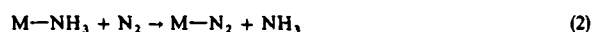
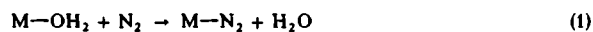


- [14] P. L. Timms, Chem. Commun. 1969, 1033; M. J. Piper u. P. L. Timms, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 50.
 [15] P. L. Timms, J. Chem. Soc. A 1970, 2526.
 [16] P. S. Skell, XXIII. Int. Congr. Pure Appl. Chem., Boston 1971, Special Lectures. Butterworths, London 1971, Bd. 4, S. 215; P. S. Skell u. J. 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 N₂-Fixierung durch π -Cyclopentadienyl-dicarbonyl-tetrahydrofuran-mangan(I)^[1]

Von Dieter Sellmann^[*]

Metallkomplexe, die N₂ fixieren, sind besonders von Interesse, wenn sich an der fraglichen Koordinationsstelle statt des N₂-Moleküls auch andere Liganden einführen lassen. Ein solcher Ligandenaustausch wird für den Mechanismus der N₂-Reduktion in Nitrogenase-Systemen gefordert, z. B. muß dabei eine Verdrängung von komplexgebundenem H₂O oder NH₃ stattfinden:



M = Metallzentralatom

Gl. (1) beschreibt den Beginn der Reaktionskette, wenn ein Nitrogenase-System N₂ zur Reduktion angeboten bekommt, während Gl. (2) das Freiwerden des Endproduktes wiedergibt. NH₃ wird zur Synthese von Aminosäuren verwendet, der N₂-Komplex geht erneut in die Reduktionskette ein.

Solche Substitutionsreaktionen zu simulieren gelang nun beim Studium der Reaktionen von C₅H₅Mn(CO)₂N₂ (1)^[2].

Zunächst zeigte sich, daß (1) in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur nicht stabil ist, sondern unter N₂-Entwicklung in den THF-Komplex C₅H₅Mn(CO)₂OC₄H₈ (2) umgewandelt wird:



Die N₂-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 N₂-Konzentration in Lösung weitgehend zu (2) verschoben ist. Beim Vorliegen eines solchen Gleichgewichtes sollte es möglich sein, (1) auch durch Umsetzung von (2) mit N₂ in Umkehrung von Gl. (3) zu synthetisieren:



Dies gelingt in der Tat, wenn man entweder die Konzentration von THF gegenüber der von N₂ verringert oder die N₂-Konzentration durch Druck erhöht. Im ersten Fall wird durch eine frisch hergestellte Lösung von (2)^[3] solange N₂ geleitet, bis das THF sich im Gasstrom vollständig verflüchtigt hat. Im zweiten Fall wird auf eine ebensolche

Lösung von (2) während 24 Std. N₂ 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) vermisch mit C₅H₅Mn(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 N₂ und THF um das Zentralmetall im Komplexfragment {C₅H₅Mn(CO)₂} (4) bewiesen:



Beim Einleiten eines CO/N₂-Gemisches in die Lösung von (2) entsteht ausschließlich (3). Wie die meisten N₂-fixierenden Systeme wird also auch (2) durch Absorption von CO für die N₂-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 N₂ in (1) gegenüber CO als den stärkeren Elektronendonoren ausweisen^[2].

Vergleicht man Gl. (1) und (5), so wird die Analogie zu Nitrogenase-Systemen deutlich. Neben [Ru(NH₃)₅H₂O]²⁺^[4] und {C₅H₅Fe[(CH₃)₂P(CH₂)₂P(CH₃)₂]OC(CH₃)₂}BF₄^[5] ist (2) das dritte bisher bekannte System, in dem N₂ 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^[*]

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[CH₃OCO₂], erhältlich durch Reaktion von in Methanol gelöstem NaOCH₃ mit CO₂, 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.

CH₃OCO(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 H₂O zerfällt er sofort. Dissoziationskonstante, ermittelt über die Hydrolysenkonstante von Na[CH₃OCO₂], bei 25°C in H₂O: K_a = $2.44 \cdot 10^{-6}$. – Durch Messung des CO₂-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