

REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN

XIV*. BASENKATALYSIRTER H—D-AUSTAUSCH UND DISPROPORTIONIERUNG VON KOMPLEXGEBUNDENEM DIIMIN IN $\mu\text{-N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$; MODELLREAKTIONEN DER ENZYMATISCHEN N_2 -FIXIERUNG

DIETER SELLMANN, ALFRED BRANDL und RALF ENDELL

Anorganisch chemisches Laboratorium der Technischen Universität, 8 München 2, Arcisstrasse 21 (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. November 1974)

Summary

Complexed diimine in $\mu\text{-N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ undergoes a rapid H—D-exchange with deuterium ions, which is inhibited completely by acids; the rate of the H—D exchange is significantly larger for the diimine complex than for the corresponding hydrazine and ammonia complexes, which is explained by the acidic properties of the diimine protons. In the presence of catalytic amounts of strong base $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ disproportionates fast and irreversibly to $\text{N}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ and $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$; a mechanism is proposed for this reaction. The reactions of the complexed diimine are compared to those of the free diimine; their significance with respect to intermediate steps of the enzymatic N_2 fixation is discussed.

Zusammenfassung

Komplexgebundenes Diimin in $\mu\text{-N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ erfährt mit Deuteriumionen einen raschen H—D-Austausch, der durch Säuren vollständig gehemmt wird; die Geschwindigkeit des H—D-Austausches ist beim Diimin-Komplex signifikant grösser als bei den korrespondierenden Hydrazin- und Ammoniak-Komplexen, was durch den aciden Charakter der Diimin-Protonen erklärt wird. In Gegenwart katalytischer Mengen starker Basen disproportioniert $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ schnell und irreversibel zu $\text{N}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$; für diese Reaktion wird ein Mechanismus vorgeschlagen. Die Reaktionen des komplexierten Diimins werden mit denen des freien Diimins verglichen; ihre Bedeutung für Teilschritte der enzymatischen N_2 -Fixierung wird diskutiert.

* XIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Einleitung

Komplexgebundenes Diimin, $\text{HN}=\text{NH}$, wird bei der N_2 -Assimilation als erste Reduktionsstufe des N_2 -Moleküls postuliert [2]. Abschätzungen zufolge soll dabei die Standardbildungsenthalpie des freien Diimins $\Delta H^0 = 48.7 \text{ kcal/mol}$ [3] durch Komplexbildung an die Metallzentren der Nitrogenasen sowie durch die Ausbildung von H-Brücken auf weniger als 15 kcal/mol erniedrigt werden [4]. Fernerhin soll ein rascher H-D-Austausch am komplexierten Diimin für die N_2 -abhängige und durch Nitrogenasen katalysierte HD-Bildung aus molekularem Deuterium und H^+ -Ionen verantwortlich sein [2].

Ergebnisse und Diskussion

Die Isolierung der μ -Diimin-Komplexe μ -Diimin-bis(cyclopentadienyl-dicarbonylmangan), $\text{N}_2\text{H}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ [5], μ -Diimin-bis(pentacarbonylchrom), $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [6], und μ -Diimin-bis(pentacarbonylwolfram), $\text{N}_2\text{H}_2[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ [7], beweist, dass Diimin durch Komplexbildung stabilisiert wird; diese Komplexe erlauben es, die Eigenschaften des komplexierten Diimins in isolierbaren Verbindungen bei Normalbedingungen zu studieren, was bisher nicht möglich war. Im folgenden möchten wir einige Beobachtungen mitteilen, die wir an $\text{N}_2\text{H}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$, $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{N}_2\text{H}_2[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ gemacht, an dem Chrom-Komplex jedoch ausführlicher untersucht haben. Daraus ergibt sich, dass komplexgebundenes Diimin (1) H-Brücken mit polaren Solventien ausbildet, (2) einen raschen H-D-Austausch mit D^+ -haltigen Lösungsmitteln eingeht und (3) basenkatalysiert zu N_2 und Hydrazin disproportioniert.

Insbesondere die Disproportionierung zeigt dabei eine Reaktionsweise auf, die auch für eine bei der N_2 -Assimilation auftretende Diimin-Zwischenstufe gelten kann.

H-Brücken

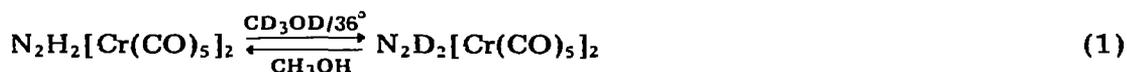
Der Chrom-Diimin-Komplex $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ kristallisiert bei -30° aus Tetrahydrofuran mit zwei Tetrahydrofuran-Molekülen als $\{\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2 \cdot 2 \text{ THF}\}$ aus; die beiden Tetrahydrofuranmoleküle werden beim Trocknen leicht entfernt. Die Röntgenstrukturanalyse des THF-Solvats stellt die Existenz von $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken zwischen dem Diimin-Liganden und den Sauerstoffatomen der beiden Tetrahydrofuranringe sicher [8].

Die Ausbildung von H-Brücken war bereits aus den IR-Spektren gefolgert worden [9]; die für $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ im Festkörper bei 3480 und 3250 cm^{-1} zu beobachtenden beiden NH-Valenzfrequenzen werden in polaren Lösungsmitteln deutlich beeinflusst und z.B. in Aceton nach 3500 und 3200 , in Tetrahydrofuran sogar nach 3500 und 3120 cm^{-1} verschoben. Für die Struktur von $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ legen sowohl IR-Festkörperspektren des solvatfreien Komplexes wie auch die Tetrahydrofuran- oder Aceton-Lösungsspektren eine *cis*-Struktur des Diimin-Liganden nahe [9]. Demgegenüber ergibt die Röntgenstrukturanalyse des kristallinen $\{\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2 \cdot 2 \text{ THF}\}$ für den Diimin-Liganden die *trans*-Struktur. Es konnte noch nicht entschieden werden, ob für diese Diskrepanz ein *cis-trans*-Gleichgewicht oder Kristallgittereffekte verantwortlich sind. Diese Frage ist jedoch für die im folgenden erörterten Reaktionen von nur zweitrangiger Bedeutung.

H-D-Austausch

Bei den bisher synthetisierten Diimin-Komplexen werden in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die NH-Protonen durchweg aussergewöhnlich grosse chemische Verschiebungen im Bereich von 14-17 ppm (zu tiefem Feld bezogen auf TMS) beobachtet. Da man im selben Bereich normalerweise die Resonanz von Säureprotonen, z.B. von Essig- oder Schwefel-säure, findet, lassen diese Verschiebungen eine gewisse Acidität der Diimin-Protonen und ihren leichten Austausch gegen Deuterium-Ionen vermuten.

In der Tat beobachtet man bei Zugabe eines Überschusses von CD_3OD zu $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ einen raschen H-D-Austausch und die Bildung des Deutero-Diimin-Komplexes gemäss Gl. 1:



Die Geschwindigkeit dieses Austausches, der mit Methanol reversibel verläuft, lässt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch an dem Verschwinden des N_2H_2 -Signals bei 16.2 ppm verfolgen. Um zu prüfen, ob die Geschwindigkeit des H-D-Austausches am komplexgebundenen Diimin signifikant grösser ist als am komplexierten Hydrazin und Ammoniak, wurde zum Vergleich auch der H-D-Austausch an den korrespondierenden Hydrazin- und Ammoniak-Komplexen, μ -Hydrazin-bis-(pentacarbonyl-chrom), $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [10], und Pentacarbonyl-ammoniak-chrom, $(\text{OC})_5\text{CrNH}_3$ [11], untersucht.

Um einfache Verhältnisse zu erhalten, wurden in etwa gleiche Komplexkonzentrationen mit einem Überschuss von CD_3OD versetzt, so dass das D/H-Verhältnis jeweils etwa 20/1 betrug. Anschliessend wurden die ermittelten Halbwertszeiten der Austauschreaktionen untereinander verglichen; da sich die Halbwertszeiten bei noch grösserem Überschuss von CD_3OD nicht veränderten, wurde angenommen, dass die Reaktionen pseudo-1. Ordnung ablaufen. In Tabelle 1 sind die ermittelten Werte zusammengestellt.

Aus den ermittelten Halbwertszeiten ergibt sich eindeutig, dass in der Reihe der untersuchten Komplexe der Diimin-Komplex $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ einen charakteristisch schnellen H-D-Austausch der NH-Protonen aufweist. Der Hydrazin-Komplex tauscht bereits wesentlich langsamer aus, am Ammoniak-Komplex ist unter analogen Bedingungen überhaupt kein Austausch mehr zu beobachten. Auch nach 5 Tagen enthält das Reaktionsgemisch nur den vollkommen undeutierten Komplex. Erst der Zusatz katalytischer Mengen von Basen, wie z.B. NaOCH_3 , führt auch hier zum H-D-Austausch mit CD_3OD .

Verwendet man als Deuterium-Quelle für den H-D-Austausch an

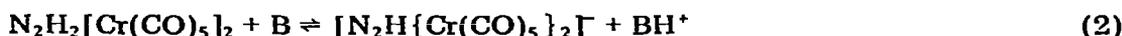
TABELLE 1

HALBWERTSZEITEN DES H-D-AUSTAUSCHES MIT CD_3OD UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER PROTONEN DER $[(\text{OC})_5\text{Cr}]-\text{NH}$ -KOMPLEXE

Komplex	$\tau(1/2)$	δ (NH) (ppm)
$[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2$	45 s	16.2
$[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_4$	15 min	6.0
$(\text{OC})_5\text{CrNH}_3$	>60 h	1.9

$N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ nicht CD_3OD , sondern D_2O , so wird die Austauschreaktion noch beschleunigt; bereits nach 15 s ist dann unter sonst gleichen Bedingungen vollständige Deuterierung eingetreten, τ (1/2) ist also auf jeden Fall kleiner als 15 s. Fügt man den Lösungen jedoch ausser D_2O vorher auch eine Spur Säure, z.B. DCl , hinzu, sodass der $pH < 5$ ist, wird der H–D-Austausch vollständig unterdrückt.

Diese beiden Beobachtungen, Beschleunigung des Austausches durch die stärkere Base Wasser und Hemmung des Austausches durch Säuren, beweisen, dass der Austausch basenkatalysiert abläuft. Wahrscheinlich liegt in Lösung das Gleichgewicht 2 vor, das in Gegenwart starker Säuren wie Salzsäure vollständig



auf die Seite des undissoziierten Komplexes verschoben wird.

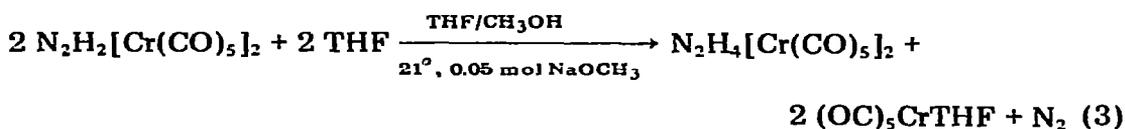
Wie Leitfähigkeitsmessungen in wasserfreiem Tetrahydrofuran und Aceton zeigen, kann die Konzentration des Diimin-Komplex-Anions in diesem Gleichgewicht auch in neutralem Medium nur äusserst gering sein, da die Zugabe von $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ keine Erhöhung der Leitfähigkeit der reinen Lösungsmittel bewirkt.

Absolut gesehen ist der H–D-Austausch an $N_2H_4[Cr(CO)_5]_2$ und $(OC)_5CrNH_3$ wesentlich langsamer als zwischen freiem N_2H_4 oder NH_3 und D_2O bzw. CD_3OD . Für diese sehr schnell verlaufenden Austauschreaktionen dürfte derselbe Mechanismus verantwortlich sein, der auch die grosse Beweglichkeit von Protonen in Wasser bedingt.

Disproportionierung

Eine weitere Beschleunigung des H–D-Austausches an $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ durch Zusatz noch stärkerer Basen als Wasser konnte nicht untersucht werden. Bereits bei Zugabe nur katalytischer Mengen einer starken Base zu einer Tetrahydrofuran/Methanol-Lösung (10/1) von $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ (z.B. 0.05 mol $NaOCH_3$ in CH_3OH auf 1 mol $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$), beobachtet man unter N_2 -Entwicklung einen raschen Farbumschlag der rotviolettten Lösung des Diimin-Komplexes nach gelb und die Bildung von $N_2H_4[Cr(CO)_5]_2$ sowie des Tetrahydrofuran-Komplexes $(OC)_5CrTHF$.

Die Bestimmung der Stöchiometrie ergibt, dass es sich dabei um eine Disproportionierung des komplexierten Diimins nach folgender Gleichung handelt:



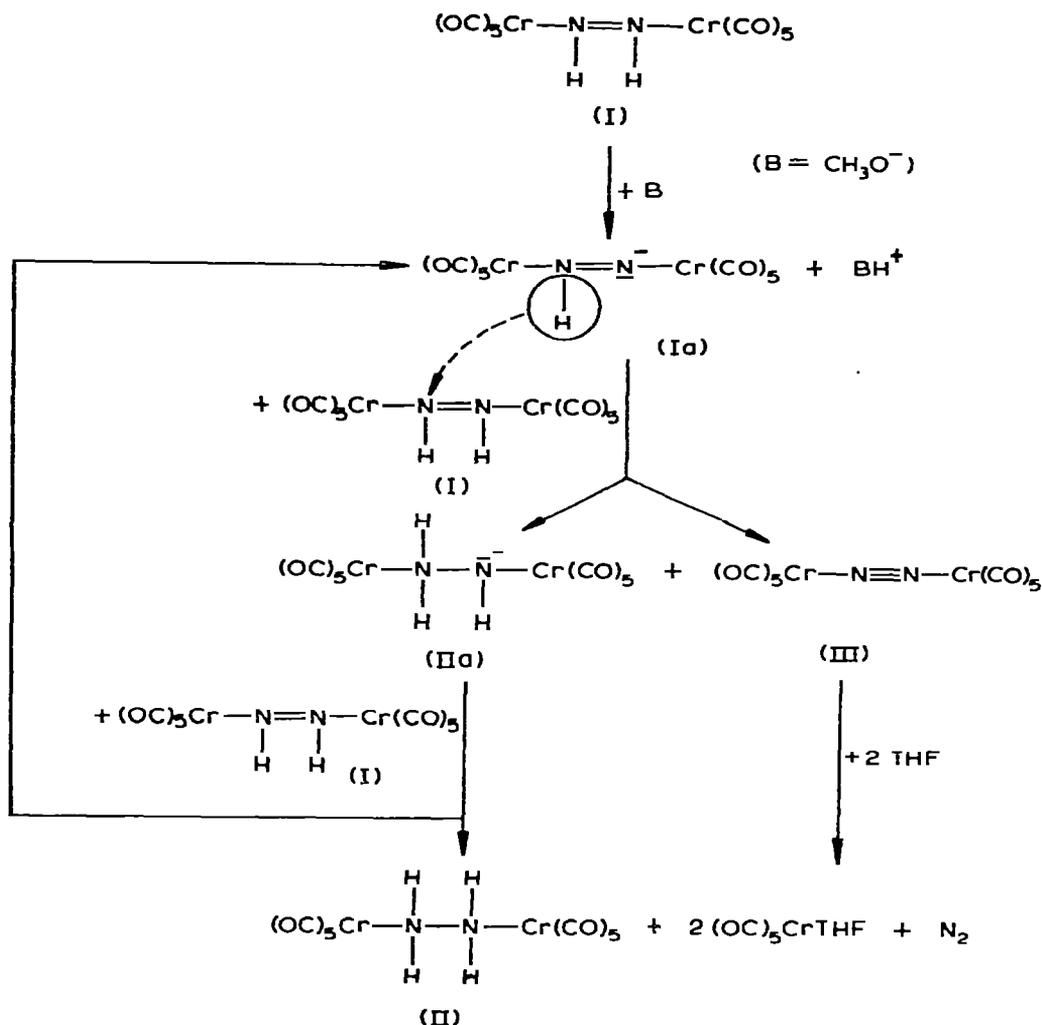
Bei einer Konzentration von 1 mmol $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ in 20 ml Tetrahydrofuran erfolgt die Reaktion gemäss Gl. 3 in weniger als 5 s.

Die Stöchiometrie der Reaktion, die Katalyse durch Base, die beim H–D-Austausch erhaltenen Ergebnisse sowie die relativ hohe Polarität des Lösungsmittels sprechen für den im Schema 1 gezeigten ionischen Mechanismus.

Im ersten Schritt der Reaktion deprotoniert die Base B den Diimin-Komplex I zu dem Monoanion Ia. Ia reduziert durch Hydrid-Übertragung ein weiteres

SCHEMA I

BASENKATALYSIERTE DISPROPORTIONIERUNG DES CHROM-DIIMIN-KOMPLEXES



Molekül I zu dem Hydrazido-Komplex-Anion IIa und ergibt dabei gleichzeitig den neutralen N₂-Komplex, μ -Distickstoff-bis(pentacarbonyl-chrom), N₂[Cr(CO)₅]₂. Das Anion IIa ist seinerseits eine starke Base (vergl. N₂H₃⁻ in Natriumhydrazid), es deprotoniert wiederum ein Molekül I (oder eventuell die korrespondierende Säure BH⁺=CH₃OH), wobei es in den neutralen Hydrazin-Komplex II übergeht und erneut das Monoanion Ia (bzw. die Base CH₃O⁻) erzeugt. Das intermediäre Auftreten des Monoanions Ia erklärt, warum nur katalytische Mengen Base erforderlich sind, um die Disproportionierung ablaufen zu lassen. Der bei der Hydridabspaltung von Ia gebildete N₂-Komplex III ist zu instabil, um sich isolieren zu lassen; er reagiert sofort mit Tetrahydrofuran zu (OC)₅CrTHF und freiem N₂ weiter.

Die Isolierung zu N₂[Cr(CO)₅]₂ analoger Komplexe gelingt jedoch bei Derivaten von Chromhexacarbonyl, Cr(CO)₆, wie z.B. Hexamethylbenzolchrom-

tricarbonyl, in Form von μ -Distickstoff-bis(hexamethylbenzol-dicarbonyl-chrom), $N_2[C_6(CH_3)_6Cr(CO)_2]_2$; auch bei der ebenfalls basenkatalysierten Disproportionierung von $N_2H_2[C_5H_5Mn(CO)_2]_2$ kann (bisher allerdings nur in verunreinigter Form) ein N_2 -verbrückter Komplex isoliert werden: μ -Distickstoff-bis(cyclopentadienyl-dicarbonyl-mangan), $N_2[C_5H_5Mn(CO)_2]_2$.

Bei der Disproportionierung dieses Diimin-Komplexes ist allerdings das zweite zu erwartende Produkt, der hydrazinverbrückte Komplex μ -Hydrazin-bis(cyclopentadienyl-dicarbonyl-mangan), $N_2H_4[C_5H_5Mn(CO)_2]_2$, instabil und reagiert sofort weiter, unter anderem zu Cyclopentadienyl-dicarbonyl-ammoniak-mangan, $C_5H_5Mn(CO)_2NH_3$, und Cyclopentadienyl-dicarbonyl-distickstoff-mangan, $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ [12].

Die Disproportionierung von $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ wird nicht nur durch starke Basen wie Natriummethanolat oder Natriumhydroxid, sondern bereits auch durch schwache Basen wie Wasser katalysiert, verläuft dann aber wesentlich langsamer. So lässt sich z.B. bei Zugabe von 100 mmol H_2O zu einer Lösung von 1 mmol $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ in 10 ml Tetrahydrofuran IR-spektroskopisch nach 20 min die Bildung von $N_2H_4[Cr(CO)_5]_2$ neben unumgesetztem Diimin-Komplex nachweisen. Dies zeigt, dass die Geschwindigkeit der Disproportionierung auch von der Basenstärke der katalysierenden Base abhängt. In Gegenwart schwacher Basen wie H_2O kann die Rückreaktion von $[N_2H\{Cr(CO)_5\}_2]^-$ mit BH^+ zu dem Neutralkomplex $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ gemäss Gl. 2 mit der irreversiblen Disproportionierung gemäss Gl. 3 konkurrieren; eine solche Konkurrenz ist in Gegenwart starker Basen wie Methanolat aber wegen der wesentlich geringeren BH^+ -Konzentration nicht mehr möglich.

Vergleich mit freiem Diimin

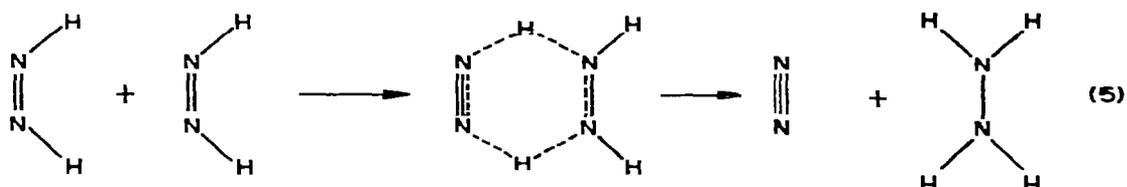
Das hier beschriebene Reaktionsverhalten des komplexgebundenen Diimins unterscheidet sich von dem des freien Diimins in Lösung. Beim freien Diimin konkurrieren Disproportionierung zu Hydrazin und Distickstoff und Zerfall nach Gl. 4:



Der Zerfall ist eindeutig basenkatalysiert [13]. Beim komplexgebundenen Diimin ist aber die Disproportionierung basenkatalysiert, während der Zerfall zu N_2 und H_2 nicht beobachtet werden konnte.

Möglicherweise beruht dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten darauf, dass das in Lösung intermediär erzeugte freie Diimin in grösster Verdünnung vorliegt. In Gegenwart starker Basen wird das freie Diimin im ersten Schritt dann zwar ebenfalls deprotoniert, im zweiten Schritt aber reagiert das $[NH=\bar{N}]^-$ -Ion nicht mit einem Diimin-Molekül, sondern mit in grösserer Konzentration vorhandenem aciden Wasserstoff (z.B. von H_2O) zu H_2 [14].

Allerdings wird der basenkatalysierte Zerfall des freien Diimins in nennenswertem Ausmass erst bei hohen Basenkonzentrationen beobachtet. Bei niedrigen Basenkonzentrationen von 0.01-0.08 mol/l, bei denen die schnelle Disproportionierung von $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ abläuft, disproportioniert freies Diimin ebenfalls noch zu 99%, jedoch nach einem Synchronmechanismus [12]:

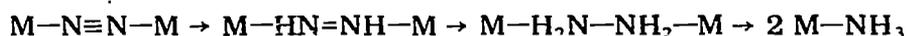


Nicht allein aus sterischen und elektronischen Gründen, sondern vor allem auch wegen der beobachteten Hemmung durch Säuren ist eine derartige simultane Wasserstoffübertragung für die Disproportionierung von $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ auszuschliessen. Die Ursache für den (im Gegensatz zum freien Diimin in Lösung) beobachteten ionischen Disproportionierungsmechanismus des komplexgebundenen Diimins ist wahrscheinlich in erster Linie darin zu sehen, dass durch die Komplexierung des Diimins die Acidität der NH-Protonen erhöht wird.

Ein gänzlich anderer Mechanismus wird für die thermolytischen Reaktionen des freien Diimins im festen und gasförmigen Zustand vorgeschlagen. Hier wird zusätzlich zu Zerfall und Disproportionierung des Diimins auch Dimerisierung mit Umlagerung zu Ammoniumazid und Spaltung zu N_2 und Ammoniak beobachtet. Aus energetischen Gründen wird dabei für den Zerfall und die Disproportionierung bei -160° wie auch $+120^\circ$ ein Radikalstufenmechanismus über Hydrazyl-Radikale $\text{N}_2\text{H}_3^\cdot$ angenommen [15].

Vergleich mit Nitrogenase-Reaktionen

Die gegenwärtigen Hypothesen für den Mechanismus der enzymatischen N_2 -Reduktion nehmen als ersten Schritt der Reaktion eine Komplexierung des N_2 -Moleküls an die Eisen- und/oder Molybdän-Atome der aktiven Zentren von Nitrogenase an. Der gebildete N_2 -Komplex soll dann nach folgendem, stark vereinfachten Schema reduziert werden [2, 4]:



Die an $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ beobachteten Reaktionen zeigen erstmals Reaktionsmöglichkeiten des in diesem Schema postulierten komplexierten Diimins auf, die sich anhand isolierbarer Verbindungen beweisen lassen. Dabei zeigt der rasche H-D-Austausch, dass komplexgebundenes Diimin in der Tat über leicht austauschbare Protonen verfügt, was die Voraussetzung für die an Nitrogenasen beobachtete N_2 -abhängige HD-Entwicklung darstellt [2]. Aus der schnellen basenkatalysierten Disproportionierung von $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ ergibt sich fernerhin, dass für die N_2 -Reduktion eine Elektronen- und Protonen-Zufuhr nur für den ersten Reduktionsschritt erforderlich ist, um den N_2 - in einen N_2H_2 -Komplex zu überführen. Die weiteren Schritte müssen keine Reduktionsreaktionen sein, sondern können über Disproportionierungen ablaufen, die entweder durch das Reduktionsendprodukt NH_3 oder das an den aktiven Zentren vorhandene H_2O katalysiert werden. Die Disproportionierung von $\text{N}_2\text{H}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$, die als ein Endprodukt den Ammoniak-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NH}_3$ ergibt, zeigt ausserdem, dass die im ersten Disproportionierungsschritt erreichte Hydrazinstufe hinreichend labilisiert werden kann, um ihre Weiterreaktion zu Ammoniak zu ermöglichen.

Die Diimin-Komplexe $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$, $\text{N}_2\text{H}_2[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{N}_2\text{H}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}-$

$(\text{CO})_2)_2$ unterscheiden sich in ihrem Reaktionsverhalten und besonders durch ihre extreme Basenempfindlichkeit in charakteristischer Weise von anderen Systemen, für die komplexgebundenes Diimin postuliert wird. So wird z.B. bei der Reduktion von N_2 durch Modellsysteme, die aus Natriummolybdat, *L*-Cystein, Natriumborant und Wasser bestehen, das Auftreten von Molybdän-Diimin-Zwischenstufen in basischem Medium (pH 9.6) angenommen, die sich zwar über 40 min anreichern, aber im Gegensatz zu obigen Komplexen nicht isolieren lassen; aus indirekten Beweisen wird geschlossen, dass die vermutete Diimin-Zwischenstufe (entweder nach Abdissoziation von Metallzentrum oder in unmittelbarer Nähe desselben) zu N_2 , N_2H_4 und H_2 weiterreagiert [16]. Dieses Verhalten steht in scharfem Kontrast zu den Reaktionen der von uns beschriebenen, isolierbaren Diimin-Komplexe, die in basischem Medium sofort disproportionieren.

Auch das chemische Verhalten der Komplexe $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), die in Gegenwart von Base keine Disproportionierung erleiden [17], unterscheidet sich grundsätzlich von dem der hier beschriebenen Diimin-Komplexe.

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden (soweit nicht anders angegeben) unter Ausschluss von Luft mit absolutierten, N_2 - oder Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

^1H -NMR-Spektren: A-60 Spektrometer der Fa. Varian Associates, Palo Alto, USA und C-60 HL-Spektrometer der Fa. Japan Electron Optics Lab. Co. Ltd; Massenspektren: Atlas CH 4; IR-Spektren: IR-Spektrometer PE 21 der Fa. Bodenseewerk Perkin—Elmer, Überlingen und IR-Spektrometer IR 10 der Fa. Beckman Instruments, München.

Die Identifizierung der bei den Austausch- und Disproportionierungsreaktionen erhaltenen Verbindungen erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben der Komplexe.

H-D-Austausch mit CD_3OD

Die H—D-Austauschversuche wurden in den üblichen ^1H -NMR-Röhrchen bei 36° durchgeführt. In einem typischen Versuch werden 20 mg (0.048 mmol) $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ in 0.4 ml $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ gelöst und das ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Anschliessend werden zu dieser Lösung 0.05 ml (1.1 mmol) CD_3OD gegeben; nach Umschütteln wird sofort die Intensitätsabnahme des NH-Signals in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Beim Austauschversuch am Hydrazinkomplex werden zu 40.9 mg (0.098 mmol) $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ in 0.4 ml $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 0.2 ml (4.4 mmol) CD_3OD hinzugefügt.

Alle Messungen wurden mindestens viermal wiederholt, wobei sich innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Halbwertszeiten ergaben. Bedingt durch die geringe Löslichkeit aller Komplexe liessen sich die Komplexkonzentrationen nicht wesentlich erhöhen.

Beim Ammoniak-Komplex $(\text{OC})_5\text{CrNH}_3$ wurde kein Austausch beobachtet. Die Aufarbeitung der Lösung nach 5 Tagen ergab nur vollkommen undeuterten Komplex, der IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Disproportionierung

Messung der Gasmenge. Die Disproportionierungsreaktion wurde bei 21° in einer Warburg-Apparatur durchgeführt. 79 mg (0.19 mmol) $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ werden in 4 ml Tetrahydrofuran gelöst und 3 mg (0.043 mmol) $KOCH_3$ in 0.5 ml Methanol hinzugefügt; es tritt sofort Farbumschlag von tiefrotviolett nach gelborange ein. Die Gasentwicklung ist nach 2 min beendet; sie beträgt 2.13 ml (0.095 mmol) N_2 und entspricht damit genau der theoretisch zu erwartenden Menge.

Gasanalyse und Isolierung von $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$. In einem Parallelversuch werden 116 mg (0.28 mmol) $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ in 4 ml argongesättigtem Tetrahydrofuran gelöst und mit 9.25 mg (0.13 mmol) $KOCH_3$ in 1 ml argongesättigtem Methanol versetzt. Das entstehende Gas wird mit einer Töpferpumpe abgepumpt und massenspektroskopisch untersucht. Neben Spuren von Tetrahydrofuran und H_2 (durch Abspaltung aus Tetrahydrofuran) ist ausschliesslich N_2 zu beobachten. Die Abwesenheit von Kohlenmonoxid wurde IR-spektroskopisch sichergestellt. Die Reaktionslösung wird zur Trockne abgezogen und 12 h am Hochvakuum getrocknet, wobei sich der gleichzeitig gebildete Tetrahydrofuran-Komplex $(OC)_5CrTHF$ zersetzt. Der Rückstand wird mit 10 ml H_2O ausgewaschen, um das $KOCH_3$ zu entfernen, erneut getrocknet, in 10 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und über eine G4-Fritte filtriert. Aus dem Filtrat erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes 49 mg $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$, das sind 85% der theoretisch zu erwartenden Ausbeute.

Leitfähigkeitsmessungen. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer "Philips Leitfähigkeitsmessbrücke Typ PR 9500" durchgeführt. Es konnte innerhalb der Messgenauigkeit keine Erhöhung der Leitfähigkeit von reinem Tetrahydrofuran und Tetrahydrofuran/Wasser-Gemischen bei Zugabe von $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ beobachtet werden; dabei wurde die Konzentration des Komplexes zwischen 5×10^{-2} und 5×10^{-3} mol/l variiert.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für grosszügige finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. F. Köhler für die Aufnahme der 1H -NMR-Spektren.

Literatur

- 1 D. Sellmann, *Angew. Chem.*, **85** (1974) 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12** (1973) 1020.
- 2 H. Dalton und L.E. Mortenson, *Bacteriol. Rev.*, **36** (1972) 231; vergl. auch J.R. Postgate (Ed.), *The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation*, Plenum Press, London 1971.
- 3 S.N. Foner und R.L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, **28** (1958) 719.
- 4 R.W.F. Hardy, R.C. Burns und G.W. Parshall in G.L. Eichhorn (Ed.), *Inorganic Biochemistry*, Vol. 2, S. 774, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- 5 D. Sellmann, *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) C46.
- 6 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organometal. Chem.*, **49** (1973) C22.
- 7 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12** (1973) 1019.
- 8 G. Huttner, W. Gartzke und K. Allinger, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13** (1974) 822.
- 9 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12** (1973) 1019.

- 10 D. Sellmann, Z. Naturforsch. B, 26 (1971) 1070.
- 11 W. Strohmeier, Angew. Chem., 76 (1964) 873.
- 12 D. Sellmann und A. Brandl, unveröffentliche Ergebnisse.
- 13 S. Hünig, H.R. Müller und W. Thier, Angew. Chem., 77 (1965) 368.
- 14 S. Hünig, persönliche Mitteilung.
- 15 N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, Chem. Ber., 107 (1974) 1456.
- 16 G.N. Schrauzer, G.W. Kiefer, K. Tano und P.A. Doemeny, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 641.
- 17 J. Chatt, G.A. Heath und R.L. Richards, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1972) 1010; J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1974) 2074.