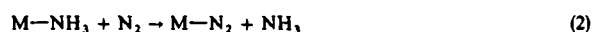
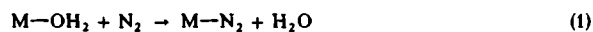


- [14] P. L. Timms, Chem. Commun. 1969, 1033; M. J. Piper u. P. L. Timms, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 50.  
 [15] P. L. Timms, J. Chem. Soc. A 1970, 2526.  
 [16] P. S. Skell, XXIII. Int. Congr. Pure Appl. Chem., Boston 1971, Special Lectures. Butterworths, London 1971, Bd. 4, S. 215; P. S. Skell u. 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<sub>2</sub>-Fixierung durch $\pi$ -Cyclopentadienyl-dicarbonyl-tetrahydrofuran-mangan(I)<sup>[1]</sup>

Von Dieter Sellmann<sup>[\*]</sup>

Metallkomplexe, die N<sub>2</sub> fixieren, sind besonders von Interesse, wenn sich an der fraglichen Koordinationsstelle statt des N<sub>2</sub>-Moleküls auch andere Liganden einführen lassen. Ein solcher Ligandenaustausch wird für den Mechanismus der N<sub>2</sub>-Reduktion in Nitrogenase-Systemen gefordert, z. B. muß dabei eine Verdrängung von komplexgebundenem H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub> stattfinden:



M = Metallzentralatom

Gl. (1) beschreibt den Beginn der Reaktionskette, wenn ein Nitrogenase-System N<sub>2</sub> zur Reduktion angeboten bekommt, während Gl. (2) das Freiwerden des Endproduktes wiedergibt. NH<sub>3</sub> wird zur Synthese von Aminosäuren verwendet, der N<sub>2</sub>-Komplex geht erneut in die Reduktionskette ein.

Solche Substitutionsreaktionen zu simulieren gelang nun beim Studium der Reaktionen von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (1)<sup>[2]</sup>.

Zunächst zeigte sich, daß (1) in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur nicht stabil ist, sondern unter N<sub>2</sub>-Entwicklung in den THF-Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (2) umgewandelt wird:



Die N<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-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<sub>2</sub> in Umkehrung von Gl. (3) zu synthetisieren:



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

Lösung von (2) während 24 Std. N<sub>2</sub> aufgepreßt (150 atm) und das THF anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum ( $\approx 10^{-3}$  Torr) abgezogen. Aus den Rückständen bei der Umsetzungen sublimiert bei 20°C und  $\approx 10^{-3}$  Torr (1) vermischt mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> (3). (1) kann in dem Gemisch leicht anhand seiner charakteristischen IR-Banden<sup>[2]</sup> identifiziert werden. Damit ist das vermutete Gleichgewicht und so die Konkurrenz von N<sub>2</sub> und THF um das Zentralmetall im Komplexfragment {C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>} (4) bewiesen:



Beim Einleiten eines CO/N<sub>2</sub>-Gemisches in die Lösung von (2) entsteht ausschließlich (3). Wie die meisten N<sub>2</sub>-fixierenden Systeme wird also auch (2) durch Absorption von CO für die N<sub>2</sub>-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<sub>2</sub> in (1) gegenüber CO als den stärkeren Elektronendonoren ausweisen<sup>[2]</sup>.

Vergleicht man Gl. (1) und (5), so wird die Analogie zu Nitrogenase-Systemen deutlich. Neben [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup><sup>[4]</sup> und {C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}BF<sub>4</sub><sup>[5]</sup> ist (2) das dritte bisher bekannte System, in dem N<sub>2</sub> 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<sup>[1]</sup>

Von Gerhard Gattow und Werner Behrendt<sup>[\*]</sup>

In Fortführung von Untersuchungen über die Kohlensäure<sup>[2]</sup> 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<sub>3</sub>OCO<sub>2</sub>], erhältlich durch Reaktion von in Methanol gelöstem NaOCH<sub>3</sub> mit CO<sub>2</sub>, in Dimethyläther mit einer Lösung von HCl(g) in Dimethyläther bei –50°C. Nach Filtration von gebildetem NaCl und Abdestillieren des Dimethyläthers bei –80°C liegt der Halbester als Festsubstanz vor.

CH<sub>3</sub>OCO(OH) ist eine farblose Substanz, die bei –36°C schmilzt; oberhalb der Schmelztemperatur tritt Zersetzung ( $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ ) ein. Der Halbester löst sich nur mäßig in Dimethyl- und Diäthyläther; in H<sub>2</sub>O zerfällt er sofort. Dissoziationskonstante, ermittelt über die Hydrolysenkonstante von Na[CH<sub>3</sub>OCO<sub>2</sub>], bei 25°C in H<sub>2</sub>O: K<sub>a</sub> =  $2.44 \cdot 10^{-6}$ . – Durch Messung des CO<sub>2</sub>-Druckes über der Festsubstanz (–70 bis –36°C) wurde die Bildungsenthalpie von (1) zu  $\Delta H_f = -155.5 \pm 1$  kcal/mol bestimmt.

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

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

Im IR-Spektrum einer Lösung von (1) in  $(C_2H_5)_2O$  bei  $-70^\circ C$  treten neben den Äther-Banden noch folgende Absorptionsbanden auf, die eindeutig dem Halbester zuzuordnen sind: 3484 [st;  $\nu(OH)$ ], 1779 [m;  $\nu_{as}(CO)$ ], 1730 [st;  $\nu_{as}(CO)$ ], 1277 [st;  $\delta_s(CH_3)$ ], 1255 [st;  $\delta_s(CH_3)$ ], 823 [st;  $\pi(OCO_2)$ ], 665 [m; ?], 652 [m; ?], 567 [s;  $\delta_s(OCO_2)$ ]  $cm^{-1}$ .

Bei der von Hempel und Seidel<sup>[3]</sup> als Kohlensäuremonomethylester beschriebenen Substanz mit einem Schmelzbereich von  $-57$  bis  $-60^\circ C$  dürfte es sich um eine Mischung aus festem Kohlendioxid und Methanol gehandelt haben ( $F_p = -56.6^\circ C$  bei 5.28 atm).

Eingegangen am 11. Februar 1972 [Z 633]

[1] 60. Mitteilung über Chalkogenolate. – 59. Mitteilung: M. Dräger u. G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

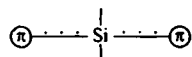
[2] G. Gattow u. U. Gerwarth, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 149 (1965); Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 78 (1968).

[3] W. Hempel u. J. Seidel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 2997 (1898).

## Nachweis der Durchkonjugation durch ein gesättigtes Silicium-Atom<sup>[1]</sup>

Von Ulrich Weidner und Armin Schweig<sup>[\*]</sup>

Erhebliches Interesse<sup>[2]</sup> in der Organosiliciumchemie gilt der Frage, ob sich zwei  $\pi$ -Systeme, die durch ein tetraedrisch koordiniertes Si-Atom getrennt sind, durch dieses Atom hindurch in Konjugation befinden:



Diese Art Konjugation („Durchkonjugation“<sup>[2]</sup>) vermochten wir jetzt anhand des Photoelektronen(PE)-Spektrums von Dimethyldivinylsilan (1),  $(CH_3)_2Si(CH=CH_2)_2$ , nachzuweisen.

Theoretisch kann Durchkonjugation durch Beteiligung eines  $\pi$ -artigen Si-Bindungs-MOs ( $Si-C$ -Hyperkonjugation<sup>[3]</sup>) wie auch der  $d_\pi$ -AOs ( $p_\pi d_\pi$ -Konjugation<sup>[2,4]</sup>) am Si-Atom an der  $\pi$ -Konjugation zustandekommen. Besitzt (1)  $C_{2v}$ -Symmetrie, so erwarten wir – vorausgesetzt, daß Durchkonjugation ein reales Phänomen ist – drei  $\pi$ -MOs unterschiedlicher Energie: das  $\pi_1$  ( $b_1$ )-HOMO mit je einem Knoten in jeder  $Si-C$ -Bindung, das nächst tiefere  $\pi_2$  ( $a_2$ )-MO mit einem Knoten an Si und schließlich das  $\pi_3$  ( $b_1$ )-MO ohne Knoten.  $\pi_1$  entspricht dem antibindenden  $\pi_1$ -MO und  $\pi_3$  dem bindenden  $\pi_2$ -MO in Trimethylvinylsilan (2)<sup>[5]</sup>; neu in (1) und ohne Analogie in (2)<sup>[5]</sup> ist das  $\pi_2$  ( $a_2$ )-MO.

$\pi_2$  ( $a_2$ ) ist wenig tiefer als  $\pi_1$  ( $b_1$ ) zu erwarten, da die genannten Konjugationsmechanismen des gesättigten Si-Atoms nur geringe Effekte hervorrufen sollten. Nach solchen Überlegungen sollte das erste Signal im PE-Spektrum von (1) anders als bei (2)<sup>[5]</sup> nunmehr aus zwei Banden ① und ② bestehen. Abbildung 1 zeigt das Spektrum von (1). Das Intensitätsverhältnis der beiden ersten Signale beträgt 2:3<sup>[6]</sup> (das entsprechende Intensitätsverhältnis im Spektrum von (2) ist 1:3<sup>[6]</sup>).

[\*] Dipl.-Chem. U. Weidner und Prof. Dr. A. Schweig  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
355 Marburg, Biegenstraße 12

Das gedehnte Spektrum (Abb. 1b) läßt deutlich die Aufspaltung des ersten Signals in zwei Banden ① und ② erkennen, die um 0.2 eV auseinanderliegen. Dieser Befund

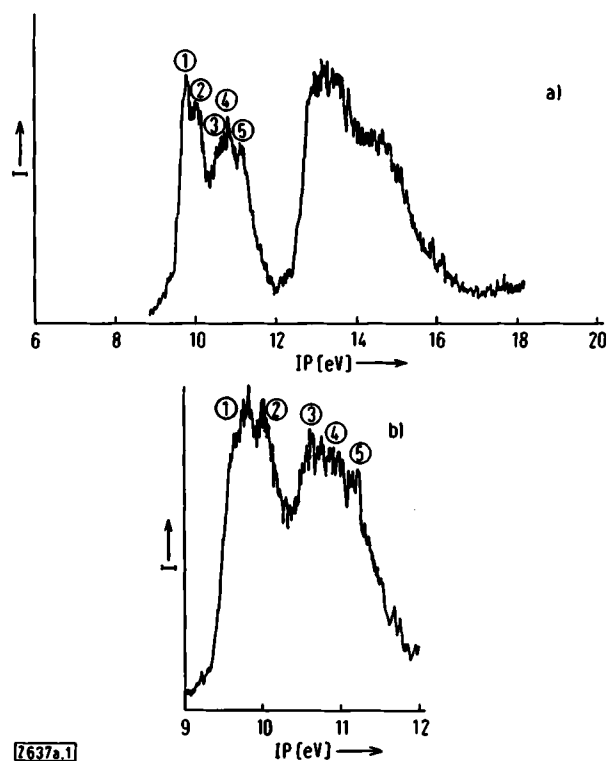


Abb. 1. Photoelektronenspektrum (a) [7] von Dimethyldivinylsilan (1). Das Spektrum (b) zeigt die beiden ersten Signale in gedehntem Maßstab. Die vertikalen Ionisierungspotentiale [in eV], relativen korrigierten [8] Intensitäten und die Zuordnungen (Symmetrien) der Banden ① bis ⑤ sind: ① 9.8/1/ $\pi_1$  ( $b_1$ ); ② 10.0/1.0/ $\pi_2$  ( $a_2$ ); ③ 10.6/1.0/ $\sigma_1$  ( $b_2$ ); ④ 11.0/0.9/ $\sigma_2$  ( $a_1$ ); ⑤ 11.2/1.0/ $\pi_3$  ( $b_1$ ).

demonstriert, daß ein gesättigtes Si-Atom zwischen zwei  $\pi$ -Systemen nicht als Isolator aufgefaßt werden darf.

Eingegangen am 18. Februar 1972 [Z 637a]

[1] 8. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit und dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Durchführung von Berechnungen. – 7. Mitteilung: [9].

[2] C. J. Attridge, Organometal. Chem. Rev. A, 5, 323 (1970).

[3] C. Eaborn u. S. H. Parker, J. Chem. Soc. 1954, 939; C. Eaborn, ibid. 1956, 4858; J. Organometal. Chem. 20, 49 (1969); W. Hanstein, H. J. Berwin u. T. G. Traylor, J. Amer. Chem. Soc. 92, 829 (1970); C. G. Pitt, J. Organometal. Chem. 23, C 35 (1970); J. M. Jerkunica u. T. G. Traylor, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6278 (1971); U. Weidner u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 167 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 146 (1972).

[4] E. A. V. Ebsworth in A. G. MacDiarmid: Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1. Dekker, New York 1968.

[5] U. Weidner u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 167 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 146 (1972); U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem., im Druck.

[6] Der Intensitätswert 3 des zweiten Signals in den PE-Spektren von (1) und (2) rührt daher, daß außer den bindenden  $\pi$ -MOs ( $\pi_3$  bei (1) bzw.  $\pi_2$  bei (2)) zusätzlich jeweils zwei  $Si-C$ - $\sigma$ -MOs ionisiert werden.

[7] Die HeI (584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit dem PS 16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

[8] O. Klemperer: Electron Optics. University Press, Cambridge 1953, S. 414.

[9] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem. 37, C 29 (1972).