren:



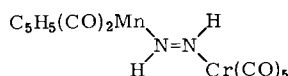
[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dr. K. Jödden
Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
der Gesamthochschule
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn

(5) kristallisiert aus THF bei -78°C analysenrein in tiefvioletten Nadeln. Im festen Zustand ist die Verbindung beständig und zersetzt sich erst bei 104°C . In CH_3OD tauscht sie bei Raumtemperatur rasch die N_2H_2 -Protonen unter Bildung von $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{DN}=\text{ND}-\text{Cr}(\text{CO})_5$ (ν_{ND} in KBr: 2428 m, 2382 m cm^{-1}) aus. Bereits Spuren von Basen, z. B. NaOH, bewirken in Lösung rasche Zersetzung, wobei neben dem Hydrazin-Komplex (4) wahrscheinlich gleichzeitig der labile Distickstoff-Komplex $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Cr}(\text{CO})_5$ gebildet wird. Struktur und Zusammensetzung von (5) ergeben sich aus dem Darstellungsweg, der Elementaranalyse, chemischen Reaktionen sowie spektroskopischen Daten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (5).

IR (KBr) in cm^{-1} : 3250 m, 3215 m (ν_{NH}); ν_{CO} (THF) 2064 m, 1960 st, 1942 sst, 1908 st. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$, -30°C , rel. TMS in ppm): 15.64 (d, δ_{NH} (1)), 14.74 (d, δ_{NH} (1)), $^3J_{\text{HH}}=23.5$ Hz), 5.10 (s, $\delta\text{C}_5\text{H}_5$ (5)). – MS (70 eV, T_0 76°C): M^+ bei $m/e=398$. – UV (THF, 20°C): λ_{max} 528, 245 (Sch), 237 nm; ϵ_{max} 14 800, 31 200, 33 700 l/mol·cm.

Im Massenspektrum^[4] ist neben dem Molekül-Ion unter anderem die sukzessive Abspaltung der sieben CO-Liganden von (5) zu beobachten; das Vorliegen einer $\text{M}-\text{HN}=\text{NH}-\text{M}'$ -Gruppierung in (5) wird durch die intensive Absorption im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums sowie die große chemische Verschiebung der NH-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gestützt, die typisch für Protonen an sp^2 -hybridisierten N-Atomen ist^[1]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gestattet außerdem erstmals die Bestimmung der Protonenkopplungskonstante des $\text{HN}=\text{NH}$ -Moleküls: Durch die Koordination an unterschiedliche Metallzentren werden die beiden Diazen-Protonen magnetisch nichtäquivalent und ergeben so ein AX-System mit $^3J_{\text{HH}}=23.5$ Hz. Dieser Wert läßt in Analogie zum Ethylen, das für die *trans*-ständigen Protonen eine Kopplungskonstante von 19.1 Hz^[5] aufweist, auf eine *trans*-Konfiguration des Diazen-Liganden und die *trans*-Struktur des Komplexes (5) schließen^[6].



Der isoelektronische Charakter der Moleküle $\text{HN}=\text{NH}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ kommt also nicht in ihrer – völlig unterschiedlichen – chemischen Reaktivität, wohl aber in den ähnlichen Protonenkopplungskonstanten zum Ausdruck.

Eingegangen am 19. April 1977 [Z 718]

CAS-Registry-Nummern:

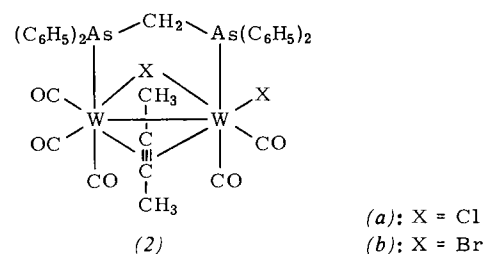
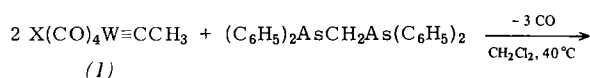
(4): 62708-03-6 / (5): 62708-02-5 / $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{N}_2\text{H}_4)$: 31921-91-2 / $(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{THF})$: 15038-41-2.

- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 18. Mitteilung: D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, J. Organomet. Chem. 111, 303 (1976).
- [2] Vgl. J. R. Postgate: The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation. Plenum Press, London 1971; J. Chatt, G. A. Heath, R. L. Richards, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 2074; J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, ibid. 1976, 1520.
- [3] G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, J. Organomet. Chem. 91, 47 (1975).
- [4] Wir danken Prof. Dr. J. Müller, Berlin, für die Messung.
- [5] H. Günther: NMR-Spektroskopie. Thieme, Stuttgart 1973, S. 372.
- [6] Während für Olefine bei der Koordination an Übergangsmetalle $^3J_{\text{HH},\text{trans}}$ wegen der Änderung der sp -Hybridisierung normalerweise abnimmt, ist für σ -gebundenes Diazen ein solcher Effekt nur in untergeordnetem Maße zu erwarten, da die sp^2 -Hybridisierung der N-Atome bei der Koordination erhalten bleibt.

Alkin-verbrückte Zweikernkomplexe durch Umsetzung von *trans*-Halogenotetracarbonyl(methylcarbin)wolfram mit Methylendis(diphenylarsan)^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Alexander Ruhs, Peter Friedrich und Gottfried Huttner^[*]

trans-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)-Komplexe von Chrom und Wolfram^[2] reagieren mit Donormolekülen wie Triphenylarsan unter Substitution eines bzw. zweier Carbonylliganden^[3]. Hingegen führt die Umsetzung von *trans*-Halogenotetracarbonyl(methylcarbin)wolfram^[2] (1) mit Methylendis(diphenylarsan) im Verhältnis 2:1 unter Freisetzung von drei Äquivalenten Kohlenmonoxid überraschend zu zweikernigen Verbindungen vom Typ (2). Wahrscheinlich vollzieht sich die Bildung des Brückenliganden Dimethylacetylen aus den Carbinliganden dabei im Koordinationsbereich der Metallatome.



Die diamagnetischen, braunroten Komplexe (2a) und (2b) lösen sich gut in Aceton oder Methylenchlorid, wobei jedoch an Luft und bei Raumtemperatur langsam Zersetzung eintritt. In nichtpolaren Solventien sind beide Verbindungen unlöslich.

Da die Spektren der neuen Komplexe keine eindeutigen Aussagen über deren Aufbau zuließen, haben wir ihn an (2b) durch Röntgen-Strukturanalyse^[4] gesichert (vgl. Abb. 1).

Die asymmetrische Einheit der triklinen Zelle^[4] enthält neben einem Molekül (2b) ein Molekül Aceton, das nur

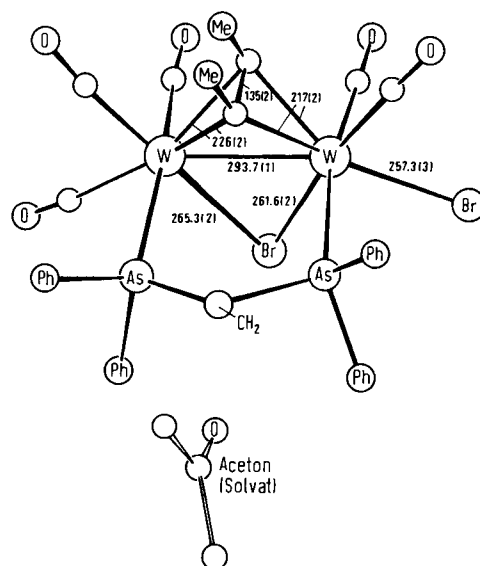


Abb. 1. Molekülstruktur der zweikernigen Verbindung (2b) im Kristall.

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. A. Ruhs, Dipl.-Chem. P. Friedrich, Doz. Dr. G. Huttner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2