

REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN

XXVII *. REDUKTION VON DISTICKSTOFF- ZU DIAZEN-LIGANDEN DURCH KONSEKUTIVEN NUKLEOPHILEN UND ELEKTROPHILEN ANGRIFF **

DIETER SELLMANN * und WOLDEMAR WEISS

*Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der GH Paderborn, Warburger
 Strasse 100, 4790 Paderborn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 31. Mai 1978)

Summary

$C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ reacts with LiC_6H_5 to give the adduct $Li[C_5H_5Mn(CO)_2(NC_6H_5=N)]$, which yields with protons the neutral phenyldiazen complex $[C_5H_5Mn(CO)_2(NC_6H_5=NH)]$; the subsequent reaction with $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ leads to the deep blue complex $[(C_5H_5Mn(CO)_2)_2(NC_6H_5=NH)]$. With $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$, $LiCH_3$ and $(CH_3)_3OBF_4$ the azomethane complex $[C_5H_5Mn(CO)_2(NCH_3=NCH_3)]$ is obtained, which on reaction with molecular nitrogen yields $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ and free azomethane. These are the first reactions showing that ligating N_2 can be reduced to a diazene ligand by consecutive nucleophilic and electrophilic attack, while the site of N_2 coordination stays intact.

Zusammenfassung

$C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ reagiert mit LiC_6H_5 zu dem Addukt $Li[C_5H_5Mn(CO)_2(NC_6H_5=N)]$, das mit Protonen den neutralen Phenyldiazen-Komplex $[C_5H_5Mn(CO)_2(NC_6H_5=NH)]$ ergibt; die anschließende Umsetzung mit $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ liefert den tiefblauen Komplex $[(C_5H_5Mn(CO)_2)_2(NC_6H_5=NH)]$. Ausgehend von $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$, $LiCH_3$ und $(CH_3)_3OBF_4$ erhält man den Azomethan-Komplex $[C_5H_5Mn(CO)_2(NCH_3=NCH_3)]$, der mit molekularem Stickstoff $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ und freies Azomethan ergibt. Diese Reaktionen zeigen erstmals, dass koordinierter Distickstoff unter Erhalt des N_2 -Koordinationszentrums durch konsekutiven nukleophilen und elektrophilen Angriff zu Diazen-Liganden reduziert werden kann.

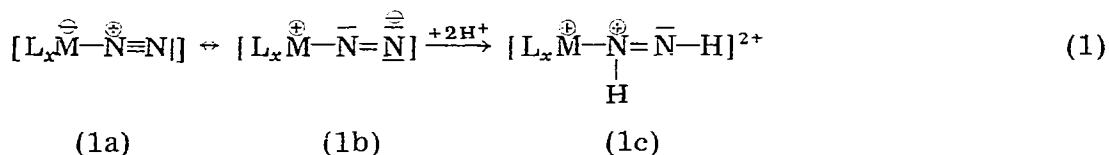
* XXVI. Mitteilung s. Ref. 1.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November gewidmet.

1. Einleitung

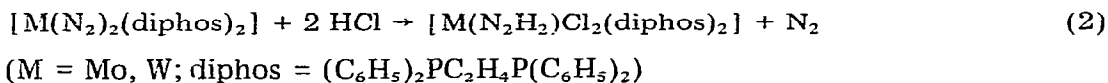
Wie kann das N_2 -Molekül bei tiefen Temperaturen reagieren? Eine Antwort auf diese grundsätzliche Frage ist die notwendige Voraussetzung für ein mechanistisches Verständnis der enzymatischen wie nichtenzymatischen Reduktion des molekularen Stickstoffs unter milden Bedingungen. Während die Koordination molekularen Stickstoffs an Übergangsmetalle unter Normalbedingungen wohlbekannt ist und mechanistisch gut verstanden wird, bleibt weitgehend unklar, wie das in den gebildeten N_2 -Komplexen aktivierte N_2 -Molekül von Elektronen und Protonen angegriffen und zur Stufe des Diazens, Hydrazins bzw. Ammoniaks reduziert werden kann.

Wegen des leichten Wechsels der Oxidationsstufen von Übergangsmetallen wird für die Reduktion des N_2 -Liganden in N_2 -Komplexen vorzugsweise der folgende in Gl. 1 stark vereinfachte, Mechanismus diskutiert [2].



Durch Elektronenübertragung vom Metall M auf den N_2 -Liganden, die sich durch die mesomere Grenzstruktur 1b wiedergeben lässt, wird die N_2 -Einheit reduziert und kann anschliessend zu dem N_2H_2 -Liganden protoniert werden.

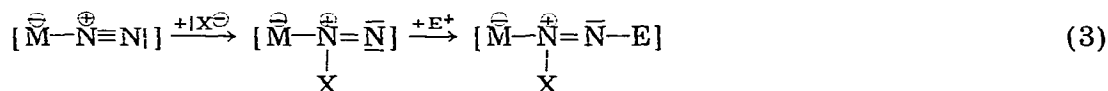
Ein solcher Mechanismus läuft möglicherweise bei der folgenden Reaktion ab:



Unter Oxidation des Zentralmetalls sowie Verlust eines N_2 -Liganden wird der zweite Distickstoff-Ligand reduziert und protoniert [3]. Nicht endgültig geklärt ist allerdings, ob es sich bei Reaktion 2 nicht sogar um eine 4-Elektronen-Reduktion des N_2 -Liganden handelt, da für den N_2H_2 -Liganden der $M-N_2H_2$ -Gruppierung röntgenographisch bisher nur die Hydrazido-Struktur $[M \cdots N \cdots NH_2]$ ermittelt werden konnte [4].

Der in Gl. 1 skizzierte Reaktionsablauf trifft eventuell auch für die N_2 -Reduktion mit Cyclopentadienyl-Titan-Verbindungen und verwandten Systemen zu. Beim Ansäuern wird hierbei Hydrazin und Ammoniak erhalten [5]. Auch in diesen Fällen werden die Metallzentren der N_2 -Komplexe so verändert, dass sie nach erfolgter N_2 -Reduktion nicht mehr in der Lage sind, erneut N_2 -Moleküle zu koordinieren.

Ein prinzipiell anderer Reduktionsmechanismus wird durch Gl. 3 wiedergegeben:



Hier werden dem N_2 -Liganden die Elektronen nicht auf dem Umweg über das Metallzentrum, sondern durch die nukleophile Addition einer Base X^- an die polarisierte N_2 -Dreifachbindung direkt zugeführt. Auf diese Weise wird im ersten

Schritt die Reduktion des N_2 - zu einem Diazenido-Liganden erreicht, der im zweiten Schritt durch elektrophilen Angriff von E^+ in die neutrale Diazen-Stufe überführt wird. Bei diesem Mechanismus ist unter katalytischen Gesichtspunkten besonders hervorzuheben, dass die Oxidationsstufe des Zentralmetalls unverändert bleibt; nach einer Abspaltung des $X-N=N-E$ -Liganden sollte daher sofort eine erneute Koordination von Distickstoff möglich sein.

Im folgenden berichten wir über Versuche, koordinierten Distickstoff in dem Komplex $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ auf diesem neuen Wege chemisch anzugreifen und zu reduzieren [6].

2. Ergebnisse und Diskussion

Bei Umsetzungen von $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ mit Hydrid-Ionen, d.h. $X^- = H^-$, wurde bislang entweder keine Reaktion oder nur Zersetzung beobachtet. Als Hydrid-Donoren dienten u.a. $LiAlH_4$, $Li[B(C_2H_5)_3H]$, LiH , NaH und KH . Das Fehlschlagen dieser Versuche ist nach unseren gegenwärtigen Erkenntnissen auf die zu geringe Hydrid-Konzentration in den verwendbaren Lösungsmitteln wie THF oder flüssigem NH_3 zurückzuführen.

Eine glatte Reaktion des N_2 -Liganden in $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ lässt sich demgegenüber mit Lithiumorganylen beobachten. Setzt man $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ bei $-30^\circ C$ in THF mit der äquimolaren Menge LiC_6H_5 um, so verfärbt sich die hellbraune Lösung innerhalb weniger Minuten nach Dunkelbraun. Gleichzeitig verschwinden im IR-Spektrum, ohne dass irgendeine Gasentwicklung zu beobachten ist, die $\nu(N_2)$ - bzw. $\nu(CO)$ -Banden des N_2 -Komplexes bei 2165, 1968 und 1910 cm^{-1} , während zwei neue $\nu(CO)$ -Banden bei 1868 und 1750 cm^{-1} auftreten. Bei Einhaltung der optimalen Reaktionsbedingungen lassen sich daneben zusätzlich nur noch zwei schwache $\nu(CO)$ -Banden bei 1904 und 1830 cm^{-1} beobachten, die dem bekannten Acylat-Komplex $[C_5H_5Mn(CO)_2C(O)C_6H_5]^-$ [7] zuzuordnen sind; er entsteht wahrscheinlich aus durch Zersetzung gebildetem $C_5H_5Mn(CO)_3$. Die Herkunft der schwachen Bande bei 1790 cm^{-1} ist bislang ungeklärt (Fig. 1a und 1b).

Nach Beendigung der Reaktion wird das THF abgezogen und der Rückstand mit Ether aufgenommen. Das IR-Spektrum der etherischen Lösung zeigt nur mehr zwei gleichstarke $\nu(CO)$ -Absorptionen bei 1868 und 1745 cm^{-1} , sowie die unverändert schwachen Absorptionen des Acylat-Komplexes bei 1904 und 1830 cm^{-1} (Fig. 1c); die in THF beobachtete schwache Bande bei 1790 cm^{-1} tritt in Ether nicht mehr auf. Die Etherlösung wird sodann bei $-78^\circ C$ mit der stöchiometrischen Menge H_2SO_4 in Ether neutralisiert, wobei ihre braune Farbe nach tiefrot umschlägt. Bei dem Versuch, die tiefrote Etherlösung bei Raumtemperatur IR-spektroskopisch zu vermessen, beobachtet man in der IR-Küvette eine Gasentwicklung; im IR-Spektrum treten neben den Banden von $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ jedoch zwei gleichstarke intensive Banden bei 1945 und 1888 cm^{-1} auf. Bei der Umsetzung mit H_2SO_4 hat also eine Bandenverschiebung zu höheren Frequenzen stattgefunden.

Um die in der Etherlösung enthaltene tiefrote Substanz von Li_2SO_4 abzutrennen und in reiner Form zu gewinnen, wird die Etherphase abgezogen, in Toluol wieder aufgenommen und bei $-60^\circ C$ über Kieselgel chromatographiert. Nach einer vorauslaufenden gelben Zone mit wenig $C_5H_5Mn(CO)_3$ folgt eine

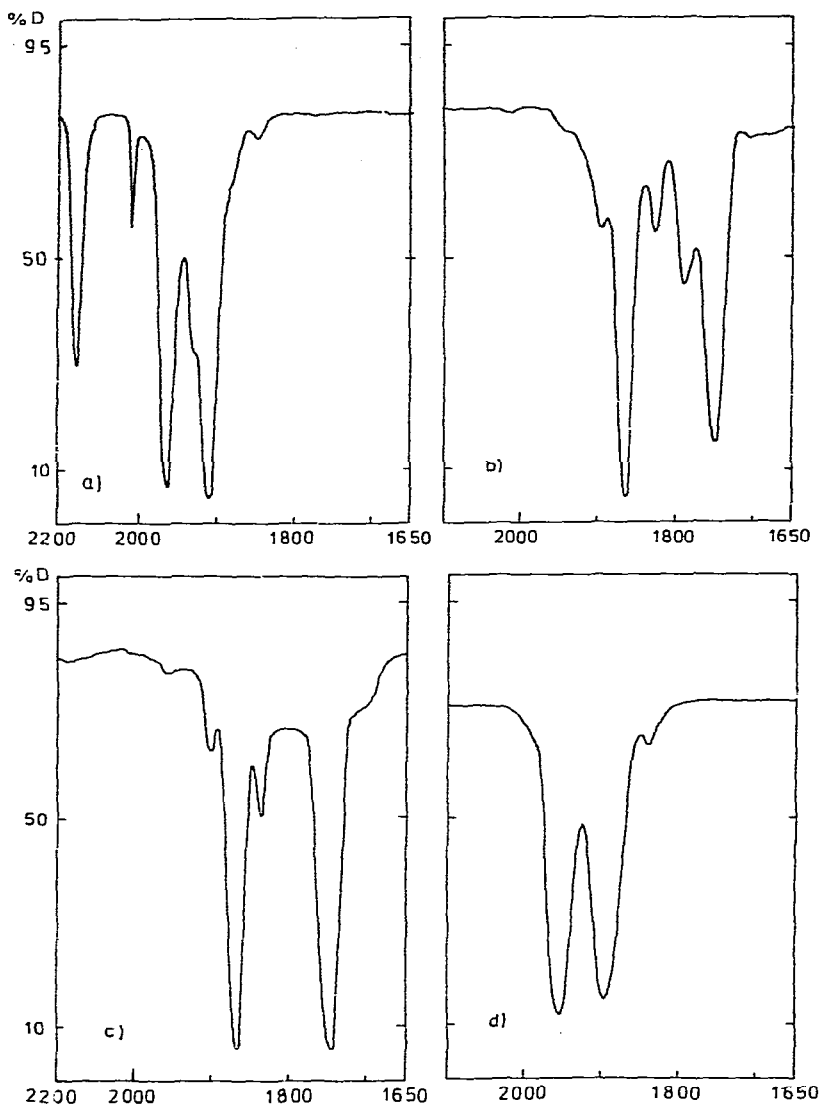


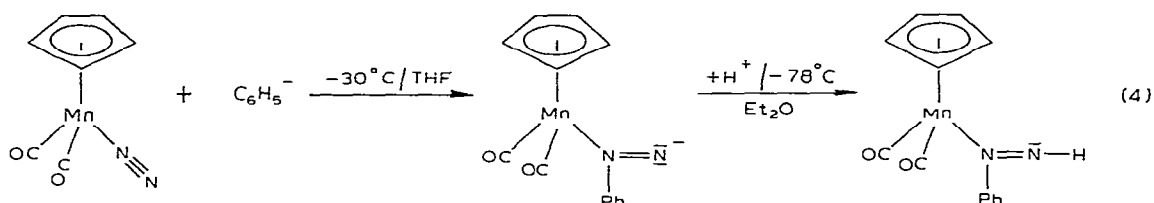
Fig. 1. IR-Spektrum von (a) $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ in THF, (b) nach der Zugabe von LiC_6H_5 , (c) nach dem Abziehen von THF und Wiederaufnahme in Et_2O und (d) von nach der Umsetzung mit H_2SO_4 durch Chromatographie isoliertem $[C_5H_5Mn(CO)_2(NC_6H_5=NH)]$ in CH_2Cl_2 bei $-62^\circ C$.

tiefrote Zone; als dritte, sehr langsam laufende, braune Zone lässt sich etwas Hydroxycarben-Komplex $[C_5H_5Mn(CO)_2C(OH)C_6H_5]$ eluieren, der aufgrund seiner zwei $\nu(CO)$ -Banden bei 1954 und 1887 cm^{-1} IR-spektroskopisch identifiziert wird.

Zieht man die zweite, tiefrote Zone zur Trockne ab, erhält man ein rot-violettes Kristallpulver, das in CH_2Cl_2 bei $-62^\circ C$ im IR-Spektrum zwei gleichstarke $\nu(CO)$ -Banden bei 1955 und 1895 cm^{-1} aufweist (Fig. 1d). Im Massenspektrum lässt sich das Molekül-Ion der Verbindung bei m/e 282 sowie die für $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Komplexe typische Abspaltung von zwei CO-Liganden beob-

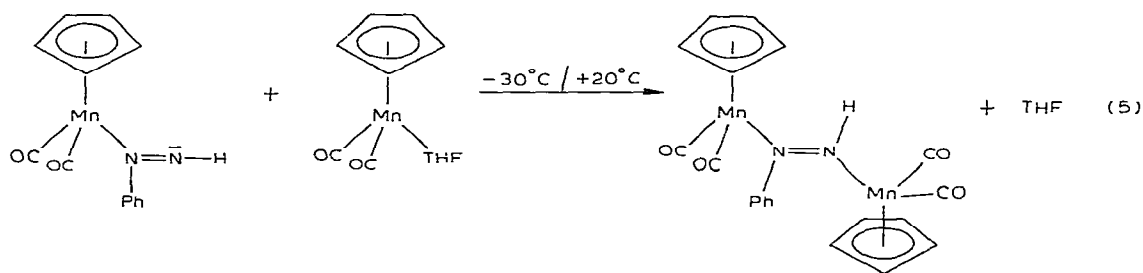
achten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CD_2Cl_2 ; -62°C) zeigt drei Signale im Intensitätsverhältnis von 1/5/5 bei δ 14.50, 7.55 und 4.65 ppm (rel. TMS), die beweisen, dass die Substanz neben einem einzelnen Proton einen C_6H_5 - und einen C_5H_5 -Ring enthält. Die grosse Tieffeld-Verschiebung des einzelnen Protons kann als sicherer Hinweis dafür gelten, dass dieses an ein sp^2 -hybridisiertes N-Atom gebunden ist [8].

Die spektroskopischen Daten charakterisieren die rotviolette Verbindung somit als den Phenylidiazen-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})]$. Die geschilderten Beobachtungen lassen sich mit einem Reaktionsablauf gemäss Gl. 4 deuten:



Im ersten Schritt wird das Phenyl-Anion an das metallkoordinierte N-Atom des N_2 -Liganden addiert, wobei der N_2 - zum Phenylidiazido-Liganden reduziert wird. (Überraschenderweise wird bei diesem Schritt der N_2 -Ligand, und nicht die CO-Liganden, angegriffen! Erst bei einem Überschuss von LiC_6H_5 und höheren Temperaturen reagieren auch die CO-Liganden mit dem Lithiumorganyl.) Wegen der negativen Ladung des Adduktes weisen die beiden CO-Liganden relativ niedrige IR-Frequenzen bei 1868 und 1750 cm^{-1} auf. Im zweiten Schritt wird dann das negativ polarisierte terminale N-Atom protoniert und es entsteht der Phenylidiazen-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})]$, der als neutrale Verbindung wieder zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden im normalen Bereich bei 1955 und 1895 cm^{-1} (in CH_2Cl_2 bei -62°C) aufweist.

Eine weitere Absicherung des Reaktionsweges gemäss Gl. 4 lässt sich mit der Reaktion 5 erzielen. Setzt man die bei der Neutralisation mit Säure erhaltene



rote Ether-Lösung mit dem roten $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ um, zieht zur Trockne ab und erwärmt noch kurze Zeit auf Raumtemperatur, um unumgesetzten THF-Komplex zu zersetzen, so lässt sich anschliessend chromatographisch bei -30°C der tiefblaue zweikernige Phenylidiazen-Komplex $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})]$ abtrennen. Im Massenspektrum tritt das Molekülion bei m/e 458 auf, das in charakteristischer Weise unter Abspaltung von 4 CO-Liganden fragmentiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (δ ; 90 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, -62°C , rel. TMS) sind im korrekten

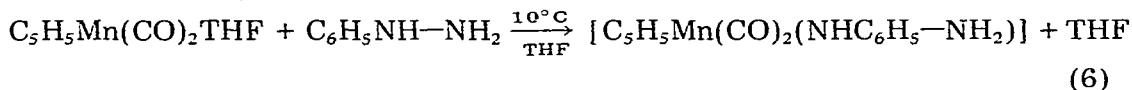
Intensitätsverhältnis die Resonanzsignale für zwei verschiedene C_5H_5 -Ringe (4.65; 5.07 ppm), die Phenylprotonen (7.57 ppm) sowie das NH-Proton (15.38 ppm) zu beobachten. Das IR-Spektrum des Komplexes in THF bei $-62^\circ C$ weist, statt der erwarteten vier, nur zwei, jedoch stark verbreiterte $\nu(CO)$ -Banden bei 1936 und 1878 cm^{-1} auf.

Die auffallendste Eigenschaft des zweikernigen Phenyl diazen-Komplexes ist seine tiefblaue Farbe. Die für $M-NR=NR-M$ -Gruppierungen ($M = \text{Metall}$, $R = \text{H, Alkyl, Aryl}$) charakteristischen intensiven Absorptionen im sichtbaren Bereich hatten früher zur Entdeckung des ersten Diazen-Komplexes $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$ geführt, der ebenfalls tiefblau ist [9]. Die tiefblaue Farbe von $[\{C_5H_5Mn(CO)_2\}_2(NC_6H_5=NH)]$ stellt somit einen weiteren wichtigen Beweis für die bei Reaktion 4 erzielte Reduktion des N_2 -Liganden durch konsekutiven nukleophilen und elektrophilen Angriff von Phenyl-Anionen und Protonen dar.

Der einkernige wie auch der zweikernige Phenyl diazen-Komplex sind thermolabile und reaktive Verbindungen; sie zersetzen sich in Lösung wie im festen Zustand rasch oberhalb $-10^\circ C$, wobei der Zweikern-Komplex eine, allerdings nur geringfügige, grössere Stabilität aufweist. IR- und 1H -NMR-Spektren lassen sich daher nur bei tiefen Temperaturen erhalten, Massenspektren, wenn die Proben auf gekühlten Tiegelstangen in die Ionenquelle eingeführt und mit Ionisierungsenergien $< 16\text{ eV}$ ionisiert werden.

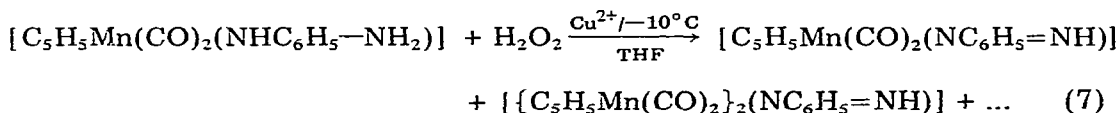
Die erhaltenen Komplexe sind die ersten Beispiele für die Koordination von Aryldiazenen an das $C_5H_5Mn(CO)_2$ -System. Da Aryldiazene im freien Zustand instabil sind und nur in verdünnter Lösung erhalten werden können [10], wurde vor Beginn der oben geschilderten Versuche ein unabhängiger Syntheseweg für $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Phenyl diazen-Komplexe gesucht.

Bei der Reaktion nach Gl. 6 erhält man den labilen Phenylhydrazin-Komplex



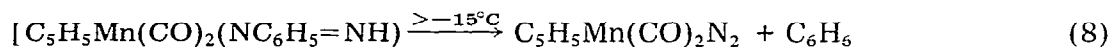
$[C_5H_5Mn(CO)_2(NHC_6H_5-NH_2)]$. Er wird nach dem Einengen der THF-Lösung und Zugabe von Pentan bei $0^\circ C$ durch Kühlen auf $-50^\circ C$ als braun oranges Pulver ausgefällt, das sich bereits bei $+10^\circ C$ rasch zersetzt; IR-spektroskopisch lassen sich als Zersetzungsprodukte $C_5H_5Mn(CO)_3$, $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ und Spuren von $C_5H_5Mn(CO)_2NH_3$ identifizieren. In THF wird der Phenylhydrazin-Ligand leicht ausgetauscht und bereits bei $+20^\circ C$ beobachtet man die Umkehrung der Reaktion 6. Ein Vergleich der 1H -NMR-Spektren des freien und koordinierten $C_6H_5NH-NH_2$ lässt darauf schliessen, dass das arylierte N-Atom an das Mangan koordiniert ist. $C_6H_5NH-NH_2$ weist drei Signale bei 6.95 ($\delta(C_6H_5)$), 5.60 ($\delta(NH)$) und 3.45 ppm ($\delta(NH_2)$) auf, von denen bei der Komplexbildung das Signal der NH-Gruppe relativ am stärksten um 2.64 ppm zu höherem Feld verschoben wird.

Bei der Oxidation des Phenylhydrazin-Komplexes nach Gl. 7 erhält man

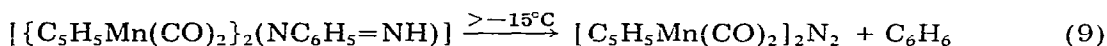


neben Zersetzungsprodukten in geringen Ausbeuten den rotvioioletten einkernigen und den tiefblauen zweikernigen Phenyl diazen-Komplex. Beide Verbindungen werden chromatographisch über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ bei -35°C getrennt. Sie weisen dieselben Farben, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren sowie chemischen Eigenschaften auf wie die Reaktionsprodukte von Gl. 4 bzw. 5. Dies beweist, dass die auf reduktivem und oxidativen Wege dargestellten Phenyl diazen-Komplexe identisch sind.

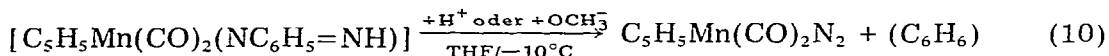
Von den Reaktionen der Phenyl diazen-Komplexe ist besonders die leichte Abspaltung von Benzol unter Bildung der N_2 -Komplexe zu erwähnen. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})]$ zersetzt sich im festen Zustand merklich bereits oberhalb -15°C nach Gl. 8.



Der Farbumschlag von tiefblau nach braun oberhalb -15°C bei $\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})\}$ deutet auf eine analoge Reaktion gemäss Gl. 9 hin*.

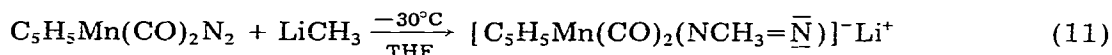


Noch leichter als im festen Zustand zersetzen sich die Phenyl diazen-Komplexe in Lösung bei Zugabe von HCl oder KOCH_3 . Bei -10°C tritt sofort folgende Reaktion ein (Gl. 10). Der ausserordentlich rasche Ablauf dieser Reaktion

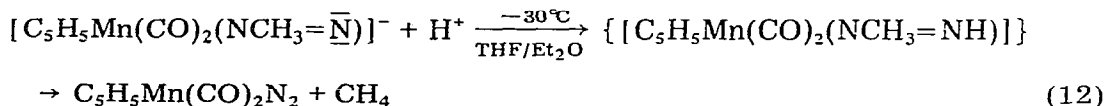


erklärt, dass bei Reaktion 4 der Phenyl diazenkomplex nur dann isoliert werden kann, wenn das Addukt $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{N})]$ mit der exakt stöchiometrischen Menge Säure protoniert wird. Im übrigen zeigen diese Reaktionen, dass die Koordination offensichtlich keine nennenswerte Stabilisierung von Phenyl diazen bewirkt, das sich im freien Zustand in Lösung ebenfalls leicht zu N_2 und C_6H_6 zersetzt.

Um die allgemeine Gültigkeit der Reaktionen 3 bzw. 4 zu prüfen, wurde mit LiCH_3 die nukleophile Addition von Alkyl-Anionen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ untersucht. Die Umsetzung nach Gl. 11 führt ebenfalls zum Verschwinden der $\nu(\text{N}_2)$ -



bzw. $\nu(\text{CO})$ -Banden des Ausgangskomplexes und dem Auftreten von zwei neuen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1853 und 1730 cm^{-1} , die sich dem Addukt $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NCH}_3=\overline{\text{N}})]$ zuordnen lassen. Versetzt man anschliessend die Lösung mit HCl oder H_2SO_4 so beobachtet man jedoch Gasentwicklung und die Rückbildung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$. Dabei läuft wahrscheinlich folgende Reaktion ab (Gl. 12).



* Das von uns auf verschiedenen Wegen erhaltene $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{N}_2$ wurde bereits an anderer Stelle beschrieben [11].

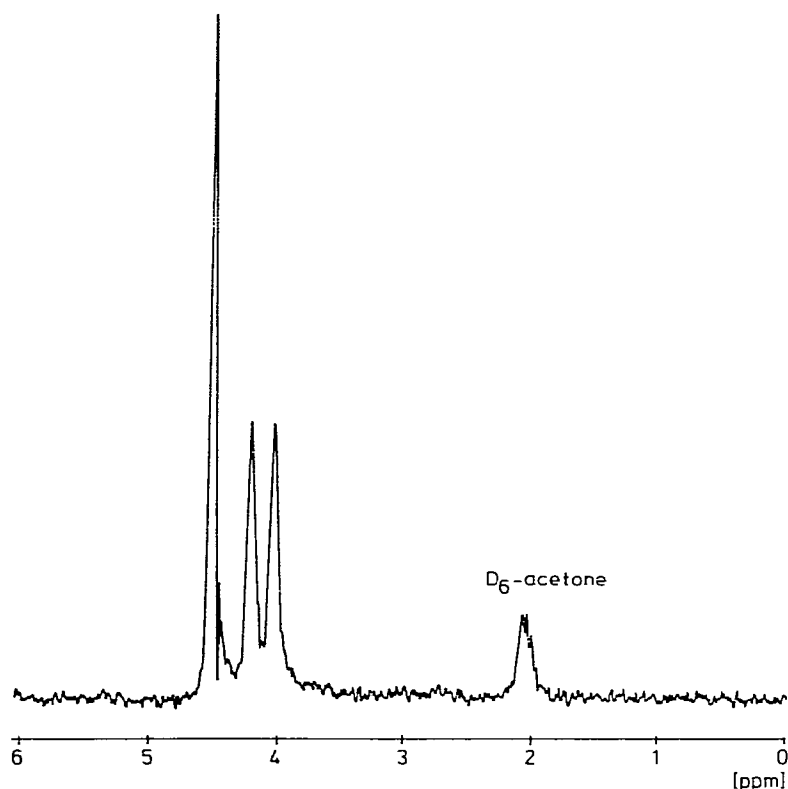
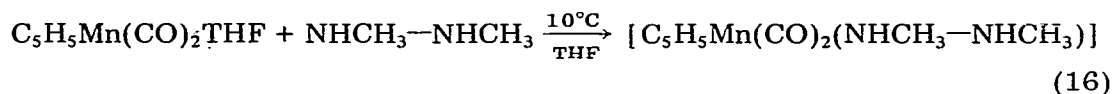


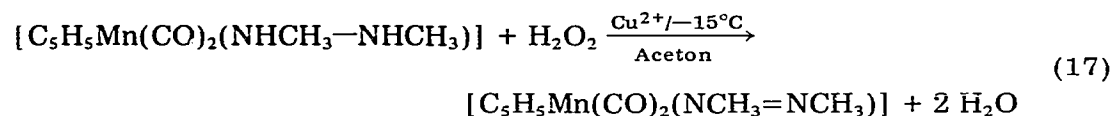
Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NCH}_3=\text{NCH}_3)]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei 36°C .

etwa "side-on" an das Metallzentrum koordiniert sein, wofür auch die starke $\nu(\text{N}=\text{N})$ -Bande im IR-Spektrum spricht. Im Massenspektrum (42 eV, T_0 30°C) ist das Molekül-Ion bei m/e 234 zu beobachten; Verlust der CO-Liganden ergibt als erstes beobachtbares Fragment das $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3)]^+$ -Ion bei m/e 178.

Auch der Azomethan-Komplex lässt sich auf einem unabhängigen Wege oxidativ darstellen. Die Umsetzung nach Gl. 16 ergibt den 1,2-Dimethylhydrazin-

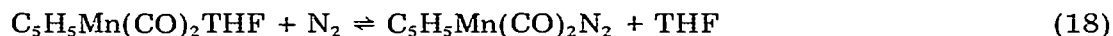


Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NHCH}_3-\text{NHCH}_3)]$, der nach dem Einengen der THF-Lösung durch Ausfällen mit Pentan als braunrotes Kristallpulver erhalten wird. Die anschließende Oxidation nach Gl. 17 führt zu einem roten Festkörper,

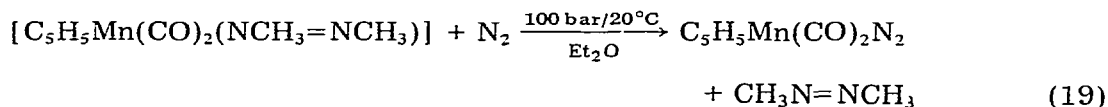


der identische Eigenschaften aufweist wie der Azomethan-Komplex, der nach Gl. 11 und 15 erhalten wird.

Die katalytische Überführung von molekularem Stickstoff in organische Stickstoffverbindungen ist bislang nicht gelungen. Da bei den Reaktionen 4 und 11 bzw. 15 unter Erhalt des N_2 -koordinierenden Metallzentrums ein N_2 -Ligand in einen organischen Stickstoffliganden überführt wird, haben wir untersucht, ob sich die Reaktionen 11 und 15 durch die Umsetzung des Azomethan-Komplexes mit molekularem Stickstoff zu einem in Prinzip katalytischen Zyklus vervollständigen lassen. In Anlehnung an das Gleichgewicht nach Gl. 18 [12]



haben wir daher den Azomethan-Komplex mit molekularem Stickstoff umgesetzt. In der Tat wird beim Aufpressen von gasförmigen N_2 auf etherische Lösungen des Azomethan-Komplex die Reaktion 19 beobachtet:



Die Bildung des N_2 -Komplexes wird dabei IR-spektroskopisch nachgewiesen, das freigesetzte Azomethan beim Entspannen des Autoklaven in einer Kühlfalle bei $-78^\circ C$ auskondensiert und anschliessend gaschromatographisch und massenspektroskopisch anhand seines Molekülions bei m/e 58 identifiziert. Somit kann Azomethan aus molekularem Stickstoff nach dem Zyklus in Fig. 3 katalytisch synthetisiert werden. Dem konsekutiven Angriff von CH_3^- - und CH_3^+ -Ionen auf den N_2 -Liganden folgt die Abspaltung des gebildeten Azomethan-Liganden unter Rückbildung des Ausgangs- N_2 -Komplexes. Eine mehrfache Durchführung dieses katalytischen Zyklus scheitert allerdings bislang noch an Nebenreaktionen, die nach kurzer Zeit den "Katalysator" $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ zerstören.

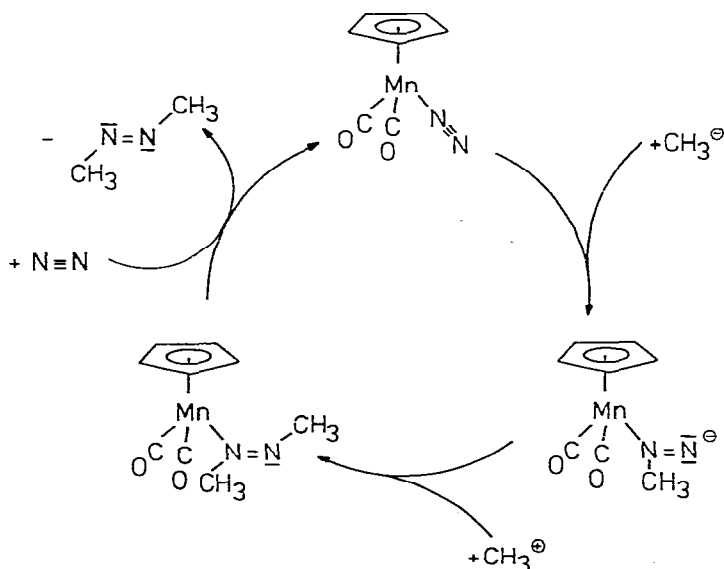


Fig. 3. Katalytische Reduktion von molekularem Stickstoff zu Azomethan.

3. Experimentelles

3.1. Allgemeines

Alle Untersuchungen wurden routinemässig unter Argon in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Für Bestrahlungsreaktionen wurde ein 150 W Hg-Hochdruckbrenner (Original Quarzlampen GmbH, Hanau) verwendet. Die Spektren wurden mit folgenden Spektrometern aufgenommen: Varian EM-360, JEOL C-60 HL, Bruker WP 60-DS, Perkin-Elmer PE 577, Atlas CH-4 und Varian MAT 311A. Die Tieftemperatur-IR-Lösungsspektren wurden mit einer Spezialküvette aufgenommen, in die kalte Lösungen eingefüllt werden können.

3.2. Synthesen

3.2.1. $[C_5H_5Mn(CO)_2(NHCH_3-NH_2)]$. 4.2 g (20.6) mmol $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 400 ml THF werden bei 10°C bis zur Entwicklung von 360 ml CO (entsprechend der Bildung von 16 mmol $[C_5H_5Mn(CO)_2THF]$) bestrahlt. Die dunkelrote Lösung wird bei 10°C zu 0.9 ml (19.6 mmol) Methylhydrazin in 5 ml THF getropft und 10 min gerührt. Das THF wird bei 0°C und 10⁻² Torr abgezogen, der ölige Rückstand in 10 ml Et₂O aufgenommen, filtriert und mit 50 ml Pentan versetzt. Beim Kühlen auf -50°C fällt ein braun oranges Kristallpulver aus, das nach dem Abdampfen dreimal mit je 100 ml Pentan gewaschen und anschliessend 5 h bei -20°C am HV getrocknet wird. Bei der Trocknung wird restliches $C_5H_5Mn(CO)_3$ an einen -196°C kalten Sublimationsfinger absublimiert. Ausbeute 1.99 g, 44.8% bezogen auf $C_5H_5Mn(CO)_3$. Elementaranalyse: Gef.: C, 43.54; H, 4.67; N, 12.72. $C_8H_{11}N_2O_2Mn$ (222.13) ber.: C, 43.26; H, 4.99; N, 12.61%. Typische IR-Absorptionen (KBr, cm⁻¹): 3330, 3245, 3170 ($\nu(NH)$), 1912, 1830 ($\nu(CO)$).

3.2.2. $[C_5H_5Mn(CO)_2(NHCH_3-NHCH_3)]$. 4.2 g (20.6 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 400 ml THF werden analog 3.2.1. bestrahlt und zu 1.31 ml (17.9 mmol) 1,2-Dimethylhydrazin in 5 ml THF getropft. Die Reaktionslösung wird wie bei 3.2.1. aufgearbeitet, wobei man $[C_5H_5Mn(CO)_2(NHCH_3-NHCH_3)]$ als rotbraunes Kristallpulver erhält, das sich oberhalb 20°C zu zersetzen beginnt. Ausbeute: 2.6 g, 55.6% bezog. auf $C_5H_5Mn(CO)_3$. Elementaranalyse: Gef.: C, 45.37; H, 5.81; N, 11.73. $C_9H_{13}N_2O_2Mn$ (236.15) ber.: C, 45.78; H, 5.55; N, 11.86%. Molmasse: 236 (massenspektrometrisch). Typische IR-Absorptionen (KBr, cm⁻¹): 3341, 3247 ($\nu(NH)$), 1910, 1830 ($\nu(CO)$).

3.2.3. $[C_5H_5Mn(CO)_2(NHC_6H_5-NH_2)]$. 4.0 g (19.6 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 400 ml THF werden analog 3.2.1. bestrahlt, zu 1.56 ml (15.8 mmol) Phenylhydrazin in 5 ml THF getropft und wie oben aufgearbeitet. $[C_5H_5Mn(CO)_2(NHC_6H_5-NH_2)]$ wird als braun oranges Kristallpulver erhalten, das sich oberhalb 10°C zu öligen Produkten zersetzt. Ausbeute: 1.5 g, 26.8% bezog. auf $C_5H_5Mn(CO)_3$. Elementaranalyse: Gef.: C, 54.03; H, 4.64; N, 10.26; Mn, 20.03. $C_{13}H_{13}N_2O_2Mn$ (284.19) ber.: C, 54.94; H, 4.61; N, 9.86; Mn, 19.33%. Typische IR-Absorptionen (KBr, cm⁻¹): 3395, 3305, 3257, 3195 ($\nu(NH)$); 1900, 1810 ($\nu(CO)$).

3.2.4. $[C_5H_5Mn(CO)_2(NC_6H_5=NH)]$ und $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2(NC_6H_5=NH)$
(a) Reduktiv aus $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$. 1.45 g (7.1 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ in 50 ml THF werden bei -30°C mit 7.1 mmol LiC₆H₅ in 16 ml Diethylether umgesetzt. Nach 2 h zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand bei -78°C in 100 ml Ether auf und neutralisiert mit 3.55 mmol H₂SO₄ in 9 ml Et₂O. Die tief-

TABELLE 1

¹H-NMR- UND $\nu(\text{CO})$ -DATEN DER $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -KOMPLEXE

| Komplex | Chem. Verschiebungen in ppm (rel. TMS) | | | $\nu(\text{CO})$ | Farbe |
|--|---|--|--|-----------------------------|-------------|
| | $\delta(\text{Cp})$ | $\delta(\text{NH})$ | $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)/$ $\delta(\text{CH}_3)$ | | |
| $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})]$ | 4.65 | 14.50 | 7.55 ^{b,d} | 1955 ^{b,e} 1895 | rotviolett |
| $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})]$ | 4.65 5.07 | 15.38 | 7.57 ^{b,d} | 1936 ^{c,e} 1878 | blauschwarz |
| $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NHC}_6\text{H}_5-\text{NH}_2)]$ | 4.60 | 5.15 ^f 2.96 ^g | 6.96 ^a | 1913 ^c 1840 | braunorange |
| $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NCH}_3=\text{NCH}_3)]$ | 4.46 | — | 4.18 ^a 4.00 | 1923 ^a 1857 | dunkelrot |
| $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NHCH}_3-\text{NHCH}_3)]$ | 4.49 | 4.26 3.10 | 2.41 ^a | 1914 ^c 1838 | rotbraun |
| $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NHCH}_3-\text{NH}_2)]$ | 4.45 | 4.3 ^f 3.4 ^g | 2.40 ^a | 1915 ^c 1848 | braunorange |

^a In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. ^b In CD_2Cl_2 . ^c In THF. ^d Bei -40°C . ^e Bei -62°C . ^f $\delta(\text{NH}_2)$. ^g $\delta(\text{NH})$.

rote Etherphase wird halbiert und die eine Hälfte zur Trockne abgezogen und in Toluol über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ bei -60°C chromatographiert. Nach $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ folgt eine tiefrote Zone, die nach Abziehen zur Trockne und Umkristallisation aus 100 ml CH_2Cl_2 bei $-35^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}$ 635 mg (63.5% bezogen auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$) rotviolette Kristalle von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})]$ ergibt. Eine exakte Elementaranalyse war wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht zu erhalten; Gef.: C, 57.01; H, 4.26; N, 8.98. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Mn}$ (282.18) ber.: C, 55.93; H, 3.93; N, 9.93%. Molmasse: 282 (massenspektrometrisch). (Die Umsetzung mit H_2SO_4 in Et_2O kann gegenüber dem in l.c. [6] angegebenen Verfahren bei tieferer Temperatur durchgeführt werden und führt zu wesentlich besserer Ausbeute!)

Die zweite Hälfte der Lösung wird mit 1.24 g (5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ 30 min bei -30°C gerührt, zur Trockne abgezogen und am HV 3 min auf 20°C erwärmt, um unumgesetztes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ zu zerstören. Der Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen und bei -30°C über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ chromatographiert. Nachdem $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\}]$ mit Toluol ausgewaschen sind, wird mit Toluol/THF (1/1) eine blauschwarze Zone eluiert, aus der nach dem Einengen auf 100 ml beim Abkühlen auf -78°C 747 mg blauschwarze Kristalle von $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})]$, 46.0% bezogen auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$, ausfallen. Eine exakte Elementaranalyse war wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung nicht zu erhalten. Gef.: C, 53.68; H, 3.89; N, 5.29. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Mn}_2$ (458.23) ber.: C, 52.42; H, 3.52; N, 6.11%. Molmasse: 458 (massenspektrometrisch).

(b) Oxidativ aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NHC}_6\text{H}_5-\text{NH}_2)]$. 2.84 g (10 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NHC}_6\text{H}_5-\text{NH}_2)]$ in 40 ml THF werden bei -78°C mit 0.03 ml einer 0.1 N wässrigen CuSO_4 -Lösung und 1.0 ml (10 mmol) 30%-igem H_2O_2 versetzt. Das Gemisch wird unter starkem Rühren schnell auf -10°C erwärmt, wobei gleichzeitig am HV das Lösungsmittel entfernt wird; die Farbe schlägt nach

wenigen Sekunden von braun nach schwarzrot um. Nach dem Trocknen verbleibt ein extrem thermolabiles violettes Pulver, das bei -35°C in 3 ml THF aufgenommen und bei -30°C über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ chromatographiert wird. Beim Entwickeln werden eine gelbbraune, eine blauviolette und eine rotviolette Zone beobachtet. Bei der Eluation mit Toluol läuft die gelbbraune Zone voraus und wird IR-spektroskopisch als Gemisch von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ identifiziert. Die anschliessend mit einem THF/Toluol-Gemisch (1/100) eluierte tiefblaue Zone wird am HV bei -35°C auf 20 ml eingengt; beim Abkühlen auf -78°C fällt $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})]$ als feinkristallines blauschwarzes Pulver aus. Ausbeute 56 mg, 1.3% bezogen auf $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NHC}_6\text{H}_5-\text{NH}_2)]$. Eine exakte Elementaranalyse war wie oben nicht möglich. Gef.: C, 53.57; H, 3.92; N, 5.64. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Mn}_2$ (458.23) ber.: C, 52.42; H, 3.52; N, 6.11%. Molmasse: 458 (massenspektrometrisch).

Die beim Entwickeln beobachtete rotviolette Zone wird mit reinem THF eluiert, bei -35°C am HV zur Trockne abgezogen und aus 15 ml CH_2Cl_2 bei $-30^{\circ}\text{C}/-78^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Es fallen 40 mg (1.4% bezogen auf $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NHC}_6\text{H}_5-\text{NH}_2)]$) rotviolette Kristalle von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}_6\text{H}_5=\text{NH})]$ aus. Eine exakte Elementaranalyse war wie oben nicht zu erhalten. Gef.: C, 56.87; H, 4.05; N, 8.78. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Mn}$ (282.18) ber.: C, 55.93; H, 3.93; N, 9.93%. Molmasse 282 (massenspektrometrisch).

3.2.5. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NCH}_3=\text{NCH}_3)]$. (a) *Reduktiv aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$.* 750 mg (3.7 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ in 30 ml THF werden bei -30°C mit 3.7 mmol LiCH_3 in 2.3 ml Diethylether umgesetzt. Nach 2.5 h und dem Verschwinden der $\nu(\text{N}_2)$ -Bande des Ausgangskomplexes wird die Lösung mit 0.55 g (3.7 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$ versetzt und weitere 1.5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bei -20°C abgezogen, der ölige Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen und über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ bei -50°C chromatographiert. Zunächst werden $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\}]$ mit Toluol ausgewaschen, anschliessend wird mit Ether eine dunkelbraune Zone eluiert. Diese ergibt nach nochmaliger Chromatographie bei der Umkristallisation ($+10^{\circ}\text{C}/-78^{\circ}\text{C}$) aus Aceton 210 mg $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NCH}_3=\text{NCH}_3)]$ in dunkelroten Kristallen, 28% bezogen auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$. Elementaranalyse: Gef.: C, 46.03; H, 4.74; N, 11.70. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Mn}$ (234.18) ber.: C, 46.16; H, 4.70; N, 11.78%. Molmasse: 234 (massenspektrometrisch). Typische IR-Absorptionen (KBr, cm^{-1}): 2998, 2930 ($\nu(\text{CH}_3)$); 1915, 1850 ($\nu(\text{CO})$); 1518 ($\nu(\text{N}=\text{N})$).

(b) *Oxidativ aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NHCH}_3-\text{NHCH}_3)]$.* 1 g (4.2 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NHCH}_3-\text{NHCH}_3)]$ in 20 ml Aceton werden bei -78°C mit 0.03 ml einer 0.1 N wässrigen CuSO_4 -Lösung sowie 0.5 ml (5 mmol) 30%igem H_2O_2 versetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf -15°C erwärmt und am HV zur Trockne abgezogen. Der dunkelbraune Rückstand wird bei -40°C in 3 ml Aceton aufgenommen und über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ chromatographiert. Mit Toluol wird $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ als schnellaufende gelbe Zone, mit Ether/Toluol (1/1) anschliessend $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NCH}_3=\text{NCH}_3)]$ als dunkelbraune Zone eluiert. Diese wird bei -35°C zur Trockne abgezogen und zweimal bei $+10^{\circ}\text{C}/-78^{\circ}\text{C}$ aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 97 mg, 9.8% bezogen auf $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NHCH}_3-\text{NHCH}_3)]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 46.16; H, 4.73; N, 11.96%. Molmasse 234 (massenspektrometrisch).

3.3. Umsetzung von $[C_5H_5Mn(CO)_2(NCH_3=NCH_3)]$ mit N_2

Auf eine Lösung von 150 mg (0.65 mmol) $[C_5H_5Mn(CO)_2(NCH=NCH_3)]$ in 30 ml Diethylether wird 1 h 100 bar N_2 bei RT aufgepresst. Beim Entspannen des Autoklaven wird das entweichende Gas durch eine auf $-78^\circ C$ gekühlte Falle geleitet, die Falle anschliessend bei $-110^\circ C$ am HV evakuiert und das auf RT erwärmte Kondensat gaschromatographisch und massenspektroskopisch untersucht. Im Massenspektrum wird bei m/e 58 das Molekülion von Azomethan beobachtet. In der Etherlösung wird $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ IR-spektroskopisch nachgewiesen.

3.4. Oxidation von $[C_5H_5Mn(CO)_2(NHCH_3-NH_2)]$

960 mg (4.3 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_2(NHCH_3-NH_2)$ in 20 ml THF werden bei $-78^\circ C$ mit 3 Tropfen 0.1 N wässriger $CuSO_4$ -Lösung sowie 0.4 ml (4 mmol) 30%igem H_2O_2 versetzt und bei $-10^\circ C$ am HV zur Trockne abgezogen. Anschliessend wird der Rückstand bei $-10^\circ C$ an einen $-60^\circ C$ kalten Sublimationsfinger sublimiert. Es scheiden sich 530 mg reines $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ ab, 60.4% bezogen auf $[C_5H_5Mn(CO)_2(NHCH_3-NH_2)]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 41.10; H, 2.62; N, 13.39. $C_7H_5N_2O_2$ (204.07) ber.: C, 41.20; H, 2.47; N, 13.73%.

Dank

Diese Untersuchungen wurden in grosszügiger Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung gefördert, wofür wir an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen möchten.

Literatur

- 1 D. Sellmann und W. Weiss, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 269.
- 2 vgl. dazu E. Stiefel in W. Newton, J.R. Postgate and C. Rodriguez-Barrueco (Eds.), *Recent Developments in Nitrogen Fixation*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1977, S. 69–108.
- 3 J. Chatt, A.J. Pearman und R.L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 2074.
- 4 G.A. Heath, R. Mason und K.M. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 259.
- 5 vgl. dazu (a) J.M. Manriquez, R.D. Sanner, R.E. Marsh und J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3042; (b) Yu.G. Borodko, I.N. Ivleva, L.M. Kachapina, E.F. Kvashina, A.K. Shilova und A.E. Shilov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 169; (c) F.W. van der Weij und J.H. Teuben, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 223.
- 6 Kurzmittellungen hierzu: D. Sellmann und W. Weiss, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 880, und Ref. 1.
- 7 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 8 vgl. dazu D. Sellmann, A. Brandt und R. Endell, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 542.
- 9 D. Sellmann, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C46.
- 10 (a) E.M. Kosower, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 193; (b) R. Galland, A. Heising und B.V. Kaiser, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 97.
- 11 M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Zeiner, P.S. Skell und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 694.
- 12 D. Sellmann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 919.