

In einem Schlenkrohr werden zur Lösung von 0.75 g (2.1 mmol) (5) in 3 ml THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  4 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.05 ml 0.1 N  $\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Lösung und 0.1 ml 700-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 0.5 ml THF gegeben. Der viskose Brei wird dann bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach ca. 10 s beginnt die Reaktion, wobei sich die gelbe Suspension zunächst rot färbt und nach weiteren 10 s Gasentwicklung einsetzt. Nach insgesamt 5 min und der Freisetzung von ca. 140 ml Gas kommt die Reaktion praktisch zum Stillstand. Das Lösungsmittel wird bei  $-20^{\circ}\text{C}$  abgezogen, der schwärzlich-braune Rückstand zwischen  $-20$  und  $+10^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum (8 h) getrocknet und mit  $4 \times 10$  ml THF extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  filtriert und 2 h auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt, wobei ca. 100 mg Rohprodukt (3), verunreinigt mit (2), ausfallen. Zweimalige Umkristallisation aus 5 ml THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ergibt 80 mg reinen Komplex (3).

Eingegangen am 13. September 1973 [Z 929 b]

[1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 10. Mitteilung: D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, J. Organometal. Chem. 49, C 22 (1973).

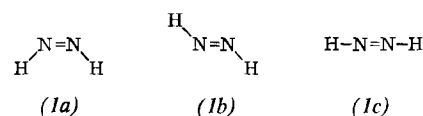
[2] Vgl.: J. R. Postgate: The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation. Plenum Press, London 1971.

[3] D. Sellmann, J. Organometal. Chem. 44, C 46 (1972).

## Zur Struktur von Diimin: IR-Spektren von $\text{N}_2\text{H}_2$ -, $\text{N}_2\text{D}_2$ - und $^{15}\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ <sup>[1]</sup>

Von Dieter Sellmann, Alfred Brandl und Ralf Endell<sup>[\*]</sup>

Selten sind über ein Molekül so widersprüchliche spektroskopische Angaben gemacht worden wie über das Diimin,  $\text{HN}=\text{NH}$  (1). Die bekannten Untersuchungen von (1) zeichnen sich dadurch aus, daß 1. die Proben große Anteile von Verunreinigungen enthielten, z. B. bis zu 80%  $\text{NH}_3$ ; 2. die IR-Spektren so schlecht reproduzierbar waren, daß nicht einmal intensive Banden übereinstimmend beobachtet werden konnten; und 3. in den IR- oder UV-Spektren nie die für (1) theoretisch geforderte Zahl von Absorptionen zu finden war. So ist es nicht erstaunlich, daß man aus den spektroskopischen Daten die *cis*-Struktur (1a)<sup>[2]</sup>, aber auch die *trans*-Struktur (1b)<sup>[3]</sup> oder sogar das gleichzeitige Auftreten beider Formen<sup>[4]</sup> herleitete. Andere Strukturen, wie z. B. (1c), wurden dabei nur aus chemischen Gründen ausgeschlossen; in keinem Fall war eine zweifelsfreie und vollständige Frequenzzuordnung der Schwingungen von (1) möglich.

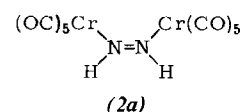


Eindeutige Aussagen über die Schwingungsfrequenzen sowie Struktur von (1) gestatten jedoch die IR-Spektren der  $\mu$ -Diimin-Komplexe  $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$  (2),  $\text{N}_2\text{D}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$  (3) und  $^{15}\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$  (4). (3) erhält man durch H-D-Austausch mit  $\text{CH}_3\text{OD}$  aus (2), (4) nach dem gleichen Verfahren wie (2)<sup>[5]</sup>, jedoch mit  $^{15}\text{N}$ -markiertem  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Der H-D-Austausch an (2) bzw. (3) verläuft so rasch, daß in reines (3) immer wieder Protonen eingeschleppt werden.

[\*] Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. A. Brandl und Dipl.-Chem. R. Endell  
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

Die charakteristischen Absorptionen der  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen, deren Zuordnung durch Vergleich mit anderen Verbindungen gesichert ist, erscheinen in (2), (3) und (4) bei denselben Frequenzen. Ihre Zahl, Lage und Intensität im Festkörper wie auch in THF-Lösung ( $\nu_{\text{CO}}$ : 2055 s, 1950 s, 1923 s  $\text{cm}^{-1}$ ) lassen auf eine nahezu ungestörte  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie der  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen schließen und rechtfertigen die Annahme lokaler Symmetrie auch für den  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Liganden.  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen zeigen zwischen 4000–2100 und 1800–700  $\text{cm}^{-1}$  keine (typischen) Absorptionen; bereits deshalb kann man die in diesen Bereichen erscheinenden Banden den Diimin-Liganden zuweisen. Diese Zuordnung wird durch die Spektren der isotonenmarkierten Verbindungen erhärtet.

Da die Auswahlregeln für die Strukturen (1a), (1b) und (1c) die IR-Aktivität von 5, 3 bzw. 2 Normalschwingungen fordern, liegt der Zahl von beobachteten Banden zufolge (1) im Komplex (2) in der *cis*-Form (1a) vor. Für (1a) besonders charakteristisch ist das Auftreten der  $\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingung, die in (1b) sowie (1c) IR-inaktiv ist. Somit wird hier der erste spektroskopische Beweis für Diimin der *cis*-Form, entsprechend dem Strukturvorschlag (2a) für den Komplex (2), erbracht.



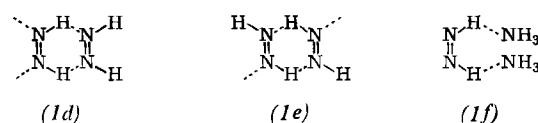
In Tabelle 1 sind die für die Diimin-Liganden in (2), (3) und (4) beobachteten Frequenzen zusammengefaßt<sup>[7]</sup>.

Tabelle 1. IR-Frequenzen (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ) der Diimin-Liganden in den Komplexen (2), (3) und (4).

$\text{N}_2\text{H}_2$	$\text{N}_2\text{D}_2$	$^{15}\text{N}_2\text{H}_2$	Zuordnung
3480	2445	3435	$\nu_{\text{as}}(\text{NX})$
3250	2380	3250	$\nu_{\text{s}}(\text{NX})$
1415	1415	1370	$\nu(\text{N}=\text{N})$
1352	998	1350	$\delta_{\text{as}}(\text{XNNX})$
1105	820	1105	$\delta_{\text{s}}(\text{XNNX})$

Die Frequenzen der  $\text{NH}$ -Valenzschwingungen weisen also im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen<sup>[2–4]</sup> Werte auf, die man prinzipiell für  $\text{NH}$ -Verbindungen erwartet, insbesondere aber für solche, in denen das N-Atom Mehrfachbindungen eingeht. Überraschenderweise stimmen die Isotopenverschiebungen ziemlich genau mit den Werten überein, die man für freies Diimin berechnet; dennoch sind die  $\text{N}=\text{N}$ - und  $\text{Cr}-\text{N}$ -Valenzschwingungen wahrscheinlich gekoppelt, da man die  $(\text{N}=\text{N})$ -Schwingung in dem zu (2) analogen  $\text{N}_2\text{H}_2[\text{W}(\text{CO})_5]_2$  (5) bei 1385  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet<sup>[11]</sup>. Die übrigen  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Schwingungen weisen jedoch eine verblüffende Unempfindlichkeit gegenüber dem Wechsel des Zentralmetalls auf und besitzen in (2) praktisch dieselben Frequenzen wie in (5); sie stellen also nahezu reine Diimin-Schwingungen dar.

Hier wird eine enge Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen des komplexgebundenen und des freien Diimins sichtbar. Eine Reihe von Beobachtungen<sup>[6]</sup> deutet darauf hin, daß Diimin im festen Zustand sehr wahrscheinlich starke H-Brücken zu Lewis-Basen ausbildet. Dies kann Diimin selbst ((1d) oder (1e)) oder z. B. auch  $\text{NH}_3$  (1f) sein.



Festkörper-IR-Spektren selbst des reinen Diimins<sup>[6b]</sup> lassen daher nur Frequenzen erwarten, die gegenüber denen des freien Diimins verschoben sind. Dem Diimin in (2) ist die Assoziation nach (1d)–(1f) jedoch verwehrt, und man kann es in erster Näherung als freies (1) auffassen, das in eine Matrix von Cr(CO)<sub>5</sub>-Molekülen eingebettet ist.

Eingegangen am 17. September 1973 [Z 929c]

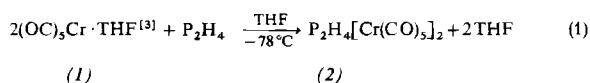
- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 11. Mitteilung: D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, *Angew. Chem.* **85**, 1121 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* **12**, Nr. 12 (1973).
- [2] E. J. Blau u. B. F. Hochheimer, *J. Chem. Phys.* **41**, 1174 (1964).
- [3] A. Trombetti, *Can. J. Phys.* **46**, 1005 (1968); *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1086.
- [4] K. Rosengren u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **43**, 506 (1965).
- [5] D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, *J. Organometal. Chem.* **49**, C22 (1973).
- [6] Vgl.: a) S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, *Angew. Chem.* **77**, 368 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 271 (1965); b) N. Wiberg, H. Bachhuber u. G. Fischer, *ibid.* **84**, 889 (1972); **11**, 829 (1972).
- [7] Eine Abbildung der Spektren findet sich in einer Übersicht: D. Sellmann, *Angew. Chem.: Angew. Chem. internat. Edit.*, im Druck.

**Diphosphan-Übergangsmetall-Komplexe:**  
 $\text{P}_2\text{H}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{P}_2\text{H}_4[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  <sup>[11]</sup>

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

Selbstentzündlichkeit an Luft, Thermolabilität, extreme Lichtempfindlichkeit und Giftigkeit machen Diphosphan,  $P_2H_4$ , zu einer Substanz, die nur unter besonderen Vorichtsmaßnahmen handhabbar ist. Zur Untersuchung der Reaktivität komplexgebundener Moleküle sind jedoch solche Eigenschaften – sieht man von der Giftigkeit ab – häufig geradezu erwünscht. Sie begünstigen Reaktionen unter Bedingungen, die mild genug sind, um einen Bruch der Metall-Ligand-Bindung zu vermeiden.

Es ist nun erstmals gelungen,  $P_2H_4$  an Übergangsmetalle zu binden. Verglichen mit der Instabilität des freien Moleküls sind die Diphosphan-Komplexe erstaunlich beständig. Setzt man  $P_2H_4$  [12] nach Gl. (1) um,

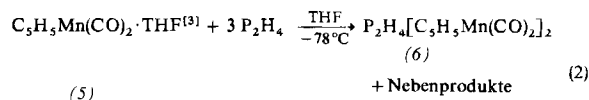


entfernt das Lösungsmittel bei  $-30^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr und kristallisiert den Rückstand dreimal aus Tetrahydrofuran (THF) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  um, so erhält man ein THF-Addukt des  $\text{P}_2\text{H}_4$ -verbrückten Komplexes (2) als farblose Kristallnadeln. Beim Trocknen ( $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr) zerfallen sie zu einem gelben Pulver, dem analysenreinen Diphosphanbis(pentacarbonylchrom) (2).

(2) ist löslich in THF und Aceton, jedoch unlöslich in unpolaren Solventien; in festem Zustand wird die Verbindung durch Licht bzw. Luft erst nach mehrstündiger Einwirkung in braune bzw. grüne Zersetzungsprodukte überführt. In den braunen Produkten läßt sich unter anderem  $(OC)_3CrPH_3$  (3)<sup>[4]</sup> nachweisen. (2) schmilzt bei 165 bis 168°C unter Zersetzung zu einer schwarzen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung und  $Cr(CO)_6$ -Bildung erstarrt.

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

Der Versuch, unter Verwendung eines Überschusses an  $\text{P}_2\text{H}_4$  nach Gl. (2) den Einkern-Mangan-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}_2\text{H}_4$  (4) darzustellen, schlug fehl. Entgegen der Erwartung bildet sich dabei ebenfalls ein Zweikern-Komplex.



Nach Eintropfen von (5) (30 mmol in 400 ml THF) in eine Lösung von 90 mmol  $P_2H_4$  in 30 ml THF wurden alle flüchtigen Bestandteile bei  $-30^\circ C$  abgezogen und der Rückstand 24 h bei  $20^\circ C/10^{-3}$  Torr getrocknet. Aus dem schwarzbraunen Rückstand ließen sich durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Toluol bei  $-78^\circ C$  analysenreine, hellbraune, nadelförmige Kristalle von Diphosphan-bis(cyclopentadienyldicarbonylmangan) (6) isolieren. Die Mutterlauge enthalten den IR- und  $^1H$ -NMR-Spektren zufolge außer (5) mindestens eine weitere Verbindung mit  $C_5H_5Mn(CO)_2$ - und  $P_xH_y$ -Gruppen, die aber noch nicht identifiziert werden konnte.

(6) ist löslich in Benzol, Toluol, THF und Aceton, unlöslich in Petroläther. Wie (2) ist die Verbindung im festen Zustand überraschend licht- und luftbeständig, nicht jedoch in Lösung, wo sie rasch in schwarzbraune Produkte übergeht. (6) schmilzt unter Zersetzung bei 152–155°C.

Der Brückenkomplex-Charakter von (2) wie auch von (6) wurde durch die Massenspektren sichergestellt, in denen die Molekül-Ionen bei  $m/e=452$  bzw. 418 auftreten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (2) (in  $[\text{D}_6]$ -Aceton,  $35^\circ\text{C}$ ) weist für die  $\text{P}_2\text{H}_4$ -Protonen ein Dublettsignal bei  $\delta=5.07$  ppm,  $J_{\text{PH}}=351$  Hz, auf. Im IR-Spektrum (KBr) treten neben den  $\nu\text{CO}$ -Frequenzen der  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen ( $2070$ ,  $1950$  und  $1910\text{ cm}^{-1}$ ) für den  $\text{P}_2\text{H}_4$ -Liganden charakteristische Absorptionen bei  $2380$  s,  $2345$  m ( $\nu\text{PH}$ ),  $1075$  m sowie  $750\text{ st cm}^{-1}$  ( $\delta\text{PH}_2$ ) auf.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (6) (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) erscheinen zwei Signale bei  $\delta=4.16$  und  $4.42$  (Intensitätsverhältnis 5:2), die von den  $\text{C}_5\text{H}_5$ - bzw.  $\text{P}_2\text{H}_4$ -Protonen herrühren. Das  $\text{P}_2\text{H}_4$ -Signal ist durch P-H-Kopplung in ein Dublett ( $J_{\text{PH}} = 334 \text{ Hz}$ ), das  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signal in ein Pseudo-Triplett ( $J_{\text{P-C}_5\text{H}_5} = 1.5 \text{ Hz}$ ) aufgespalten. Im IR-Spektrum treten außer den  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Banden Absorptionen bei  $2355 \text{ ss}$ ,  $2335 \text{ m}$ ,  $1075 \text{ m}$  und  $755 \text{ st cm}^{-1}$  auf, die dem  $\text{P}_2\text{H}_4$ -Liganden zuzuordnen sind.

Elementaranalysen, Massen-, IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestätigen somit die Brückenfunktion von Diphosphan in den Komplexen (2) und (6). Die überraschende Stabilität beider Komplexe im festen Zustand dürfte zum einen auf die matrix-ähnliche Einbettung des reaktiven Diphosphans in die voluminösen Carbonylmethyl-Reste, zum anderen auf Rückbindungseffekte zurückzuführen sein.

Eingegangen am 17. September 1973 [Z 929d]

- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 12. Mitteilung: D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell. Angew. Chem. 85, 1122 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).
- [2] Darstellung: M. Baudler u. L. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 289, 219 (1957).
- [3] W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964).
- [4] E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt u. J. Müller, Chem. Ber. 102, 2547 (1969).