

*Journal of Organometallic Chemistry*, 199 (1980) 77–85  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**CYCLOVOLTAMMETRISCHE UND PRÄPARATIVE UNTERSUCHUNGEN  
ZUM REDOXVERHALTEN DER  $N_2^-$ ,  $N_2H_2^-$ ,  $N_2H_4^-$  UND  $NH_3$ -KOMPLEXE  
[ $C_5H_5Mn(CO)_2$ ] $_xL$  MIT  $x = 1$  FÜR  $L = N_2, N_2H_4, NH_3$  UND  $x = 2$  FÜR  $L = N_2H_2$**

THOMAS WÜRMINGHAUSEN und DIETER SELLMANN

*Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität-Gesamthochschule-Paderborn, Warburger Strasse 100, 4790 Paderborn (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Mai 1980)

### Summary

The investigation of [ $C_5H_5Mn(CO)_2$ ] $_xL$  ( $x = 1, L = N_2, N_2H_4, NH_3; x = 2, L = N_2H_2$ ) complexes allows measurement of the redox potentials of a complete series of complexes containing N-ligands in the oxidation states from  $N^0$  to  $N^{-3}$  for the first time. Surprisingly the  $N_2$  complex is reduced more easily than the corresponding CO complex. The hydrazine complex is oxidized to the binuclear diazene complex and to the  $N_2$  complex, respectively. The mononuclear diazene complex which cannot be isolated, is formed as an intermediate. The ammonia complex can be oxidized, yielding the hydrazine as well as the dinitrogen complex. The results are discussed in respect to  $N_2$  fixation; reaction mechanisms are proposed.

### Zusammenfassung

Die Untersuchung der Titelkomplexe macht zum erstenmal die Redoxpotentiale einer vollständigen Komplexserie mit N-Liganden in den Oxidationsstufen von  $N^0$  bis  $N^{-3}$  zugänglich. Überraschenderweise ist der  $N_2$ -Komplex leichter zu reduzieren als der korrespondierende CO-Komplex. Der Hydrazinkomplex lässt sich zum zweikernigen Diazenkomplex und zum  $N_2$ -Komplex oxidieren, wobei als Zwischenstufe der bislang nicht isolierbare einkernige Diazenkomplex auftreten muss. Der Ammoniakkomplex lässt sich zum Hydrazin- und weiter zum  $N_2$ -Komplex oxidieren. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die  $N_2$ -Fixierung diskutiert und Reaktionsmechanismen werden vorgeschlagen.

### 1. Einleitung

Die Reduktion molekularen Stickstoffs zu Ammoniak oder organischen Stickstoffverbindungen unter milden und katalytischen Bedingungen ist ein bis

heute ungelöstes Problem. Da molekularer Stickstoff in Nitrogenasen wie auch in nichtenzymatischen Systemen wahrscheinlich durch Koordination an Übergangsmetalle erst aktiviert und dann anschliessend über Zwischenstufen wie  $N_2H_2$ - und  $N_2H_4$ -Komplexe reduziert wird, ist die Kenntnis der dabei aufzubringenden Reduktionspotentiale von grundlegender Bedeutung. Der einzige bisher bekannte Übergangsmetallkomplex, der nicht nur eine lückenlose Serie von  $N_2$ -,  $N_2H_2$ -,  $N_2H_4$ - und  $NH_3$ -Komplexen bildet, sondern auch mit molekularem Stickstoff einen  $N_2$ -Komplex ergibt, dessen  $N_2$ -Ligand im Prinzip katalytisch zu Azomethan reduzierbar ist, ist das  $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Fragment [1]. Es war daher von grundsätzlichem Interesse für uns, zu untersuchen, ob sich die chemisch erhaltenen Ergebnisse eventuell auch elektrochemisch erzielen lassen, und welche Redoxpotentiale die Serie  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_xL$ , ( $x = 1$  für  $L = CO, N_2, N_2H_4, NH_3$ ;  $x = 2$  für  $N_2H_2$ ) aufweist. Da die Stammverbindung  $C_5H_5Mn(CO)_3$  isoelektronisch zum Distickstoffkomplex ist, wurde sie in die Untersuchung miteinbezogen.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. $C_5H_5Mn(CO)_3$

$C_5H_5Mn(CO)_3$  lässt sich bei 258 K im Basiselektrolyten 0.08 M  $[Bu_4N]ClO_4/THF$  an einer Platinelektrode bei einem Halbpeakpotential von  $E_{p/2}^1 = -2.34$  V und in einem zweiten Schritt bei  $E_p^2 = -2.82$  V reduzieren \*; (der zweite  $E_{p/2}$ -Wert ist wegen der Überlagerung durch den ersten Peak nicht messbar; zu den Potentialangaben s. den experimentellen Teil.)

Die erste Reduktion ist bei einer Scangeschwindigkeit von  $100 \text{ mV s}^{-1}$  reversibel, bei langsamerem Scan (ab etwa  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) aber völlig irreversibel. Nach den Arbeiten von Nicholson und Shain [3] müssen die Strom-Spannungskurven ( $i/E$ -Kurven) für die verschiedenen Scangeschwindigkeiten ( $0.001-100 \text{ V s}^{-1}$ ) als irreversible chemische Reaktion nach reversiblen Elektronenübergang gedeutet werden, wobei man dem Primärprodukt eine Lebensdauer im Sekundenbereich zuordnen kann. Die coulometrische Analyse bei  $-2.4$  V deutet auf eine Zweielektronenübertragung (gemessen:  $n = 2.4$ ) hin.

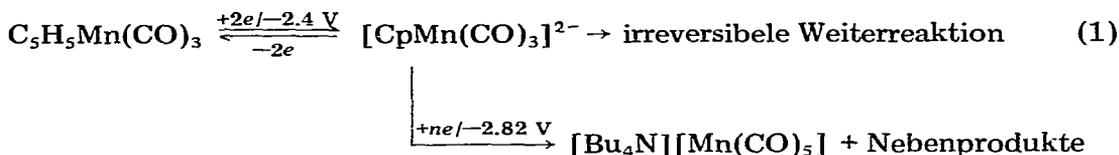
Bei der präparativen Elektrolyse fällt eine rote temperatur- und luftlabile Substanz aus, deren Strukturklärung bisher noch nicht gelungen ist. Sämtliche Versuche zur Charakterisierung (IR,  $^1H$ -,  $^{13}C$ -NMR, ESR, Felddesorptionsmassenspektrometrie, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, Derivatisierung mit  $CH_3I$ ) schlugen fehl oder brachten keine schlüssigen Aussagen. Die C, H, N, O-Analyse deutet jedoch auf eine Verbindung der Bruttozusammensetzung  $[Bu_4N][C_5H_5Mn(CO)_3]$ .

Die zweite Reduktion bei  $E_p^2 = -2.82$  V ist bis zu der höchsten gemessenen Scangeschwindigkeit ( $100 \text{ V s}^{-1}$ ) irreversibel. Um die Natur des gebildeten Produktes aufzuklären, wurde bei diesem Potential präparativ elektrolysiert. Man erhält überraschenderweise  $[Bu_4N][Mn(CO)_5]$  (IR:  $\nu(CO)$  1895, 1855  $\text{cm}^{-1}$ ).  $[Bu_4N][Mn(CO)_5]$  konnte nicht vom Leitsalz abgetrennt werden, die Identifizierung beschränkte sich daher auf den IR-spektroskopischen Vergleiche mit

\* Dessy et al. [2] berichten von nur einem Reduktionspeak bei  $-3.5$  V vs.  $10^{-3} \text{ AgClO}_4/\text{Ag}$  in Dimethoxyethan bei Raumtemperatur.

einer authentischen Verbindung, die nach Ref. 4 hergestellt wurde. Mit  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  erhält man somit das gleiche Produkt wie bei der chemischen Reduktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  mit Natrium in Hexamethylphosphorsäuretri- amid [5] oder flüssigem Ammoniak. Offensichtlich ist das Reduktionspotential von  $-2.82$  V und das Reduktionsvermögen von Natrium unter diesen Bedingungen so hoch, dass das primär gebildete Reduktionsprodukt in bislang ungeklärter Weise zu  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  zersetzt wird.

Versuchsweise lässt sich die Reduktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  nach Gl. 1 beschreiben:



## 2.2. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$  lässt sich unter gleichen Versuchsbedingungen wie  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  bei  $E_{p/2} = -2.08$  V reduzieren. Das verwendete  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$  enthält jeweils etwa 13.5%  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  und wurde nicht durch HPL-Chromatographie weitergereinigt [6], da sich bei den hier beschriebenen Experimenten zeigte, dass  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  ausreichend verschiedene Reduktionspotentiale aufweisen, um nebeneinander untersucht werden zu können.

Der Distickstoffkomplex solvolysiert bei Temperaturen oberhalb von 283 K in THF zum THF-Komplex, der ebenfalls unter diesen Bedingungen bei  $E_{p/2} = -2.01$  V reduzierbar ist. Da ausserdem an der Pt-Elektrode mit katalytischen Zersetzungsreaktionen gerechnet werden muss, wurde durch Korrelation der Intensitäten geeigneter  $\nu(\text{CO})$ -Banden und der cyclovoltammetrischen Peakgrösse sichergestellt (s. den exp. Teil), dass der Reduktionspeak tatsächlich dem Distickstoffkomplex zuzuordnen ist.

Ein zweiter Reduktionspeak kann nicht registriert werden. Dabei lässt sich nicht ausschliessen, dass ein Peak geringer Intensität durch die  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Verunreinigung überdeckt wird.

Überraschenderweise lässt sich der Reduktionspeak jedoch nicht registrieren, wenn das Leitsalz kation  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$  durch  $\text{Li}^+$  ersetzt wird. Die gleiche Beobachtung gilt für die Reduktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ; eine Klärung dieses Befundes steht noch aus [7]. Die cyclovoltammetrischen Messungen zeigen, dass die bei der Reduktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$  erzeugte Spezies, im Gegensatz zum Verhalten von  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3$ , beträchtlich reaktiver sein muss. Selbst bei Scangeschwindigkeiten von  $100 \text{ V s}^{-1}$  ist der Peak vollständig irreversibel. Die Lebensdauer des Primärproduktes muss demnach in der Grössenordnung von  $<10^{-3}$  s liegen, wobei als Mechanismus eine schnelle chemische Reaktion angenommen werden kann, die dem Reduktionsschritt folgt. Im Gegensatz zur  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Reduktion wird nach der coulometrischen Messung auf den  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ -Komplex nur ein Elektron übertragen (gemessen:  $n = 1.3$ ). Wie dieses Radikal-anion weiterreagiert, ist bislang ungeklärt. Orientierende präparative Elektrolysen zeigen jedoch, dass (1) kein molekularer Stickstoff abgespalten wird, (2)

nach der Elektrolyse keine metallorganischen Carbonylverbindungen in der Lösung nachzuweisen sind und dass (3) der Gehalt an  $C_5H_5Mn(CO)_3$  unverändert ist.

Der Unterschied von 260 mV in den Reduktionspotentialen von  $C_5H_5Mn(CO)_3$  und  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$  zeigt, dass überraschenderweise der  $N_2$ -Komplex  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$  leichter reduzierbar ist als der korrespondierende CO-Komplex  $C_5H_5Mn(CO)_3$ . Das legt nahe, auf eine grössere Reaktivität des  $N_2$ - im Vergleich zum CO-Liganden zu schliessen und wäre vereinbar mit der ebenfalls grösseren Reaktivität des  $N_2$ -Liganden gegenüber dem bei 243 K rasch verlaufenden nucleophilen Angriff mit  $R^-$ -Ionen ( $R = \text{Phenyl, Methyl}$ ). Andererseits weisen IR-,  $^1H$ -NMR- und Photoelektronenspektren [8,9] darauf hin, dass die Elektronendichte am Metallzentrum im  $N_2$ -Komplex grösser ist als im CO-Komplex; aufgrund dieser Daten ist eigentlich eine Erschwerung für die Übertragung zusätzlicher Elektronendichte auf den  $N_2$ -Komplex zu erwarten.

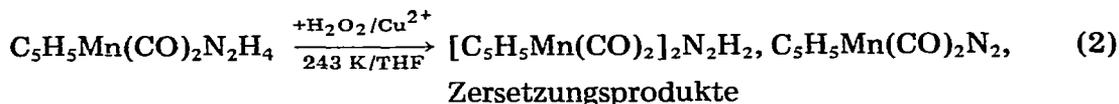
Während die bisher untersuchten Übergangsmetallkomplexe, mit denen sich Distickstoff reduzieren lässt [10], nicht zu Vergleichszwecken verwendet werden können, da sie durchweg von stark reduzierenden Systemen ausgehen, liefert die Natur in den Nitrogenasen das beste Beispiel für eine derartige Reaktivitätsumpolung. Normalerweise ist CO (s. z.B. die Synthese von Formiaten) sehr viel reaktiver als  $N_2$ ; die Aktivität von Nitrogenasen wird jedoch durch CO vollständig blockiert, während Distickstoff enzymatisch rasch reduziert wird.

### 2.3. $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$

Der Diazenkomplex  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$  wird bei  $E_{p/2}^1 = 0.27$  V reversibel und bei  $E_{p/2}^2 = 1.0$  V irreversibel oxidiert. Bei Reduktionsversuchen werden gleichfalls zwei Peaks, beide sind irreversibel, bei  $E_{p/2}^3 = -1.53$  V und  $E_{p/2}^4 = -1.98$  V beobachtet. Coulometrische Daten können in diesem System nicht erhalten werden, da sich wahrscheinlich nichtleitende Deckschichten auf der Elektrode bilden, die nach kurzer Zeit den Stromfluss fast völlig unterbinden. Präparative Elektrolysen werden aus diesem Grund nicht durchgeführt. Sofern  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$  eine Zwischenstufe der  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$  Reduktion ist, kann es also nicht gefasst werden, da es leichter reduzierbar ist als die Ausgangs-Verbindung.

### 2.4. $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$

Die Umsetzung von  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$  zu  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$  nach Gl. 2 gehorcht keiner klaren Stöchiometrie, da neben dem Diazenkomplex stets auch der  $N_2$ -Komplex  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$  sowie erhebliche Mengen von Zersetzungsprodukten gebildet werden:



Der einkernige Diazen-Komplex  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_2$  ist nicht isolierbar; alle bisher synthetisierten Komplexe, in denen der  $N_2H_2$ -Ligand zweifelsfrei als Diazen,  $HN=NH$ , vorliegt, sind zweikernige Komplexe, da der Diazen-Ligand bei Normalbedingungen anscheinend nur von zwei Metallzentren ausreichend stabilisiert wird.

Die cyclovoltammetrische Messung zeigt, dass eine reversible Oxidation von  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$  bei  $E_{p/2} = 0.21$  V möglich wird. Weitere irreversible Oxidationen sind bei höheren Potentialen ( $E_p = 0.67; 0.98; 1.13$  V) zu beobachten. Durch präparative Elektrolysen bei 0.2 V wird mit 17% Ausbeute  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$  und als Zersetzungsprodukt  $C_5H_5Mn(CO)_3$  gebildet. Bei der chemischen Oxidation mit  $H_2O_2$  nach Gl. 2 erhält man jedoch höhere  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ -Ausbeuten von knapp 50%. Die Bildung des  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$ -Komplexes kann in diesem System nicht beobachtet werden.

Elektrolysiert man jedoch  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$  zusammen mit einer äquimolaren Menge  $C_5H_5Mn(CO)_2THF$  wird die Lösung nach einiger Zeit tiefbau. Das Infrarotspektrum der Lösung zeigt dann im  $\nu(CO)$ -Bereich eine zusätzliche Bande bei  $1881\text{ cm}^{-1}$  für den zweikernigen Diazenkomplex; die zweite für  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$  zu erwartende  $\nu(CO)$ -Bande bei  $1915\text{ cm}^{-1}$  wird dabei von der  $\nu(CO)$ -Bande des Hydrazin-Komplexes bei  $1908\text{ cm}^{-1}$  überlagert.

Dieses Ergebnis legt nahe, dass als Zwischenstufe der Oxidation der Einkern-Diazen-Komplex  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_2$  auftritt, der bei Abwesenheit von  $CpMn(CO)_2THF$  sofort weiterreagiert, bei Anwesenheit des THF-Komplexes jedoch durch Bildung des Zweikern-Komplexes  $[CpMn(CO)_2]_2N_2H_2$  stabilisiert wird. Bei weiterer Elektrolyse wird dann auch daraus jedoch wieder der  $N_2$ -Komplex erzeugt (verg. Tab. 1).

Für die Bildung eines Diazen- aus dem Hydrazinkomplex wäre insgesamt eine 2e-Oxidation, für die Bildung des Distickstoffkomplexes eine 4e-Oxidation notwendig. Demgegenüber findet nach der coulometrischen Messung nur eine 1e-Oxidation statt. Dieser Widerspruch kann zwanglos durch die Annahme von Disproportionierungsstufen nach dem elektrochemischen Primärschritt gedeutet werden.

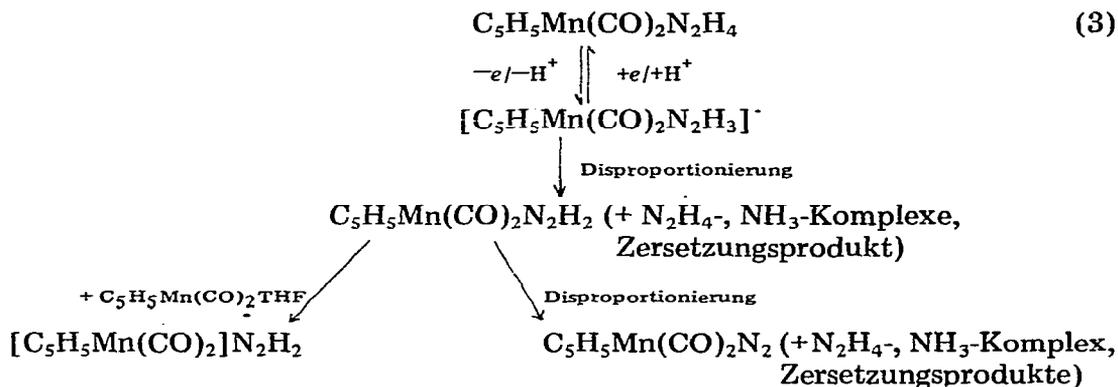
Ein Reaktionsschema, in dem das erste Produkt auch protoniert vorliegen

TABELLE 1  
CYCLOVOLTAMMETRISCHE DATEN DER  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_xL$ -KOMPLEXE  
( $x = 2$  für  $L = N_2H_2$ ,  $x = 1$  für alle anderen L)

	L						
	CO	N <sub>2</sub>	THF	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe
$E_{p/2}$ [V]	-2.34 <sup>a</sup>	-2.08	-2.01	-1.53 <sup>a</sup>	-2.36	-2.56	
$E_p$ [V]	-2.42	-2.23	-2.16	-1.63	-2.50	-2.79	
$i_p$ [ $\mu A\text{ mmol}^{-1}\text{ l}^{-1}$ ]	11.6	5.2	1.1	1.6	3.6	1.0	
$n$ (coulometrisch)	2	1		<sup>b</sup>			
Reversibilität	rev.	irrev.	irrev.	irrev.	irrev.	irrev.	
Oxidation							
$E_{p/2}$ [V]				0.27 <sup>a</sup>	0.21 <sup>a</sup>	0.19 <sup>a</sup>	0.63
$E_p$ [V]				0.35	0.31	0.29	0.73
$i_p$ [ $\mu A\text{ mmol}^{-1}\text{ l}^{-1}$ ]				3.9	3.3	2.1	6.6
$n$ (coulometrisch)				<sup>b</sup>	1	<sup>b</sup>	1
Reversibilität				rev.	rev.	rev.	rev.
bei $100\text{ mV s}^{-1}$							

<sup>a</sup> Weitere Red.- oder Ox-Peaks, s. Text. <sup>b</sup> Keine Messergebnisse erhältlich.

könnte, lässt sich versuchsweise nach Gl. 3 formulieren, in dem einzelne Oxidationsschritte ähnlich wie für die Oxidation von freiem  $N_2H_4$  vorgeschlagen werden [11]:



Nach einem Stromfluss, der etwa 40% über dem für einen 1e-Schritt berechneten liegt, werden nach der präparativen Elektrolyse in geringer Menge  $C_5H_5Mn(CO)_2NH_3$  und noch unumgesetztes oder zurückgebildetes  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$  nachgewiesen. Wenn dieser Komplex aber ein Produkt eines Disproportionierungsschrittes wäre, sollte er von neuem umgesetzt werden, so dass insgesamt mindestens eine 2e-Oxidation zu beobachten sein müsste. Der  $NH_3$ -Komplex (der auch bei der chemischen Oxidation nach Gl. 2 entsteht) wird in geringer Menge nachgewiesen und wesentlich langsamer oxidiert (vergl. 2.5) und kann daher ebenfalls nicht als stöchiometrisches Produkt eines Disproportionierungsschrittes aufgefasst werden. Im einzelnen muss daher der Reaktionsverlauf noch komplizierter sein, als er nach Gl. 3 formuliert wird.

Die Reduktion der Hydrazinkomplexes wird irreversibel bei  $E_{p/2} = -2.36$  V möglich. Dieses Potential ist hoch genug, um den  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$ -Komplex prinzipiell als Produkt der  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ -Reduktion abfangen zu können.

Während der potentialkontrollierten Oxidation des  $N_2H_4$ -Komplexes wird gleichzeitig an der Gegenelektrode ohne Potentialkontrolle reduziert. Als Produkte dieser Reduktion werden  $NH_3$  (Nachweis mit  $K_2HgI_4/H_2O$ ) und  $C_5H_5Mn(CO)_3$  identifiziert.

## 2.5. $C_5H_5Mn(CO)_2NH_3$

Das elektrochemische Verhalten des  $NH_3$ -Komplexes interessiert (a) wegen der Frage nach seiner Stabilität gegenüber Reduktion, da er das letzte Glied in der Reduktionsreihe vom  $N_2$ - zum  $NH_3$ -Komplex darstellt und (b) da der  $NH_3$ -Komplex als Ausgangsverbindung für die Synthese der  $N_2H_4$ - und  $N_2$ -Komplexe in Frage kommt. Mit  $E_{p/2}^1 = -2.56$  V hat  $C_5H_5Mn(CO)_2NH_3$  das höchste Reduktionspotential (irreversibel) aus der Reihe dieser Komplexe und sollte demnach als letztes Reduktionsprodukt des  $N_2$ -Komplexes fassbar sein.

Die Oxidation wird bereits bei  $E_{p/2}^2 = 0.19$  V (reversibel) und ausserdem bei  $E_{p/2}^3 = 1.2$  V (irreversibel) möglich.

Bei Oxidationsversuchen von  $C_5H_5Mn(CO)_2NH_3$  (Potential 0.19 V) sinkt die Stromdichte nach kurzer Zeit auf sehr kleine Werte ab, so dass bei der coulometrischen Messung die Zahl der übertragenen Elektronen nicht bestimmt werden

kann und bei präparativen Elektrolysen mit kleinsten Umsätzen (34 A s) und prohibitiv langen Reaktionszeiten (96 Std.) gearbeitet werden muss.

Nach der Elektrolyse kann das nicht umgesetzte  $C_5H_5Mn(CO)_2NH_3$  zurückgewonnen werden. Als Produkte entstehen  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$  (ca. 0.1% Materialausbeute, mit einem ca. 90%igen Überschuss an  $C_5H_5Mn(CO)_3$  aus Zersetzungsreaktionen) und  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$ . Da der Hydrazinkomplex bei dem angelegten Potential bereits oxidiert wird (s. Teil 2.4), können nur Spuren dieser Verbindung nachgewiesen werden. Trotzdem ist damit gezeigt, dass elektrochemisch (im Gegensatz zu den bisher erfolglosen Versuchen mit chemischen Oxidationsmitteln [12]) diese N—N-Bildung geknüpft werden kann.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft in Ar-gesättigten Elektrolyten durchgeführt, gemessen wurde bei 258 K.

Die Cyclovoltogramme wurden in einer thermostatisierten Messzelle [13] und, soweit nicht anders angegeben, mit 5 ml 0.08 M (n-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> in Tetrahydrofuran und Komplexkonzentrationen von typischerweise 4 mmol l<sup>-1</sup> aufgenommen. Die stationäre Pt-Draht-Arbeits Elektrode hat eine Fläche von 3.1 mm<sup>2</sup>. Die elektrochemische Reaktion wird im Fall von  $i_{Ox}/i_{Red} = 1 \pm 0.1$  bei 100 mV s<sup>-1</sup> Scan-Geschwindigkeit als reversibel bezeichnet. Die  $\Delta(E_p^{Ox}/2 - E_p^{Red}/2)$ -Werte liegen erheblich über den theoretisch zu erwartenden und wurden nicht zur Interpretation herangezogen. Eine Korrektur für den Potential-Messfehler ("iR-drop") wurde nicht vorgenommen. Für coulometrische Messungen wurden jeweils etwa 0.2 mmol Substanz in einer thermostatisierten Elektrolyseapparatur mit D4-Diaphragma, einer Pt-Arbeits Elektrodenfläche von 24 cm<sup>2</sup> und einer Elektrolytmenge von 150 ml umgesetzt. Präparative Elektrolysen wurden in einer gleichen Zelle mit bis zu 13 mmol Komplex durchgeführt. Das Potential der verwendeten wässrigen, KCl gesättigten Doppeldiaphragma-Ag/AgCl-Elektrode (Philips R11D-NS) wurde über eine Haber-Luggin-Kapillare abgenommen. Alle Potentialangaben beziehen sich auf diese Elektrode. Es wurden Geräte der Fa. Bank Modell Wenking, verwendet: Potentiostat LB 75 H, Integrator SSI 70, Voltage Scan Generator VSG72. Zur Registrierung wurden ein x/y-Schreiber (Linseis 2800), ein xt-Schreiber (Linseis Serie 2000) und ein Zweikanaloszillograph (Tektronix T 912) benutzt. Für IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektroskopische Messungen wurden die Geräte Perkin—Elmer 577, Varian EM 360A und Varian 311A verwendet. Die Leitsalze wurden nach Ref. 14 hergestellt und gereinigt.  $C_5H_5Mn(CO)_3$  (Fa. Ventron) wurde vor der Verwendung sublimiert,  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ ,  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$ ,  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$  bzw.  $C_5H_5Mn(CO)_2NH_3$  wurden nach den Ref. 15—18 hergestellt.

#### 3.1. Cyclovoltametrische (CV) Untersuchung an $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$

Die CV-Messungen von  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$  wurde an Proben mit 87.5% N<sub>2</sub>-Komplexgehalt und 13.5%  $C_5H_5Mn(CO)_3$  (Integrale der  $C_5H_5$ -Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum) vorgenommen. Bei der Messtemperatur (258 K) wurde in THF/0.08 M (n-Bu<sub>4</sub>N)ClO<sub>4</sub> neben den  $\nu(CO)$ -Bänder von  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$  und  $C_5H_5Mn(CO)_3$  die  $\nu(CO)$ -Bande des Solvolyseproduktes  $C_5H_5Mn(CO)_2THF$  bei 1848 cm<sup>-1</sup> mit einer Intensität von ca. 10% der  $\nu(CO)$ -Bandes des N<sub>2</sub>-Kom-

plexes bei  $1910\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Alle Absorptionsbanden bleiben in ihrer Intensität bis zum Abbruch der Messung nach mehr als einer halben Stunde konstant.

Folgende Experimente wurden durchgeführt, um sicherzustellen, dass der bei  $E_{p/2} = -2.08\text{ V}$  registrierte Peak, der der  $\text{N}_2$ -Komplex-Reduktion zugeordnet wird, nicht durch andere Effekte hervorgerufen wird: Dem Basiselektrolyten (5 ml) wurden 6 mal je  $50\text{ }\mu\text{l}$  Wasser zugesetzt. Es wurde im interessierenden Spannungsbereich kein Peak beobachtet. Eine katalytische Zersetzung des  $\text{N}_2$ -Komplexes an der Pt-Elektrode zu einer unbekanntem elektroaktiven Spezies liess sich ausschliessen. Bei einer Zersetzung sollte der dadurch zustandekommende Peak bei  $-2.08\text{ V}$  im Laufe von mehreren Messungen im Minutenabstand grösser werden bzw. bei einer extrem schnellen Zersetzung sollte die  $\nu(\text{CO})$ -Bandenintensität des  $\text{N}_2$ -Komplexes nach der Messung geringer sein als vor der Messung. Beides war nicht der Fall.

Um auszuschliessen, dass der Reduktionspeak durch die Verunreinigung mit  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$  hervorgerufen wird, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Photochemisch aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  hergestelltes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  [18] wurde cyclovoltammetrisch vermessen, wobei der Peakstrom mit der Intensität der  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $1848\text{ cm}^{-1}$  korreliert wurde. Ein entsprechender Peakstrom kann der Menge an  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  zugeordnet werden, die nach der Intensität der Bande bei  $1948\text{ cm}^{-1}$  in der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$  Messung vorhanden ist. Der so berechnete erreicht jedoch nur 9% des tatsächlich gemessenen Peakstromes.

### 3.2. Präparative Elektrolysen

Die präparative Elektrolyse von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  (11 mmol) ergab bei  $-2.4\text{ V}$  nach 149 A s 160 mg eines roten Feststoffes, der mit THF bei 253 K gewaschen und elementaranalytisch (Perkin-Elmer 240) untersucht wurde: Gef.: C, 64.83; H, 9.40; N, 3.03; O, 10.95.  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{MnNO}_3$  ber.: C, 64.57; H, 9.19; N, 3.14; O, 10.76%.

Die präparative Elektrolyse von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_4$  (13 mmol) ergab bei 0.2 V nach 1771 A s eine gelb-braune Lösung, die zur Trockne abgezogen, mit Toluol extrahiert und wiederum zur Trockne abgezogen wurde. Aus dem gelb-braunen Feststoff wurde der  $\text{N}_2$ -Komplex (gemeinsam mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  sublimiert und anhand seines charakteristischen IR-Spektrums in Hexanlösung identifiziert. Der Rückstand wurde massenspektroskopisch untersucht und der nicht umgesetzte Hydrazinkomplex bzw. der gebildete Ammoniakkomplex durch Vergleich mit den authentischen Verbindungen unter Hochauflösungsbedingungen identifiziert (EI/FI/FD-Quelle,  $T_Q = 493\text{ K}$ , Auflösung: ca. 10000, 10% Tal Def.). Die präparative Elektrolyse von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NH}_3$  (2.3 mmol) wurde nach einer Strommenge von 34 A s bei 0.2 V abgebrochen. Die Lösung wurde, wie bei der Aufarbeitung des  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Komplexes beschrieben, untersucht und die  $\text{N}_2$ -,  $\text{N}_2\text{H}_4$ - und  $\text{NH}_3$ -Komplexe analog identifiziert.

### Dank

Wir danken dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen für die grosszügige finanzielle Unterstützung und Frl. R. Wissmann für ihre Mitarbeit.

## Literatur

- 1 D. Sellmann und W. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **183** (1978) 183.
- 2 R.E. Dessy, F.E. Stary, R.B. King und M. Waldrop, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 471.
- 3 R.S. Nicholson und I. Shain, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 706.
- 4 J. Kleinberg (Ed.), *Inorganic Syntheses Vol. VII*, McGraw-Hill, London, 1963.
- 5 J.E. Ellis, R.A. Faltynek und S.G. Hentges, *J. Organometal. Chem.*, **120** (1976) 389.
- 6 D. Sellmann, E. Jonk, H.J. Reinecke und Th. Würminghausen, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **294** (1979) 372.
- 7 F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974, vergl. die Diskussion des Leitsalzeinflusses in der Elektrolyse.
- 8 D. Sellmann, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 692.
- 9 D.L. Lichtenberger, R.F. Fenske und D. Sellmann, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1976) 253.
- 10 vergl. dazu (a) E.E. van Tamelen und B. Akermark, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 4492; (b) Yu.G. Borodko, I.N. Ivleva, L.M. Kachapina, S.I. Salienko, A.K. Shilova und A.E. Shilov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 1178; (c) J. Chatt, G.A. Heath und R.L. Richards, *ibid.*, (1972) 1010; (d) J. Chatt, *J. Organometal. Chem.*, **100** (1975) 17; (e) J. Chatt, J.R. Dilworth und R.L. Richards, *Chem. Rev.*, **78** (1978) 589.
- 11 vergl. dazu F. Bottomley, *Quart. Rev.*, **24** (1970) 617.
- 12 D. Sellmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13 H.P. Fritz und Th. Würminghausen, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1976) 19.
- 14 C.K. Mann in: A.J. Bard (Hrg.) *Electroanalytical Chemistry*, Vol. III., Marcel Dekker, New York, 1974.
- 15 D. Sellmann, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 1017; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11** (1972) 534.
- 16 D. Sellmann, *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) C46.
- 17 D. Sellmann, *Z. Naturforsch. B*, **25** (1970) 890.
- 18 W. Strohmeier, J.F. Guttenberg, H. Blumenthal und J. Albert, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3419.