

Tabelle 3 zeigt das Ergebnis einer derartigen FI-Analyse von *Mead*^[61] im Vergleich zu den mittleren Analysenwerten, die in acht Laboratorien mit ES-Massenspektrometern erhalten wurden. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist – abgesehen vom Verhältnis der n-Alkane zu den Isoalkanen – recht gut. Diese Unstimmigkeiten brauchen jedoch nicht in der Feldionisationsmethode begründet sein.

Der Nachweis von Tricycloalkanen scheint bei FI eindeutiger gesichert zu sein als bei ES, denn in letzterem Falle werden keine Angaben gemacht. Das gleiche gilt für die Indane und Tetraline, deren Anwesenheit in der Probe von einigen ES-Massenspektrometerlaboratorien berichtet wurde, von anderen nicht. Die Molekulargewichtsverteilung für die Gruppen ergibt sich unmittelbar aus den FI-Massenspektren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß sich die Analyse hochsiedender Vielkomponenten-Kohlenwasserstoffmischungen mit einem FI-Massenspektrometer sehr viel einfacher durchführen läßt, wenn die Empfindlichkeitskoeffizienten der Substanzgruppen konstant sind. Aufwendige Berechnungen bei der Spektrenauswertung entfallen, und die Lösung von extrem großen Matrizen systemen und die Berücksichtigung der Überlagerung von Fragmenten schwererer Komponenten mit den leichteren Komponenten ist nicht erforderlich. Der Nachweis von Spurenkomponenten in einer Mischung ist bei FI eindeutiger als bei ES; diese Aussage ist nicht auf die hier besprochenen hochsiedenden Kohlenwasserstoffmischungen beschränkt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß *Wanless*^[63,64] „FI-metastable-maps“ aufgestellt hat, die eine vereinfachte Identifizierung von Isomeren in Kohlenwasserstoffmischungen gestatten. Bei der Feldionisation unpolarer Verbindungen entstehen metastabile Fragmente praktisch nur aus den Molekülionen und nicht aus primären Fragmentionen. Aufgrund einer exakten Messung der scheinbaren Masse m^* der metastabilen Fragmente ($m^* = m^2/M$, m = tatsächliche Masse der Fragmente, M = Molekülionenmasse) läßt sich mit den Tabellen (FI-metastable-maps) eine eindeutige Zuordnung der metastabilen Ionen zu den zugehörigen Molekülionen erzielen. Isomere der gleichen Massenzahl unterscheiden sich in der Häufigkeitsverteilung der entsprechenden metastabilen Ionen. Auf diese Weise wird eine einfache Korrelation zwischen der Struktur der Verbindungen und den metastabilen Ionen erreicht, ohne daß das FI-Spektrum von Mischungen durch Fragmentionen überladen wird, die beim Elektronenstoß auf gleichen Massenzahlen erscheinen können, obwohl sie aus Verbindungen verschiedenen Molekulargewichts entstehen.

Die in dieser Übersicht angeführten eigenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Union Rheinische Braunkohlenkraftstoffe unterstützt, denen an dieser Stelle gedankt sei.

Eingegangen am 22. April 1969 [A 712]

[63] G. G. Wanless u. G. A. Glock jr., *Analytic. Chem.* 39, 2 (1967).

[64] G. G. Wanless, *Advances Spectroscopy Fuels Related Materials*, im Druck.

Nichtenzymatische Aktivierung von molekularem Stickstoff

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé^[*]

Man kennt heute mehrere Übergangsmetall-Komplexe, die molekularen Stickstoff aus der Gasphase aufnehmen können. Zum Teil sind die N_2 -Metall-Komplexe so stabil, daß sie isoliert und einer Strukturanalyse unterzogen werden können; der Stickstoff erwies sich jedoch dabei bisher als chemisch inert. In anderen Fällen ist in aprotischen Lösungsmitteln Reduktion zu N^{3-} möglich; bei der Hydrolyse oder Alkoholyse wird der Stickstoff in Form von Ammoniak freigesetzt. Die Struktur der intermediären, aktiven N_2 -Metall-Spezies kann dort nur durch mechanistische Untersuchungen angenähert werden. In den bisher isolierten, stabilen Komplexen ist der Stickstoff über ein einsames Elektronenpaar in Richtung der Molekülachse („end-on“) gebunden; chemische Aktivität setzt aber möglicherweise Bindung senkrecht zur Molekülachse („edge-on“) voraus.

1. Einleitung

Das Problem der enzymatischen Stickstoff-Fixierung in der Natur beschäftigt Chemiker, Biochemiker und Biologen in gleicher Weise. Während in der Natur – mit Hilfe von Mikroorganismen – der molekulare

Stickstoff unter mildesten Bedingungen aus der Luft genommen und, auf dem Weg über Ammoniak, in lebenswichtige, stickstoff-organische Substanzen eingebaut wird, ist die Industrie gezwungen, Temperaturen von 300 bis 600 °C und Stickstoff-Drucke von einigen Hundert Atmosphären anzuwenden, um die Trägheit des Stickstoff-Moleküls zu überwinden und N_2 in NH_3 überzuführen (Haber-Bosch-Prozeß).

Die Biochemie versucht, den Geheimnissen der Natur auf die Spur zu kommen, indem sie die stickstoff-

[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
CH-8050 Zürich (Schweiz), Eggbühlstraße 36

fixierenden Enzyme aus dem biologischen Zellverband extrahiert und getrennt untersucht. Die Chemie bemüht sich seit einigen Jahren, die Natur *in vitro* nachzuahmen, indem sie Stickstoff an synthetischen Verbindungen und Komplexen fixiert. Die biochemischen Untersuchungen haben gezeigt, daß gewisse Übergangsmetalle – besonders Eisen und Molybdän – stets in den natürlichen Systemen vorkommen und vermutlich auch direkt am Vorgang der Fixierung und Reduktion des Stickstoffs beteiligt sind. Übergangsmetalle spielen denn auch bei den meisten synthetischen Systemen die entscheidende Rolle.

Die Forschungsarbeiten, die in beiden Richtungen in den letzten Jahren geleistet wurden, sind kürzlich von Murray und Smith^[1] zusammengestellt worden. Teilgebiete wurden auch von anderen Autoren referiert^[2-4]. Der vorliegende Aufsatz ist auf die nicht-enzymatische Stickstoff-Fixierung beschränkt. Ein kurzer Überblick über das bisher Erreichte soll besonders die verschiedenen Arbeitsrichtungen aufzeigen. Der größte Teil des Artikels beschäftigt sich aber speziell mit solchen Arbeiten, die den Reaktionsmechanismus der Stickstoff-Fixierung *in vitro* aufzuklären versuchen, die also den Vorgängen am Übergangsmetall-Zentrum besondere Aufmerksamkeit widmen.

2. Die Besonderheiten des Stickstoff-Moleküls

Das Stickstoff-Molekül zeichnet sich bekanntlich durch besondere Reaktionsträgheit aus, die ihm den Ruf eines idealen Inertgases eingetragen hat. Die Dissoziationsenergie liegt sehr hoch (225.8 kcal/mol); bei Normaldruck tritt selbst bei 3000 °C noch keine merkliche Dissoziation in Atome auf. Bis vor kurzem war – abgesehen von der biologischen Aktivierung – nur eine einzige Reaktion des Stickstoffs bei Raumtemperatur bekannt: die Reduktion mit metallischem Lithium zu Li_3N .

Die Beteiligung von Übergangsmetallen bei der Aktivierung dieses reaktionsträgen Moleküls – sowohl der enzymatischen Aktivierung als auch beim Haber-Bosch-Prozeß – ist wohl sicher im Sinne einer Komplexbildung Metall-Stickstoff und einer daraus resultierenden Schwächung der Mehrfachbindung zu verstehen. Solche Vorgänge sind aus der homogenen Katalyse an Übergangsmetall-Zentren hinreichend bekannt; man denke z. B. an die Polymerisation von Äthylen an Titankomplexen. Die Möglichkeit derartiger Komplexe des $\text{N} \equiv \text{N}$ -Moleküls war auch bereits 1960, aufgrund theoretischer Überlegungen, sowohl von Ruch^[5] als auch von Orgel^[6] vorausgesagt

[1] R. Murray u. D. C. Smith, *Coordinat. Chem. Rev.* 3, 429 (1968).

[2] J. Chatt, *Proc. Roy. Soc. (London) B* 172, 327 (1969).

[3] J. Chatt, *Platinum Metals Rev.* 13, 9 (1969).

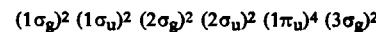
[4] M. Ziegler, *Chemiker-Ztg.* 93, 133 (1969).

[5] E. Ruch in *Festschrift „10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie“*, Verlag der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 163.

[6] L. E. Orgel: *An Introduction to Transition Metal Chemistry*. Methuen, London 1960, S. 137.

worden. Trotzdem fehlte bis 1965 (s. Abschnitt 3) jedes Anzeichen für ihr Auftreten, und auch heute kennt man noch verhältnismäßig wenige N_2 -Komplexe, etwa im Vergleich zu den unzähligen koordinativen Verbindungen des mit N_2 isoelektronischen CO.

Was ist die Ursache der Reaktionsträgheit, im Vergleich etwa zu anderen Verbindungen mit Dreifachbindung, wie $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ oder $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$, und was begründet die mangelnde Neigung zur Komplexbildung? SCF-LCAO-MO^[*]-Rechnungen haben gezeigt, daß das Stickstoff-Molekül die Elektronenkonfiguration



hat^[7-9]. Das oberste besetzte Orbital ist also ein σ -Orbital und nicht wie z. B. beim Acetylen das entartete π -Orbital. Das $3\sigma_g$ -Orbital besteht nach diesen Rechnungen im wesentlichen aus den $2p_\sigma$ -Orbitalen der N-Atome (ca. 25 % s-Charakter). Das erste unbesetzte MO ist das entartete antibindende π -Orbital $1\pi_g$. Spektroskopische Befunde bestätigen diese Rechnungen^[7, 8, 10].

In Abbildung 1 sind die Begrenzungsflächen der für etwaige Komplexbildung oder Reaktion wichtigen MOs dargestellt (nach Chatt^[2]).

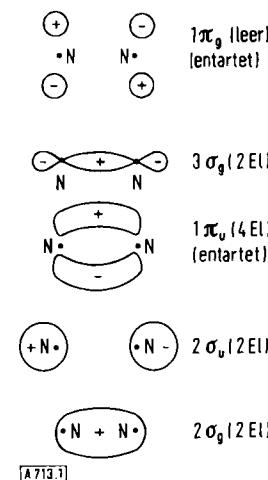


Abb. 1. Schematische Darstellung der LCAO-MOs im Stickstoff-Molekül (nach Chatt [2]).

Chatt^[3] weist darauf hin, daß für die mangelnde Reaktionsbereitschaft des N_2 im wesentlichen die ungünstige energetische Lage des obersten besetzten Orbitals verantwortlich ist. Das $3\sigma_g$ -Orbital des N_2 -Moleküls ist mit -15.5 eV bei weitem stabiler als z. B. das entartete Paar von π -Orbitalen des Acetylen mit -11.4 eV.

Um den Unterschied in der Komplexbildungsneigung zwischen N_2 und CO zu deuten, schlugen Jaffé und Orchin^[11] ein qualitatives MO-Schema vor. Das Mo-

[*] Self consistent field – linear combination of atomic orbitals – molecular orbitals.

[7] C. W. Scherr, *J. chem. Physics* 23, 569 (1955).

[8] B. J. Ransil, *Rev. mod. Physics* 32, 239 (1960).

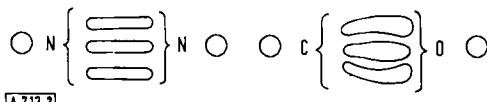
[9] J. W. Richardson, *J. chem. Physics* 35, 1829 (1961).

[10] Siehe z. B. H. B. Gray: *Electrons and Chemical Bonding*. Benjamin, New York 1965.

[11] H. H. Jaffé u. M. Orchin, *Tetrahedron* 10, 212 (1960).

dell geht im Prinzip davon aus, daß bei Sauerstoff das 2s-Orbital sehr tief liegt im Vergleich zum 2s-Orbital des Kohlenstoffs, so daß aus energetischen Gründen $2p_z$ des Sauerstoffs besser zur Kombination mit 2s des Kohlenstoffs geeignet ist. Als Folge davon ist das einsame Elektronenpaar am Kohlenstoff verhältnismäßig energiereich, hat überwiegend p-Charakter, weist in die Richtung, die entgegengesetzt zur C=O-Bindung ist, und ist somit zur Komplexbildung verfügbar. Bei N_2 andererseits haben nach diesem Modell die einsamen Elektronenpaare an den beiden N-Atomen in tiefliegenden Orbitalen überwiegend s-Charakter.

Nach neueren Berechnungen der beiden Moleküle von *Edmiston* und *Ruedenberg*^[12] scheint diese Darstellung jedoch nicht ganz zutreffend zu sein. Basierend auf den SCF-LCAO-MOs für die beiden Moleküle N_2 und CO wurden lokalisierte Molekülorbitale (LMOs) berechnet. Dabei ergab sich, daß die beiden isoelektronischen Moleküle durch fast das gleiche schematische Diagramm (Abb. 2) wiedergegeben werden können, d.h. an jedem der Atome befindet sich ein lokalisiertes einsames Elektronenpaar, das überwiegend 2s-Charakter aufweist, aber genügend $2p_z$ -Anteil hat, um es „nach hinten“ (180° von der Bindung weg) zeigen zu lassen. Zwischen den beiden Atomen befinden sich drei äquivalente, bananenförmige Bindungsorbitale (beim CO leicht zum O hin polarisiert).



[12]

Abb. 2. Schematische Darstellung der LMOs für N_2 und CO (nach *Edmiston* und *Ruedenberg* [12]).

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Berechnung des s-Charakters für die einsamen Elektronenpaare aber mit dem von *Jaffé* angenommenen Trend parallel läuft. Die Zahlen zeigen, daß von links nach rechts im Periodensystem (C, N, O) der s-Charakter der bindenden Orbitale regelmäßig abnimmt, während der der einsamen Elektronenpaare zunimmt.

Tabelle 1. Variation des s-Charakters in den bindenden LMOs sowie in den LMOs für die einsamen Elektronenpaare bei C, N und O in N_2 und CO [12].

Atom	2s-Charakter	
	bindend [a]	einsames Elektronenpaar
C	0.60	0.60
N	0.46	0.75
O	0.25	0.79

[a] In den drei äquivalenten bindenden Orbitalen.

Auf den ersten Blick mag die Gegenüberstellung der beiden schematischen Darstellungen von MOs in den Abbildungen 1 und 2 etwas verwirrend erscheinen. Der theoretisch weniger geschulte Chemiker neigt leicht dazu, einem einmal berechneten Satz von SCF-MOs oder den danach angefertigten qualitativen Bildern der Begrenzungsflächen eine allzu konkrete physikalische Bedeutung beizumessen, und übersieht

[12] C. *Edmiston* u. K. *Ruedenberg*, J. chem. Physics 43, 97 (1965).

dabei, daß ein anderer Satz eine ebenso richtige Lösung darstellen kann. Ganz grob mag man sich das so vorstellen, als ob die in einem bestimmten Molekül vorliegende „Elektronenwolke“ durch rechnerische Tricks in verschiedene Bereiche aufgeteilt werden kann, wobei verschiedene Rechenverfahren verschiedene Aufteilungen ergeben.

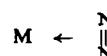
Die lokalisierten Molekülorbitale (LMOs) sind so geartet, daß die interorbitale elektronische Wechselwirkung ein Minimum darstellt. Im Gegensatz zu den zugrundeliegenden SCF-LCAO-MOs (vgl. Abb. 1) ergeben sich hier häufig an einem Atom lokalisierte Orbitale für die tieferen Schalen und für einsame Elektronenpaare sowie zwischen den beiden Atomen lokalisierte Bindungsorbitale. Diese Rechnungen schließen sich damit viel enger an das chemische Konzept der chemischen Bindung an.

Aus dem Vergleich der elektronischen Situation von N_2 und CO kann man folgern, daß die Unterschiede zwischen den beiden Molekülen eher quantitativer als qualitativer Natur sein sollten (vgl. [6]). Ein möglicherweise schwerwiegender Unterschied besteht aber in der Energie der obersten besetzten Orbitale der beiden Moleküle; die Differenz beträgt ca. 1.4 eV zugunsten des CO^[9, 13]. Hinzu kommt die Polarität des CO. Trotzdem darf man nach diesen Überlegungen das Problem der Fixierung von Stickstoff an Übergangsmetallen einigermaßen hoffnungsvoll betrachten, und in der Tat kennt man inzwischen auch einige Übergangsmetall-Komplexe mit N_2 -Liganden (s. Abschnitt 3).

Es bleibt die Frage, wie man sich solche Komplexe vorzustellen hat. Der Vergleich mit CO läßt eine Bindung über die einsamen Elektronenpaare erwarten („end-on“). Der Vergleich mit anderen dreifach gebundenen Substanzen, z.B. den Alkinen, drängt jedoch dazu, auch eine Komplexbindung senkrecht zur Achse des N_2 -Moleküls („edge-on“) in Erwägung zu ziehen, besonders auch, weil sich gezeigt hat, daß die biologischen Systeme, die ja hier in gewissem Sinne nachgeahmt werden sollen, außer N_2 auch Acetylen (zu Äthylen) zu reduzieren vermögen.



Bindung in Richtung der Molekülachse („end-on“)



Bindung senkrecht zur Molekülachse („edge-on“)

Einige Indizien sprechen deutlich für die Bindung in Richtung der Molekülachse bei einigen isolierbaren, stabilen Komplexen (vgl. Abschnitt 4.2). Daraus folgt jedoch noch keine bindende Aussage über jene Konfigurationen, welche das Stickstoff-Molekül auch wirklich aktivieren.

3. Gegenwärtiger Stand der Stickstoff-Fixierung

Allen und *Senoff*^[14] berichteten 1965 zum ersten Mal über einen isolierbaren Ruthenium-Komplex, in welchem ein N_2 -Molekül als Ligand auftritt:

[13] R. *Sahni*, Trans. Faraday Soc. 49, 1246 (1953).

[14] A. D. *Allen* u. C. V. *Senoff*, Chem. Commun. 1965, 621.

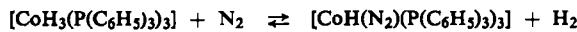


Anionen: $\text{Br}^\ominus, \text{J}^\ominus, \text{BF}_4^\ominus, \text{PF}_6^\ominus$

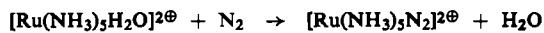
Zwar war der Stickstoff hier noch nicht aus der Gasphase aufgenommen worden, sondern bei der Reaktion von RuCl_3 mit Hydrazin in wäßriger Lösung durch Disproportionierung des Hydrazins, unter gleichzeitiger Bildung von NH_3 , entstanden. Bald darauf konnten Shilov et al. [15] jedoch zeigen, daß auch freier molekularer Stickstoff als Ligand in Ru^{II} -Komplexe aufgenommen werden kann.

Mehrere andere Darstellungsweisen für den Komplex (1) sowie eine Reihe ähnlicher Komplexe wurden in der Folge beschrieben [11]. Nur einige markante Entwicklungen sollen hier kurz erwähnt werden.

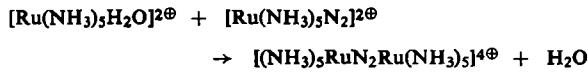
Isolierbare Komplexe blieben bisher auf die VIII. Gruppe des Periodensystems beschränkt. Komplexe mit Elementen der ersten Periode scheinen dabei relativ instabil zu sein und bereiten häufig Schwierigkeiten bei der Isolierung. Interessant ist aber ein Kobalt-Komplex, bei welchem N_2 und H_2 reversibel ausgetauscht werden können [16]:



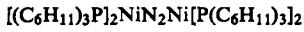
Als besonders stabil erweist sich das Osmium-Analogon von (1) [17]. Der Stickstoff ist dort so fest gebunden, daß er Kochen in starker Salzsäure übersteht. Die unerwartete thermodynamische Stabilität solcher Stickstoff-Komplexe zeigt sich auch darin, daß in gewissen Fällen selbst Wasser durch Stickstoff verdrängt werden kann [18]:



Schließlich sei noch erwähnt, daß auch zweikernige Komplexe gefunden wurden, bei welchen das Stickstoff-Molekül eine Brücke zwischen zwei Übergangsmetall-Einheiten bildet. Im Falle des Ru^{II} entsteht ein solcher Komplex nach



wiederum durch Verdrängung von H_2O . Die Verbindung wurde mit $[\text{BF}_4]^\ominus$ -Gegenionen aus wäßriger Lösung isoliert [18]. Ein Stickstoff-Nickel(0)-Komplex dieser Art entsteht [19] bei der Reduktion von Bis-(2,4-pentandionato)nickel(II) in Gegenwart von Tricyclohexylphosphin und Stickstoff mit Trimethylaluminium; er wird wie folgt formuliert:



[15] A. E. Shilov, A. K. Shilova u. Yu. G. Borodko, Kinetika i Kataliz 7, 768 (1966).

[16] A. Yamamoto, S. Kitazume u. S. Ikeda, J. Amer. chem. Soc. 90, 1089 (1968).

[17] A. D. Allen u. J. R. Stevens, Chem. Commun. 1967, 1147.

[18] D. E. Harrison, E. Weissenberger u. H. Taube, Science (Washington) 159, 320 (1968).

[19] P. W. Jolly u. K. Jonas, Angew. Chem. 80, 705 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 731 (1968).

Diese neuartigen Verbindungen verleiten selbstverständlich zu hoffnungsvollen Vergleichen zur biologischen Stickstoff-Aktivierung. Hat nicht wenigstens der Fixierungsschritt hier sein Analogon gefunden? Aber leider ist bislang noch kein Anzeichen dafür vorhanden, daß es gelingen könnte, bei diesen stabilen Komplexen den einmal fixierten Stickstoff chemisch anzugreifen. Erste Erfolgsmeldungen, wonach es gelungen wäre, den Stickstoff in (1) durch NaBH_4 zu NH_3 zu reduzieren [14], haben sich leider als trügerisch erwiesen. Chatt konnte nachweisen, daß bei Verwendung von $^{15}\text{N}_2$ das aus dem Komplex freigesetzte NH_3 kein ^{15}N enthält [3].

Eine völlig andere Arbeitsrichtung geht aus von der Beobachtung von Volpin und Shur [20], daß Ziegler-Natta-Systeme und ähnliche Kombinationen aus einer Übergangsmetall-Verbindung und einem organometallischen Reduktionsmittel gasförmigen Stickstoff aufnehmen und zu $\text{N}^{3\ominus}$ reduzieren. Nach Hydrolyse wird der Stickstoff als NH_3 aufgefangen. Bis zu 0.4 N_2 -Moleküle pro Übergangsmetall-Zentrum wurden bei diesen frühen Versuchen fixiert und reduziert.

Diese Anregung wurde von einer Reihe von Autoren aufgenommen und in verschiedenen Richtungen weiter entwickelt [21–26].

Die Reaktionen erfolgen bei Raumtemperatur und Stickstoff-Drucken von 1–150 atm; wegen der organometallischen Komponente im System (z. B. Grignard-Reagens, Alkylaluminium oder Alkaliphthalid) muß in organischen Lösungsmitteln, meist in Äthern, gearbeitet werden. Offenbar wird das Stickstoff-Molekül vom Übergangsmetall koordinativ fixiert und durch die organometallische Komponente reduziert (vgl. Abschnitt 4.4 und 4.5). Der Nachteil dieser Reaktionen ist jedoch, daß der Stickstoff in der Nitridform sehr fest an der Übergangsmetall-Spezies zu haften scheint; mit einer Ausnahme, auf die weiter unten noch eingegangen wird, ist es bisher nur durch Hydrolyse oder Alkoholyse gelungen, den reduzierten Stickstoff vom Metall abzutrennen.

Der Fixierungsprozeß konnte bis zu 100-proz. Umsatz in Bezug auf das Übergangsmetall – ein N_2 -Molekül pro Übergangsmetallzentrum – hochgezüchtet werden. Dies gelang mit VCl_3 und Li-Naphthalid in Tetrahydrofuran [22a].

Van Tamelen et al. [25, 26] konnten einen ähnlichen Prozeß zu einem Zyklus aus Fixierung, Reduktion und Alkoholyse ausbauen. Titan-tetraisopropanolat in

[20] M. E. Volpin u. V. B. Shur, Nature (London) 209, 1236 (1966), und dort zitierte Literatur.

[21] a) H. Brintzinger, J. Amer. chem. Soc. 88, 4305, 4307 (1966); b) 89, 6871 (1967).

[22] a) G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 898 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 873 (1967); b) Angew. Chem. 80, 398 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 386 (1968).

[23] R. Maskill u. J. M. Pratt, Chem. Commun. 1967, 950.

[24] E. E. Tamelen, G. Boche, S. W. Ela u. R. B. Fechter, J. Amer. chem. Soc. 89, 5707 (1967).

[25] E. E. van Tamelen, G. Boche u. R. H. Greeley, J. Amer. chem. Soc. 90, 1677 (1968).

[26] E. E. van Tamelen, R. B. Fechter, S. W. Schneller, G. Boche, R. H. Greeley u. B. Åkermark, J. Amer. chem. Soc. 91, 1551 (1969).

Verbindung mit Na-Naphthalid in Tetrahydrofuran ist dabei das Fixierungs- und Reduktions-System. Mit einer genau dosierten Menge Isopropylalkohol wird N^{3-} in Ammoniak übergeführt und dadurch vom Metall getrennt. Durch Zugabe von neuem Na-Naphthalid (oder auch nur von Na, da das Naphthalin ja im System verfügbar bleibt) wird die ursprüngliche Kombination wieder hergestellt. Im Verlauf von fünf solchen Zyklen konnten auf diese Weise bei Normaldruck bis zu insgesamt 1.7 Moleküle N_2 pro Titanzentrum in Ammoniak übergeführt werden.

Volpin et al. [27] gelang es kürzlich, den Nitrid-Stickstoff im „Eintopfverfahren“ vom Übergangsmetall abzutrennen und es dadurch für weitere Fixierung verfügbar zu machen. Die Autoren verwendeten die z. B. aus der Fischer-Hafner-Synthese von Aromaten-Komplexen der Übergangsmetalle [28] bekannte Reduktionskombination Aluminium-Metall plus Aluminiumbromid. In Verbindung mit Salzen wie TiCl_4 oder CrCl_3 beobachteten sie, daß mehr als hundert Stickstoff-Moleküle pro Übergangsmetallzentrum zu N^{3-} reduziert werden können, wenn ein großer Überschuß von Aluminium und Lewissäure eingesetzt wird (beispielsweise $\text{Ti} : \text{Al} : \text{AlBr}_3 = 1 : 600 : 1000$, 30 Std., 130 °C, 100 atm N_2 ; 142 Moleküle N_2 pro Titan wurden reduziert). Man darf wohl annehmen, daß der Stickstoff als N^{3-} an einer Aluminium-Spezies haftend vorliegt; bei Hydrolyse wird er als NH_3 freigesetzt. Noch eine weitere, vielleicht aussichtsreiche Entwicklung stammt aus Volpins Laboratorium: Bei Verwendung von Phenyllithium als Reduktionsmittel in Verbindung mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in Äther wurde nach Hydrolyse neben NH_3 auch etwas Anilin gefunden (0.65 mol NH_3 , 0.15 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ pro mol Ti-Komplex bei 20 °C und 100 atm N_2) [29]. Hier wurde zum ersten Mal, wenn auch in geringem Umfang, eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung erhalten.

Übergangsmetall-Verbindungen sind aber heute nicht mehr die einzigen synthetischen Stickstoff-Fixierer. 1967 tauchte der erste Bericht auf, wonach das Phenylsulfenium-Kation ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^+$) gasförmigen Stickstoff aufnimmt [30]; die Reaktionsprodukte konnten nicht isoliert werden. Kürzlich wurde aber von Ellermann et al. [31] eine organische Verbindung, wiederum ioni- schen Schwefel enthaltend, hergestellt, die „begierig molekularen Stickstoff absorbiert“. Das Reaktionsprodukt, welches zwei Stickstoff-Moleküle in der Komplexeinheit enthält, konnte isoliert werden. Die Autoren nehmen an, daß die Stickstoff-Moleküle von der als zweimal zweizähniger Chelatbildner wirkenden Verbindung (2) in einem spirocyclischen Komplex gebunden wird.

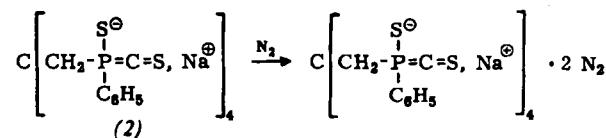
[27] M. E. Volpin, M. A. Ilatovskaya, L. V. Kosyakova u. V. B. Shur, Chem. Commun. 1968, 1074.

[28] E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 665 (1955).

[29] M. E. Volpin u. V. B. Shur, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. 1966, 1819.

[30] D. C. Owsley u. G. K. Helmckamp, J. Amer. chem. Soc. 89, 4558 (1967).

[31] J. Ellermann, F. Poersch, R. Kunstmüller u. R. Kramolowsky, Angew. Chem. 81, 183 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 203 (1969).



Diese neuen Verbindungen werfen ohne Zweifel die Frage auf, ob den Übergangzentren wirklich die entscheidende Bedeutung bei der enzymatischen Stickstoff-Fixierung zukommt, wie das bisher angenommen wurde.

4. Versuche zur Klärung des Mechanismus der Stickstoff-Aktivierung

4.1. Metall-Oberflächen

Aus der Sicht der technischen Stickstoff-Aktivierung (Haber-Bosch) wurden beträchtliche Anstrengungen unternommen, den Reaktionsmechanismus dieses technisch so wichtigen Prozesses aufzuklären, ohne daß dies bisher befriedigend gelungen wäre. Aktive Spezies und geschwindigkeitsbestimmender Schritt sind nach wie vor umstritten (Übersichten s. [1, 32, 33]). Die meisten dieser Untersuchungen wurden an extrem reinen Metallocberflächen (VIII. Gruppe) durchgeführt. Zwei Arbeiten, die in gewissem Zusammenhang zu den Stickstoff-Komplexen stehen, sollen erwähnt werden.

Eischen und Jacknow [34] untersuchten die Stickstoff-Fixierung an Nickel auf Silica-Träger. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnten die Autoren feststellen, daß N_2 bei Raumtemperatur an Nickel chemisorbiert wird. Aus einer kräftigen Absorptionsbande bei 2202 cm^{-1} werden eine Reihe interessanter Schlüsse gezogen. Das freie Stickstoff-Molekül weist eine Bande bei 2331 cm^{-1} auf, die auf eine $\text{N} \equiv \text{N}$ -Streckschwingung zurückzuführen ist, welche aber wegen der Symmetrie des N_2 -Moleküls nicht im IR-Spektrum auftritt, sondern nur im Raman-Spektrum beobachtet werden kann. Der verhältnismäßig große Extinktionskoeffizient der beobachteten IR-Bande läßt darauf schließen, daß eine beträchtliche Polarisierung des N_2 -Moleküls stattgefunden haben muß. Die Verschiebung der Frequenz andererseits weist auf Chemisorption, im Sinne einer – wenn auch nur partiellen – chemischen Bindung zwischen Metall und N_2 -Molekül hin. (Wäre die Polarisierung durch die Einwirkung asymmetrischer elektrischer Oberflächenfelder auf ein nur physikalisch adsorbiertes Molekül entstanden, würde keine Verschiebung stattfinden.) Wird anstelle von $^{14}\text{N}_2$ das Isotop $^{15}\text{N}_2$ chemisorbiert, so liegt die IR-Bande bei 2128 cm^{-1} . Bei einer Mischung der drei Isotope $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N} \equiv ^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$ treten drei Banden im richtigen Intensitätsverhältnis auf. Das beweist, daß keine atomaren Spezies vorliegen. Aus der Gesamt-

[32] P. H. Emmet: Catalysis. Reinhold, New York 1955.

[33] E. K. Rideal: Concepts in Catalysis. Academic Press, New York 1968.

[34] R. P. Eischen u. J. Jacknow, Proc. 3. Intern. Congress on Catalysis. North Holland Publ. Co., Amsterdam 1964, S. 627.

heit der Beobachtungen wird der Schluß gezogen, daß das Stickstoffmolekül „end-on“ am Nickel(0) haftet. Aus der Isotopen-Verschiebung der IR-Bande läßt sich ausrechnen, daß für diese Struktur die Kraftkonstante der N-N-Bindung $19 \cdot 10^5$ dyn/cm und für die Metall-N-Bindung $3 \cdot 10^5$ dyn/cm beträgt [35]. Ein eindeutiger Beweis für die „end-on“-Struktur wäre erbracht, wenn es gelänge, die IR-Banden von $\text{Ni} \leftarrow ^{14}\text{N} \equiv ^{15}\text{N}$ und $\text{Ni} \leftarrow ^{15}\text{N} \equiv ^{14}\text{N}$ zu trennen, für die sich ein Unterschied von $5-6 \text{ cm}^{-1}$ theoretisch voraussagen läßt [34]. Die Auflösung des verwendeten Gerätes reichte dafür aber nicht aus.

Eine andere interessante Untersuchung, die auch auf „end-on“ gebundenen Stickstoff, dieses Mal an Eisen, deutet, wurde von *Brill* et al. durchgeführt [36], die die Einwirkung von Stickstoff auf eine Eisenspitze im Feldelektronenmikroskop untersuchten. Die Spitz wurde bei 76 °K einer Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Nach kurzem Erhitzen auf 400 °C zeigt sich im mikroskopischen Bild ein deutliches Hervortreten der 111-Flächen des Eisens. Hieraus wird geschlossen, daß der Stickstoff bevorzugt an diesen Flächen chemisorbiert wird. Durch diesen Vorgang wird die Oberflächenenergie dieser Fläche herabgesetzt, so daß diese Nicht-Gleichgewichtsflächen anwachsen. Die Autoren interpretieren die vorzugsweise Anlagerung des N₂-Moleküls an die 111-Fläche in folgender Weise: Die Eisenatome sind in dieser Fläche so angeordnet, daß die Atome der obersten Schicht Vertiefungen von trigonaler Symmetrie umrahmen. Es wird angenommen, daß die Oberflächenatome unbesetzte Orbitale zur Verfügung stellen, die zur Konstruktion von Bahnfunktionen mit π -Charakter in Bezug auf die trigonale Lochachse herangezogen werden können. Diese vermögen dann in Wechselwirkung mit den besetzten π -Orbitalen eines längs der trigonalen Achse angeordneten N₂-Moleküls zu treten (π -Bindung).

4.2. Komplexe mit Stickstoff-Liganden

Bereits beim ersten isolierten N_2 -Komplex (1) wurde eine kräftige IR-Bande bei 2118 bis 2167 cm^{-1} (abhängig vom Anion) festgestellt, und auch alle weiteren Komplexe mit einem N_2 -Liganden zeigen diese Bande, deren Wellenzahl um 150–300 cm^{-1} gegenüber der (Raman-aktiven) Strettschwingung des freien Stickstoff-Moleküls verschoben ist. Ebenso wie für N_2 an Metalloberflächen (Abschnitt 4.1) wird daher auch hier „end-on“-Konfiguration für den koordinativ gebundenen Stickstoff angenommen. In zwei Fällen konnte dies durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden, nämlich für *Allen* und *Senoff*'s Ruthenium-Komplex (Oktaeder mit linearer Ru–N–N-Anordnung^[37]) sowie für den Komplex $[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ (trigonale Bipyramide mit H an einer und N_2 an der

anderen Spitze; 5° Abweichung von der Linearität in der Anordnung Co-N-N^[38]).

Für die Bindung Stickstoff-Metall in diesen Komplexen formuliert *Chart* [2, 3] – anders als bei der Chemisorption an Eisen von *Brill* et al. [36] diskutiert – eine Art Doppelbindung. *Charts* Interpretation schließt sich an die bei den Carbonylkomplexen gebräuchliche Formulierung an [6]. Ein besetztes σ -Orbital (nach Abb. 2 betrifft dies eines der einsamen Elektronenpaare, nach Abb. 1 das Orbital $3\sigma_g$) tritt in Wechselwirkung mit einem unbesetzten d_{σ} -Orbital des Metalls (im oktaedrischen Komplex d_{z^2} oder $d_{x^2-y^2}$). Auf dem Weg über ein besetztes $d\pi$ -Orbital des Metalls (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) und das leere antibindende $1\pi_g$ des Stickstoffs (π -Symmetrie in Bezug auf die Achse M–N–N) kommt es zu Elektronenrückgabe („back-donation“, s. Abb. 3)

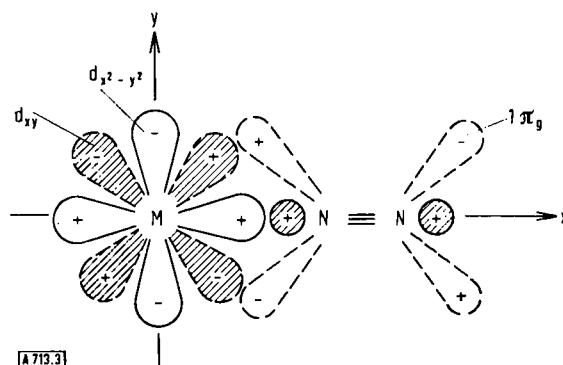


Abb. 3. Doppelbindungsartige Wechselwirkung zwischen Metall und Stickstoff-Molekül (schraffiert: besetzte Orbitale).

Die auf diese Weise in das antibindende Stickstoff-Orbital gelangende Elektronendichte sollte die Bindung zwischen den beiden Stickstoff-Atomen schwächen; die Verschiebung der Strettschwingung $\nu(N \equiv N)$ um $150-300 \text{ cm}^{-1}$ spricht auch dafür, daß dies geschieht. Aber offensichtlich reicht die Schwächung noch nicht aus, um den koordinativ gebundenen Stickstoff einer chemischen Reaktion (z. B. Hydrolyse oder Reduktion) zugänglich zu machen. Selbst die Komplexe der Art $M-N_2-M$ ^{18,19}, bei denen man nach diesen Vorstellungen mit einer zweifachen Schwächung der $N \equiv N$ -Bindung rechnen sollte, enthalten das Stickstoff-Molekül in unreaktiver Form. Bei diesen Komplexen ist die $N \equiv N$ -Strettschwingung – wegen der Symmetrie des Moleküls – übrigens nur Raman-aktiv, wie beim freien N_2 -Molekül.

Die energetischen Bedingungen für die Bildung eines N₂-Komplexes scheinen äußerst kritisch zu sein. *Chatt et al.* [3] haben gezeigt, daß geringfügige Veränderungen in den übrigen Liganden des Metall-Zentrums die Isolierung eines stabilen Komplexes unmöglich machen können. So kann beispielsweise der Iridium-Komplex



sehr leicht hergestellt werden; das entsprechende Jodid hingegen ist zu instabil, um in reiner Form isoliert werden zu können. Dasselbe gilt, wenn man den Triphenylphosphin-

[35] Siehe *H. Siebert: Anwendung der Schwingungs-Spektroskopie in der anorganischen Chemie*. Springer, Berlin 1966.

[36] R. Brill, E. L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[37] *F. Bottomley u. S. C. Nyburg*, Chem. Commun. 1966, 897.

[38] *J. H. Enemark, B. R. Davies, J. A. McGinnety u. J. A. Ibers, Chem. Commun. 1968, 96.*

Liganden durch Äthyldiphenylphosphin zu ersetzen versucht. (Hier ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Isolierbarkeit des Komplexes nicht unbedingt etwas mit der chemischen Reaktionsfähigkeit des koordinativ gebundenen N_2 -Moleküls zu tun haben muß; vgl. auch Abschnitt 5.)

Eine interessante Arbeitsrichtung dürfte es sein, die Schwächung der $N \equiv N$ -Bindung, wie sie sich in der Verschiebung der IR-Bande dokumentiert, in Abhängigkeit von den übrigen Liganden im Komplex zu verfolgen^[39].

4.3. Das System Bis(π -cyclopentadienyl)titandichlorid/Äthylmagnesiumbromid

Die Kombination Bis(π -cyclopentadienyl)titandichlorid/Äthylmagnesiumbromid in Äther gehörte zu den ersten Systemen, bei denen Volpin und Shur^[20] 1964 Fixierung und Reduktion von gasförmigem Stickstoff feststellten. Seither wurden mehrere Versuche unternommen, den Mechanismus dieser Reduktion aufzuklären.

Einen ersten wichtigen Beitrag leisteten Shilov et al.^[40]. Durch Versuche mit deuteriertem Grignard-Reagens sowie mit deuteriertem Äther konnten die Autoren zeigen, daß der Stickstoff als Nitrid vorliegt und erst bei Hydrolyse als NH_3 freigesetzt wird. Volpin hatte zunächst vermutet, daß der koordinativ gebundene Stickstoff Wasserstoff aus dem Lösungsmittel oder dem Grignard-Reagens aufnehmen könne^[20]. Bei Hydrolyse der (nicht deuterierten) Reaktionslösung mit schwerem Wasser stellten Shilov et al. weiterhin fest, daß die Isotopenverteilung des entwickelten Wasserstoff-Deuterium-Gemisches auf die Anwesenheit eines Metallhydrides schließen ließ. Dies wurde in der Tat später von Brintzinger^[21a] durch Elektronenspinresonanz-Messungen eindeutig bestätigt.

Shilov et al. nahmen allerdings noch an, daß eine während der Reduktion des Titans auftretende instabile Zwischenstufe die eigentlich aktive Spezies sei; dies konnte jedoch von anderen Autoren nicht bestätigt werden. Maskill und Pratt^[23] zeigten, daß sich die fixierte Stickstoff-Menge nicht wesentlich ändert, wenn man die Komponenten des Systems zunächst unter Argon reagieren und den Stickstoff erst später zutreten läßt (vgl. auch Tabelle 2).

Eigene Untersuchungen desselben Systems in Benzol^[41] brachten einige weitere Aufschlüsse. Bei ESR-Messungen des stickstofffreien Systems zeigte sich daselbe Signal wie von Brintzinger^[21a, 42] in Tetrahydrofuran beobachtet (s. Abb. 4).

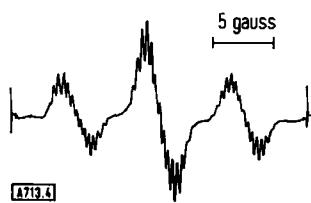


Abb. 4. ESR-Signal in der Reaktionslösung Cp_2TiCl_2/C_2H_5MgBr in Benzol. $Mg/Ti = 12$; stark verdünnt; $T = 20^\circ C$. $Cp =$ Cyclopentadienyl.

[39] J. Chatt u. R. L. Richards, persönliche Mitteilung.

[40] G. N. Nechiporenko, G. M. Tabrina, A. K. Shilova u. A. E. Shilov, Doklady Akad. Nauk SSSR 164, 1062 (1965).

[41] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, bisher unveröffentlicht.

[42] H. Brintzinger, J. Amer. chem. Soc. 89, 6871 (1967).

Es handelt sich um ein 1:2:1-Triplett, wobei jede der drei Linien eine weitere Multiplett-Aufspaltung durch die Ringprotonen der Cyclopentadienyl-Gruppen aufweist. Das Triplett ist auf die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons einer Ti^{III} -Spezies mit zwei äquivalenten Protonen zurückzuführen und deutet somit auf Hydridstruktur hin. Die Intensität dieses Signals steigt vom Augenblick des Zusammengebens der beiden Komponenten bis 1–1.5 Stunden danach an und bleibt dann konstant. Dies zeigt, daß im genannten Zeitraum eine Reduktion des Titans bis zur ESR-aktiven Stufe Ti^{III} ($3d^1$) stattfindet und daß diese dann erhalten bleibt. Die Reduktion hat man sich wohl ähnlich vorzustellen wie im Ziegler-Natta-System $Cp_2TiCl_2/C_2H_5AlCl_2$, nämlich durch Alkylierung des Titans und anschließende Zersetzung der relativ instabilen Titan-Alkyl-Bindung (s. z. B. [43]).

Nach ca. 2 Stunden zeigt eine Messung der magnetischen Suszeptibilität an einem solchen System, daß die Ti^{III} -Konzentration nur etwa 50 % der eingesetzten Ti^{IV} -Konzentration beträgt. Da alle Versuche mit dem genannten System bei großem Überschuß an Grignard-Reagens durchgeführt wurden^[20–23] (bei den hier beschriebenen Versuchen $Mg/Ti = 12$), kann man kaum erwarten, daß nur teilweise Reduktion erfolgt ist. Wahrscheinlich ist anzunehmen, daß ein Teil des Titans über die Ti^{III} -Stufe hinaus reduziert wurde.

Ebenso wie in Äther fixiert und reduziert das System Cp_2TiCl_2/C_2H_5MgBr auch in Benzol Stickstoff. Der Prozeß ist unabhängig davon, ob die Komponenten unter N_2 zusammengegeben werden oder ob der Stickstoff erst zum Zeitpunkt der höchsten Hydridkonzentration (nach etwa 1 Std.) zugelassen wird. Dies ist aus Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 2. Stickstoff-Fixierung am System Cp_2TiCl_2/C_2H_5MgBr in Benzol. $[Ti] = 10 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $Mg/Ti = 12$; $T = 22^\circ C$; 110 atm N_2 [41].

Nr.	N_2 -Zugabe	Zeit (Std.)	NH_3/Ti
1	sofort	17	1.0
2	nach 1 Std.	17	0.88
3	sofort	70	0.96
4	nach 1 Std.	70	1.0

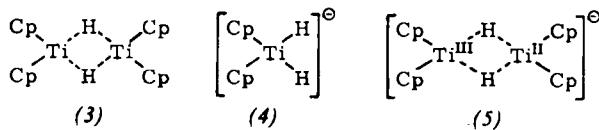
Nach Beendigung des Versuches 1 wurde das ESR-Signal der Reaktionslösung aufgenommen. Das Hydridsignal war zu diesem Zeitpunkt, da bereits ein Stickstoff-Atom pro Titan in reduzierter Form vorlag, noch in vergleichbarer Intensität vorhanden. Dies zeigt nochmals eindeutig, daß der Hydridwasserstoff am Reduktionsprozeß nicht beteiligt ist^[*]. Aus Tabelle 2 läßt sich ferner ablesen, daß die Stickstoff-Fixierung nach 17 Stunden bereits ihren Endwert von $NH_3/Ti \approx 1$ erreicht hat, der übrigens auch durch ein höheres Mg/Ti -Verhältnis oder höheren Druck nicht

[43] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 790 (1967).

[*] Brintzinger hatte zunächst geglaubt, aus ESR-Daten auf eine Beteiligung der Hydridwasserstoffe schließen zu können [21b], hatte aber aufgrund eingehender weiterer Untersuchungen diese Hypothese selbst widerlegt [42].

zu steigern ist. Wegen der Tatsache, daß nicht mehr als ein N_2 -Molekül pro je zwei Titanzentren fixiert werden kann, möchten wir vorschlagen, daß der Vorgang sich an einem zweikernigen Komplex abspielt.

Brintzinger hatte für das Hydrid zunächst die zweikernige Struktur (3) angenommen^[21a], war jedoch später zu der Überzeugung gelangt, daß Formel (4) das Hydrid besser beschreibt^[42]. Unsere hier mitgeteilten Ergebnisse, besonders in Verbindung mit den Daten des im folgenden Abschnitt beschriebenen ähnlichen Systems, lassen uns vermuten, daß ein zweikerniger Komplex mit Titan in verschiedenen Wertigkeitsstufen [Struktur (5)] die aktive Spezies darstellt.



Wir halten es für möglich, daß der Stickstoff an der Ti^{II} -Seite des Komplexes fixiert und daß dadurch die ESR-Aktivität der Ti^{III} -Seite nicht wesentlich verändert wird.

4.4. Das System Cp_2TiCl_2 /Alkalinaphthalid

Wird das Reduktionsmittel Grignard-Reagens durch Alkalinaphthalid (z. B. Li^+Np^- oder Na^+Np^-) ersetzt, so erfolgt die Stickstoff-Fixierung auch bei Normaldruck. Im System $Cp_2TiCl_2/LiNp$ in Tetrahydrofuran werden beispielsweise bei $Li/Ti = 6$ und einer Atmosphäre Stickstoff nach 16 Std. 0.96 Moleküle NH_3 pro Titanzentrum erhalten^[22b]. Das Verhältnis $NH_3/Ti \approx 1$ kann auch hier unter keinen Bedingungen überschritten werden. Die Fixierung verläuft langsam; unter gleichen Bedingungen liefert das System nach 2 Std. 0.5, nach 4 Std. 0.7 NH_3 -Moleküle pro Titan. Durch ESR-Untersuchungen konnten auch in diesem System einige Hinweise auf den Mechanismus erhalten werden.

Betrachten wir zunächst wieder das System in Abwesenheit von Stickstoff. Es tritt ein gut auflösbare ESR-Signal auf (s. Abb. 5), jedoch ist im Gegensatz zum Grignard-System hier das Verhältnis Reduktionsmittel zu Titankomponente kritisch. Das Signal wird nur bei Molverhältnis $3 < Li/Ti < 4$ beobachtet. Seine Intensität hat ein Maximum bei $Li/Ti = 3.5$ und ist nahezu 0 bei $Li/Ti = 4.0$. Oberhalb davon erscheint das Signal des Lithiumnaphthalids. Offenbar ist das stärkere Reduktionsmittel $LiNp$ fähig, die ESR-aktive Ti^{III} -Spezies weiter zu reduzieren.

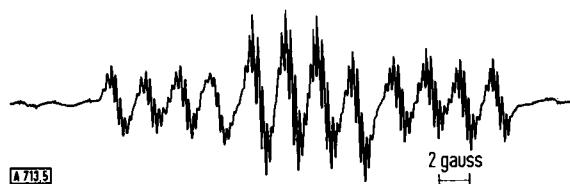
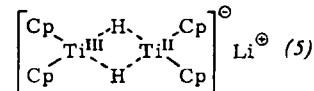


Abb. 5. ESR-Signal der Reaktionslösung $Cp_2TiCl_2/LiNp$ in Tetrahydrofuran. $Li/Ti = 3.5$; stark verdünnt. $T = -40^\circ C$ [22b].

Die vorherrschende Hyperfeinaufspaltung ist auch hier ein 1:2:1-Triplett, das auf die Anwesenheit von zwei gleichwertigen Protonen hinweist. Die Kopplungskonstante ist ähnlich wie beim Hydrid in Abbildung 4^[21a, 22b]. Jede Linie ist aber hier weiter aufgespalten in vier gleichstarke Komponenten; als Ursache hierfür kommt nur ein Lithium-Kern in Frage (7Li , Kernspin $I = 3/2$). Da die Li-Kopplungskonstante relativ groß (2.5 gauss) und innerhalb von $100^\circ C$ praktisch temperaturunabhängig ist, darf angenommen werden, daß das Lithium ziemlich fest gebunden – vermutlich in der inneren Koordinationsphäre des Titans – vorliegt. (Dasselbe gilt auch für Na ^[22b].) Schließlich tritt auch hier wieder die Wechselwirkung mit den Ringprotonen der Cp-Gruppen auf, die jede der zwölf Hauptlinien in ein Multiplett aufspaltet. Aus diesen Daten und unter Berücksichtigung der Stickstoff-Fixierung ergibt sich analog wie im vorigen Abschnitt als wahrscheinlichste Formel für die ESR-aktive Spezies die Formel (5)^[*]. Über die genaue Plazierung des Lithiumions kann noch keine Aussage gemacht werden.



Im Gegensatz zum Grignard-System (voriger Abschnitt) stammt hier der Brückenwasserstoff aus dem Lösungsmittel. Dies folgt daraus, daß mit $LiNp$, welches aus $C_{10}D_8$ hergestellt wurde, ein identisches ESR-Spektrum erhalten wurde^[41]. Der Bildungsmechanismus des Hydrids ist also hier offenbar ein anderer. Zu seiner Aufklärung wurde eine konduktometrische Titration hinzugezogen. Der Versuch wurde mit $NaNp$ durchgeführt, um Störungen durch das lösliche $LiCl$ auszuschalten ($NaNp$ verhält sich in diesen Reaktionen praktisch gleich wie $LiNp$ ^[22b]). Aus Abbildung 6 ist ersichtlich, daß im Bereich $2 \leq Na/Ti \leq 3$ die Leitfähigkeit stark ansteigt, was auf das Auftreten ionischer Spezies hinweist.

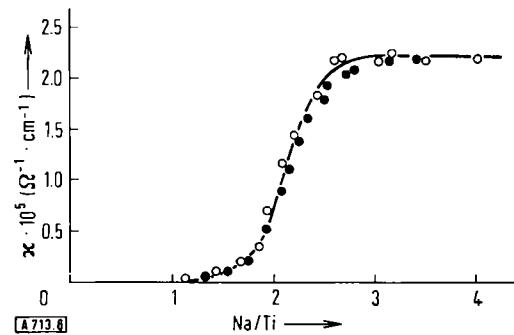
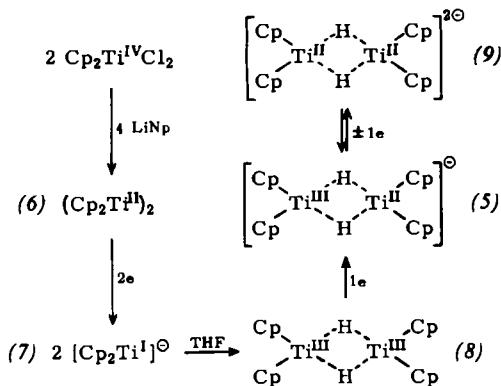


Abb. 6. Konduktometrische Titration von Cp_2TiCl_2 mit $NaNp$ in THF. $[Cp_2TiCl_2]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ mol/l. O, ●: zwei Meßreihen [41].

Durch Kombination aller erwähnten Daten für das stickstofffreie System erhält man Reaktionsschema 1. Die Umsetzung von $2Cp_2TiCl_2$ mit $4LiNp$ führt zur Bildung von dimerem Titanocen (6), dessen Synthese

[*] Komplexe mit zwei Ti^{III} -Zentren lassen sich auch aus verschiedenen ESR-technischen Erwägungen ausschließen[22b, 42].



Reaktionsschema 1.

auf dem im Reaktionsschema 1 genannten Wege aus der Literatur bekannt ist^[44]. Da Titanocen in Tetrahydrofuran beständig ist, muß die Weiterreaktion auf überschüssiges Naphthalid zurückgeführt werden. Es wird angenommen, daß intermedial die ionischen Ti^{I} -Verbindungen (7) entstehen und daß diese das Lösungsmittel angreifen. Es bilden sich die dimere Hydridspezies (8) und daneben ionische Reaktionsprodukte des Tetrahydrofuran. Den letztgenannten wird die elektrische Leitfähigkeit zugeschrieben, deren Auftreten in diesem Bereich durch konduktometrische Titration (Abb. 6) gezeigt wurde.

Die Tatsache, daß insgesamt vier LiNp pro Titan verbraucht werden, zeigt, daß mit einer weiteren Reduktion von (8) zu rechnen ist. Der Komplex (5) ist die ESR-aktive Form. Das Verschwinden des ESR-Signals im Bereich $3.5 < \text{Li/Ti} < 4$ verlangt nach einem weiteren Reduktionsschritt zum diamagnetischen Komplex (9). Ab $\text{Li/Ti} = 4$ tritt dann, wie erwähnt, das überschüssige LiNp im ESR-Spektrum auf, d. h. der Reduktionsprozeß ist abgeschlossen.

Für den Mechanismus der Stickstoff-Fixierung ist es nun von Interesse, daß das System sowohl bei $\text{Li/Ti} = 3.5$ [maximales EPR-Signal, Komplex (5)] als auch bei $\text{Li/Ti} = 4.0$ [kein ESR-Signal, Komplex (9)] Stickstoff fixiert ($\text{NH}_3/\text{Ti} \approx 0.2$). Im ersten Fall verschwindet das Signal aber bei der Zugabe des Stickstoffs. Da vermutlich nur eine der beiden Spezies (5) und (9) für die Fixierung verantwortlich ist, haben wir angenommen, daß zwischen beiden ein Gleichgewicht besteht.

Nach den Erfahrungen der Polymerisationskatalyse (Äthylen kann z. B. an $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ - oder an $\text{Ti}^{\text{II}}/\text{Ti}^{\text{III}}$ -Komplexen polymerisiert werden) erscheint die Spezies (5) mit verschiedenwertigem Titan als der wahrscheinlichere Kandidat. Die verschiedene Zahl der Liganden verlangt verschiedene Symmetrie für die beiden Titan-Zentren. Ein Vorschlag, der mit den ESR-Daten im

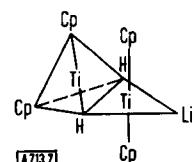


Abbildung 7. Vorschlag für die Konfiguration der ESR-aktiven Spezies (5).

[44] N. Hirota, J. Amer. chem. Soc. 89, 32 (1967).

Einklang steht, ist in Abbildung 7 dargestellt: Das Ti^{III} befindet sich dabei in tetraedrischer Umgebung, das Ti^{II} in einer trigonalen Bipyramide. (Die Äquivalenz der beiden Brücken-Wasserstoffe verlangt eine symmetrisch zu diesen gelegene Position des Lithiums.)

Bei Eintritt eines Stickstoff-Moleküls könnte der Ti^{II} -Teil des Komplexes zu oktaedrischer Symmetrie ausgeweitet werden (Abb. 8). Ob der Stickstoff wie in den stabilen Komplexen (Abschnitt 4.2) „end-on“ oder aber „edge-on“ gebunden wird, läßt sich noch nicht entscheiden. Wiederum wegen Analogie zur Polymerisation von Äthylen an Titankomplexen wurden diese angenommenen reaktiven Zwischenverbindungen „edge-on“ formuliert. Durch *cis*-Wanderung des Lithiums (oder Insertion des N_2 am Ort des Li) könnte die Azostruktur entstehen. (Dies würde das Verschwinden des ESR-Signals bei Zugabe des N_2 erklären.) Die $-\text{N}=\text{N}-$ -Gruppierung ist bekanntlich in Gegenwart von Alkaliphthalid instabil; sie wird sofort weiter reduziert zu zwei $\text{N}^{\text{3}\ominus}$. Eines der beiden $\text{N}^{\text{3}\ominus}$ bleibt offenbar am Ti-Zentrum haften und blockiert dadurch den Weg zu weiterer Stickstoff-Fixierung.

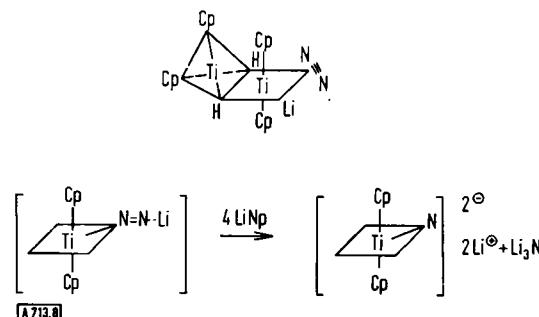


Abbildung 8. Vorschlag für den Mechanismus der Stickstoff-Fixierung im System $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{LiNp}$. (Bei den unteren beiden Komplexen ist der tetraedrische Ti^{III} -Teil weggelassen.)

Wie erwähnt, zieht sich in diesem System der Fixierungs-Reduktions-Prozeß über Stunden hin. Da das ESR-Signal bei Zutritt von N_2 schnell verschwindet und auch die Reduktion der Azoverbindung relativ schnell verlaufen dürfte, kommt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Nachlieferung der aktiven Spezies aus dem Gleichgewicht in Betracht.

4.5. „Elektronen-Reservoir“-Komplexe von Übergangsmetallen

Ein etwas anderer Mechanismus findet statt, wenn anstelle der Bis(cyclopentadienyl)-Verbindung einfache Halogenide der Übergangsmetalle in Verbindung mit Lithiumnaphthalid eingesetzt werden^[22a]. Das äußert sich zunächst darin, daß hier unter günstigen Bedingungen zwei NH_3 -Moleküle pro Übergangsmetallzentrum erhalten werden (Tabelle 3). Hier wird also ein N_2 -Molekül pro Übergangsmetallzentrum fixiert; es kann daher nicht mit zweikernigen Komplexen als aktive Spezies gerechnet werden.

Der Fixierungs-Reduktions-Vorgang benötigt auch hier eine gewisse Zeit, wie aus Abbildung 9 zu ersehen

ist. Besonders bei 1 atm N_2 scheint der Zeitbedarf in derselben Größenordnung zu liegen wie bei dem im vorigen Abschnitt besprochenen System $Cp_2TiCl_2/LiNp$.

Tabelle 3. N_2 -Fixierung an reduzierten Übergangsmetall-Lösungen, Lösungsmittel THF [22a].

Salz	LiNp/Metall	N_2 -Druck (atm)	NH_3 /Metall
VCl_3	3	120	0.9
	5	120	1.2
	7	120	2.0
	10	1	0.9
$CrCl_3$	10	120	1.2
	10	1	0.4
$TiCl_4$ [a]	10	120	1.3
	15	120	1.7

[a] In Toluol.

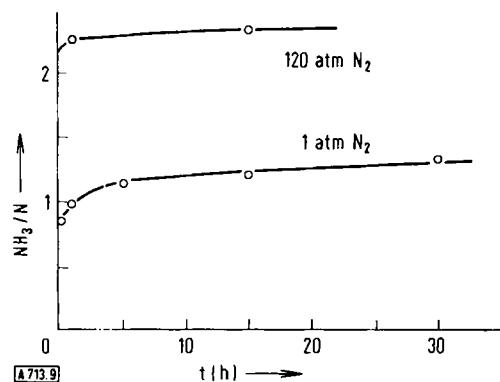


Abb. 9. Zeitabhängigkeit der Reaktion am Beispiel des Systems $VCl_3/LiNp$ [41].

ESR-Messungen zeigen, daß in diesen Systemen das Metall bis zur 0-Stufe und darüber reduziert wird. Bei Zugabe von drei Reduktionsäquivalenten ($Li/V = 3$) wird in der Reaktionslösung das Signal des Bis(naphthalin)vanadium(0)-„Sandwich“-Komplexes festgestellt, bei höherem Li/V -Verhältnis ein weiteres Signal, das einer $V(-1)$ Spezies zugeordnet werden kann [45]. Auch im System $CrCl_3/LiNp$ treten im ESR-Signal mit zunehmendem Verhältnis Li/Cr zunächst das Signal des Bis(naphthalin)chroms(I) und dann das Signal des Bis(naphthalin)chroms(-I) auf [41]. Freies $LiNp$ kann in beiden Fällen erst ab $Li/M = 6$ im ESR-Signal beobachtet werden ($M = \text{Metall}$). Die ESR-Signalintensität ist aber auch dann noch gering im Vergleich zur zugegebenen $LiNp$ -Menge. Offenbar findet ein weiterer Elektronenübergang vom $LiNp$ auf $M(0)$ statt, welcher zu negativ geladenen $M(-x)$ -Spezies führt, die von den Naphthalin-Liganden in Lösung gehalten werden. Bei der Hydrolyse entwickeln die reduzierten Metall-Lösungen beträchtliche Mengen Wasserstoff, wie aus den Abbildungen 10 und 11 zu ersehen ist. Reduktion und Hydrolyse wurden bei diesen Versuchen unter Argon durchgeführt. ($LiNp$ setzt bei der Hydrolyse keinen Wasserstoff frei, sondern reagiert zu Dihydro-naphthalin [46].)

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

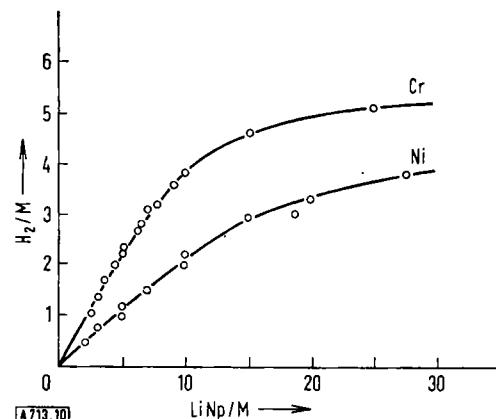


Abb. 10. Wasserstoff-Entwicklung bei der Hydrolyse im System $CrCl_3/LiNp$ (oben) und im System $NiBr_2/LiNp$ (unten) [45].

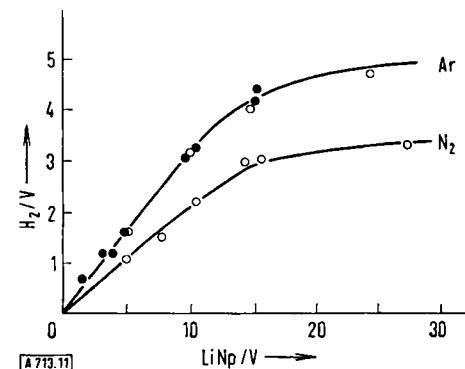


Abb. 11. Wasserstoff-Entwicklung bei der Hydrolyse im System $VCl_3/LiNp$ unter Argon (oben) und unter Stickstoff (unten).

● in Dimethoxyäthan; ○ in Tetrahydrofuran [41].

Im Zusammenhang mit der Stickstoff-Fixierung ist nun von Bedeutung, daß wesentlich weniger Wasserstoff entwickelt wird, wenn die Reduktion unter Stickstoff vorgenommen wurde (siehe Abb. 11; eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Shilov et al. am Grignard-System gemacht [40]). Diese Verminderung der Wasserstoffentwicklung findet aber nicht statt in Systemen, die keinen Stickstoff zu fixieren vermögen, z. B. $NiBr_2/LiNp$ (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4. Hydrolyse der unter Argon oder Stickstoff reduzierten Übergangsmetall-Lösungen; $LiNp/Metall = 10$; $T = 20^\circ C$; 1 atm N_2 [22a].

M	H_2/M unter Ar	H_2/M unter N_2	NH_3/M
V	3.1	1.9	0.9
Cr	3.6	2.8	0.4
Ni	2.0	2.0	—

Die Verwendung von schwerem Wasser gestattet eine Aussage über die Herkunft des entwickelten Gases. In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der massenspektroskopischen Analyse der Deuterolyse-Gase für den Fall des $CrCl_3/LiNp$ -Systems dargestellt.

Es zeigt sich, daß der weitaus größte Teil des entwickelten Gases Deuterium ist; es kann also nur durch Zersetzung des schweren Wassers entstanden sein.

[46] G. E. Coates: Organometallic Compounds. Methuen, London 1960.

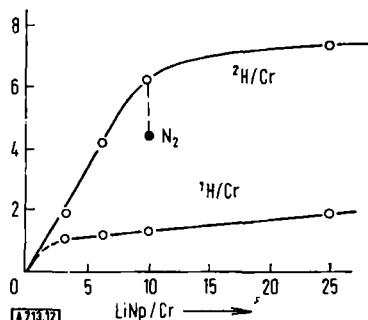
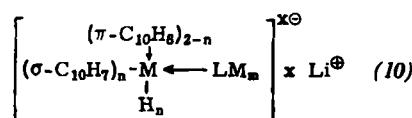


Abb. 12. Ergebnisse der Deuterolyse bei $\text{CrCl}_3/\text{LiNp}$. ○: Reduktion unter Argon; ●: Reduktion unter Stickstoff [41].

Es wird aber auch etwas Wasserstoff entwickelt. Dieser Befund weist auf die Anwesenheit von Metall-Wasserstoff-Bindungen hin. Die Zahl der Wasserstoff-Atome pro Metall liegt bis $\text{Li}/\text{M} = 10$ in der Gegend von eins, steigt jedoch leicht an und scheint einem Grenzwert von zwei zuzustreben.

In Abbildung 12 ist ein Parallelversuch mit eingezeichnet, bei welchem die Reduktion unter Stickstoff, d.h. unter Bedingungen durchgeführt wurde, unter denen das System Stickstoff fixiert. Man beobachtet, daß nur die Menge des entwickelten Deuteriums sich vermindert, nicht aber die des Wasserstoffs.

Aus der Gesamtheit der Beobachtungen läßt sich die Formulierung (10) für die stickstoff-fixierende Spezies ableiten [45].



Die Anwesenheit von Naphthalin folgt aus den ESR-Versuchen. Die Anwesenheit von Metall-Wasserstoff-Bindungen wird durch H-Abspaltung aus π -gebundem Naphthalin und gleichzeitigen Übergang in eine σ -Naphthyl-Metall-Bindung interpretiert (vgl. ähnliche Vorgänge an einem von *Chatt et al.* untersuchten $\text{Ru}(0)\text{-Np-Komplex}$ [47]).

Ferner müssen Lösungsmittelmoleküle eingeführt werden (LM). Ihre Zahl m sei so, daß sie den Symmetrieverknüpfungen des betreffenden Metalls gerecht wird.

Aus den Hydrolyseversuchen folgt, daß der Komplex weitere Elektronen aufnehmen kann, die ihm von LiNp -Molekülen geliefert werden. Diese Extraladungen sind vermutlich delokalisiert, insbesondere in die antibindenden π -Orbitale der aromatischen Liganden, und durch Li^+ -Gegenionen kompensiert. Die maximale Zahl dieser Extraladungen scheint 6 zu sein. Das folgt aus den Deuterolyse-Versuchen (Abb. 12) unter Berücksichtigung der bekannten Tatsache, daß feinverteiltes nullwertiges Cr oder V das schwere Wasser nach

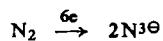


ersetzt.

[47] J. *Chatt* u. J. M. *Davidson*, J. chem. Soc. (London) 1965, 843.

Bezüglich der Stickstoff-Fixierung wäre nun anzunehmen, daß das N_2 -Molekül unter Verdrängung eines Lösungsmittel-Moleküls an das Metall-Zentrum koordiniert wird.

Die Extraladungen werden verwendet, um den Stickstoff gemäß



zu reduzieren. Vermutlich liegen mehrere Komplexe mit verschiedener Ladung x im Gleichgewicht vor, aber nur eine Spezies (z.B. die mit $x = 6$) ist in der Lage, das Stickstoff-Molekül anzugreifen. So wäre verständlich, warum nur bei hohem Überschuß an Li/Np der Wert $\text{NH}_3/\text{M} = 2$ erreicht werden kann. Die Nachlieferung der aktiven Spezies aus dem Gleichgewicht könnte auch hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Da das Verhältnis $\text{NH}_3/\text{M} = 2$ nicht überschritten werden kann, muß angenommen werden, daß auch hier das reduzierte $\text{N}^3\ominus$ im Komplex verbleibt und erst bei Hydrolyse freigesetzt wird.

5. Ausblick

Der Stickstoff hat offenbar in den letzten Jahren einiges von seinem Ruf als inertes Gas eingebüßt. Nachdem man gelernt hat, darauf zu achten, wird die Zahl der neu entdeckten stabilen Komplexe mit N_2 -Liganden ständig zunehmen. Mit starken Reduktionsmitteln in aprotischen Lösungsmitteln konnte der Stickstoff auch bereits unter milden Bedingungen (was Temperatur und Druck anbelangt) zu $\text{N}^3\ominus$ reduziert werden. Man mag sich die Frage stellen: Ist daraus eine Konkurrenz für die technischen Herstellungsverfahren für Ammoniak zu erwarten? Wenn man den heutigen Preis von NH_3 in Betracht zieht, muß die Antwort lauten: nein. Die Frage ist aber falsch gestellt. Ammoniak ist ja lediglich der technische Ausgangspunkt für die Chemie des Stickstoffs. Die vernünftigere Frage lautet: Ist eine Konkurrenz mit den heutigen Herstellungsverfahren für Amine, Amide, Nitride usw. zu erhoffen? Bei den enormen Fortschritten, die die homogene Katalyse an Übergangsmetall-Komplexen in den letzten 10–20 Jahren gemacht hat, ist dieser Möglichkeit wohl eine reelle Chance einzuräumen.

Dabei ist die am Übergangsmetall festhaftende $\text{N}^3\ominus$ -Stufe wahrscheinlich ebenso wenig nützlich wie die allzu stabilen N_2 -Komplexe. Ein vielleicht etwas gewagter Vergleich mit der Olefin-Chemie sei gestattet: Eine große Zahl stabiler Komplexe von Olefinen mit Übergangsmetallen ist bekannt; sie sind aber im allgemeinen keine Katalysatoren. Die katalytisch aktiven Zwischenstufen mit koordinativ am Übergangsmetall gebundenem Olefin, die bei Reaktionen wie dem Oxo-Prozeß, dem Wacker-Prozeß, der Cyclooligomerisierung von Butadien, der Ziegler-Natta-Polymerisation usw. formuliert werden, konnten aber bisher nicht isoliert werden.

Einige Worte noch zur Frage „end-on“ oder „edge-on“. In allen bisher untersuchten stabilen Komplexen

ist der Stickstoff mit großer Wahrscheinlichkeit „end-on“ gebunden. Für „edge-on“ gebundene N_2 -Moleküle fehlt aber ein so einfaches Nachweisverfahren wie die IR-Bande bei ca. 2100 cm^{-1} für „end-on“. Außer durch Elementaranalyse wären solche Komplexe nur durch ihr Raman-Spektrum in verhältnismäßig einfacher Weise zu erkennen. Wer weiß, ob nicht so mancher „edge-on“-Komplex bereits durch die Hände der Chemiker gegangen ist, ohne entdeckt worden zu sein?

Was die aktiven Spezies bei den Reduktions-Prozessen $N_2 \rightarrow 2N^3$ anbelangt, so muß die Frage der Bindung des Stickstoffs vorerst unbeantwortet bleiben, da diese Zwischenstufen nicht isoliert werden können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Untersuchungen der bisher bekannten Systeme einiges über die Wechselbeziehungen zwischen Übergangsmetall-Spezies und Stickstoff-Molekül gelehrt haben. Vor allem aber haben sie gezeigt, wie die Weichen gestellt werden müssen, welche Wege zu einem toten Ende führen, und in welcher Richtung weiter gearbeitet werden soll.

Unser Dank gilt Herrn Professor Dr. H. H. Zeiss, Monsanto Research S.A., der uns auf das interessante Arbeitsgebiet der Stickstoff-Fixierung aufmerksam gemacht hat, sowie Herrn Professor Dr. J. Chatt, University of Sussex, für anregende Diskussion.

Eingegangen am 16. Juni 1969 [A 713]

Methoden und Möglichkeiten der nucleophilen Acylierung^[1]

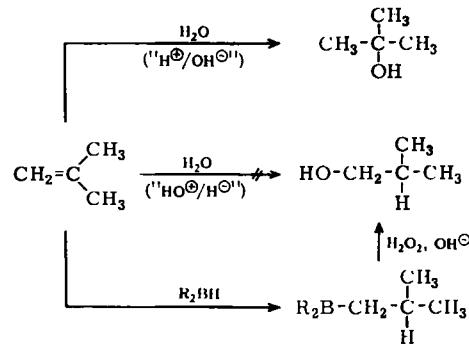
Von D. Seebach^[*]

Unter nucleophiler Acylierung versteht man die Einführung einer $R-C=O$ -Gruppe an einem elektrophilen Zentrum. Nach einer kurzen Diskussion der Vorteile, die solche Acylierungsmittel bei Synthesen bringen können, werden die direkten Methoden (Reaktionen mit Metallacylverbindungen) und die über „verkappte“ Acylanionen verlaufenden Verfahren behandelt. Diese verwenden entweder metallierte Vinylätherderivate oder Carbanionen, die sich von Acetalen ableiten. Dabei spielen Lithiumorganyle von Schwefelstabilisierten Carbanionen eine wichtige Rolle.

1. Einführung

Die Synthese-Methoden der organischen Chemie erfuhrn immer dann eine wertvolle Bereicherung, wenn es gelang, die Reaktionsweise eines Reagens direkt oder indirekt „umzupolen“. So läßt sich Wasser an eine Verbindung mit unsymmetrisch substituierter Doppelbindung nur derart addieren, daß die OH-Gruppe am höher alkylsubstituierten C-Atom zu stehen kommt (Regel von *Markownikow*). Eine allgemeine Methode, die die umgekehrte Art der Addition gestattet, würde HO^\ominus als Elektrophil benötigen, dessen Primärangriff von der „Neutralisation“ des Zwischenproduktes durch ein H^\ominus gefolgt sein müßte. Dies ist direkt nicht möglich, wohl aber auf dem Umweg der Hydroborierung nach *H. C. Brown*^[2].

Die Reaktionsweise des Wassers wird dabei, wenn man nur Ausgangs- und Endprodukt betrachtet, umgekehrt. Man kann dies auch eine „Symmetrisierung“^[3] der Reaktivität nennen (Schema 1).



Schema 1.

Hier soll die Rede von der Umpolung der Reaktionsweise des Carbonylkohlenstoffatoms sein. Wenn wir die üblichen Acylierungsmittel (1), $X = \text{Halogen, OR, NR}_2$ usw. mit Carbanionen umsetzen^[4], so verwenden wir – meist zwar nicht als „echtes“ Zwischenprodukt – formal ein Acylkation (1'), also ein Elektrophil, als acylierende Komponente. Sinngemäß müßte dann eine nucleophile Acylierung die Addition eines Acylanions (2') an ein positiviertes C-Atom sein. Die üblichen, lange bekannten Acylierungsmittel (1) sind Elektrophile, während ein nucleophiles Acylierungsmittel (2) zumindest auf den ersten Blick als ein Unding erscheint. Acylierungsmittel beider Arten sollten

[4] Mit Ausnahme der Si- und Ge-Acylierung sollen hier ausschließlich C-Acylierungen betrachtet werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Seebach
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

[1] Über die Dithianmethode zur nucleophilen Acylierung liegt eine getrennte Zusammenfassung vor [84].

[2] *H. C. Brown*: Hydroboration. Benjamin, New York 1962.

[3] *E. J. Corey*, Pure appl. Chem. 14, 19 (1967).