

bromid (TCD) zu Tetramethylcyclobutadien-Ni<sup>2+</sup> (TCNi). Criegee et al. stellten das Chlorid<sup>[3]</sup> und das Bromid<sup>[4]</sup> des TCNi<sup>2+</sup> aus Nickelcarbonyl her. Die Reaktanten mußten längere Zeit erhitzt werden. Mit dem Ni-Komplex (1) hingegen gelingt die Herstellung innerhalb weniger Minuten ohne Erwärmen mit quantitativer Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Nickel).

Zu einer Lösung von LiNp in THF (Konzentration  $7 \times 10^{-2}$  mol/l, 5-proz. Überschuß) tropft man unter Argon eine Lösung von NiBr<sub>2</sub> in THF (Konzentration  $1,2 \times 10^{-2}$  mol/l). Sofort anschließend wird unter Argon ein Überschuß von TCD zugegeben. Innerhalb von 10 bis 15 min tritt bei Raumtemperatur Farbumschlag von schwarz-braun zu dunkelviolett ein. Durch Eindampfen der filtrierten Lösung und Extraktion mit Wasser wird das Komplex-Salz TCNiBr<sub>2</sub> isoliert. Die Verbindung wurde spektroskopisch (sichtbar, IR)<sup>[4]</sup> und durch Ausfällen des komplexen Kations mit Na-Dicyanäthylendithiolat<sup>[3]</sup> identifiziert. Durch Umkristallisieren aus Chloroform-Butanol (1:1) erhält man lösungsmittel-freie Nadelkristalle<sup>[5]</sup>. Röntgenanalyse<sup>[\*\*]</sup> an Einkristallen ergab folgende kristallographische Daten:  $a = 16,2 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,5 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,5 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108^\circ$ ; Volumen der Elementarzelle  $2292 \text{ \AA}^3$ ; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n(C<sub>2</sub><sub>2h</sub>, No. 14); 8 Moleküle in der Elementarzelle. TCNiBr<sub>2</sub> ist damit isomorph mit dem von Dunitz<sup>[5]</sup> analysierten Dichlorid.

Über die Initiierung der radikalischen Polymerisation, z.B. von Methylmethacrylat, mit Hilfe der mit LiNp reduzierten Übergangsmetalle statt mit Carbonylen wurde bereits berichtet<sup>[6]</sup>.

Gegenüber den Carbonylen zeichnen sich die neuen Komplexe durch einfachere Handhabung und (in der Reaktion mit TCD) durch höhere Reaktionsfähigkeit aus.

Eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 572a]

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S.A.  
CH-8045 Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

[\*\*] Dr. P. J. Wheatley und Dr. J. J. Daly danken wir für die kristallographische Untersuchung.

[1] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Chimia* 19, 46 (1965).

[2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *J. organometallic Chem.* 9, 325 (1967).

[2a] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, unveröffentlicht.

[3] G. Schröder u. R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.* 623, 1 (1959).

[4] J. F. Pfrommer, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1961.

[5] J. D. Dunitz, H. C. Mez, O. S. Mills u. H. M. M. Shearer, *Helv. chim. Acta* 45, 647 (1962).

[6] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Chimia* 19, 47 (1965); *Makromolekulare Chem.* 88, 117 (1965).

## Stöchiometrische Stickstoff-Fixierung an neuen Übergangsmetall-Komplexen

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé[\*]

Einige Übergangsmetall-Komplexe, die bei der Reduktion von Metall-Salzen mit Lithium-Naphthalid (LiNp) in Tetrahydrofuran entstehen<sup>[1-3]</sup>, vermögen molekularen Stickstoff zu fixieren und zu reduzieren. Die Fähigkeit dazu nimmt mit der Zahl der Elektronen, die der Komplex aufgenommen hat (d.h. bei zunehmendem Überschuß an LiNp), zu und kann in günstigen Fällen zur Fixierung von einem N<sub>2</sub>-Molekül pro Molekül Metall-Komplex führen. Da die Zahl der vom Komplex aufgenommenen Elektronen maximal 6 beträgt<sup>[2,3]</sup>, ist anzunehmen, daß der Stickstoff in den Komplexen als N<sup>3-</sup> vorliegt:



Das Ergebnis von Fixierungsversuchen (20 °C, Einwirkungszeit von Stickstoff auf die Lösung des Komplexes in Tetrahydrofuran 30 min) zeigt Tabelle 1. Zu den Versuchen bei einem N<sub>2</sub>-Druck von einer Atmosphäre wurden Metallsalz-Lösung und LiNp-Lösung unter N<sub>2</sub> zusammengegeben. Nach

Tabelle 1. N<sub>2</sub>-Fixierung an reduzierten Übergangsmetall-Lösungen.

Salz	LiNp/Metall	N <sub>2</sub> -Druck (atm)	NH <sub>3</sub> /Metall
VCl <sub>3</sub>	3	120	0,9
	5	120	1,2
	7	120	2,0
	10	1	0,9
CrCl <sub>3</sub>	10	120	1,2
	10	1	0,4
TiCl <sub>4</sub> [a]	10	120	1,3
	15	120	1,7

[a] In Toluol.

einer halben Stunde wurde die Mischung hydrolysiert und auf NH<sub>3</sub> analysiert (Aufbereitungsverfahren siehe<sup>[4]</sup>). Für die Versuche unter erhöhtem Druck wurde die Metallsalz-Lösung in einer zugeschmolzenen Glasampulle in den Autoklaven gegeben, in welchem sich die LiNp-Lösung befand. Nach Aufpressen des Stickstoffes wurde die Ampulle durch den Rührmechanismus des Autoklaven zerschlagen. Im Blindversuch mit LiNp-Lösung (120 atm, 24 Std.) wurde kein NH<sub>3</sub> festgestellt.

Der durch Gleichung (1) angedeutete Mechanismus der Fixierung und Reduktion konnte durch Hydrolyse-Untersuchungen gestützt werden. Die im Komplex „gespeicherten“ Elektronen werden bei der Hydrolyse zur Zersetzung des Wassers verbraucht. Aus der Menge des entwickelten Wasserstoffes kann auf die Zahl der Elektronen geschlossen werden<sup>[2]</sup>. Werden die Komplexe unter Stickstoff hergestellt, so vermindert sich die Menge des entwickelten Wasserstoffes gerade um den für die N<sub>2</sub>-Reduktion verbrauchten Betrag an Elektronen. Dies ist in Tabelle 2 gezeigt. Das Verhältnis NH<sub>3</sub>/Metall in der letzten Spalte wurde dabei berechnet nach der aus der Stöchiometrie der Gleichung (1) folgenden Beziehung

$$\text{NH}_3/\text{Metall} = 2(a-b)/3$$

Tabelle 2. Hydrolyse der unter Argon oder Stickstoff reduzierten Übergangsmetall-Lösungen. LiNp/Metall = 10; T = 20 °C; 1 atm N<sub>2</sub>.

Metall	H <sub>2</sub> /Metall unter Ar = (a)	H <sub>2</sub> /Metall unter N <sub>2</sub> = (b)	$\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Metall}}\right)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Metall}}\right)_{\text{ber.}}$
V	3,1	1,9	0,9	0,8
Cr	3,6	2,8	0,4	0,5
Ni	2,0	2,0	—	—

Die reduzierte Ni-Lösung, an der keine Stickstoff-Fixierung erfolgt, zeigte unter Argon und unter Stickstoff die gleiche Wasserstoff-Entwicklung.

Volpin et al.<sup>[4,5]</sup> berichteten zuerst über die Fixierung von Stickstoff unter milden Bedingungen an nicht-enzymatische Systeme. Alle von diesen Autoren untersuchten Systeme setzen sich aus einer Übergangsmetall-Verbindung und einem Reduktionsmittel (Al-Alkyl, Grignard-Verbindung, LiAlH<sub>4</sub>) zusammen. Die höchste Ausbeute wurde mit dem System Biscyclopentadienyl - titandichlorid / Äthylmagnesiumbromid gefunden, welches bei 150 atm N<sub>2</sub> in 32 Std. 0,47 Moleküle N<sub>2</sub> pro Ti-Atom zu fixieren vermag<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 572b]

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S.A.  
CH-8045 Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

[1] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Chimia* 19, 46 (1965).

[2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *J. organometallic Chem.* 9, 325 (1967).

[3] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Angew. Chem.* 79, 897 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, Nr. 10 (1967).

[4] M. E. Volpin u. V. B. Shur, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 156, 1102 (1964); *Nature (London)* 209, 1236 (1966); weitere Zitate dort.

[5] M. E. Volpin, V. B. Shur u. M. A. Ilatovskaya, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 19, 1728 (1964).