

intensiven Dublett-Signal auch mehrere für Moleküle im Triplet-Zustand charakteristische ($\Delta m = 1$)-Signale auf. Die Resonanzfeldstärke H_{Min} des äußerst schwachen Übergangs mit $\Delta m = 2$ ließ sich unter den gegebenen Bedingungen nicht messen. Das im Hochfeldbereich registrierte Triplet-Spektrum ordnen wir monomeren (1) zu. Für diese Zuordnung spricht u. a. auch die Beobachtung, daß das unter gleichen Bedingungen aufgenommene ESR-Spektrum des Monoradikals (2) nur aus einem Dublett-Signal besteht; intermolekulare Spin-Spin-Kopplung unter Ausbildung von Triplet-Systemen als Ursache des bei (1) beobachteten Triplet-Spektrums kann daher ausgeschlossen werden. Die aus den ($\Delta m = 1$)-Signalen bestimmten Nullfeldaufspaltungsparameter^[6] haben die Werte: $|D| = 0.0072$, $|E| = 0.0003 \text{ cm}^{-1}$.

Die Intensität der ($\Delta m = 1$)-Signale nimmt im Bereich von -150 bis -110°C mit steigender Temperatur zu; aus der Temperaturabhängigkeit der Signalamplituden berechnet sich nach der bekannten Beziehung^[7] eine Triplet-Singulett-Aufspaltung ΔE von $1.0 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$.

Der Nachweis von monomeren Triplet-Molekülen zeigt an, daß zwischen den Molekühlhälften von (1) eine merkliche magnetische Wechselwirkung besteht. Dies gilt auch in optischer Hinsicht, wie sich aus dem Vergleich der Elektronenspektren von (1) und (2) ableiten läßt: Im Gegensatz zu den σ, σ' -tetrasubstituierten Biphenylderivaten, deren Absorptionsspektren bei fast der gleichen Wellenlänge wie die der entsprechenden, häufigen Benzolderivate ein Maximum enthalten^[8, 9], beobachtet man bei (1) ($\lambda_{\text{max}} = 592 \text{ nm}$) im Vergleich zu (2) ($\lambda_{\text{max}} = 527 \text{ nm}$) eine um 65 nm nach längeren Wellen verschobene längstwellige Absorptionsbande. Während bei den Biphenylderivaten anzunehmen ist, daß deren Molekühlhälften praktisch um 90° gegeneinander verdreht sind, gibt es bei (1) offensichtlich eine verstärkte Tendenz, die Molekühlhälften in eine möglichst koplanare Lage zu bringen, was auf dem hiermit verbundenen, vergleichsweise großen Gewinn an Mesomerieenergie beruhen dürfte.

Die Verbindungen (1) und (2) zeigen bei Raumtemperatur in Benzol im ESR-Spektrum Signale mit deutlich ausgeprägter Hyperfeinstruktur. Das HFS-Spektrum von (1) besteht aus ca. neunzehn Linien mit einer individuellen Linienbreite von etwa 550 mG . Wesentlich linienreicher ist das HFS-Spektrum von (2), bei dem die Breite einer einzelnen Linie etwa 120 mG beträgt. Die beim Übergang vom Einspin-System (2) zum Zweispin-System (1) auftretende Linienverbreiterung läßt auf eine beträchtliche Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen im Zweispin-System schließen. Über die Natur der Spezies, die das HFS-Spektrum von (1) verursachen, können noch keine eindeutigen Aussagen gemacht werden, da die Analyse des Spektrums nicht gelungen ist. Das Spektrum von (2) konnte hingegen analysiert werden. Die Kopplungskonstanten a^H betragen: $a^H(p) = 3.08$, $a^H(o) = 2.78$ oder 2.76 , $a^H(p) = 2.76$ oder 2.78 , $a^H(m) = 1.15$ und $a^H(o) = 2.54 \text{ G}$.

Die Ergebnisse unserer Messungen lassen den Schluß zu, daß monomeres (1) kein echtes Diradikal ist. In der Gleichgewichtskonformation von (1) besteht vielmehr eine merkliche Wechselwirkung zwischen den Molekühlhälften, was offenbar damit erklärbar ist, daß diese um einen Winkel $< 90^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Der Grundzustand der Gleichgewichtskonformation ist ein Singulett-Zustand, der um ca. 1 kcal/mol unterhalb des entsprechenden niedrigsten Triplet-Zustandes liegt. Allerdings kann die Möglichkeit, daß sich bei mittleren Temperaturen unter den Mono-

meren von (1) auch Diradikale, d. h. Konformationen mit einem Verdrillungswinkel $\approx 90^\circ$ befinden, die u. a. als Ursache des ESR-Hyperfeinstrukturspektrums in Frage kämen, aufgrund der vorliegenden Befunde nicht ausgeschlossen werden.

Eingegangen am 4., in veränderter Form am 28. Januar 1972 [Z 630]

- [1] E. Müller u. H. Neuhoff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 2063 (1939).
- [2] E. Müller, A. Rieker, K. Scheffler u. A. Moosmayer, Angew. Chem. 78, 98 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 6 (1966).
- [3] F. Seel, Z. Elektrochem., Angew. Phys. Chem. 52, 182 (1948).
- [4] R. K. Waring jr. u. G. J. Sloan, J. Chem. Phys. 40, 772 (1964).
- [5] P. Biloen, P. Prins, J. D. W. van Voorst u. G. J. Hoytink, J. Chem. Phys. 46, 4149 (1967).
- [6] E. Wasserman, L. C. Snyder u. W. A. Yager, J. Chem. Phys. 41, 1763 (1964).
- [7] R. Breslow, R. Hill u. E. Wasserman, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5349 (1964).
- [8] L. W. Pickett, S. F. Walter u. H. France, J. Amer. Chem. Soc. 58, 2296 (1936).
- [9] E. Müller, Fortschr. Chem. Forsch. I, 325 (1949).

Chemische Synthesen mit Metallatomen: Darstellung von Bis(butadien)eisen-Komplexen und Butadien-tetracarbonylchrom

Von Ernst Koerner von Gustorf, Ottmar Jaenische und Oskar E. Polansky^[*]

Wilke hat den Begriff des „nackten Nickel-Atoms“ in die Organometall-Chemie eingeführt. Darunter versteht man „Nickel in Komplexen, deren Liganden alle durch Butadien verdrängt werden können“^[1]. „Vollkommen nackte“ Metallatome sind beim Verdampfen von Metallen im Hochvakuum zu erhalten^[2]. Die im Vergleich zur kondensierten Phase außerordentliche Reaktivität atomarer und oligoatomarer Spezies ist bekannt, man denke z. B. an die Arbeiten von Skell^[3] mit C_1 und C_3 . Es liegt daher nahe, die Synthese von Organometallverbindungen über die Umsetzung von Metallatomen mit organischen Substraten zu versuchen.

Ein erstes, allerdings weitgehend erfolgloses Experiment war der Versuch, Ferrocen durch Explosion von Eisenstäben in flüssigem, gasförmigem oder über festem Cyclopentadien zu gewinnen^[4]. Die Metalldampfdichten bei der Drahtexplosion sind offenbar zu hoch, um einen im Vergleich zur Bildung polyatomarer Eisenspezies genügend schnellen Angriff des Cyclopentadiens zu erlauben. Wir haben deshalb in den letzten zwei Jahren eine Apparatur entwickelt, die es ermöglicht, Metalle im Hochvakuum zu verdampfen und gemeinsam mit organischen Verbindungen (z. B. bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs) zu kondensieren (vgl. Abb. 1).

Das zu verdampfende Metall befindet sich in einem wassergekühlten Kupferblock^[5], der in einem Reaktionsgefäß aus Stahl bei 10^{-3} bis 10^{-4} Torr in den Brennfleck (Durchmesser 1–3 mm) eines Laserstrahls^[6] gebracht wird. Das verdampfte Metall wird gleichzeitig oder in schnellem Wechsel mit einem Überschuß des organischen Substrats an den gekühlten Gefäßwänden kondensiert. Die Reaktionsprodukte können nach Versuchsende eventuell in Gegenwart

[*] Dr. E. Koerner von Gustorf, cand. phil. O. Jaenische und Prof. Dr. O. E. Polansky
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34–36

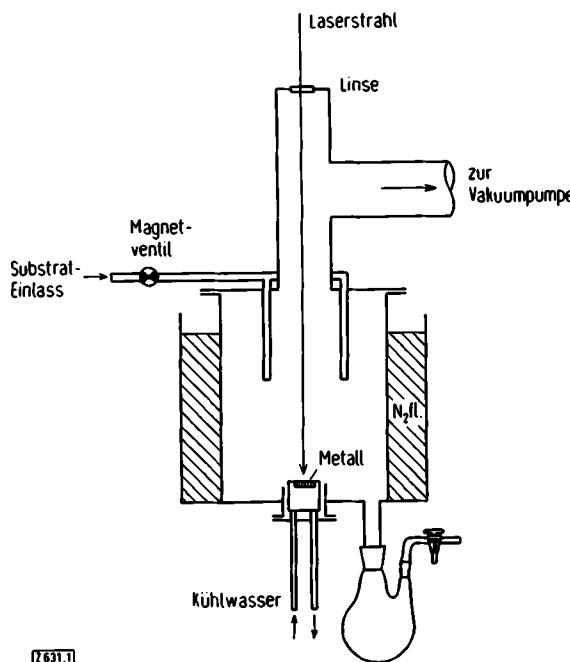
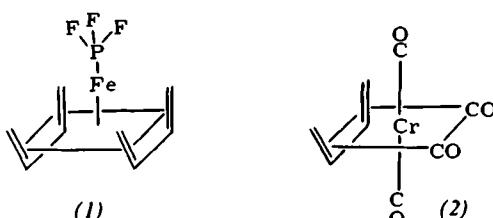


Abb. 1. Apparatur zum Verdampfen und zum Kokondensieren von Metallen mit organischen Substraten (Maßstab 1:4).

weiterer Komponenten aufgewärmt werden, welche die Primärprodukte umwandeln und stabilisieren.

In einem ersten Testversuch ließen sich 42 mg Eisen durch 30-minütiges Bestrahlen von Eisendrahtstückchen^[7] in Intervallen von 1 min verdampfen. Zwischenzeitlich wurde jeweils Butadien einkondensiert. Das Reaktionsgemisch^[8] wurde vor dem Aufstauen mit CO begast und ergab nach Chromatographie an Kieselgel/Pentan 45 mg (0.23 mmol) Bis(butadien)monocarbonyleisen (Ausbeute 31%, bezogen auf verdampftes Fe), das sich nach Schmelzpunkt und spektroskopischen Daten als identisch mit einem von uns bereits früher photochemisch hergestellten Produkt erwies^[9, 10].

An Stelle von CO kann man nach dieser Methode auch andere Liganden in die axiale Position von Bis(butadien)eisen-Komplexen einführen. Intermittierende Verdampfung von 385 mg Eisen (6.9 mmol) in 55 min^[5], Kokondensation mit Butadien und nachträgliche Begasung mit PF₃ ergab ein Reaktionsgemisch, aus dem sich durch Kristallisation aus Pentan 295 mg (1.2 mmol) Bis(butadien)trifluorophosphaneisen (1) in gelbbraunen Nadeln (Subl.-Pkt. 73°C) isolieren ließ (17% bezogen auf verdampftes Fe). Die Struktur von (1) geht aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum [m/e: 252 (M), 164 (M - PF₃), 110 (FeC₄H₆), 88 (PF₃), 56 (Fe)] und dem ¹H-NMR-Spektrum (in C₆D₆) hervor, das drei symmetrische Multipletts für jeweils 2H bei 5.75, 9.1 und 10.5 τ zeigt. Nach den sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen der Protonen in Bis(butadien)monocarbonyleisen und in (1) kommt wohl auch (1) die für die erstgenannte Verbindung gesicherte räumliche Anordnung der Butadien-Einheiten zu.



Chrom ist flüchtiger als Eisen. In 11.5 min konnten wir bei intermittierender Bestrahlung (von jeweils 2 s Dauer) 530 mg (10 mmol) Chrom^[11] verdampfen. Zwischenzeitliches Einkondensieren von Butadien und nachträgliches Begasen mit CO lieferte ein dunkelbraunes Öl, aus dem sich bei -70°C in Pentan 95 mg (0.44 mmol; 4.4%, bezogen auf verdampftes Cr) gelber Kristalle abschieden, die sich oberhalb 0°C zersetzen. Die Zusammensetzung C₄H₆Cr(CO)₄ folgt aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum [m/e: 218 (M), 190 (M - CO), 162 (M - 2CO), 134 (M - 3CO), 106 (M - 4CO), 52 (Cr)]. Die Formulierung als Butadien-tetracarbonylchrom (2) stützt sich auf das IR-Spektrum (in CCl₄), das vier Metallcarbonylvalenzschwingungen bei 2040, 1977, 1946 und 1932 cm⁻¹ zeigt, sowie auf das ¹H-NMR-Spektrum (in C₆D₅CD₃) bei -10°C, das drei Multipletts für jeweils 2H bei 5.65, 8.3 und 9.45 τ ausweist. (2) ist der erste Vertreter von 1,3-Dientetracarbonylchrom-Komplexen, die anscheinend wesentlich labiler sind als die relativ stabilen Tetracarbonylchrom-Komplexe cyclischer 1,5-Diene^[12]. Komplexe wie (2) wurden als Zwischenprodukte bei der photochemischen Hydrierung von 1,3-Dienen mit Cr(CO)₆/H₂ postuliert, konnten jedoch – aus jetzt verständlichen Gründen – nicht isoliert werden^[13].

Wir untersuchen zur Zeit die allgemeine Anwendbarkeit unserer Methode zur Synthese labiler Übergangsmetallkomplexe.

Organometall-Synthesen mit Metallatomen werden unseres Wissens gegenwärtig von zwei weiteren Arbeitskreisen untersucht. Timms^[14] gelang so die Synthese von Ferrocen, Dibenzolchrom und π-Allylnickelhalogeniden. Er bedient sich einer elektrischen Aufheizung der Metalle. Seine Apparatur eignet sich jedoch nicht zur Untersuchung schwerflüchtiger, luftraspurlicher Verbindungen^[15]. Skell hat nach einer ähnlichen Methode orientierende Untersuchungen an vielen Metallen durchgeführt^[16, 17].

Eingegangen am 10. Februar 1972 [Z 631]

- [1] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963).
 [2] Vgl. z. B. D. M. Mann u. H. P. Broida, J. Chem. Phys. 55, 84 (1971).
 [3] P. S. Skell, L. D. Wescott, J. P. Goldstein u. R. R. Engel, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2830 (1965); P. S. Skell u. R. F. Harris, ibid. 91, 4440 (1969) und zit. Lit.
 [4] E. Koerner von Gustorf, I. J. Russell u. J. R. Driscoll, unveröffentlichte Untersuchungen, Boston College, Sommer 1969.
 [5] Für Metalldrähte haben wir eine zusätzliche Vorrichtung konstruiert, die den kontinuierlichen Vorschub des Metalls direkt in den Brennfleck des Lasers ermöglicht.
 [6] Bisher verwenden wir einen 1.2 kW cw CO₂-Laser (betrieben mit 500-550 W Ausgangsleistung) des Battelle-Instituts, Frankfurt/M. – Herrn Dr. K. Gürs danken wir für seine Unterstützung bei den Verdampfungsexperimenten.
 [7] 2 mm Durchmesser, puriss., Fa. Balzers.
 [8] Um ein besseres Ablösen der Reaktionsprodukte zu erreichen, wurden vor Bestrahlungsbeginn ca. 100 ml Pentan auf der Wandung des Reaktionsgefäßes kondensiert.
 [9] E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfajfer u. F.-W. Grevels, Angew. Chem. 83, 249 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 260 (1971); E. Koerner von Gustorf, Z. Pfajfer u. F.-W. Grevels, Z. Naturforsch. 26b, 66 (1971).

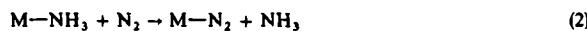
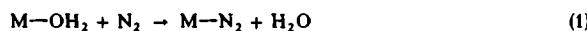
- [10] Wir nehmen an, daß CO einen C₄H₆-Liganden aus zunächst gebildetem Bis(1,2,3,4-tetrahapto-butadien)(1,2-dihapto-butadien)eisen verdrängt.
 [11] Granulat (99.999%), Fa. Balzers.
 [12] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3, Chromorganische Verbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 141.
 [13] J. Nasielski, P. Kirsch u. L. Wilputte-Steinert, J. Organometal. Chem. 27, C 13 (1971); L. Wilputte-Steinert u. P. Kirsch, V. Int. Conf. Organometal. Chem., Moskau 1971, Abstr. 165.

- [14] P. L. Timms, *Chem. Commun.* 1969, 1033; M. J. Piper u. P. L. Timms, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 50.
 [15] P. L. Timms, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2526.
 [16] P. S. Skell, XXIII. Int. Congr. Pure Appl. Chem., Boston 1971, Special Lectures. Butterworths, London 1971, Bd. 4, S. 215; P. S. Skell u. J. J. Havel, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6687 (1971).
 [17] Anmerkung bei der Korrektur: Die Reaktion von Zinkatomen mit Fluoralkyljodiden wurde unlängst beschrieben: K. J. Klabunde, M. S. Key u. J. Y. F. Low, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 999 (1972).

Reversible N_2 -Fixierung durch π -Cyclopentadienyl-dicarbonyl-tetrahydrofuran-mangan(I)^[1]

Von Dieter Sellmann^[1]

Metallkomplexe, die N_2 fixieren, sind besonders von Interesse, wenn sich an der fraglichen Koordinationsstelle statt des N_2 -Moleküls auch andere Liganden einführen lassen. Ein solcher Ligandenaustausch wird für den Mechanismus der N_2 -Reduktion in Nitrogenase-Systemen gefordert, z. B. muß dabei eine Verdrängung von komplexgebundenem H_2O oder NH_3 stattfinden:

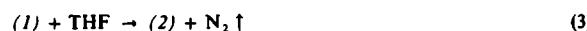


M = Metallzentralatom

Gl. (1) beschreibt den Beginn der Reaktionskette, wenn ein Nitrogenase-System N_2 zur Reduktion angeboten bekommt, während Gl. (2) das Freiwerden des Endproduktes wiedergibt. NH_3 wird zur Synthese von Aminosäuren verwendet, der N_2 -Komplex geht erneut in die Reduktionskette ein.

Solche Substitutionsreaktionen zu simulieren gelang nun beim Studium der Reaktionen von $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ (1)^[2].

Zunächst zeigte sich, daß (1) in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur nicht stabil ist, sondern unter N_2 -Entwicklung in den THF-Komplex $C_5H_5Mn(CO)_2OC_4H_8$ (2) umgewandelt wird:



Die N_2 -Entwicklung kommt nach einiger Zeit zum Stillstand, in der THF-Lösung sind jedoch noch geringe Anteile von (1) IR-spektroskopisch nachweisbar. Der trotz des großen THF-Überschusses unvollständige Ablauf der Reaktion zu (2) ließ ein Gleichgewicht vermuten, das wegen der niedrigen N_2 -Konzentration in Lösung weitgehend zu (2) verschoben ist. Beim Vorliegen eines solchen Gleichgewichtes sollte es möglich sein, (1) auch durch Umsetzung von (2) mit N_2 in Umkehrung von Gl. (3) zu synthetisieren:



Dies gelingt in der Tat, wenn man entweder die Konzentration von THF gegenüber der von N_2 verringert oder die N_2 -Konzentration durch Druck erhöht. Im ersten Fall wird durch eine frisch hergestellte Lösung von (2)^[3] solange N_2 geleitet, bis das THF sich im Gasstrom vollständig verflüchtigt hat. Im zweiten Fall wird auf eine ebensole-

Lösung von (2) während 24 Std. N_2 aufgepreßt (150 atm) und das THF anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum ($\approx 10^{-3}$ Torr) abgezogen. Aus den Rückständen bei der Umsetzung sublimiert bei $20^\circ C$ und $\approx 10^{-3}$ Torr (1) vermischt mit $C_5H_5Mn(CO)_3$ (3). (1) kann in dem Gemisch leicht anhand seiner charakteristischen IR-Banden^[2] identifiziert werden. Damit ist das vermutete Gleichgewicht und so die Konkurrenz von N_2 und THF um das Zentralmetall im Komplexfragment $\{C_5H_5Mn(CO)_2\}$ (4) bewiesen:



Beim Einleiten eines CO/N_2 -Gemisches in die Lösung von (2) entsteht ausschließlich (3). Wie die meisten N_2 -fixierenden Systeme wird also auch (2) durch Absorption von CO für die N_2 -Aufnahme deaktiviert.

Die wichtige Frage, ob die bevorzugte Bildung der CO -Komplexe kinetische oder thermodynamische Gründe hat, läßt sich allerdings hiermit nicht klären. Für eine kinetische Ursache spräche immerhin, daß die spektroskopischen Daten N_2 in (1) gegenüber CO als den stärkeren Elektronendonator ausweisen^[2].

Vergleicht man Gl. (1) und (5), so wird die Analogie zu Nitrogenase-Systemen deutlich. Neben $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ ^[4] und $\{C_5H_5Fe[(CH_3)_2P(CH_2)_2P(CH_3)_2]OC(CH_3)_2\}BF_4$ ^[5] ist (2) das dritte bisher bekannte System, in dem N_2 einen Sauerstoff-Donor-Ligand bei Normaldruck zu substituieren vermag.

Eingegangen am 24. Januar 1972 [Z 632]

- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: D. Sellmann, *J. Organometal. Chem.* 36, C 27 (1972).
 [2] D. Sellmann, *Angew. Chem.* 83, 1017 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 919 (1971).
 [3] W. Strohmeier, C. Barbeau u. D. v. Hobe, *Chem. Ber.* 96, 3254 (1963).
 [4] D. F. Harrison, E. Weissberger u. H. Taube, *Science* 159, 320 (1968).
 [5] W. E. Silverthorn, *Chem. Commun.* 1971, 1310.

Monomethylcarbonat^[1]

Von Gerhard Gattow und Werner Behrendt^[1]

In Fortführung von Untersuchungen über die Kohlensäure^[2] haben wir uns nun mit den bisher noch nicht hergestellten Halbestern dieser Säure befaßt.

Monomethylcarbonat (1) entsteht bei der Umsetzung einer Suspension von $Na[CH_3OCO_2]$, erhältlich durch Reaktion von in Methanol gelöstem $NaOCH_3$ mit CO_2 , in Dimethyläther mit einer Lösung von $HCl(g)$ in Dimethyläther bei $-50^\circ C$. Nach Filtration von gebildetem $NaCl$ und Abdestillieren des Dimethyläthers bei $-80^\circ C$ liegt der Halbester als Festsubstanz vor.

$CH_3OCO(OH)$ ist eine farblose Substanz, die bei $-36^\circ C$ schmilzt; oberhalb der Schmelztemperatur tritt Zersetzung ($\rightarrow CO_2 + CH_3OH$) ein. Der Halbester löst sich nur mäßig in Dimethyl- und Diäthyläther; in H_2O zerfällt er sofort. Dissoziationskonstante, ermittelt über die Hydrolysenkonstante von $Na[CH_3OCO_2]$, bei $25^\circ C$ in H_2O : $K_a = 2.44 \cdot 10^{-6}$. – Durch Messung des CO_2 -Druckes über der Festsubstanz (-70 bis $-36^\circ C$) wurde die Bildungsenthalpie von (1) zu $\Delta H_f = -155.5 \pm 1$ kcal/mol bestimmt.

- [*] Prof. Dr. G. Gattow und Dipl.-Chem. W. Behrendt
 Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
 65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

[*] Dr. D. Sellmann
 Anorganisch-chemisches Laboratorium der
 Technischen Universität
 8 München 2, Arcisstraße 21