

REAKTIONEN KOMPLEXGEBUNDENER LIGANDEN

XV*. DIIMIN-, HYDRAZIN- UND AMMONIAK-KOMPLEXE DES MOLYBDÄNS; SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON μ -N₂H₂[Mo(CO)₅]₂, μ -N₂H₄[Mo(CO)₅]₂, [μ -(N₂H₄)₂{Mo(CO)₄}]₂, Mo(CO)₅N₂H₄ UND Mo(CO)₅NH₃

DIETER SELLMANN*, ALFRED BRANDL und RALF ENDELL

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, 8000 München 2, Arcisstrasse 21 (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. März 1975)

Summary

Synthesis and properties of N₂H₂, N₂H₄ and NH₃ complexes of molybdenum are described. N₂H₄ and NH₃ react in solution with Mo(CO)₆ under normal conditions yielding Mo(CO)₅N₂H₄ and Mo(CO)₅NH₃ respectively. The oxidation of Mo(CO)₅N₂H₄ with H₂O₂/Cu²⁺ yields μ -N₂H₂[Mo(CO)₅]₂; this complex contains the N₂H₂ ligand as diimine, HN=NH, which is presumed to be the first stage of reduction of the N₂ molecule in N₂ fixation. μ -N₂H₄[Mo(CO)₅]₂ is obtained by low temperature synthesis from Mo(CO)₅THF and N₂H₄; decomposition of this complex leads to the bis- μ -hydrazine complex [N₂H₄]₂[Mo(CO)₄]₂. μ -N₂H₂[Mo(CO)₅]₂ can be converted to μ -N₂H₄[Mo(CO)₅]₂, which is another proof for the (-1) oxidation state of nitrogen in the N₂H₂ complex. A comparison of the analogous Cr, Mo and W complexes shows that the molybdenum compounds exhibit the highest reactivity and lowest stability.

Zusammenfassung

Es wird über die Synthese und Eigenschaften von N₂H₂-, N₂H₄- und NH₃-Komplexen des Molybdäns berichtet. N₂H₄ und NH₃ reagieren unter Normalbedingungen in Lösung direkt mit Mo(CO)₆ zu Mo(CO)₅N₂H₄ bzw. Mo(CO)₅NH₃. Die Oxidation von Mo(CO)₅N₂H₄ mit H₂O₂/Cu²⁺ führt zu μ -N₂H₂[Mo(CO)₅]₂; dieser Komplex enthält den N₂H₂-Liganden zweifelsfrei als Diimin, HN=NH, das als erste Reduktionsstufe des N₂-Moleküls bei der N₂-Assimilation postuliert wird. μ -N₂H₄[Mo(CO)₅]₂ wird durch Tieftemperatursynthese aus

* XIV. Mitteilung siehe Lit. 1.

Mo(CO)₅THF und N₂H₄ erhalten; die Zersetzung dieses Komplexes in Lösung führt unter anderem zu dem Bis- μ -Hydrazin-Komplex [N₂H₄]₂[Mo(CO)₄]₂- μ -N₂H₂[Mo(CO)₅]₂ lässt sich durch Disproportionierung in μ -N₂H₄-[Mo(CO)₅]₂ überführen, wodurch ein weiterer Beweis dafür erbracht wird, dass der Stickstoff in dem N₂H₂-Komplex die formale Oxidationsstufe -1 besitzt. Ein Vergleich der analogen Cr-, Mo- und W-Komplexe zeigt, dass die Molybdänverbindungen die grösste Reaktivität und geringste Beständigkeit aufweisen.

Einleitung

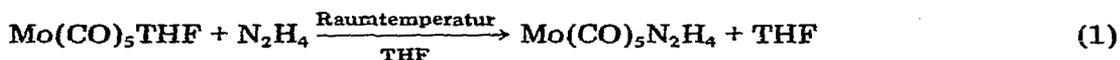
Grundlage für das Verständnis des molekularen Ablaufs der N₂-Fixierung ist eine detaillierte Kenntnis der Ligandeneigenschaften und Reaktivität von Distickstoff und seinen Reduktionsprodukten Diimin, Hydrazin und Ammoniak. Besondere Bedeutung besitzt dabei die Untersuchung von Komplexen dieser Moleküle, die wie Nitrogenasen Molybdän als Zentralmetall enthalten.

Im folgenden wird über die Synthese von Diimin-, Hydrazin- und Ammoniak-Komplexen des Molybdäns sowie deren Eigenschaften berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

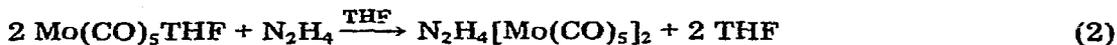
Synthese und Reaktionen von Hydrazin- und Ammoniak-Komplexen

(i) *Synthesen mit Mo(CO)₅THF.* Lässt man den photochemisch dargestellten Tetrahydrofuran(THF)-Komplex Mo(CO)₅THF [2] bei Raumtemperatur in einen Überschuss von N₂H₄ eintropfen, erhält man in glatter Reaktion Mo(CO)₅-N₂H₄ (Gl. 1).



Diese Reaktion, über die in einer vorläufigen Mitteilung bereits berichtet wurde [3], entspricht der einfachen Darstellung der analogen Chrom- und Wolfram-Komplexe Cr(CO)₅N₂H₄ und W(CO)₅N₂H₄ [3].

Während sich dieses Syntheseprinzip bei Raumtemperatur auch für die Darstellung der Zweikern-Hydrazin-Komplexe N₂H₄[M(CO)₅]₂ des Chroms und Wolframs anwenden liess [4], schlug der Versuch, ebenso den analogen Molybdän-Komplex gemäss Gl. 2 zu erhalten, zunächst fehl. Bei 20°C wird statt des

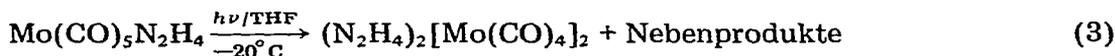


erwarteten Komplexes nur eine schmutzig graugrüne Substanz isoliert, die zwar Molybdän und CO- sowie NH-Gruppen enthält, deren Zusammensetzung und Struktur jedoch nicht aufgeklärt werden könnte; vermutlich handelt es sich dabei um eine durch Zersetzung der Ausgangsprodukte gebildete polymere, NH-verbrückte Mo(CO)_x-Verbindung.

Dieser Misserfolg bei Molybdän war unerwartet, wies jedoch bereits darauf hin, dass die Molybdänverbindungen in der Reihe der Cr-, Mo- und W-Komplexe eine Sonderstellung einnehmen und wahrscheinlich besonders reaktiv sind.

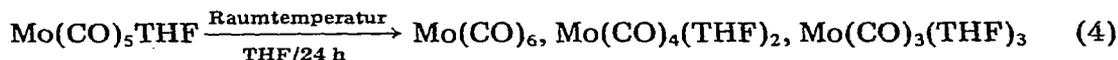
Lässt man deshalb die Reaktion gemäss Gl. 2 nicht bei +20°C, sondern bei -30°C ablaufen, gelingt es in der Tat, aus der Reaktionsmischung fahlgelbe Kristalle von $N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$ zu isolieren, die in unpolaren organischen Lösungsmitteln schlecht, in THF und Aceton jedoch gut löslich sind. Bei Raumtemperatur ist $N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$ in festem Zustand mässig beständig und kann für kurze Zeit an Luft gehandhabt werden, gelöst in THF zersetzt es sich bei dieser Temperatur jedoch rasch. Die Farbe der THF-Lösung schlägt dabei von gelb nach braun-grün um und unlösliche Produkte fallen aus; gleichzeitig bildet sich jedoch ein neuer Hydrazin-Komplex, der als Bis- μ -hydrazin-bis-tetracarbonylmolybdän(0), $[\mu-(N_2H_4)_2\{Mo(CO)_4\}_2]$ identifiziert wurde. Aus einer THF-Lösung von $N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$, die 48 h bei 20°C aufbewahrt wurde, lassen sich geringe Mengen dieses Komplexes in Form gelber Kristalle isolieren; diese lösen sich gut in THF, Aceton oder Nitromethan, zersetzen sich bei 20°C langsam unter Graufärbung, können jedoch bei -78°C unzersetzt aufbewahrt werden.

Besser lässt sich $(N_2H_4)_2[Mo(CO)_4]_2$ aus $Mo(CO)_5N_2H_4$ nach Gl. 3 darstellen:



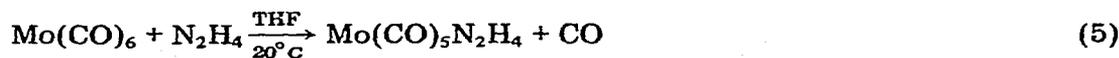
UV-Bestrahlung einer THF-Lösung von $Mo(CO)_5N_2H_4$ und Aufarbeitung bei Temperaturen unterhalb -20°C ergeben dabei den Komplex in 13% Ausbeute.

Eine weitere Synthesemöglichkeit ergibt sich aus der Beobachtung, dass THF-Lösungen von $Mo(CO)_5THF$ bei Raumtemperatur symproportionieren, wobei gemäss Gl. 4 ein Gemisch mehrfach substituierter Molybdäncarbonyle entsteht.



Die Umsetzung einer solchen Lösung mit 1 mol N_2H_4 , bezogen auf eingesetztes $Mo(CO)_5THF$, ergibt neben nicht näher identifizierten Produkten ebenfalls $(N_2H_4)_2[Mo(CO)_4]_2$ in ca. 8% Ausbeute.

(ii) *Direktsynthesen mit $Mo(CO)_6$* . Die Synthese von $M(CO)_5L$ aus $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) und Ligand L ist photochemisch normalerweise bei Temperaturen unterhalb 20°C [2], thermisch dagegen erst bei höheren Temperaturen möglich [5, 6]. So erfolgt z.B. die thermische Bildung von $Mo(CO)_5L$ ($L =$ Pyrrolidin) aus $Mo(CO)_6$ und Pyrrolidin erst in siedendem Benzol bei 81°C, in einem Heptan-Isopropyläther-Gemisch bei 73°C wird dagegen noch keine Reaktion beobachtet [5]. Sehr überraschend für uns war daher die Beobachtung, dass sich $Mo(CO)_5N_2H_4$ unter striktem Lichtausschluss bereits bei 20°C aus $Mo(CO)_6$ und N_2H_4 in THF bildet (Gl. 5). Neben $Mo(CO)_5N_2H_4$ entstehen bei



dieser Umsetzung zwar auch nicht näher identifizierte Tetracarbonyl- und Tricarbonylmolybdän-Komplexe, die Bildung von Isocyanat-Gruppen oder anionischen Molybdän-Komplexen konnte dagegen nicht beobachtet werden.

Die Bildung komplexgebundener NCO-Gruppen wird z.B. bei der Umsetzung von Hydrazin mit neutralen Carbonylkomplexen wie $C_5H_5Co(CO)_2$ [7], besonders aber mit kationischen CO-Komplexen wie z.B. $[C_5H_5Fe(CO)_3]^+$ beobachtet, wobei $C_5H_5Fe(CO)_2NCO$ entsteht [8].

Um auszuschliessen, dass N_2H_4 bei der Reaktion gemäss Gl. 5 als Reduktionsmittel wirkt, und $Mo(CO)_6$ unter CO-Abspaltung zunächst in $[Mo(CO)_5]^{2-}$ überführt [9], das dann in einer Serie von Redoxreaktionen mit N_2H_4 zu $Mo(CO)_5N_2H_4$ weiterreagiert, wurde auch die direkte Umsetzung von $Mo(CO)_6$ mit NH_3 untersucht. Da $Mo(CO)_6$ mit NH_3 in THF nach Gl. 6 $Mo(CO)_5NH_3$ ergibt, dürfte eine intermediäre Bildung von $[Mo(CO)_5]^{2-}$ auszuschliessen sein.



Wahrscheinlich ist vielmehr, dass die Bildung von $Mo(CO)_5N_2H_4$ und $Mo(CO)_5NH_3$ nach einem S_N1 -Mechanismus erfolgt, bei dem im ersten Schritt $Mo(CO)_6$ nach Gl. 7 dissoziiert.



Das entstehende $Mo(CO)_5$ -Fragment, das durch THF oder H_2O stabilisiert werden kann, reagiert anschliessend mit N_2H_4 bzw. NH_3 ab.

Ein solcher S_N1 -Mechanismus wird für den Gasphasen-CO-Austausch von $Mo(CO)_6$ mit ^{14}CO angenommen [10, 11], und ist durch zahlreiche Untersuchungen für die bei höheren Temperaturen erfolgende thermische Substitution von CO durch n -Donatoren, wie z.B. Amine, bewiesen [6].

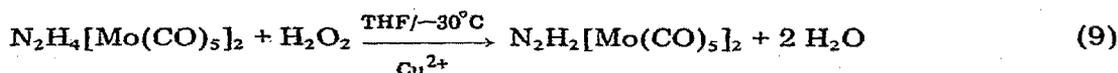
Die Beobachtung, dass eine solche CO-Substitution mit N_2H_4 bzw. NH_3 bereits unter Normalbedingungen erfolgen kann, ist bei der Diskussion über die Natur der aktiven Zentren von Nitrogenasen zu berücksichtigen, die sehr wahrscheinlich Molybdän und/oder Eisen enthalten. Obwohl die Oxidationsstufen dieser Metalle in Nitrogenasen unbekannt sind, lassen die beobachtete Wechselwirkung zwischen N_2 und Nitrogenasen sowie die Inhibierung der Nitrogenaseaktivität durch CO [12] den Schluss zu, dass die Metallzentren sich im Sinne von Pearson wie "weiche" Lewis-Säuren verhalten [13], wobei CO durch Komplexbildung die aktiven Zentren blockiert. Die Bindung des CO kann jedoch nicht sehr fest sein, da bei Erniedrigung des CO-Partialdruckes die Nitrogenaseaktivität wiederhergestellt wird. Dies lässt sich am einfachsten damit erklären, dass in einer Gleichgewichtsreaktion gemäss Gl. 8 das komplexgebundene CO durch n -Donatoren, hierfür kommt in erster Linie H_2O in Betracht, wieder verdrängt werden kann.



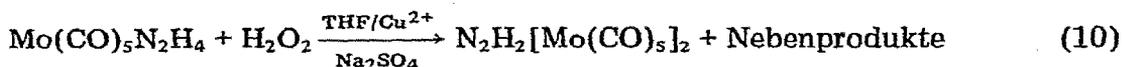
Die Bildungsweise von $Mo(CO)_5N_2H_4$ bzw. $Mo(CO)_5NH_3$ zeigt nun, dass eine solche Verdrängung von CO durch n -Donatoren in Molybdän-Komplexen in der Tat bereits unter milden Bedingungen möglich ist. Dies eröffnet die Möglichkeit, dass Molybdän in Nitrogenasen in Oxidationsstufen niedriger als +3 vorliegen kann, eventuell sogar in der Oxidationsstufe 0, was sich auch mit dem Befund decken würde, dass Mo- N_2 -Komplexe bisher hauptsächlich von formal nullwertigem Molybdän erhalten werden konnten [14].

Synthese und Reaktionen des Diimin-Komplexes $\mu\text{-N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$

Bei dem Versuch, $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ gemäss Gl. 9 in einer Einstufenreaktion zum korrespondierenden Diimin-Komplex zu oxidieren, beobachtet



man kurzzeitig eine rote Verfärbung der gelben Reaktionslösung, die jedoch rasch wieder verschwindet. Da die zu dem gesuchten $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ analogen Cr- und W-Komplexe tiefrot sind, bildet sich also vermutlich bei der Reaktion nach Gl. 9 zwar der Diimin-Komplex, reagiert aber rasch weiter. Beim Aufarbeiten der Lösung erhält man $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ zurück, sowie ein unlösliches, blaues Produkt, das keine CO-Gruppen mehr enthält. Alle Versuche, die Reaktion durch Variation der Temperatur zwischen $+20^\circ\text{C}$ und -30°C zu beeinflussen, blieben erfolglos. Da von Untersuchungen am analogen $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ bekannt war, dass H_2O die Disproportionierung von N_2H_2 - zu N_2 - und N_2H_4 -Komplexen katalysiert [1], wurde versucht, durch Zugabe von HCl und Na_2SO_4 die eventuell durch das im Reaktionsgemisch vorhandene H_2O katalysierte Zersetzung des intermediär gebildeten $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ zu unterbinden, jedoch ebenfalls ohne Erfolg. Der Zweikern-Hydrazin-Komplex $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ ist also im Gegensatz zu $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [15] nicht für die präparative Darstellung des korrespondierenden Diimin-Komplexes geeignet. Auch Versuche, durch Oxidation des Einkern-Hydrazin-Komplexes $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$ gemäss Gl. 10 zu $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ zu gelangen blieben zunächst erfolglos. Es wurde zwar bei Temperaturen zwischen



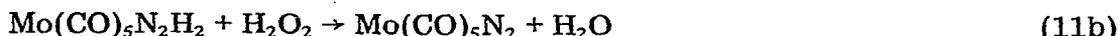
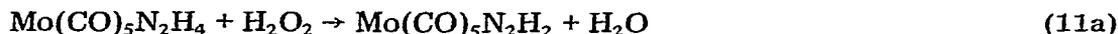
$+20^\circ\text{C}$ und -40°C wiederum die auf $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ hinweisende Rot- bis Violettverfärbung der ursprünglich gelben Reaktionslösung beobachtet, beim Abziehen des Solvens verschwand diese Farbe jedoch jedesmal wieder vollständig, selbst wenn bei -40°C gearbeitet wurde. Der dabei erhaltene gelbbraune Rückstand enthielt neben unlöslichen Produkten unumgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$, stets aber auch den Zweikern-Hydrazin-Komplex $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$.

Systematische Variation der Reaktionsbedingungen ergab schliesslich, dass sich der gesuchte Diimin-Komplex nur dann isolieren lässt, wenn man eine "kalt-heiss-kalt"-Reaktion durchführt. Entscheidend ist dabei, dass man die Reaktanden gemäss Gl. 10 bei -78°C in einem Minimum von THF vereinigt, durch rasches Auftauen reagieren lässt und anschliessend sofort auf -78°C zurückkühlt. Dadurch wird das im Reaktionsgemisch vorhandene H_2O ausgefroren und die H_2O -katalysierte Disproportionierung von $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ auf ein Minimum herabgedrückt. Bei langsam ansteigender Temperatur des Kühlbades auf 0°C werden anschliessend alle flüchtigen Bestandteile innerhalb 12 h abkondensiert. Mehrfache Umkristallisation des trockenen Rückstandes aus Aceton und THF erlaubt die Abtrennung von ebenfalls gebildetem $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ und liefert schliesslich reines $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$.

$\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ fällt bei -78°C aus Aceton oder THF in durchscheinend roten Kristallen aus, die sich beim Trocknen in undurchsichtige schwarzrote Kristalle mit metallisch schimmernder Oberfläche umwandeln. Ähnlich wie bei

$N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$, für das ein solches Verhalten röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen ist [16], dürfte es sich bei den durchschimmernden Kristallen um ein Lösungsmittel-Solvat von $N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$ handeln, das beim Trocknen die Solvat-Moleküle abspaltet.

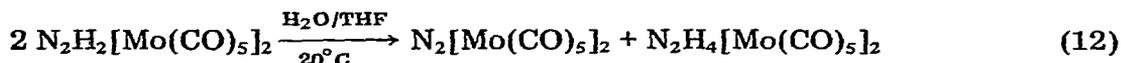
Für die Bildung des Zweikern-Diimin-Komplexes aus dem Einkern-Diimin-Komplex sind mehrere Parallel-Reaktionen erforderlich, die wahrscheinlich am besten durch Gl. 11a-11d wiedergegeben werden.



Danach entstehen intermediär nebeneinander $Mo(CO)_5N_2H_2$ und $Mo(CO)_5N_2$. Der N_2 -Komplex ist jedoch extrem instabil, und spaltet rasch den N_2 -Liganden ab, wodurch ein koordinativ ungesättigtes $Mo(CO)_5$ -Fragment entsteht, das mit $Mo(CO)_5N_2H_2$ reagiert und so den Diimin-Liganden stabilisiert. Die entsprechende Reaktion mit $Mo(CO)_5N_2H_4$ erklärt die Bildung von $N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$, die Abspaltung von N_2 das beobachtete starke Aufschäumen der Reaktionsmischung.

Versuche, den intermediär wahrscheinlich gebildeten $Mo(CO)_5N_2$ -Komplex zu isolieren, blieben erfolglos. Auf eine extreme Instabilität von $Mo(CO)_5N_2$ deuten Beobachtungen am analogen $Cr(CO)_5N_2$ hin, das nur in einer N_2 -Matrix bei 12 K beobachtet werden kann. Die IR-Frequenz der $\nu(N_2)$ -Schwingung von 2254 cm^{-1} weist dabei auf eine extrem lockere Bindung des N_2 -Liganden an das Zentralmetall hin [17].

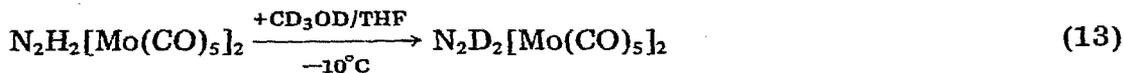
$N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$ stellt eine sehr instabile Substanz dar und zersetzt sich bei Raumtemperatur in festem Zustand langsam, in Lösung rasch; die tiefrote Farbe von THF-Lösungen des Komplexes schlägt bei 20°C innerhalb einer Stunde nach braun um, wobei die Zersetzung im UV-Spektrum an der Intensitätsabnahme der Absorption bei 511 nm verfolgt werden kann. Fügt man den THF-Lösungen von $N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$ wenige Tropfen H_2O hinzu, schlägt die Farbe innerhalb weniger Minuten von rotviolett nach rotorange um, anschliessend kann bei raschem Aufarbeiten der Lösung bei Temperaturen von -20°C der Zweikern-Hydrazin-Komplex $N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$ isoliert werden. Wie für $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ nachgewiesen, dürfte es sich bei dieser Reaktion 12 ebenfalls um eine durch H_2O basenkatalysierte Disproportionierung handeln.



Der gleichzeitig gebildete N_2 -Komplex entzieht sich durch N_2 -Abspaltung und Zersetzung jedoch seiner Isolierung. Die bereits mit der schwachen Base H_2O rasch verlaufende Disproportionierung zeigt besonders eindrucksvoll die hohe Reaktivität des Molybdän-Diimin-Komplexes; im Gegensatz dazu disproportioniert $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ unter gleichen Bedingungen wesentlich langsamer.

H-D-Austauschreaktionen

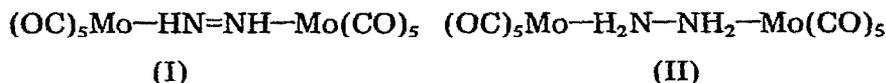
Alle im Vorhergehenden beschriebenen N_2H_2 -, N_2H_4 - und NH_3 -Komplexe tauschen bei der Umsetzung mit D_2O oder CD_3OD die H-Atome gegen Deuterium aus, z.B. gemäss Gl. 13.



Während diese Austauschreaktionen mit den N_2H_2 - und N_2H_4 -Komplexen bereits in neutralem Medium ablaufen, wurden für den Austausch bei $Mo(CO)_5NH_3$ katalytische Mengen von KOD oder $KOCD_3$ hinzugefügt. Die Basenkatalyse dieser Reaktionen wurde bereits für die Reaktionen der analogen Chrom-Komplexe ausführlich untersucht und nachgewiesen [1].

Spektroskopische Untersuchungen und Struktur der Komplexe

IR- und 1H -NMR-Spektren. Die Struktur der Komplexe ergibt sich aus IR-, 1H -NMR- und UV-Spektren, Elementaranalysen sowie durch Vergleich mit den korrespondierenden Cr- und W-Komplexen, die sehr ähnliche Spektren aufweisen. Danach fungieren Diimin und Hydrazin in den Zweikern-Komplexen als Brückenliganden, wie z.B. in I bzw. II angedeutet:



Massenspektren konnten wegen der grossen Zersetzlichkeit der meisten Komplexe nicht erhalten werden.

Als besonders geeignet für die Verfolgung der beschriebenen Reaktionen und die Charakterisierung der isolierten Verbindungen erwiesen sich die IR- und 1H -NMR-Spektren, die sich durch grosse Übersichtlichkeit und Einfachheit auszeichnen. Da die IR-Absorptionen der $Mo(CO)_5$ - und NH -Schwingungen in Bereichen auftreten, die deutlich voneinander getrennt sind, ist darüberhinaus auch eine weitgehende Zuordnung der NH -Ligand-Absorptionen möglich.

In einigen Fällen liefern die IR-Spektren das sicherste Kriterium für die Reinheit der dargestellten Verbindungen. So fällt z.B. $N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$ bei der Darstellung zunächst mit $N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$ verunreinigt an; die vollständige Abtrennung des Hydrazin-Komplexes lässt sich dann am besten anhand der relativ scharf und intensiv auftretenden $\delta(NH_2)$ -Absorption des N_2H_4 -Liganden im Bereich von 1600 cm^{-1} prüfen. Elementaranalytisch ist demgegenüber die Abwesenheit von $N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$ in $N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$ nicht mehr sicher nachweisbar.

In Fig. 1 sind die beobachteten IR-Spektren (KBr), in Tab. 1 und 2 die ermittelten IR- und 1H -NMR-spektroskopischen Daten wiedergegeben.

Das Auftreten von 3 $\nu(CO)$ -Banden in den IR-Lösungsspektren legt für die $Mo(CO)_5$ -Komplexe eine weitgehend ungestörte C_{4v} -Symmetrie der $Mo(CO)_5$ -Gruppen nahe; Zahl und Lage der 4 $\nu(CO)$ -Absorptionen von $(N_2H_4)_2[Mo(CO)_4]_2$ weisen auf *cis*-substituierte $Mo(CO)_4$ -Gruppen hin. Da N_2H_4 aus sterischen Gründen nicht als Chelatligand in Frage kommt, ist die Struktur III auszuschliessen und Struktur IV wahrscheinlich.

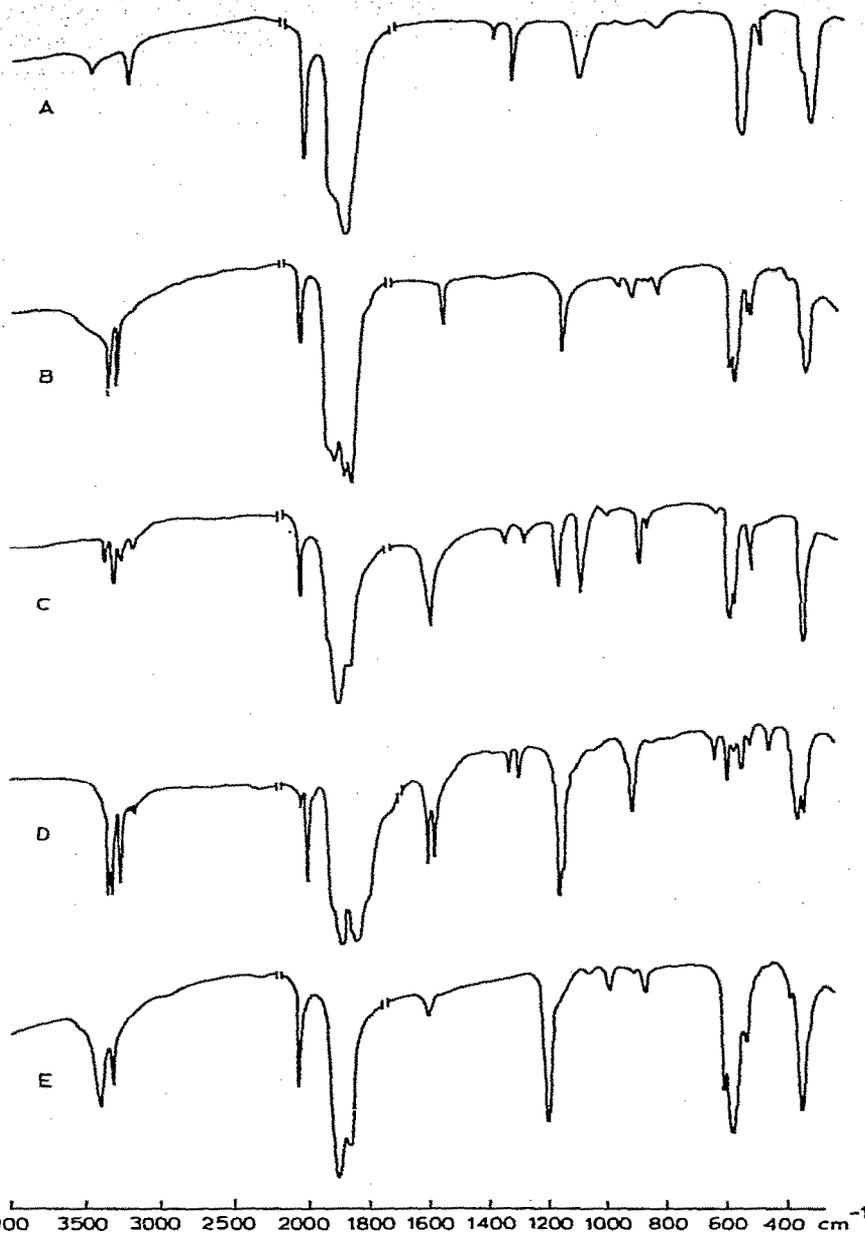
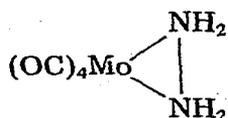


Fig. 1. IR-Spektren (KBr) von $N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$ (A), $N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$ (B), $Mo(CO)_5N_2H_4$ (C), $[N_2H_4]_2[Mo(CO)_4]_2$ (D) und $Mo(CO)_5NH_3$ (E). Für den $\nu(CO)$ -Bereich zwischen $2200-1750\text{ cm}^{-1}$ wurden die KBr-Presslinge auf das Doppelte verdünnt.

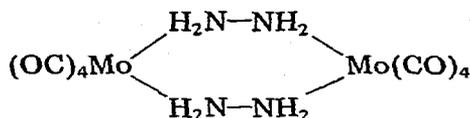
TABELLE 1. $\nu(CO)$ -FREQUENZEN IN LÖSUNG UND 1H -NMR-VERSCHIEBUNGEN

Komplex	$\nu(CO)$ (cm^{-1}) in THF	$\delta(NH)$ (ppm)
$N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$	2062m, 1953vs, 1921(sh)	16.5 ^a
$N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$	2066w, 1934vs, 1893s	5.0 ^b
$[N_2H_4]_2[Mo(CO)_4]_2$	2004w, 1897s, 1869s, 1834s	5.3 ^b
$Mo(CO)_5N_2H_4$	2068w, 1925vs, 1883s	4.6; 3.4 ^{b,c}
$Mo(CO)_5NH_3$	2066w, 1925vs, 1883s	1.9 ^b

^a In Aceton- d_6 . ^b In Nitromethan- d_3 . ^c Intensitätsverhältnis 1/1.



(III)



(IV)

Ob der Mo_2N_4 -Sechsring dabei in der Boot- oder Sessel-Form vorliegt, lässt sich allerdings aufgrund der IR-Spektren nicht entscheiden.

Auf eine ausführliche Diskussion der in den IR-Spektren beobachteten NH-Ligand-Schwingungen soll an dieser Stelle verzichtet werden, sie bleibt einer späteren Publikation vorbehalten. In Tab. 2 sind Zuordnungen angegeben, die durch die IR-Spektren der deuterierten Verbindungen und Vergleich mit den analogen Chrom- und Wolfram-Komplexen gestützt werden.

Zu erwähnen ist jedoch, dass auch $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ wie die analogen Chrom- und Wolfram-Diimin-Komplexe fünf N_2H_2 -Ligand-Absorptionen aufweist, deren Zahl und Lage auf ein *cis*-konfiguriertes $\text{HN}=\text{NH}$ hinweisen. Im Bereich um 1600 cm^{-1} , in dem alle N_2H_4 - und NH_3 -Komplexe meist sehr scharfe $\delta(\text{NH}_2)$ -Absorptionen aufweisen, lässt sich für den Diimin-Liganden keine Absorption beobachten. Dies ist neben den chemischen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Eigenschaften ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den von Chatt et al. isolierten N_2H_2 -Komplexen, von denen auch die siebenfach koordinierten Beispiele des Typs $[\text{MX}_2(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{dppe})_2]$, ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) in diesem Bereich eine NH-Absorption aufweisen, z.B. $[\text{WCl}_2(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{dppe})_2]$ bei 1590 cm^{-1} [18].

Deutlicher noch als in den IR-Spektren sind die unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften der N_2H_2 -Liganden in $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ und $[\text{MCl}_2(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{dppe})_2]$ in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu sehen. Während die $[\text{MX}_2(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{dppe})_2]$ -Komplexe NH-Resonanzen bei 5.8-6.5 ppm aufweisen, beobachtet man

TABELLE 2

IR-VALENZ- UND DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN DER NH-LIGANDEN (IN KBr) IN cm^{-1}

Komplex	$\nu(\text{NH})$ bzw. $\nu(\text{ND})$	NH-, ND-Deformationsschwingungen	$\nu(\text{N-N})$
$\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$	3480w, 3240m	1350m, 1130m	1412w
$\text{N}_2\text{D}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$	2440w, 2380w	?	1412w
$\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$	3550m, 3300m	1570m, 1175m	
$\text{N}_2\text{D}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$	2495m, 2420m	1240m, 875m	
$(\text{N}_2\text{H}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$	3335m, 3325m, 3270m, 3195vw, 3165(vw)	1605s, 1585s, 1343w, 1305w, 1170m, 1160(sh) 930m	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$	3375w, 3320m, 3265w, 3185w	1600s, 1350w, 1287w, 1165m, 1095m, 900m	880vw ?
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{D}_4$	2520w, 2480m, 2420w, 2400w	1185m, 1090w, 985w, 850w, 765w	verdeckt
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$	3400m, 3315w	1605w, 1205m,	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{ND}_3$	2525m, 2400m	1200w?, 920m	

für $N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$ die NH-Resonanz bei 16.5 ppm; in dem Bereich von ca. 5 ppm tritt dagegen die NH-Resonanz der Hydrazin-Komplexe auf, während für $Mo(CO)_5NH_3$ Resonanz bei noch etwas höherem Feld gefunden wird. Wir halten die grosse chemische Verschiebung von ca. 14-17 ppm für die Diimin-Protonen charakteristisch. Wahrscheinlich weisen Protonen an sp^2 -hybridisierten, komplex-gebundenen N-Atomen immer grosse Verschiebungen auf; z.B. wird in $Cr(CO)_5-NH=C(CH_3)_2$ [19] oder $C_5H_5Mn(CO)_2NH=C(C_6H_5)CH_3$ [20] die NH-Resonanz bei 9.34 bzw. 9.59 ppm beobachtet, in $[PtCl(3-FC_6H_4N=NH)(PEt_3)_2]BF_4$ sogar bei 15.1 ppm [21].

In Übereinstimmung mit den Erwartungen findet man in den 1H -NMR-Spektren für $Mo(CO)_5N_2H_4$ zwei leicht verbreiterte NH-Resonanzen, in den Zweikern-Komplexen jedoch nur jeweils ein NH-Signal, das neben den anderen analytischen Befunden ebenfalls auf die symmetrische Brückenstruktur dieser Komplexe hinweist. Bemerkenswert ist dabei die Schärfe dieser Signale; z.B. betragen die Halbwertsbreiten der NH-Signale von $N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$, $[N_2H_4]_2[Mo(CO)_4]_2$ und $N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$ nur jeweils 2.7 Hz, 1.7 Hz bzw. 1.5 Hz.

UV-Spektren. Wie aus Fig. 2 und Tab. 3 zu ersehen ist, weisen die Hydrazin- und Ammoniak-Komplexe UV-Spektren auf, die für $Mo(CO)_5$ -Amin-Verbindungen typisch sind [22]. Demgegenüber besitzt $N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$ zusätzlich bei 511 nm eine intensive Bande, die für die in polaren Lösungsmitteln rotviolette Farbe des Komplexes verantwortlich ist. Der gemessene Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 10900 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ entspricht dabei nicht dem tatsächlichen Wert, da die Extinktion wegen der Zersetzlichkeit des Komplexes während der Messung ständig abnimmt und zwischen dem Auflösen der Verbindung in THF und der Messung etwa 30 sec verstreichen. Bei allen anderen bisher synthetisierten Diimin-Komplexen ist die Intensität der für die tiefe Farbigkeit verantwort-

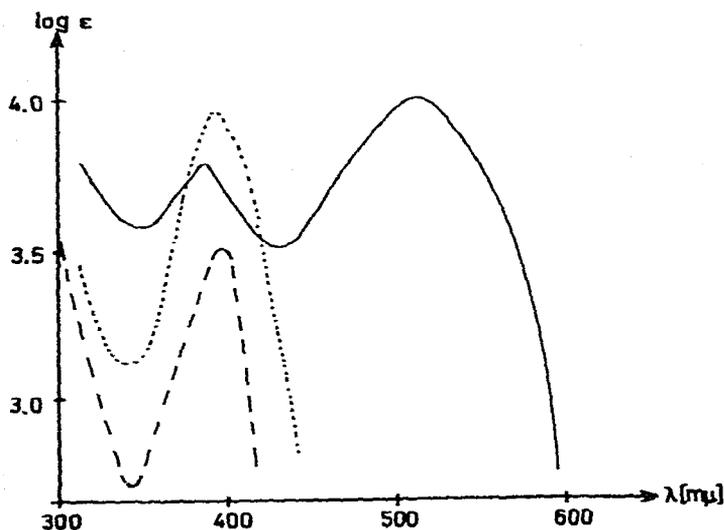


Fig. 2. UV-Spektren von $N_2H_2[Mo(CO)_5]_2$ (—), $N_2H_4[Mo(CO)_5]_2$ (·····) und $Mo(CO)_5NH_3$ (---) in THF.

TABELLE 3

UV-MAXIMA UND EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN VON MOLYBDÄN-NH-KOMPLEXEN
(LÖSUNGSMITTEL THF)

Komplex	λ (nm)	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)
N ₂ H ₂ [Mo(CO) ₅] ₂	511	10900
	377.5	5300
N ₂ H ₄ [Mo(CO) ₅] ₂	395	9250
	382	4220
Mo(CO) ₅ N ₂ H ₄	396	3330
Mo(CO) ₅ NH ₃	396	3330

lichen Absorptionen im selben Bereich noch wesentlich grösser; für N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ beträgt ϵ_{\max} (530 nm) z.B. 15000 l mol⁻¹ cm⁻¹.

Vergleich der Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexe

Während die spektroskopischen Eigenschaften der analogen Diimin-, Hydrazin- und Ammoniak-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram verblüffend ähnlich sind, ist die Reaktivität dieser Verbindungen ausserordentlich verschieden. Dies zeigt sich bereits an den Zersetzungspunkten der Diimin-Komplexe im festen Zustand; N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ beginnt sich bei 115°C, N₂H₂[W(CO)₅]₂ erst bei 142-145°C, N₂H₂[Mo(CO)₅]₂ dagegen bereits bei Raumtemperatur zu zersetzen. In Lösung ist diese unterschiedliche Reaktivität noch ausgeprägter, was die Handhabung des Molybdän-Komplexes bei Temperaturen unterhalb 0°C erfordert. Ähnliche Reaktivitätsabstufungen beobachtet man am komplexgebundenen Hydrazin in N₂H₄[M(CO)₅]₂ (M = Cr, Mo, W); während die Cr- und W-Komplexe bequem bei Normalbedingungen darstellbar sind, kann der Mo-Komplex nur bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Auf welchen Ursachen auch immer diese erhöhte Reaktivität von N₂H₂ und N₂H₄ in Molybdän-Komplexen beruht, könnte sie doch der Grund dafür sein, dass Nitrogenasen neben Eisen gerade Molybdän enthalten.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter N₂-Gas mit O₂-freien, absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt; Aceton wurde mit Molekularsieb "4 Å Perflorm" der Fa. Merck, Darmstadt getrocknet und anschliessend fraktioniert destilliert.

Aufnahme der Spektren

IR-Lösungsspektren in NaCl- bzw. CaF₂-Küvetten: PE 21 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen; Festkörper-Spektren: IR 10 der Fa. Beckman Instruments, München.

¹H-NMR-Spektren: C 60 HL-Spektrometer der Fa. Japan Electron Optics Lab. Co. Ltd.

UV-Spektren: DK-2 der Fa. Beckman Instruments. Für die Bestrahlungsreaktionen wurde ein 150 W Hg-Hochdruckbrenner Typ TQ 150 Z der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau, verwendet; das eingesetzte Hydrazin enthielt ca. 4% H₂O.

Darstellung von $\mu\text{-N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$

5 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (18.9 mmol) werden in 400 ml THF bei 10°C unter langsamem N_2 -Durchleiten 8 h bestrahlt. Bei -20°C wird diese Lösung mit 0.15 ml N_2H_4 (4.7 mmol) versetzt und auf 60 ml eingeeengt. Es wird 12 h auf -30°C gekühlt, wobei unumgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ausfällt, von dem abdekantiert wird. Die abdekantierte Lösung wird bei -20°C auf 30 ml eingeeengt und anschliessend 12 h auf -78°C gekühlt, wobei ein gelbbrauner Kristallbrei ausfällt; dieser wird nach Abpipettieren der Mutterlauge 12 h bei -20°C und 10^{-3} Torr getrocknet und anschliessend von restlichem $\text{Mo}(\text{CO})_6$ befreit, das bei einer Badtemperatur von -20°C gegen einen -196°C kalten Sublimationsfinger sublimiert wird. Dreimaliges Lösen des Rückstandes bei -20°C in THF und Auskristallisieren bei -78°C liefern ein fahlgelbes Kristallpulver, das 36 h bei -20°C und 10^{-3} Torr getrocknet wird, wobei nochmals Spuren von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ durch Sublimation gegen einen -196°C kalten Sublimationsfinger entfernt werden. Ausbeute: 340 mg, 7% bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 24.02; H, 1.02; N, 5.82; Mo, 38.57; $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Mo}_2$ (504.06) ber.: C, 23.80; H, 0.79; N, 5.56; Mo, 38.05.

Darstellung von $[\text{N}_2\text{H}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$

Bestrahlung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$. 400 mg $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$ (1.5 mmol) werden in 80 ml THF bei -25°C bestrahlt. Die Bestrahlung wird laufend durch Aufnahme der IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich verfolgt und abgebrochen, bevor bei 1778 cm^{-1} die $\nu(\text{CO})$ -Bande eines nicht identifizierten Nebenproduktes eine nennenswerte Intensität erreicht, was in der Regel nach 3-4 h der Fall ist. Die $\nu(\text{CO})$ -Bande von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$ bei 2068 cm^{-1} ist nach dieser Zeit verschwunden, während die Intensitäten der anderen $\nu(\text{CO})$ -Banden etwa gleich gross sind. Meistens kann am Auftreten einer $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1980 cm^{-1} auch die Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ beobachtet werden. (Der Erfolg der Bestrahlung war bei Verwendung verschiedener UV-Lampen teilweise sehr unterschiedlich, obwohl immer derselbe Lampentyp TQ 150 Z verwendet wurde; vermutlich ist dies auf Alterung der UV-Brenner und damit verbundenes Nachlassen der Strahlungsleistung zurückzuführen.) Nach dem Ende der Bestrahlung wird filtriert, bei -10°C bis -20°C auf 5 ml eingeeengt und auf -78°C gekühlt, wobei die Hauptmenge von $[\text{N}_2\text{H}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$ auskristallisiert. Nach Abpipettieren der Mutterlauge werden die Kristalle durch 2-3 maliges Lösen in einem Minimum von THF bei -20°C und erneutes Auskristallisieren bei -78°C gereinigt. Ausbeute 50 mg, 13% bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 20.94; H, 1.93; N, 11.30; Mo, 39.71; $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_8\text{Mo}_2$ (480.08) ber.: C, 20.00; H, 1.68; N, 11.68; Mo, 40.00.

Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ mit N_2H_4 . 4 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (15.1 mmol) werden in 400 ml THF bei 10°C unter Durchleiten von N_2 bis zur möglichst weitgehenden Umsetzung zu $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$ bestrahlt. Die Lösung wird nun 24 h bei dieser Temperatur aufbewahrt, wobei leichte Schwarzfärbung und Zersetzung auftritt. Dann wird auf ca. 80 ml eingeeengt und unumgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei -78°C teilweise auskristallisiert. Die überstehende Lösung wird bei dieser Temperatur abdekantiert und bei -20°C mit 0.15 ml N_2H_4 (4.7 mmol) versetzt und gerührt, bis die Temperatur etwa 0°C erreicht hat. Nun wird bei -30°C auskristalliert (möglicherweise muss noch etwas eingeeengt werden); die Kristall-

fraktion besteht hauptsächlich aus $[\text{N}_2\text{H}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ neben wenig $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$. Die Kristalle werden nach Abdekantieren der Mutterlauge bei -20°C getrocknet und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ durch Sublimation gegen einen -196°C kalten Finger entfernt. 2-3 maliges Umkristallisieren aus THF unterhalb -20°C führt schliesslich zu reinem $[\text{N}_2\text{H}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$. Ausbeute ca. 8% bezogen auf eingesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Zersetzung von $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ in THF. 100 mg $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ (0.2 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und 48 h bei 20°C gerührt. Die Lösung färbt sich schwarz und Zersetzungsprodukte scheiden sich ab. Es wird filtriert, das Filtrat eingeeengt und auf -78°C gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle bestehen ihrem IR-Festkörperspektrum zufolge aus nahezu reinem $[\text{N}_2\text{H}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$. Ausbeute 3% bezogen auf $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$.

Darstellung von $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$

60 mg $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$ (0.22 mmol) werden bei 20°C in 0.4 ml THF gelöst und anschliessend auf -78°C gekühlt. Es wird zuerst 1 Tropfen (0.03 ml) von 30%igem H_2O_2 (0.3 mmol) zugegeben, der bei dieser Temperatur sofort ausfriert. Anschliessend wird 1 Tropfen 0.1 N CuSO_4 -Lösung hinzugefügt, wobei sich an der Eintropfstelle bereits eine Rotfärbung zeigt. Die hochviskose, nahezu erstarrte Reaktionsmischung wird nun rasch aufgetaut, wobei sich die Lösung unter kräftigem Aufschäumen schwarzrot färbt. Nach dem Aufschäumen wird sofort (!) wieder auf -78°C gekühlt; anschliessend werden alle flüchtigen Bestandteile bei 10^{-3} Torr abkondensiert, wobei die Temperatur des Kühlbades innerhalb 12 h von -78°C auf 0°C ansteigt. Das nach dem Trocknen zurückbleibende rotviolette Pulver wird in etwa 2-3 ml wasserfreiem(!) Aceton bei -20°C gelöst, über eine G4 Fritte von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und auf -78°C gekühlt; es fallen kleine, hellrote Kristallnadelchen aus. Die überstehende Mutterlauge, die hauptsächlich $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ enthält, wird abpipetiert und verworfen. Die Kristalle werden nach dem Trocknen bei -25°C nochmals aus THF umkristallisiert. Man erhält etwa 5 mg $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$, 9% bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$.

Die bei -78°C ausfallenden Kristallnadeln, die in Analogie zu $\{\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2 \cdot 2 \text{THF}\}$ wahrscheinlich über H-Brücken gebundenes THF enthalten, können selbst durch 100-stündiges Trocknen bei 10^{-3} Torr und -25°C nicht restlos von diesem Solvat-THF befreit werden, während Trocknen bei 20°C zur raschen vollständigen Entfernung von THF führt. Die dabei erhaltenen Substanzen weisen zwar in manchen Fällen auch die korrekte elementaranalytische Zusammensetzung auf, enthalten jedoch den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zufolge bereits Zersetzungsprodukte. Die angegebenen Analysenwerte stammen von einer Substanz, die 100 h bei -25°C und 10^{-3} Torr getrocknet wurde.

Elementaranalysen: Gef.: C, 24.72; H, 0.78; N, 5.22; Mo, 38.29.

$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Mo}_2$ (502.04) ber.: C, 23.95; H, 0.40; N, 5.60; Mo, 38.20.

Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit N_2H_4

1 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (3.8 mmol), gelöst in 30 ml THF, wird mit 1 ml N_2H_4 (31 mmol) versetzt und 2 Tage bei 20°C unter Ausschluss von Licht gerührt. Die Farbe der Lösung ist danach gelb. Es wird zur Trockene abgezogen und unumgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ heraussublimiert. Der Rückstand wird mit THF extrahiert,

der Extrakt wird von unlöslichen Bestandteilen durch Filtration befreit. Das nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende gelbe Produkt wird zweimal aus Toluol umkristallisiert. Man erhält etwa 110 mg spektroskopisch reines $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$, 11% bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit NH_3

Durch eine Suspension von 1.15 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (4.35 mmol) in 40 ml THF wird unter Lichtausschluss gasförmiges NH_3 bis zur Sättigung geleitet. Etwa alle 3 Stunden wird für 10 min erneut mit NH_3 gesättigt. Nach 48 h wird zur Trockene abgezogen, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei 20°C und 10^{-3} Torr absublimiert und der Rückstand dreimal aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 57 mg spektroskopisch reines $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$, 5% bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

H-D-Austauschreaktionen

$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{ND}_3$

200 mg $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{ND}_3$ (0.82 mmol) werden in 10 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 10 mg KOD (0.17 mmol) und 1.5 ml D_2O (83 mmol) gegeben. Nach 1 stündigem Rühren bei 20°C wird zur Trockene abgezogen. Diese Operation wird noch zweimal ohne erneuten Zusatz von KOD wiederholt. Nach gründlichem Trocknen wird in Toluol gelöst, über eine G4-Fritte von unlöslichen Produkten abgetrennt und bei -30°C auskristallisiert. Man erhält den volldeuterierten Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{ND}_3$.

$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{D}_4$

100 mg $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4$ (0.37 mmol) werden in 4 ml THF gelöst und mit 0.5 ml D_2O (28 mmol) versetzt. Anschliessend wird 30 min bei 20°C gerührt, danach zur Trockene abgezogen. Der Austausch wird noch zweimal wiederholt. Nach dem dritten Austausch wird der getrocknete Rückstand in Toluol gelöst und bei -78°C auskristallisiert.

$\text{N}_2\text{D}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$

80 mg $\text{N}_2\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ (0.16 mmol) werden bei 0°C in 5 ml THF gelöst und mit 0.5 ml D_2O (28 mmol) versetzt. Dann wird 30 min lang gerührt. Nach Abziehen zur Trockene wird dieser Austausch noch einmal wiederholt und anschliessend aus THF umkristallisiert.

$\text{N}_2\text{D}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$

30 mg $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2$ (0.058 mmol) werden bei -5°C in 5 ml THF gelöst. Es wird mit 1.5 ml CD_3OD (33 mmol) versetzt und 30 min gerührt. Nach Abziehen zur Trockene wird der Austausch noch einmal wiederholt. Das erhaltene Produkt enthält Spuren undeutlierter Ausgangsverbindung.

Literatur

- 1 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) 309.
- 2 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 3 D. Sellmann, *Z. Naturforsch.*, 25b (1970) 890.
- 4 D. Sellmann, *Z. Naturforsch.*, 26b (1971) 1070.
- 5 W. Strohmeier, J.F. Guttenberger, H. Blumenthal und G. Albert, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3415.

- 6 H. Werner und R. Prinz, Chem. Ber., 99 (1966) 3582.
- 7 D. Sellmann, Z. Naturforsch. B, 25 (1970) 1482.
- 8 R.J. Angelici und L. Busetto, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 3197.
- 9 vergl. dazu H. Behrens und J. Vogel, Chem. Ber., 96 (1963) 2220.
- 10 G. Cetini und O. Gambino, Atti Accad. Sci. Torino 97 (1963) 757.
- 11 G. Cetini und O. Gambino, Atti Acad., Sci. Torino 97 (1963) 1197.
- 12 verg. dazu R.W.F. Hardy, R.C. Burns und G.W. Parshall in G.L. Eichhorn (Ed.), Inorganic Biochemistry, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1973, S. 745-793.
- 13 R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 3533; id., Science, 151 (1966) 172.
- 14 vergl. dazu D. Sellmann, Angew. Chem., 86 (1974) 692; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13 (1974) 639.
- 15 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, J. Organometal. Chem., 49 (1973) C22.
- 16 G. Huttner und W. Gartzke, Angew. Chem., 86 (1974) 860; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13 (1974) 822.
- 17 J.J. Turner, persönliche Mitteilung.
- 18 J. Chatt, G.A. Heath und R.L. Richards, J. Chem. Soc., (1974) 2074.
- 19 E.O. Fischer und L. Knauss, Chem. Ber., 103 (1970) 1262; E.O. Fischer und L. Knauss, Chem. Ber., 103 (1970) 3744.
- 20 W.A. Herrmann, Chem. Ber., 107 (1974) 2899.
- 21 G.W. Parshall, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 1822.
- 22 M. Wrighton, Chem. Rev., 74 (1974) 401.