

Preliminary communication

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden

IX^{*}. Diimin-Komplexe: 1. *trans*-N₂H₂ [C₅H₅Mn(CO)₂]₂

DIETER SELLMANN

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 22. September 1972)

Die Reduktion des atmosphärischen Stickstoffs in Nitrogenasen verläuft wahrscheinlich in 2-Elektronenschritten, die von komplexiertem N₂ über N₂H₂ und N₂H₄ zum NH₃ führen². Von den Zwischenstufen beansprucht das Diimin N₂H₂, der Grundkörper aller Azoverbindungen, darüber hinaus erhebliches Interesse, weil über seine Struktur noch immer beträchtliche Kontroversen bestehen. Dies rührt vermutlich daher, dass für spektroskopische Untersuchungen von freiem N₂H₂ einerseits nur unreine Substanzen zur Verfügung standen, andererseits die extreme Unbeständigkeit dieser Verbindung bei Normalbedingungen Untersuchungen mit einer ganzen Reihe von physikalischen Methoden, wie z.B. der ¹H-NMR-Spektroskopie, ausschliesst³.

Während man von N₂, N₂H₄ und NH₃ eine Reihe von Komplexen kennt, ist es bisher noch nie gelungen, das N₂H₂ in einem Komplex zu fassen. Im folgenden sei deswegen über die Isolierung und Charakterisierung des Diiminkomplexes *trans*-N₂H₂ [C₅H₅Mn(CO)₂]₂ vorläufig berichtet.

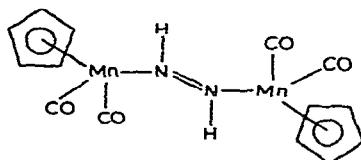
Bei der früher beschriebenen Oxidation von C₅H₅Mn(CO)₂N₂H₄ mit H₂O₂/Cu²⁺ in THF⁴ beobachtet man beim Erwärmen der Reaktionslösung auf -20° eine plötzliche N₂-Entwicklung, wobei sich die ursprünglich braune Lösung tiefblau färbt. Die blaue Farbe bleibt beim Abziehen des THF bis zur Trockne bestehen. Nach der Sublimation des bei der Oxidation ebenfalls gebildeten N₂-Komplexes C₅H₅Mn(CO)₂N₂ löst sich der Rückstand mit intensiver, tiefblauer Farbe in Benzol. Filtration, Chromatographie über SiO₂/Benzol (die blaue Substanz läuft dabei als einheitliche Zone) und anschließende Umkristallisation aus Toluol bei -78° liefern schwarzblaue, feine Kristalle. Sie sind einige Zeit an Luft beständig, lösen sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und zersetzen sich bei 110°–120°, wobei die schwarzblaue Farbe in hellbraun umschlägt. Eine benzolische Lösung der Kristalle entfärbt sich langsam beim Erwärmen auf 50°, wobei C₅H₅Mn(CO)₂N₂ und C₅H₅Mn(CO)₂NH₃ in der Lösung nachgewiesen werden können.

* Für VIII Mitteilung siehe Ref. 1.

Im IR-Spektrum (KBr) tritt als charakteristische Absorption für diese Verbindung im N–H-Valenzbereich ausschliesslich eine scharfe $\nu(\text{N–H})$ bei 3250 cm^{-1} auf, die sich somit auch durch ihre Lage eindeutig von den N–H-Valenzschwingungen unterscheidet, die man für $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NH}_3$ (3295w, 3370s) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_4$ (3180m, 3275m, 3320m, 3365s) beobachtet. Da für *trans*- N_2H_2 im IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{N–H})$ -Schwingung erwartet wird, ist dies bereits ein sicherer Hinweis auf die *trans*-Struktur. Damit stimmt überein, dass im Bereich von $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ keine $\nu(\text{N=N})$ -Schwingung zu beobachten ist. Die für *trans*- N_2H_2 ebenfalls im IR-Spektrum zu erwartende unsymmetrische N–N–H-Deformation wird versuchsweise der bei 1338 cm^{-1} auftretenden Absorption zugeordnet. Neben den für den N_2H_2 -Liganden verantwortlichen Banden treten die üblichen Absorptionen des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Restes auf. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen erscheinen z.B. bei 1855 und 1910 bzw. in Benzol bei 1880 und 1915 cm^{-1} .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Kristalle in Aceton- d_6 weist ausschliesslich 2 Signale bei -4.82 ppm (C_5H_5) und -14.27 ppm (N_2H_2) (bezogen auf TMS) mit dem Intensitätsverhältnis 5/1 auf. Das letztere Signal ist etwas verbreitert; die grosse Verschiebung zu tiefen Feldern weist auf eine erhebliche Acidität der Diiminprotonen hin.

Reaktives Verhalten, Elementaranalysen, Mol-Gewichtsbestimmung sowie IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren machen für die beschriebene Verbindung folgende zentrosymmetrische Struktur wahrscheinlich:



Dieser Komplex schliesst die Lücke, die bislang in der Reihe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_4$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NH}_3$ bestanden hat und stellt zugleich den ersten N_2H_2 -Komplex überhaupt dar, der in Substanz gefasst werden konnte. Damit ist jetzt zum erstenmal eine Serie von Komplexen bekannt, in der Stickstoff in den Oxidationsstufen 0 bis -3 an dasselbe Metall gebunden ist. (Elementaranalyse: Gef.: C, 43.64; H, 3.19; N, 7.50; Mn, 28.80 Mol-Gew. massenspektroskopisch 382. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ber.: C, 44.00; H, 3.15; N, 7.35; Mn, 28.78%; Mol-Gew. 382.11.)

DANK

Zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. H.P. Fritz für die grosszügige Förderung dieser Untersuchung.

LITERATUR

1 D. Sellmann und G. Maisel, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 718.

J. Organometal. Chem., 44 (1972)

- 2 vergl. dazu: J.R. Postgate (Ed.), *The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen-Fixation*, Plenum Press, London, 1971.
 - 3 (a) S.N. Foner und R.L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 719;
(b) E.J. Blau und B.F. Hochheimer, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 1174;
(c) K. Rosengren und G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 507;
(d) A. Trombetti, *Canad. J. Phys.*, 46 (1968) 1005.
 - 4 D. Sellman, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 1017; *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 10 (1971) 919.
- J. Organometal. Chem.*, 44 (1972)