

Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexe: Synthese, Eigenschaften und Bedeutung

Von Dieter Sellmann^[*]

Gemessen an der Vielzahl von CO-Komplexen sind N₂-Komplexe immer noch selten. Sie können sich in einigen Fällen aus N₂-Gas und Metallverbindungen auch unter physiologischen Bedingungen bilden und werden deshalb sehr oft als Zwischenstufe der N₂-Assimilation in Betracht gezogen. Allerdings ist es bis heute trotz vieler Versuche nicht gelungen, den N₂-Liganden eines vollständig charakterisierten N₂-Komplexes zu NH₃ zu reduzieren. Dies ließ die Entdecker des ersten Distickstoff-Komplexes, des 1965 isolierten [Ru(NH₃)₅N₂]²⁺-Ions, noch vor kurzem skeptisch äußern, daß solche Komplexe wohl doch keine Rolle bei der enzymatischen N₂-Reduktion übernehmen könnten. Allerjüngste Befunde stimmen jedoch etwas optimistischer. So rechtfertigt z. B. die milde partielle Reduktion des N₂-Liganden in bisher als nichtreduzierbar geltenden Metall-Komplexen mit Edelgaskonfiguration durchaus die Hoffnung, daß man eines Tages doch ein entsprechendes System findet, das eine katalytische Reduktion von molekularem Stickstoff unter Normalbedingungen ermöglicht. Aber auch ohne technischen Nutzen bereichern die N₂-Komplexe die moderne Anorganische Chemie um ein interessantes Kapitel.

1. Einleitung

Molekularer Stickstoff erweist sich unter Normalbedingungen gewöhnlich als chemisch inert. So bedürfen Umsetzungen des N₂-Moleküls im allgemeinen drastischer Reaktionsbedingungen, z. B. hoher Drücke und Temperaturen wie beim Haber-Bosch-Verfahren.

Die Natur jedoch vermag, bei der N₂-Assimilation Luftstickstoff enzymatisch unter milden physiologischen Bedingungen (15 °C, 0,8 atm N₂, wäßriges Medium) in Ammoniak und Aminosäuren zu überführen. In der Chemie kennt man zur Zeit eine einzige überschaubare Reaktion des N₂-Moleküls, die ebenfalls unter physiologischen Bedingungen abläuft: die Umsetzung mit Metallverbindungen zu Distickstoff-Komplexen. Es liegt auf der Hand, diese Reaktion als Modell für die Absorption von Luftstickstoff durch die N₂-assimilierenden Enzyme der Natur zu betrachten, woraus sich die grundlegende Bedeutung der Reaktion sowie ihrer Produkte ergibt.

Was zeichnet die Reaktionspartner des sonst so reaktionsträgen molekularen Stickstoffs aus, die seine Reduktion im Verlauf der Assimilation ermöglichen? Die Biochemie versucht, diese Frage durch die Isolierung und das Studium der stickstoff-assimilierenden Enzyme, der Nitrogenasen, zu klären; auf rein chemischem Wege versucht man, die Natur *in vitro* nachzuahmen und den molekularen Stickstoff an synthetischen Verbindungen zu fixieren. Da in den Nitrogenasen Übergangsmetalle – insbesondere Molybdän und Eisen – vorkommen, interessieren vor allem Systeme, die ebenfalls solche Metalle enthalten. Wunsch des Chemikers ist dabei ein definiertes System, an dem er die Reduktion des N₂-Moleküls Schritt für Schritt verfolgen kann. Daher erscheinen isolierbare und einwandfrei zu charakterisierende Modellsubstanzen besonders wichtig.

Die N₂-fixierenden chemischen Systeme kann man grob in aprotische und protische unterteilen. Den Anstoß zur Untersuchung der erstgenannten Gruppe gab die Beobachtung, daß Ziegler-Natta-Katalysatoren und ähnliche Verbindungen Stickstoff absorbieren und zu nitridartigen Produkten

reduzieren. Der fundamentale Unterschied dieser Systeme zu Nitrogenasen liegt in ihrem aprotischen Charakter: die hydrolyseempfindlichen Organometall-Komponenten (z. B. Grignard-Verbindungen, Alkylaluminium-Derivate, Alkalimetall-naphthalide) machen rigorosen Wasserausschluß unerläßlich. Somit erinnern die in solchen Systemen ablaufenden Reaktionen etwas an die lange bekannte Reaktion des Stickstoffs mit Lithium zu Li₃N. Dies und die bisher, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht geglückte Isolierung einwandfrei charakterisierbarer Verbindungen begründet einen Nachteil gegenüber der zweiten Gruppe, den protischen Systemen. Sie können auch in wäßrigen oder anderen protonenhaltigen Lösungsmitteln existieren, und die Reaktion mit molekularem Stickstoff erzeugt wohldefinierte Produkte, die N₂-Komplexe, auf welche im folgenden eingegangen werden soll^[1].

2. Definition, Nomenklatur, Bindungsmöglichkeiten

Distickstoff-Metall-Komplexe sind Koordinationsverbindungen, die das N₂-Molekül als Ligand enthalten. Das erste Beispiel dieser Verbindungsklasse wurde 1965 von *Allen* und *Senoff* entdeckt^[2]. Beim Versuch, aus RuCl₃ und Hydrazinhydrat Ammin-Komplexe zu synthetisieren, erhielten sie statt des erwarteten [Ru(NH₃)₆]²⁺-Ions den stabilen Komplex [(NH₃)₅RuN₂]Cl₂.

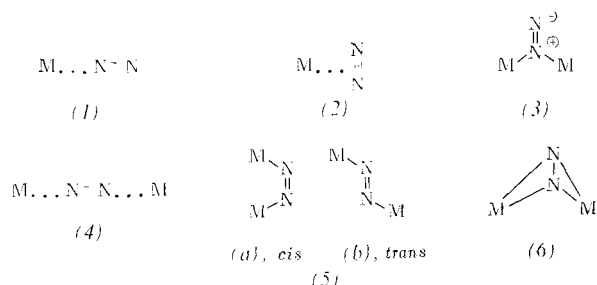
Schon lange zuvor hatte die Erkenntnis, daß N₂-assimilierende Bakterien Molybdän benötigen, um atmosphärischen Stickstoff zu fixieren, die Vermutung aufkommen lassen, daß dabei Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexe eine Rolle spielen^[3]. Zahlreiche vergebliche Versuche, solche Komplexe darzustellen, sowie spätere theoretische Überlegungen führten jedoch zur Annahme, diese Verbindungen seien instabil.

Die Isolierung des ersten beständigen N₂-Komplexes und die Hoffnung, durch das Studium der neuen Verbindungsklasse Aufschlüsse über die N₂-Assimilation zu erhalten, haben eine intensive Suche nach weiteren Beispielen entfacht. Das Ergebnis ist eine ansehnliche Zahl neuer Distickstoff-Komplexe, die aber dennoch gegenüber den Hunderten von Komplexen des isoelektronischen Kohlenmonoxids auch heute noch als Rarität anzusehen sind.

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

Nach IUPAC-Richtsätzen^[4,4] heißt das Molekül N₂ auch als formal unveränderter Ligand in Koordinationsverbindungen „Distickstoff“. Andere Bezeichnungsvorschläge wie „Nitrogenyl“ (in Analogie zu „Carbonyl“), „Nitrogeno“ oder „Stickstoff“ sollten also nicht verwendet werden.

Für die Bindung des Distickstoffs an Metalle sind im Prinzip mehrere Möglichkeiten denkbar (Schema 1). Im einzelnen



Schema 1. Bindungsmöglichkeiten des N₂-Liganden.

sind dies endständige („end-on“) Bindung (1), seitliche („side-on“ oder „edge-on“) Bindung (2), Brückenbindung über ein N-Atom (3), endständige Brückenbindung über beide N-Atome, ein Metall-Atom an jedem N-Atom (4), (5) oder zwei Metall-Atome an jedem N-Atom (6). (1) und (3) entsprechen der Bindung in endständigen bzw. verbrückten Carbonyl-Komplexen, (2) ist mit der Bindung in Acetylen-Komplexen zu vergleichen. Bei (1), (2) und (4) bleibt die Dreifachbindung des N₂-Moleküls weitgehend erhalten, bei (3), (5) und (6) dagegen nicht. So ist (5) eher als Komplex des zweifach deprotonierten Diimins, HN=NH, und (6) eher als vollständig deprotonierter Hydrazido-Komplex denn als Distickstoff-Komplex anzusehen.

Bisher ließen sich bei N₂-Komplexen nur die Bindungstypen (1), (4) und (6) eindeutig nachweisen; (2) ist postuliert worden. Die Struktureinheit (6) ist im Komplex $[(\text{PhLi})_3\text{Ni}]_2\text{N}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ^[1] enthalten. Hier besetzen jeweils zwei Ni-Atome und die beiden Atome des N₂-Moleküls die Ecken eines verzerrten Tetraeders; zwei solcher $[\text{Ni}_2\text{N}_2]$ -Einheiten werden über zwei Li-Atome verbrückt. Es wird eine „side-on“- π -Bindung des N₂-Moleküls an die Metallzentren diskutiert; im Einklang damit kann Äthylen den N₂-Liganden glatt aus dem Komplex verdrängen. Die Röntgen-Strukturanalyse ergibt für die Länge der N—N-Bindung den größten Wert, der bisher in einem N₂-Komplex gefunden wurde: 1,35 Å. Dieser Wert reicht nahezu an den einer N—N-Einfachbindung (1,47 Å) heran und deutet auf eine erhebliche Aktivierung des N₂-Moleküls^[4b].

Ein Pt-Komplex, der aus *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und Hydrazin entsteht, enthält die Struktureinheit (3) in protonierter Form^[5] (Abb. 1).

Verwandt mit endständigen N₂-Komplexen sind Moleküle wie N₂O, HN₃, CH₂N₂, C₆H₅N₂⁺X[−] und 1,10-B₁₀H₈(N₂)₂, das als inneres Diazoniumsalz anzusprechen ist^[6]. Diese

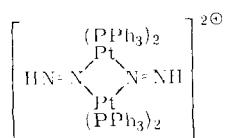


Abb. 1. Struktur von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2]^{2+}$, schematisch.

[*] Abkürzungen siehe Fußnote [a] zu Tabelle 1.

Nichtmetallverbindungen mit der N₂-Gruppierung werden hier nicht abgehandelt, ebenso wenig Substanzen wie Azobenzol, Ph—N=N—Ph, die nur formal mit Brücken-N₂-Komplexen verwandt sind.

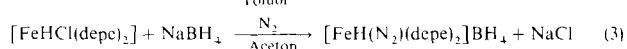
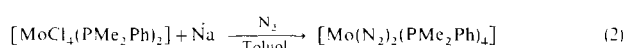
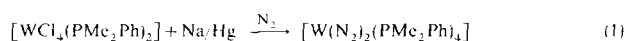
3. Darstellung von Distickstoff-Komplexen

Eine Übersicht über eindeutig charakterisierte N₂-Komplexe gibt Tabelle 1. Neben Chlorid und Ammoniak fungieren Phosphane und Hydrid-Ionen bemerkenswert häufig als Co-Liganden von N₂. Erst in jüngerer Zeit wurden auch N₂-Komplexe mit Aren- und CO-Liganden synthetisiert. Bei dem hohen Schwefelgehalt von Nitrogenasen ist es erstaunlich, daß bisher nur ein einziger, sehr instabiler und schlecht charakterisierter N₂-Komplex mit einem schwefelhaltigen Liganden bekannt geworden ist: *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})]$. Nicht in Tabelle 1 aufgeführt sind N₂-Komplexe, die durch Matrixisolation bei tiefen Temperaturen (ca. −196 °C) erhalten wurden, z. B. CrN₂, NiN₂, PtN₂^[7], Ni(N₂)_n, Pd(N₂)_m^[8] und Ni(CO)₃N₂^[9].

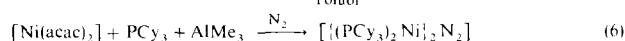
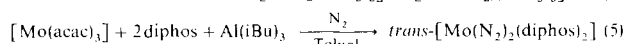
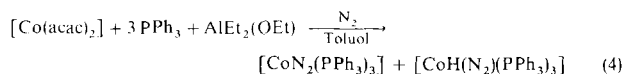
Für die Darstellung von N₂-Komplexen gibt es bisher drei Möglichkeiten: 1. direkte Reaktion von N₂ mit einem Metall-Komplex, häufig unter stark reduzierenden Bedingungen; 2. Umwandlung eines Metall-Komplexes, dessen Liganden N—N-Bindungen enthalten, z. B. N₂H₄ oder N₃[−], und 3. Aufbau einer N₂-Dreifachbindung in einem Metall-Komplex durch Reaktion von Liganden wie NH₃ mit einem stickstoffhaltigen Reagens, z. B. HNO₂.

3.1. Direkte Methode

Ein Metall-Komplex wird in Gegenwart überschüssiger Liganden unter N₂ durch Metalle, Metall-Amalgame oder Hydride reduziert.



Als Reduktionsmittel können auch Alkylmetall-Verbindungen eingesetzt werden. Vermutlich führen sie in den Metall-Komplex eine Alkylgruppe ein; durch anschließende Olefin-Elimination entsteht ein Hydrid-Komplex, der dann mit N₂ reagiert. Geeignet sind z. B. AlEt₂(OEt), AlEt₃ und Al(iBu)₃. AlMe₃ ergibt vorzugsweise Methyl-Komplexe.



Labil gebundene Liganden in Metall-Komplexen können durch N₂ verdrängt werden. Dies sind die übersichtlichsten Reaktionen des molekularen Stickstoffs; sie verlaufen unter milden Bedingungen und sind häufig reversibel.

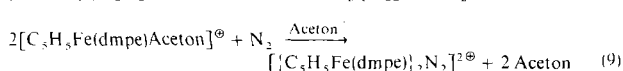
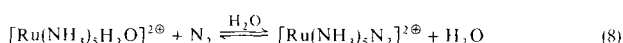
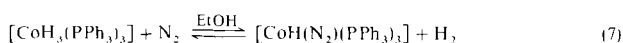


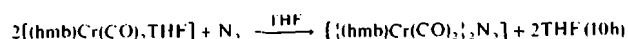
Tabelle 1. Zusammenstellung einiger Distickstoff-Komplexe.

Komplex [a]	Farbe	c-Konfiguration	$\nu_{N \equiv N}$ [cm ⁻¹]	Lit.
[C ₆ H ₅ Cr(CO) ₂ N ₂]	rot	d ⁶	2145 [b]	[10]
[mes]Cr(CO) ₂ N ₂]	rotbraun	d ⁶	2132 [b]	[11]
[hmb]Cr(CO) ₂ N ₂]	rotbraun	d ⁶	2112 [b]	[11]
<i>trans</i> -[Mo(N ₂) ₂ (diphos) ₂]	gelb-orange	d ⁶	2040 [c] 1975	[12, 13]
[<i>tol</i>]Mo(PPh ₃) ₂ N ₂]	orange	d ⁶	2000 [c]	[14]
<i>trans</i> -[Mo(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂ (dpse)]	dunkelrot	d ⁶	1925 [c]	[13]
<i>cis</i> -[W(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₄]	gelb	d ⁶	1931 [d] 1998	[15]
<i>trans</i> -[W(N ₂) ₂ (diphos) ₂]	orange	d ⁶	1953 [d]	[15]
[C ₆ H ₅ Mn(CO) ₂ N ₂]	rotbraun	d ⁶	2169 [b]	[16]
[C ₆ H ₅ Re(CO) ₂ N ₂]	gelb	d ⁶	2141 [b]	[17]
<i>trans</i> -[ReCl(N ₂)(PMe ₂ Ph) ₄]	gelb	d ⁶	1925 [e]	[18]
<i>trans</i> -[ReCl(N ₂)(diphos) ₂]	gelb	d ⁶	1980 [e]	[18]
[ReCl(N ₂)(CO) ₂ (PPh ₃) ₂]	gelb	d ⁶	2060 [d]	[19]
<i>trans</i> -[ReCl(N ₂)(diphos) ₂] [⊕]	rot	d ⁵	2060	[20a, 20b]
[FeH ₂ (N ₂)(PF ₃ (Ph) ₂) ₂]		d ⁶	1989 [g]	[21]
[FeH ₂ (N ₂)(P ₂ (Ph) ₂) ₂]	gelb	d ⁶	2057 [g]	[21]
<i>trans</i> -[FeH(N ₂)(depe) ₂] [⊕]	orange	d ⁶	2090	[22]
[RuH ₂ (N ₂)(PPh ₃) ₃]	weiß	d ⁶	2147 [g]	[23]
[RuCl(N ₂)(das) ₂] [⊕]	weiß	d ⁶	2130	[24]
[Ru(NH ₃) ₄ (N ₂)Br ₂]	gelblich	d ⁶	2114 [g]	[25]
<i>cis</i> -[Ru(en) ₂ (H ₂ O)(N ₂) ²⁺]	gelblich	d ⁶	2130 [g]	[26]
<i>cis</i> -[Ru(en) ₂ (N ₂) ²⁺]	gelblich	d ⁶	2220 [g]	[26]
[RuCl ₂ (N ₂)(H ₂ O) ₂ ·THF]	weiß	d ⁶	2190 2153 [g]	[27]
[OsH ₂ (N ₂)(PF ₃ (Ph) ₂) ₂]		d ⁶	2085 [g]	[28]
<i>mer</i> -[OsCl ₂ (N ₂)(PMe ₂ Ph) ₃]	weiß	d ⁶	2082 [d]	[29]
<i>mer</i> -[OsHCl(N ₂)(PMe ₂ Ph) ₃]	weiß	d ⁶	2057 [d]	[30]
[Os(NH ₃) ₄ (N ₂)Br ₂]	gelblich	d ⁶	2028 [g]	[31]
<i>cis</i> -[Os(NH ₃) ₄ (N ₂)Cl ₂]		d ⁶	2120 2175	[32]
[CoN ₂ (PPh ₃) ₃]	rot	d ⁹	2093 [f]	[33]
[CoH(N ₂)(PPh ₃) ₃]	rot-orange	d ⁸	2090 [d]	[34]
Na[CoN ₂ (PEt ₃ Ph) ₃]	schwarz	d ¹⁰	1875 [f]	[35]
[RhCl(N ₂)(PPh ₃) ₂]	gelblich	d ⁸	2152 [g]	[36]
[IrCl(N ₂)(PPh ₃) ₂]	gelb	d ⁸	2105 [e]	[37]
[NiH(N ₂)(PEt ₃) ₂]	orange	d ⁹	2076 [d]	[38]
[{(C ₆ H ₅) ₂ Ti ₂ (N ₂) ₂]	blau	d ³ , d ³	1280	[39]
[{(mes)Cr(CO) ₂] ₂ (N ₂) ₂]	rot	d ⁶ , d ⁶		[11]
[{(hmb)Cr(CO) ₂] ₂ (N ₂) ₂]	rot	d ⁶ , d ⁶		[11]
[{(C ₆ H ₅) ₂ Mo ₂ (N ₂) ₂]	braun	d ⁶ , d ⁶	1910 [h]	[14]
[{(tol)(PPh ₃) ₂ Mo - N ₂ - Fe(C ₆ H ₅)(dmpe)) [⊕]	braun	d ⁶ , d ⁶	1930	[14]
<i>trans</i> -[(PMe ₂ Ph) ₂ ClRe - N ₂ - CrCl ₃ (THF) ₂]	dunkelrot	d ⁶ , d ³	1875	[40]
[{(C ₆ H ₅) ₂ Fe(dmpe) ₂ (N ₂) ²⁺]	gelblich	d ⁶ , d ⁶	2054 [h]	[41]
[ReCl(PMe ₂ Ph) ₄ - N ₂ - MoCl ₄ (OMe)]	rotschwarz	d ⁶ , d ¹	1660	[67b]
[(PPh ₃) ₂ FeH(OF ₂) ₂ - N ₂ - Fe(OF ₂) ₂ (PPh ₃) ₂]	rot	d ⁷ , d ⁸	1761	[42]
[{(NH ₃) ₃ Ru ₂ (N ₂) ⁴⁺]	goldgelb	d ⁶ , d ⁶	2100 [h]	[43]
[{(H ₂ O) ₃ Ru ₂ (N ₂) ⁴⁺]	goldbraun	d ⁶ , d ⁶	2080	[44]
[{(NH ₃) ₃ Ru - N ₂ - Os(NH ₃) ₃] ⁴⁺]		d ⁶ , d ⁶		[45]
[N ₂ (NH ₃) ₄ Os - N ₂ - Os(NH ₃) ₃] ⁴⁺]		d ⁶ , d ⁵		[46]
[{(PEt ₂ Ph) ₃ Co ₂ (N ₂) ₂]	dunkelbraun	d ⁸ , d ⁹		[35]
[{(Ph) ₃ Ni ₂ (N ₂) ₂]	dunkelrot	d ¹⁰ , d ¹⁰		[47]
[{(PhLi) ₂ Ni ₂ (N ₂) ₂ ·2Et ₂ O] ₂	dunkelrot	d ¹⁰ , d ¹⁰		[4b]

[a] Abkürzungen: acac = 3,5-Pentandionat; Cy = Cyclohexyl; das = Äthylenbis(diphenylarsan) Ph₂AsCH₂CH₂AsPh₂; depe = Äthylenbis(diäthylphosphan) Et₂PCH₂CH₂PEt₂; diphos = Äthylenbis(diphenylphosphan) Ph₂PCH₂CH₂PPh₂; dmpe = Äthylenbis(dimethylphosphan) Me₂PCH₂CH₂PMe₂; dpse = 1,2-Bis-(phenylthio)äthan PhSCH₂CH₂SPh; en = Äthylendiamin; Et = Äthyl; hmb = Hexamethylbenzol; M = Metall; Me = Methyl; mes = Mesitylen; Ph = Phenyl; THF = Tetrahydrofuran; tol = Toluol.

[b] In Hexan; [c] in Toluol; [d] in Benzol; [e] in Chloroform; [f] in Tetrahydrofuran; [g] in Nujol; [h] im Raman-Spektrum.

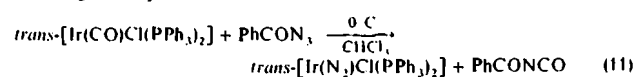
[i] Kürzlich wurde der erste N₂-Komplex mit einem Porphyrin-Liganden dargestellt: *trans*-Octaäthylporphinato(distickstoff)tetrahydrofuran-osmium(II); siehe J. W. Buchler, K. Rohbock u. P. D. Smith, Angew. Chem., im Druck.

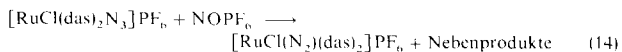
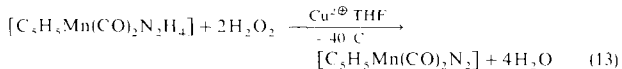
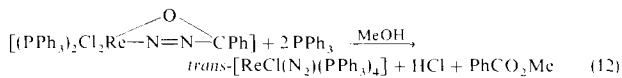


Manchmal lassen sich die Zwischenstufen nicht isolieren, sondern reagieren sofort mit N₂ weiter, z. B. bei der Reaktion nach Gl. (10a) und (10b).

3.2. Überführung eines Liganden mit N—N-Bindungen in N₂

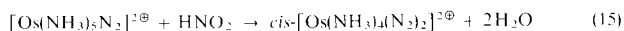
Mit dieser Methode gelangen die meisten gezielten Synthesen von N₂-Komplexen.





3.3. Aufbau des N₂- aus einem N₁-Liganden

Ammin-Komplexe können mit salpetriger Säure diazotiert werden, doch ist diese Methode nur sehr beschränkt anwendungsfähig.



4. Struktur von Distickstoff-Komplexen

4.1. Molekülstruktur

Einen Hinweis auf die annähernd lineare Metall-N—N- oder Metall-N—N-Metall-Anordnung in endständigen N₂-Komplexen gibt bereits die starke IR-Absorption der N₂-Valenzschwingung; eine seitliche Bindung des N₂-Liganden wie in Äthylen- oder Acetylen-Komplexen würde nur zu einer schwachen IR-Absorption führen. Eindeutig geht die lineare Anordnung aus Röntgen-Strukturanalysen hervor (Abb. 2). In vielen

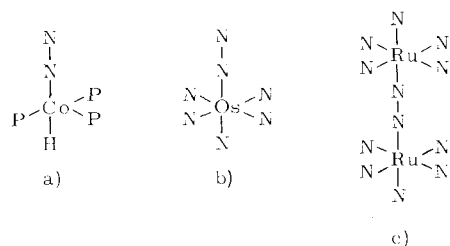


Abb. 2. Strukturen von a) [CoH(N₂)(PPh₃)₃], b) [Os(NH₃)₅N₂]²⁺ und c) [Ru(NH₃)₅N₂]²⁺, schematisch.

Fällen ist die genaue Bestimmung der Bindungslängen an Fehlordnungsphänomenen gescheitert. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Daten zusammengestellt.

Die N—N-Abstände im komplexgebundenen Distickstoff sind im allgemeinen nur geringfügig größer als im freien N₂-Molekül. Der Komplex [₂(PhLi)₃Ni]₂N₂·2Et₂O]₂^[4b], der die Struk-

tureinheit(6) (Schema 1) enthält, bildet mit d_{N—N}=1.35 Å ebenso eine Ausnahme wie [ReCl(PMe₂Ph)₄—N₂—MoCl₄—(OMe)] mit d_{N—N}=1.21 Å^[67b]. Zum Vergleich: Die Länge der NN-Doppelbindung (in Azomethan) beträgt 1.24 Å, die der NN-Einfachbindung (in Hydrazin) 1.47 Å^[48].

Da Nitrogenasen auch Acetylen (zu Äthylen) reduzieren, sei darauf hingewiesen, daß die Strukturen von („end-on“) N₂-Komplexen nicht die geringste Ähnlichkeit mit Acetylen-Komplexen besitzen, in denen die beiden C-Atome des C₂H₂ gleichartig an das Metall gebunden sind. Viel eher ähneln sie Acetylid-Komplexen, z. B. K₂[Cr(CO)₃(C≡CH)₃]^[56].

4.2. Bindungsverhältnisse

Die Strukturen von N₂-Komplexen gleichen weitgehend denen der analogen isoelektronischen CO-Komplexe. Bereits daraus kann man auf ähnliche elektronische Verhältnisse schließen. Während jedoch Kohlenstoffmonoxid eine Vielzahl von Mono- und Poly-CO-Komplexen bildet, kennt man vom Distickstoff nur recht wenige Mono- und höchstens Bis-N₂-Komplexe. Der Grund dafür sowie für die normalerweise größere Stabilität der CO-Komplexe liegt in den elektronischen Unterschieden von N₂ und CO.

Um dies zu verdeutlichen, sei zunächst auf die Bindungsverhältnisse in N₂ und CO eingegangen. Abbildung 3 zeigt das Molekülorbitalschema des Distickstoffs, wie es sich aus

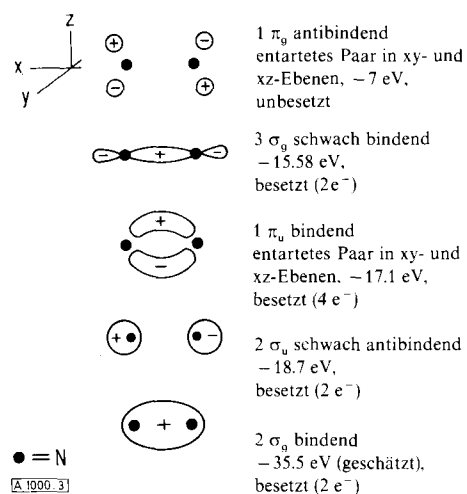


Abb. 3. Molekülorbitalschema des Distickstoffs.

Tabelle 2. Moleküldaten einiger Distickstoff-Verbindungen.

Verbindung	d _{M—N₂} [Å] [a]	d _{N—N} [Å]	∠ _{M—N—N} [°]	Lit.
N ₂		1.0976		[48]
[Ru(NH ₃) ₅ N ₂]Cl ₂	2.10	1.12 [b]		[49]
[Os(NH ₃) ₅ N ₂]Cl ₂	1.84	1.12	179	[50]
[Ru(N ₂)(N ₂)(en) ₂]PF ₆	1.89	1.106	179.3	[51]
[ReCl(N ₂)(PMe ₂ Ph) ₄]	1.97	1.06 [b]	177	[52]
[CoH(N ₂)(PPh ₃) ₃]	1.81	1.11	178	[53]
[Mo(N ₂) ₂ (diphos) ₂]	2.01	1.10	171.8	[54]
[Ru(NH ₃) ₅ N ₂] ²⁺	1.928	1.124	178.3	[55]
[₂ (PCy ₃) ₂ Ni] ₂ N ₂]	1.79	1.12	178.2	[47]
[₂ (PhLi) ₃ Ni] ₂ N ₂ ·2Et ₂ O] ₂		1.35		[4b]
[ReCl(PMe ₂ Ph) ₄ —N ₂ —MoCl ₄ (OMe)]	1.79; 1.89	1.21		[67b]
H ₂ CN ₂	1.34	1.13	180	[48]
HNN ₂	1.24	1.134	180	[48]
ON ₂	1.18	1.128	180	[48]

[a] M = Metall, C, N oder O.

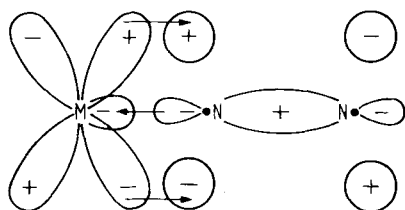
[b] Keine genaue Bestimmung möglich.

UV-^[57] und Photoelektronenspektren^[58] sowie theoretischen Berechnungen ergibt^[59].

Daß Distickstoff im Vergleich zu anderen zweiatomigen Molekülen außergewöhnlich stabil ist, beruht auf der niedrigen Energie der drei obersten besetzten bindenden Molekülorbitale. Das höchste besetzte MO ist ein bindendes $3\sigma_g$ -Orbital von sehr niedriger Energie. Die Ionisationsenergie von N_2 ist deswegen erheblich (15.58 eV); sie entspricht annähernd der des Argons (15.75 eV). Das erste unbesetzte Orbital, $1\pi_g$, liegt 8.6 eV oberhalb des $3\sigma_g$ -Orbitals, d. h. so hoch, daß es höchstens durch Alkalimetalle und andere stark elektropositive Metalle mit Elektronen besetzt werden kann. Im Energiebereich dazwischen liegen keine Orbitale. Dies ist jedoch gerade der Bereich, in dem bei reaktiven Molekülen die besetzten und unbesetzten Orbitale zu finden sind, die bei chemischen Reaktionen beansprucht werden. Auf das Fehlen solcher energetisch leicht zugänglichen Orbitale ist die Reaktionsträgheit des N_2 -Moleküls im wesentlichen zurückzuführen.

Das MO-Schema des Kohlenstoffmonoxids gleicht weitgehend dem des Distickstoffs. Die wesentlichen Unterschiede sind die erheblich geringere energetische Stabilität des obersten besetzten σ - und des untersten unbesetzten π^* -Orbitals (-14.0 bzw. -6 eV) und die um 0.6 eV geringere Energiedifferenz dieser beiden Orbitale. Außerdem besitzt das oberste besetzte σ -Orbital beim CO schwach antibindenden Charakter; dies ist auch aus der Verkürzung der C—O-Bindung bei der Ionisation $CO \rightarrow CO^+$ von 1.128 auf 1.115 Å zu schließen. Bei der Ionisation $N_2 \rightarrow N_2^+$ beobachtet man dagegen eine Aufweitung der N—N-Bindung von 1.098 auf 1.117 Å^[57]. Und fernerhin ist natürlich die Elektronenverteilung in CO und N_2 verschieden, da Kohlenstoff und Sauerstoff verschiedene Radien, Elektronegativitäten usw. besitzen, während Distickstoff ein homonukleares Molekül ist. CO verfügt über ein kleines Dipolmoment ($\mu=0.2$ D). Berechnungen der Elektronendichteverteilung ergeben außerdem, daß das C-Atom eine größere Ladungsdichte der einsamen Elektronenpaare als das O-Atom aufweist^[60].

Die Metall-Distickstoff-Bindung in N_2 -Komplexen läßt sich nach der MO-Methode durch Überlappung der $3\sigma_g$ - und $1\pi_g$ -Orbitale des Distickstoffs mit geeigneten d-Orbitalen des Metalls beschreiben (Abb. 4).



[A 1000 4]

Abb. 4. Schema der M— N_2 -Bindung.

Wie für die M—CO-Bindung postuliert man, daß die $3\sigma_g$ -Elektronen des Distickstoffs eine Donorbindung zu einem unbesetzten Metall-d-Orbital bilden. Die dadurch erhöhte Elektronendichte am Metall wird durch Rückbindung zwischen nichtbindenden besetzten Metall-d-Orbitalen und dem antibindenden $1\pi_g$ -Orbital des Distickstoffs verringert. Es resultiert eine synergetische σ - π -Doppelbindung, d. h. eine Verstärkung der σ -Bindung führt zugleich zu einer Verstärkung der π -Bindung.

Diese Art der Bindung läßt verstehen, warum N_2 -Komplexe weniger stabil als CO-Komplexe sind. Die meisten Metall-Komplexe besitzen d-Orbitale (z. B. e_g - und t_{2g} -Orbitale), deren Energien besser mit der Lage der σ - und π^* -Orbitale des CO- als des N_2 -Moleküls übereinstimmen. Daraus folgt eine stärkere Wechselwirkung, die zu erhöhter Stabilität der CO-Komplexe führt.

Mit dem in Abbildung 4 gezeigten Bindungsschema läßt sich fernerhin erklären, daß in N_2 - und in CO-Komplexen bei Veränderung der elektronischen Verhältnisse weitgehend übereinstimmende Effekte auftreten.

Welche physikalischen Veränderungen des N_2 -Moleküls sind bei der Komplexierung zu erwarten, wenn das besprochene Modell der M— N_2 -Bindung zutrifft?

Die N—N-Bindung sollte bei der Komplexierung geschwächt werden, da die Elektronen der M—N- σ -Bindung aus einem bindenden Orbital des N_2 entfernt und die Elektronen der M—N- π -Bindung in ein antibindendes N_2 -Orbital überführt werden. Dieser Schluß ist in letzter Zeit allerdings auf Widerspruch gestoßen. Nach theoretischen Berechnungen soll der Elektronenabzug aus dem $3\sigma_g$ -Orbital die Elektronenabstoßung zwischen den beiden N-Atomen vermindern und damit die N_2 - σ -Bindung verstärken^[61]. Für eine Schwächung der N_2 -Dreifachbindung wäre dann vor allem die π -Rückbindung verantwortlich.

Daß insgesamt jedoch die N_2 -Dreifachbindung geschwächt und das N_2 -Molekül somit durch die Komplexierung aktiviert wird, folgt untrüglich aus der starken Erniedrigung der N_2 -Valenzschwingungsfrequenz. Von 2331 cm^{-1} im freien Molekül (Raman-Spektrum) sinkt sie bei der Komplexierung um mehrere Hundert Wellenzahlen ab. In den endständigen N_2 -Komplexen erfährt das N_2 -Molekül außerdem eine starke elektronische Polarisierung, die zu der großen Intensität der ν_{N_2} -Absorptionen im IR-Spektrum führt. Diese Polarisierung wird auch durch die ESCA-Spektren von N_2 -Komplexen bestätigt. Für metallgebundene und für endständige N-Atome erhält man getrennte N-1s-Emissionen, die für $[ReCl(N_2)(diphos)_2]$ z. B. bei 399.9 und 397.9 eV liegen, während die Emission des freien N_2 -Moleküls bei 411 eV beobachtet wird. Aus diesen Werten läßt sich ein Ladungsunterschied der beiden N-Atome von ca. 0.4e berechnen; das endständige N-Atom soll stärker negativ geladen sein^[62, 63].

Um die Eigenschaften der N_2 -bindenden Koordinationsstelle in N_2 -Komplexen zu ermitteln, hat man sich in erster Linie auf vergleichende Untersuchungen gestützt. Hierbei steht die systematische Variation der Coliganden des Distickstoffs im Vordergrund. Wegen der energetisch ungünstigen Lage der N_2 -Orbitale sind jedoch die Stabilitätsgrenzen der N_2 -Komplexe sehr eng. Es gibt daher nur wenige Beispiele, an denen man durch Variation der Liganden ihren Einfluß auf die Metall- N_2 -Bindung untersuchen konnte. So gelingt z. B. die Reaktion nach Gl. (11) nur mit Triphenylphosphan, während bereits Tris(*p*-tolyl)phosphan oder Methylphenylphosphan keine isolierbaren Komplexe mehr ergeben^[64].

Erfahrungsgemäß muß das Zentralmetall eines N_2 -bindenden Komplexes in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegen und über einen gewissen Elektronenreichtum verfügen. Dies sieht man an $[Ru(NH_3)_5CO]^{2+}$, dem CO-Analogon von $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ ^[65]. Trotz des formal zweifach positiv geladenen Rutheniums weist diese CO-Verbindung eine der nied-

rigsten ν_{CO} -Frequenzen (1919cm^{-1}) auf, die man für endständige CO-Komplexe beobachtet hat.

Der Einfluß der Elektronendichte ist auch an der Reihe [(Benzol)Cr(CO) $_2$ N $_2$] ($\nu_{\text{N}_2} = 2145\text{cm}^{-1}$), [(Mesitylen)Cr(CO) $_2$ N $_2$] ($\nu_{\text{N}_2} = 2132\text{cm}^{-1}$) und [(Hexamethylbenzol)Cr(CO) $_2$ N $_2$] ($\nu_{\text{N}_2} = 2112\text{cm}^{-1}$) abzulesen. Die Einführung der „elektronenschiebenden“ CH $_3$ -Substituenten in den Benzolring erhöht die Elektronendichte am Chrom. Als Folge davon sinkt die Frequenz der N $_2$ -Valenzschwingung, was nach dem Bindungsschema in Abbildung 4 mit einer Verstärkung der M—N-Bindung verknüpft sein muß. Im Einklang damit nimmt die Stabilität der N $_2$ -Komplexe in der angegebenen Reihe zu^[11].

N $_2$ - und CO-Liganden beeinflussen das Zentralmetall in sehr ähnlicher Weise; z. B. üben beide Liganden annähernd den gleichen *trans*-Einfluß auf die Ir—X-Bindung in den Komplexen *trans*-[IrX(X')(PPh $_3$) $_2$] (X = Cl, Br; X' = N $_2$, CO) aus^[64]. Die viel diskutierte Frage der σ -Donor- und π -Acceptor-Eigenschaften von N $_2$ und CO konnte noch nicht endgültig entschieden werden. Mößbauer-Spektren von *trans*-[FeH(X)(depe) $_2$]BPh $_4$ (X = N $_2$, CO) deuten darauf hin, daß CO ein besserer σ -Donor- und π -Acceptor-Ligand als N $_2$ ist^[22]. Das gleiche ist aus IR-Intensitätsmessungen an analogen CO- und N $_2$ -Komplexen zu schließen^[66]. Ein solches Verhalten wäre auch aus den elektronischen Eigenschaften, d. h. der Energie der Molekülorbitale beider Moleküle zu folgern. Für die Verbindungen [C $_5$ H $_5$ M(CO) $_2$ N $_2$] (M = Mn, Re) und [ArCr(CO) $_2$ N $_2$] (Ar = Benzol, Mesitylen und Hexamethylbenzol) ergibt sich aber aus den ^1H -NMR- und IR-Spektren, daß sowohl die cyclischen Liganden als auch die CO-Gruppen in den N $_2$ -Komplexen mehr Elektronendichte aufnehmen müssen als in den korrespondierenden Tricarbonylmetall-Komplexen. In diesen Verbindungen muß daher das Verhältnis von σ -Donor- zu π -Acceptor-Stärke für Distickstoff größer als für Kohlenstoffmonoxid sein^[11, 16, 17].

Überraschenderweise beobachtet man für zweikernige N $_2$ -Komplexe häufig nahezu die gleiche N $_2$ -Valenzschwingungsfrequenz wie für die entsprechenden einkernigen Komplexe; Beispiele sind [{Ru(NH $_3$) $_5$] $_2$ N $_2$] $^{4+}$ (2100cm^{-1}) und [Ru(NH $_3$) $_5$ N $_2$] $^{2+}$ (2130cm^{-1}). Da die N—N-Dreifachbindung des N $_2$ -Moleküls bei der Komplexbildung an ein Übergangsmetall-Atom geschwächt wird, war bei der Bindung an zwei Übergangsmetall-Atome eine weitere Lockerung zu erwarten. Diese Erwartung erfüllt sich nur in einem Teil der Fälle. Eine Erklärung dafür geht aus dem Bindungsschema der M—N—N—M-Bindung hervor. Wenn man die σ -Bindungsanteile als weitgehend konstant betrachtet und Änderungen der M—N- und N—N-Bindungen hauptsächlich auf Veränderungen des π -Systems zurückführt, ergibt sich für Komplexe mit annähernd vierzähliger Symmetrie, wie z. B. [{Ru(NH $_3$) $_5$] $_2$ N $_2$] $^{4+}$ oder [(PMe $_2$ Ph) $_4$ ClRe—N $_2$ —CrCl $_3$ (THF) $_2$], für die π -Bindungen das in Abbildung 5 gezeigte Schema^[55, 67a].

Durch lineare Kombination von Md $_{xz}$ -, Np $_x$ - und M'd $_{xz}$ -Orbitalen erhält man die in Abbildung 5 angedeuteten Vierzentren-Molekülorbitale. Die z-Richtung wird dabei durch die σ -Bindung bestimmt. Den Molekülorbitalen entspricht ein Satz von Energieniveaus, deren Energie mit wachsender Knotenzahl der Molekülorbitale zunimmt. Da zu den abgebildeten Orbitalen ein äquivalenter Satz von π -Molekülorbitalen existiert, die aus den Md $_{yz}$ -, Np $_y$ - und M'd $_{yz}$ -Orbitalen gebildet werden, sind die Energieniveaus entartet. Sie werden der Ein-

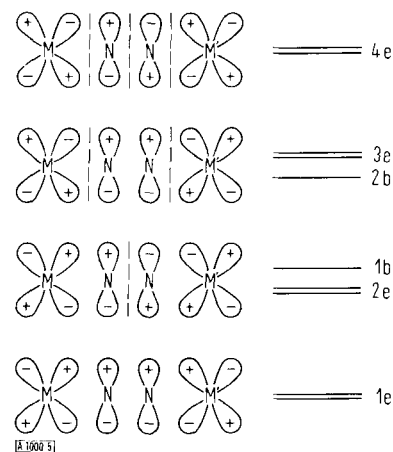


Abb. 5. Qualitatives Molekülorbitalschema für zweikernige N $_2$ -Komplexe mit annähernd vierzähliger Symmetrie.

fachheit halber mit 1e, 2e usw. bezeichnet. Die aus den Md $_{xy}$ -Orbitalen gebildeten δ -Bindungen tragen praktisch nicht zur Bindung bei; ihnen entsprechen die 1b- und 2b-Niveaus. Die 1e- und 4e-Niveaus entsprechen aus energetischen Gründen weitgehend den bindenden und antibindenden π -Molekülorbitalen $1\pi_u$ bzw. $1\pi_g$ des N $_2$ -Moleküls in Abbildung 3. Die 2e- und 3e-Niveaus besitzen vorzugsweise Metallcharakter, ebenso die 1b- und 2b-Niveaus.

Die Stärke der M—N—N—M-Bindung und der N—N-Bindung hängt nun hauptsächlich von der Besetzung der e-Niveaus ab. Vier Elektronen der beiden N-Atome füllen das 1e-Niveau. Dieses besitzt bindenden Charakter für die N-Atome; wegen seines partiellen Metallcharakters resultiert jedoch eine schwächere N—N-Bindung als im freien N $_2$ -Molekül. Die fortschreitende Besetzung der darüber liegenden Niveaus mit den 12d-Elektronen der beiden Ru $^{2+}$ -Zentren (M = M') führt bei den 2e-Niveaus zu einer starken Lockerung der N—N-Bindung, da die Orbitale antibindend bezüglich der N—N-Bindung sind. Die Auffüllung der 1b- und 2b-Niveaus läßt die N—N-Bindung unbeeinflusst, während die Besetzung des 3e-Niveaus die N—N-Bindung verstärkt, da die Orbitale bindend in Bezug auf die N-Atome sind. Insgesamt stehen also fünf bindende – hier ist natürlich der bindende Charakter des besetzten M—N—N—M- σ -Orbitals mit zu berücksichtigen – besetzte Orbitale zwei antibindenden besetzten hinsichtlich der N—N-Bindung gegenüber, und man beobachtet deswegen im [{Ru(NH $_3$) $_5$] $_2$ N $_2$] $^{4+}$ eine gegenüber [Ru(NH $_3$) $_5$ N $_2$] $^{2+}$ wenig veränderte N $_2$ -Bindung. Falls jedoch die Metall-Atome nicht genügend Elektronen besitzen, um die 2b- und besonders die 3e-Niveaus zu besetzen, wie z. B. in [ReCl(PMe $_2$ Ph) $_4$ —N $_2$ —CrCl $_3$ (THF) $_2$] ($\nu_{\text{N}_2} = 1875\text{cm}^{-1}$), in welchem die Re $^{\text{I}}$ - und Cr $^{\text{III}}$ -Zentren maximal neun Elektronen, oder in [ReCl(PMe $_2$ Ph) $_4$ —N $_2$ —TaCl $_3$] ($\nu_{\text{N}_2} = 1695\text{cm}^{-1}$), in welchem die Metall-Atome nur mehr sechs Elektronen für die Besetzung der Niveaus beisteuern können, beobachtet man eine gegenüber dem einkernigen Komplex [ReCl(N $_2$)(PMe $_2$ Ph) $_4$] ($\nu_{\text{N}_2} = 1925\text{cm}^{-1}$) stark erniedrigte ν_{N_2} -Frequenz. Besonders schön zeigt sich dieser Effekt an [ReCl(PMe $_2$ Ph) $_4$ —N $_2$ —MoCl $_4$ (OMe)]. Dieser um noch ein Elektron reichere Komplex weist eine ν_{N_2} -Frequenz von 1660cm^{-1} auf. Die Röntgen-Strukturanalyse ergibt für die lineare Re—N—N—Mo-Einheit im Einklang mit der niedrigen ν_{N_2} -Frequenz einen großen N—N-Abstand von 1.21\AA ^[67b].

Aus Abbildung 5 folgt auch, daß es schwierig sein sollte, in solchen Komplexen die N $_2$ -Einheit zu reduzieren. Die aufge-

nommenen Elektronen besetzen zunächst die 2b- und 3e-Niveaus und verstärken dadurch die N₂-Bindung. Dies ist natürlich nicht mehr der Fall, wenn durch eine Erniedrigung der vierzähligen Symmetrie die Entartung der e-Niveaus aufgehoben wird. Solche Verhältnisse dürften bei den in Abschnitt 5.4 erwähnten Fe- und Ti-Komplexen gegeben sein.

Die meisten bisher isolierten N₂-Komplexe gehorchen der Edelgasregel und sind diamagnetisch. Ausnahmen sind z. B. [CoN₂(PPh₃)₃] und [(C₅H₅)₂Ti]₂N₂] sowie die Addukte von Lewis-Säuren an [ReCl(N₂)(PMe₂Ph)₄].

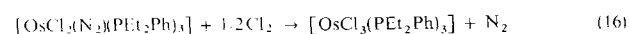
5. Chemische Reaktionen von Distickstoff-Komplexen

Die mit der Entdeckung des [(NH₃)₅RuN₂]²⁺-Komplexes verbundene Erwartung, jetzt den Weg zu einer definierten Reduktion des N₂-Moleküls unter milden Bedingungen gefunden zu haben, erfüllte sich zunächst nicht.

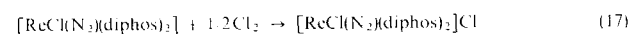
Beim Versuch einer Reduktion des komplexgebundenen N₂-Liganden wird der Ligand meistens abgespalten. Die Leichtigkeit dieser Reaktion nimmt mit der thermischen Instabilität des betreffenden N₂-Komplexes zu; die zurückbleibenden koordinativ ungesättigten Metall-Komplexe können sich durch Addition anderer Liganden, z. B. H₂O, NH₃, Pyridin, PPh₃ oder auch Solvens-Molekülen, stabilisieren. Wenn solche Donoren nicht vorhanden sind, erhält man häufig Komplexe, die sich als hochreaktive Katalysatoren für die Olefinpolymerisation eignen. Insofern sind diese N₂-Komplexe mit aliphatischen Diazoverbindungen zu vergleichen, die beim Verlust der N₂-Einheit die reaktionsfreudigen Carbene ergeben.

5.1. Oxidation

Besonders empfindlich sind N₂-Komplexe gegenüber Oxidationsmitteln. Starke Oxidationsmittel werden deshalb häufig zur quantitativen N₂-Bestimmung benutzt^[68].



Sind die N₂-Komplexe sehr stabil, lassen sie sich manchmal um eine Ladungsstufe oxidieren, ohne den N₂-Liganden zu verlieren^[69]:

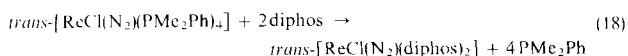


Die oxidierten Komplexe sind weniger stabil als die Ausgangsverbindungen; dies ist mit der Erhöhung der ν_{N₂}-Frequenz um 80–100 cm⁻¹ im Einklang, die auf eine geschwächte M—N-Bindung schließen läßt. Manche Komplexe lassen sich elektrochemisch reversibel oxidieren, z. B. das [(NH₃)₅Ru—N₂—Os(NH₃)₅]⁴⁺-Ion bei 0.1 V an der rotierenden Platinelektrode zum fünffach positiv geladenen Ion^[70]. Gewöhnlich gehen die oxidierten Komplexe jedoch schnelle Folgereaktionen unter Verlust des N₂-Liganden ein.

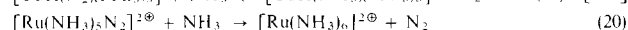
5.2. Verdrängungs- oder Austauschreaktionen

Sehr stabile N₂-Komplexe können Verdrängungsreaktionen eingehen, bei denen die M—N₂-Einheit erhalten bleibt. Dazu ist die Diazotierung des äußerst beständigen [Os(NH₃)₅N₂]²⁺-Ions zum [Os(NH₃)₄(N₂)₂]²⁺-Ion zu zählen^[32]. (Das [Os(NH₃)₅N₂]²⁺-Ion ist so stabil, daß es mehrstündiges Kochen in konz. HCl übersteht!) Ebenfalls sehr

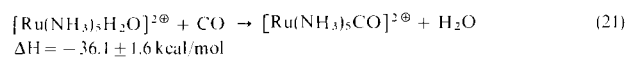
beständig ist die Re—N₂-Einheit in [ReCl(N₂)(PMe₂Ph)₄], die beim Austausch sämtlicher Phosphan-Liganden erhalten bleibt^[18]:



Zahlreicher sind jedoch die Reaktionen, die zur Verdrängung des N₂-Liganden führen. Von Bedeutung für den Verlauf der N₂-Assimilation sind davon die reversiblen Austauschreaktionen des N₂-Liganden mit H₂ und Wasser [Gl. (7) bzw. (8)]. Auch Ammoniak als Endstufe der N₂-Assimilation kann in Distickstoff-Komplexen die N₂-Gruppe, in manchen Fällen sogar reversibel, verdrängen:



Die Austauschreaktionen am Ru-System sind besonders intensiv auch thermochemisch untersucht worden. Für Gl. (8) ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von ΔH = −18.3 ± 0.9 kcal/mol, welche die große Bildungstendenz des [Ru(NH₃)₅N₂]²⁺-Ions deutlich erkennen läßt. Auch aus der Reaktionsenthalpie wird jedoch wieder die größere Stabilität der analogen CO-Verbindung ersichtlich^[73]:

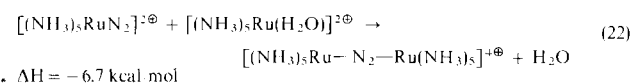


Der N₂-Ligand in [Ru(NH₃)₅N₂]²⁺ kann übrigens im Komplex rotieren, wobei das metallgebundene und das endständige Stickstoffatom ihre Plätze vertauschen. Dies schließt man aus der Isomerisierung von [(NH₃)₅Ru—¹⁴N≡¹⁵N]²⁺ zu [(NH₃)₅Ru—¹⁵N≡¹⁴N]²⁺, die bei 25 °C in wäßriger Lösung mit einer Halbwertszeit von ca. 2 h abläuft und etwa 45mal schneller ist als die Austauschreaktion mit H₂O nach Gl. (8). Die Isomerisierung verläuft also ohne Dissoziation des N₂-Liganden; als Übergangszustand wird die *dihapto*-Struktur (2) der M—N₂-Gruppe in Schema 1 postuliert^[71]. Neuere Untersuchungen der Ru—N-Schwingungen^[72a] lassen diese Annahme allerdings fragwürdig erscheinen, da die der Arbeit zugrundeliegende Zuordnung der ν_{Ru—N}-Schwingung der Ru—N₂-Einheit möglicherweise falsch ist.

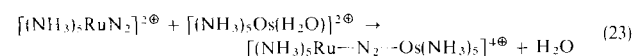
Eine *monhapto-dihapto*-Bindungsisomerie für den N₂-Liganden wurde kürzlich ¹⁵N-NMR- und IR-spektroskopisch in [(C₅Me₅)₂TiN₂] bei −61 °C nachgewiesen^[72b].

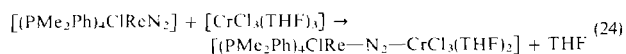
5.3. Lewis-Base-Reaktionen

Wie in Abschnitt 4.2 ausgeführt wurde, ist in der M—N—N-Einheit das endständige Stickstoff-Atom wahrscheinlich negativ polarisiert. Einkernige N₂-Komplexe können deshalb als Lewis-Basen reagieren. Dies führt zu symmetrischen N₂-Komplexen:



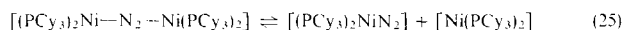
wie auch zu asymmetrischen N₂-Komplexen:





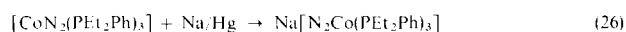
Nach Gl. (24) kann man dabei eine Serie von asymmetrischen N_2 -Komplexen darstellen, in der die Gruppierung $\text{CrCl}_3(\text{THF})_2$ durch $\text{TiCl}_3(\text{THF})_2$, PF_5 , AlEt_3 , TaCl_5 , NbCl_5 und viele andere Lewis-Säuren ersetzt ist^[40].

Bei N_2 -verbrückten Komplexen beobachtet man im Prinzip die gleichen Reaktionen wie bei endständigen N_2 -Komplexen. Hinzu kommt die Dissoziationsreaktion, bei der endständige N_2 -Komplexe gebildet werden, z. B. nach Gl. (25):



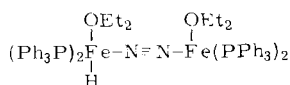
5.4. Reduktion

Am Anfang von Abschnitt 5 wurde erwähnt, daß die meisten Reduktionsversuche an N_2 -Komplexen im Verlust der N_2 -Einheit resultieren. Bei einigen Reaktionen ist dies aber nicht der Fall; z. B. konnte $[\text{CoN}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$ zu einem anionischen N_2 -Komplex reduziert werden:



Diese Reaktion führt also weder zur Abspaltung noch zur Reduktion des N_2 -Liganden.

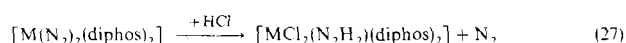
Von größerem Interesse sind die Reaktionen einiger Komplexe, die als Festkörper aus nichtwäßrigen Systemen vom Ziegler-Natta-Typ isoliert wurden. Sie sind zwar noch nicht eindeutig charakterisiert, enthalten aber fraglos eine N-N -Einheit. Die Solvolyse dieser Komplexe führt zur Entwicklung von N_2 , daneben jedoch auch zur teilweisen Reduktion des N_2 -Liganden zu Hydrazin und Ammoniak. Aus dem System $(\text{PPh}_3)_2\text{FeCl}_3/\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}/\text{N}_2/\text{Äther}$ wurde z. B. ein roter Komplex isoliert, für den folgende Struktur vorgeschlagen wird:



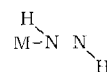
(Wenn diese Struktur zutrifft, verfügt der Komplex im Gegensatz zu den in Abschnitt 4.2 besprechenden Ru- und Re-Komplexen über keine vierzählige Symmetrie!) Solvolysiert man diesen Komplex mit $\text{HCl}/\text{Äther}$ bei -50°C , dann erhält man neben Zersetzungsprodukten und N_2 in 10proz. Ausbeute Hydrazin^[42].

Aus dem System $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}/\text{CH}_3\text{MgI}/\text{N}_2$ ließ sich ein tiefblauer Komplex der Formel $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2\text{N}_2$ isolieren, für den die in Schema 1 angegebene Struktur (5a) postuliert wird. Auch dieser Komplex ergibt bei der Solvolyse mit methanolischer HCl in erster Linie Distickstoff, daneben jedoch Hydrazin und Ammoniak^[39a].

Zeigen diese Versuche, daß es im Prinzip möglich ist, komplexierten Distickstoff zu reduzieren, haben sie doch den Nachteil, daß es mit den erwähnten Verbindungen nicht möglich ist, einen definierten N_2 -Komplex in einen definierten N_xH_y -Komplex ($x=1$ oder 2 , $y=1$, 2 , 3 oder 4) zu überführen. Dies gelang zum erstenmal durch die Umsetzung wohldefinierter Bis(distickstoff)-Komplexe des Molybdäns und Wolframs mit konzentrierter Salzsäure^[74]:



Der eine N_2 -Ligand wird abgespalten, das Zentralmetall oxidiert und der andere N_2 -Ligand zu einer N_2H_2 -Gruppierung reduziert. Die Autoren favorisieren als Struktur für die $\text{M-N}_2\text{H}_2$ -Gruppe einen Diimin-Komplex gemäß



Die IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Ergebnisse schließen jedoch eine Metall-Hydrazido-Struktur, $\text{M}=\text{N}-\text{NH}_2$, nicht aus^[82].

Die Bildung von N-C -Bindungen bei der Umsetzung von N_2 -Komplexen mit z. B. Acylchloriden wurde bereits früher beobachtet^[20b-20d].

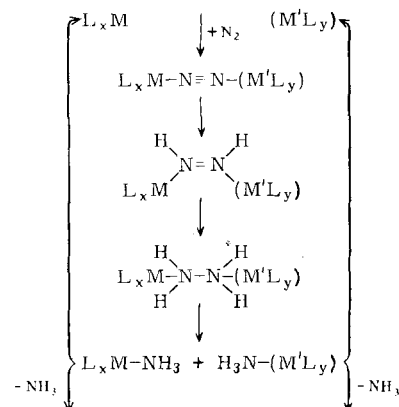
Für $[\text{W}(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cl}(\text{diphos})_2]\text{BPh}_4$ wurde die Metall-Hydrazido-Struktur röntgen-strukturanalytisch bestätigt. Der beobachtete relativ kurze N-N -Abstand von 1.37 \AA deutet dabei auf einen partiellen Doppelbindungscharakter der M-N-N -Bindung gemäß $[\text{W} \cdots \text{N} \cdots \text{NH}_2]^+$ hin^[83].

6. Distickstoff-Komplexe und andere potentielle Zwischenstufen der N_2 -Assimilation

Lange bevor man aktive Nitrogenaseextrakte aus natürlichen Quellen isolierte und lange bevor stabile N_2 -Komplexe synthetisiert werden konnten, wurde als entscheidender Schritt der N_2 -Assimilation die Komplexierung des Distickstoffs an ein Metall vermutet. Biochemische Untersuchungen haben viel zum Verständnis der N_2 -Assimilation beigetragen, es ist aber nicht gelungen, irgendeine Zwischenstufe zu isolieren. Auch heute weiß man mit Sicherheit nur, daß atmosphärischer Stickstoff die Ausgangsstufe und Ammoniak die Endstufe der Reduktion ist. In den letzten Jahren wurden nun Modells-substanzen synthetisiert, die es dem Chemiker ermöglichen, definierte und experimentell nachprüfbar Vorstellungen über die Reduktion des Distickstoffs zu Ammoniak zu entwickeln.

Es ist unwahrscheinlich, daß das N_2 -Molekül in einem Schritt sechs Elektronen und sechs Protonen aufnimmt und zu NH_3 zerfällt; viel eher wird das N_2 -Molekül stufenweise reduziert werden. Der Erforschung der Zwischenstufen kommt daher erhebliche Bedeutung zu. Ihre Kenntnis ist unerlässlich für den Nachvollzug der N_2 -Assimilation in vitro und die gezielte Entwicklung technischer Katalysatoren für die Reduktion des gasförmigen Distickstoffs, z. B. zu Hydrazin, unter Normalbedingungen.

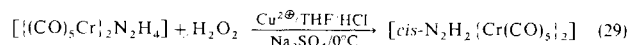
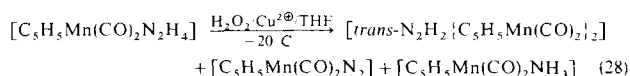
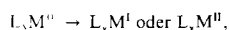
Für die Reduktion des Distickstoffs mit Nitrogenasen wurde in den letzten Jahren eine Reihe von Mechanismen vorgeschla-



Schema 2. Zwischenstufen der N_2 -Reduktion, stark vereinfacht.

gen^[75]. Die wahrscheinlichsten von ihnen postulieren im Einklang mit biochemischen Ergebnissen Zweielektronenreduktionsschritte; die Vorschläge stimmen darin überein, daß der Distickstoff die Stufen des Diimins und Hydrazins durchläuft, bevor er zum Ammoniak reduziert wird (Schema 2).

Die erste Stufe der Assimilation ist demnach die Komplexierung des Distickstoffs an ein oder zwei Metallzentren (die Anzahl der Metallzentren ist noch nicht geklärt). Diese können gleich oder verschieden sein (z. B. $M = M' = \text{Mo}$ oder $M = \text{Mo}$, $M' = \text{Fe}$) und liegen in der Ruhepause, d. h. bei fehlendem Angebot von Distickstoff, wahrscheinlich in Form von Aquo-komplexen vor. Vermutlich ändert sich bei der Reduktion des Distickstoffs die Oxidationsstufe der Metallzentren, also z. B.



Die *trans*- und die *cis*-Struktur des Diimins im Mangan- bzw. Chrom-Komplex lassen sich zwanglos aus den IR-Spektren der Verbindungen ableiten. Besonders übersichtlich ist das IR-Spektrum von $[cis-N_2H_2\{Cr(CO)_5\}_2]$. Da die typischen Absorptionen der $Cr(CO)_5$ -Gruppen auf die Bereiche von 2100–1800 und von 800–350 cm^{-1} beschränkt sind, kann man Banden außerhalb dieser Bereiche mit Sicherheit den N_2H_2 -Ligandenschwingungen zuordnen. Gruppentheoretische Überlegungen lassen dabei für *trans*- N_2H_2 drei IR-aktive Schwingungen [$\nu_{as}(NH)$, $\delta_{as}(HNNH)$ und $\tau(HNNH)$], für *cis*-Diimin jedoch fünf IR-aktive Schwingungen erwarten [ν_{as} und $\nu_s(NH)$, δ_{as} und $\delta_s(HNNH)$ sowie $\nu(N=N)$].

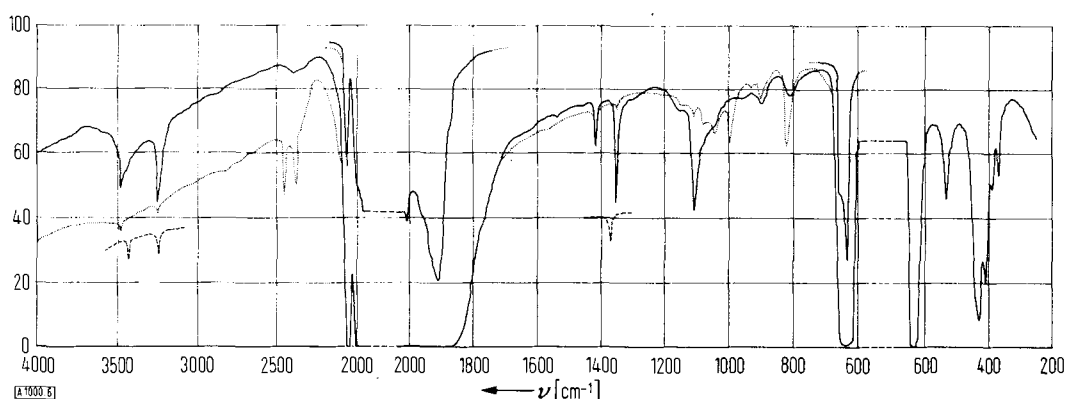


Abb. 6. IR-Spektren (KBr) von — $[N_2H_2\{Cr(CO)_5\}_2]$, --- $[N_2D_2\{Cr(CO)_5\}_2]$ und - - - $[^{15}N_2H_2\{Cr(CO)_5\}_2]$ (nur die Bereiche, die sich gegenüber dem Spektrum des N_2H_2 -Komplexes ändern).

wobei die reduzierten Formen des N_2 -Moleküls dann in einer deprotonierten Form vorliegen sollten, Diimin z. B. als Mono-Anion, $[:\ddot{N}=\ddot{N}H]^\ominus$. Welche der nach diesem Schema postulierten Schritte ließen sich bisher in vitro verifizieren?

1. Die Komplexierung des gasförmigen Distickstoffs unter physiologischen Bedingungen ist möglich [z. B. Gl. (7)–(10)]. Dabei wird in den bisher isolierten Komplexen der Distickstoff immer endständig und nie seitlich gebunden.

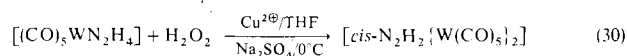
2. Die Verdrängung des Endproduktes NH_3 durch N_2 kann z. B. gemäß Gl. (19) nachvollzogen werden.

3. Hydrazin-Komplexe sind wohl bekannt. Außerdem entsteht Hydrazin bei der Reduktion gasförmigen Stickstoffs mit V^{2+} -Salzen in alkalischen Lösungen^[76] und bei der Hydrolyse der in Abschnitt 5.4 erwähnten $Fe-N_2$ - und $Ti-N_2$ -Komplexe. Das vermutlich beweiskräftigste Argument für Hydrazin als Zwischenstufe ist jedoch die Synthese der $[MCl_2(N_2H_2)(di-phos)_2]$ -Komplexe ($M = \text{Mo}, \text{W}$) nach Gl. (27).

4. Diimin-Komplexe sind in Schema 2 als Zwischenstufe postuliert. Diimin war bis vor kurzem nur als instabile Zwischenstufe, z. B. bei organischen Hydrierungsreaktionen mit Hydrazin, oder als Zersetzungsprodukt von HN_3 , N_2H_4 oder Alkalimetalltosylhydraziden bei tiefen Temperaturen (ca. $-196^\circ C$) bekannt^[77–80]. Es konnte kürzlich jedoch durch Komplexierung in $[trans-N_2H_2\{C_5H_5Mn(CO)_2\}_2]$ und $[cis-N_2H_2\{Cr(CO)_5\}_2]$ bei Normalbedingungen stabilisiert werden. Diese Komplexe entstehen durch Oxidation von Hydrazin-Komplexen^[81, 82]:

Ein Blick auf das IR-Spektrum von $[N_2H_2\{Cr(CO)_5\}_2]$ (Abb. 6) zeigt sofort, daß in den fraglichen Bereichen von 4000–2100 und von 1800–800 cm^{-1} fünf Absorptionen auftreten, deren Zahl allein bereits die *cis*-Struktur für N_2H_2 nahelegt. Daß diese Absorptionen tatsächlich N_2H_2 -Schwingungen zugehören, läßt sich durch Markierung mit Deuterium und ^{15}N beweisen, die auch eine Zuordnung der Absorptionen zu den Schwingungsformen des Diimins erlaubt. So sieht man, daß z. B. die Absorption bei 1415 cm^{-1} nur von der $N-N$ -Valenzschwingung herrühren kann, die allerdings mit den $Cr-N$ -Valenzschwingungen gekoppelt sein dürfte^[84].

Bei der Synthese der Diimin-Komplexe besonders überraschend ist der Befund, daß auch der Wolfram-Diimin-Komplex in der *cis*-Form anfällt, obwohl er sich am besten aus dem einkernigen Hydrazin-Komplex darstellen läßt^[85]:



Dies könnte bedeuten, daß *cis*-Diimin im Komplex thermodynamisch stabiler als *trans*-Diimin ist. Welches der beiden Isomeren im freien Zustand stabiler ist, ließ sich bisher weder experimentell klären noch berechnen^[86].

Die bevorzugte Bildung der *cis*-Diimin-Komplexe im Falle von Chrom und Wolfram gewinnt dadurch an Bedeutung, daß auch die Reduktion von Substraten mit Nitrogenasen sehr wahrscheinlich stereospezifisch in *cis*-Stellung abläuft; z. B. führt die Reduktion von C_2D_2 ausschließlich zu *cis*-Di-deuterioäthylen. Da die Diimin-Komplexe fernerhin Redox-

reaktionen unter milden Bedingungen eingehen, bei denen N_2 -, N_2H_4 - und NH_3 -Komplexe gebildet werden, eignen sie sich als Modelle für das Studium der Zwischenstufen der N_2 -Assimilation, und so wie die wahrscheinlich synchrone Abstraktion zweier H-Atome den zweikernigen Chrom-Hydrazin- in den Diimin-Komplex überführt, könnte auch die synchrone Addition zweier Wasserstoffatome an einen zweikernigen Distickstoff-Komplex diesen zu einem *cis*-Diimin-Komplex reduzieren.

7. Ausblick

Die ersten sieben Jahre der N_2 -Komplexchemie waren durch die Suche nach neuen N_2 -Komplexen und den Mißerfolg gekennzeichnet, den darin gebundenen Distickstoff zu reduzieren. In der jüngsten Zeit beginnt sich eine neue Entwicklung anzubahnen. Nachdem jetzt experimentell nachgewiesen ist, daß komplexgebundener Distickstoff unter relativ milden Bedingungen reduziert werden kann, und außerdem sämtliche Reduktionsstufen des N_2 -Moleküls identifiziert sind, besteht begründete Aussicht, auch ein Katalysatorsystem zu finden, das die bei der N_2 -Assimilation ablaufenden Prozesse *in vitro* unter milden Bedingungen nachzuvollziehen erlaubt.

Eingegangen am 23. Mai 1973,
ergänzt am 14. Dezember 1973,
18. März 1974 und 18. Juni 1974 [A 1000]

- [1] Frühere Übersichtsartikel in Auswahl: a) A. D. Allen, R. O. Harris, B. R. Loescher, J. R. Stevens u. R. N. Whiteley, *Chem. Rev.* 73, 11 (1973); b) J. Chatt u. H. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* 1, 121 (1972); c) J. Chatt u. R. L. Richards in J. R. Postgate: *The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation*, Plenum Press, London 1971, S. 57; d) G. Henrici-Olive u. S. Olive, *Angew. Chem.* 81, 679 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 650 (1969); e) Yu. G. Borodko u. A. E. Shilov, *Russ. Chem. Rev.* 38, 355 (1969).
- [2] A. D. Allen u. C. V. Senoff, *Chem. Commun.* 1965, 621.
- [3] H. Bortels, *Arch. Mikrobiol.* 1, 333 (1930).
- [4] a) International Union of Pure and Applied Chemistry: *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Butterworths, London 1970; b) K. Jonas, *Angew. Chem.* 85, 1051 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 997 (1973); C. Krüger u. Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 85, 1051 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 998 (1973).
- [5] G. C. Dobinson, R. Mason, G. B. Robertson, R. Ugo, F. Conti, D. Monelli, S. Cinini u. F. Bonati, *Chem. Commun.* 1967, 739.
- [6] W. H. Knoth, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 935 (1966).
- [7] J. K. Burdett, M. A. Graham u. J. J. Turner, *J. C. S. Dalton Trans.* 1972, 1620.
- [8] H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 332 (1973).
- [9] A. J. Rest, *J. Organometal. Chem.* 40, C 76 (1972).
- [10] D. Sellmann u. G. Maisel, *Z. Naturforsch.* 27b, 465 (1972).
- [11] D. Sellmann u. G. Maisel, *Z. Naturforsch.* 27b, 718 (1972).
- [12] M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida u. A. Misono, *Chem. Commun.* 1969, 1392; T. A. George u. C. D. Seibold, *Inorg. Chem.* 12, 2544, 2548 (1973).
- [13] M. Aresta u. A. Sacco, *Gazz. Chim. Ital.* 102, 755 (1972).
- [14] M. L. H. Green u. W. E. Silverthorn, *J. C. S. Dalton Trans.* 1973, 301.
- [15] B. Bell, J. Chatt u. G. J. Leigh, *Chem. Commun.* 1970, 842.
- [16] D. Sellmann, *Angew. Chem.* 83, 1017 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 919 (1971).
- [17] D. Sellmann, *J. Organometal. Chem.* 36, C 27 (1972).
- [18] J. Chatt, J. R. Dilworth u. G. J. Leigh, *Chem. Commun.* 1969, 687; vgl. auch M. E. Tully u. A. P. Ginsberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 2042 (1973).
- [19] J. Chatt, J. R. Dilworth u. G. J. Leigh, *J. Organometal. Chem.* 21, P 49 (1970).
- [20] a) J. Chatt, J. R. Dilworth, H. P. Gunz, G. J. Leigh u. J. R. Sanders, *Chem. Commun.* 1970, 90; b) J. Chatt, J. R. Dilworth u. G. J. Leigh, *J. C. S. Dalton Trans.* 1973, 612; c) J. Chatt, G. A. Heath u. G. J. Leigh, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 444; d) *J. Organometal. Chem.* 57, C 67 (1973).
- [21] A. Sacco u. M. Aresta, *Chem. Commun.* 1968, 1223.
- [22] G. M. Bancroft, M. J. Mays u. B. E. Prater, *Chem. Commun.* 1969, 589.
- [23] W. H. Knoth, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 7172 (1968).
- [24] P. G. Douglas, R. D. Feltham u. H. G. Metzger, *Chem. Commun.* 1970, 889.
- [25] A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsalu u. C. V. Senoff, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5595 (1967).
- [26] L. A. P. Kane-Maguire, P. F. Sheridan, F. Basolo u. R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5295 (1968).
- [27] Y. G. Borodko, A. K. Shilova u. A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 176, 1297 (1967).
- [28] B. Bell, J. Chatt u. G. J. Leigh, *Chem. Commun.* 1970, 576.
- [29] J. Chatt, G. J. Leigh u. R. L. Richards, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2243.
- [30] J. Chatt, D. P. Melville u. R. L. Richards, *J. Chem. Soc. A* 1971, 895.
- [31] A. D. Allen u. J. R. Stevens, *Chem. Commun.* 1967, 1147.
- [32] H. A. Scheidegger, J. N. Armor u. H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3263 (1968).
- [33] G. Speier u. L. Marko, *Inorg. Chim. Acta* 3, 126 (1969).
- [34] a) A. Sacco u. M. Rossi, *Chem. Commun.* 1969, 471; b) A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu u. S. Ikeda, *ibid.* 1967, 73.
- [35] M. Aresta, C. F. Nobile, M. Rossi u. A. Sacco, *Chem. Commun.* 1971, 781.
- [36] L. Y. Ukhin, A. Y. Shvetsor u. M. L. Khidkekel, *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1967, 957.
- [37] J. P. Collman, M. Kubota, F. D. Vastine, J. Y. Sun u. J. W. Kang, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5430 (1968).
- [38] S. C. Srivastava u. M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.* 18, P 30 (1969).
- [39] a) Yu. G. Borodko, I. N. Ivleva, L. M. Kachapina, S. I. Salienko, A. K. Shilova u. A. E. Shilov, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 1178; b) J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell u. H. H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1219 (1972); c) E. E. van Tamelen, W. Cretney, N. Klaentschi u. J. S. Miller, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 481; d) vgl. auch J. H. Teuben, *J. Organometal. Chem.* 57, 159 (1973).
- [40] J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh u. R. L. Richards, *Chem. Commun.* 1970, 955; vgl. auch J. Chatt, R. H. Crabtree, E. A. Jeffery u. R. L. Richards, *J. C. S. Dalton Trans.* 1973, 1167.
- [41] W. E. Silverthorn, *Chem. Commun.* 1971, 1310.
- [42] Yu. G. Borodko, M. O. Broitman, L. M. Kachapina, A. E. Shilov u. L. Yu. Ukhin, *Chem. Commun.* 1971, 1185.
- [43] D. F. Harrison, E. Weissberger u. H. Taube, *Science* 159, 320 (1968).
- [44] C. Creutz u. H. Taube, *Inorg. Chem.* 10, 2664 (1971).
- [45] A. D. Allen, Section Lecture, XIIIth Intern. Conf. Coord. Chem., Zakopane 1970.
- [46] R. M. Magnusson u. H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7213 (1972).
- [47] P. W. Jolly u. K. Jonas, *J. Organometal. Chem.* 33, 109 (1971).
- [48] *Tables of Interatomic Distances etc.*, Special Publications Nr. 11 und Nr. 18 der Chemical Society, London 1958, 1965.
- [49] F. Bottomley u. S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr. B* 24, 1289 (1968).
- [50] J. E. Fergusson, J. L. Lore u. W. T. Robinson, *Inorg. Chem.* 11, 1662 (1972).
- [51] B. R. Davis u. J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 9, 2768 (1970).
- [52] B. R. Davis u. J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 10, 578 (1971).
- [53] B. R. Davis, N. C. Payne u. J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 8, 2719 (1969).
- [54] T. Uchida, Y. Uchida, M. Hidai u. T. Kodoma, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 44, 2883 (1971).
- [55] J. M. Treitel, M. T. Flood, R. E. March u. H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6512 (1969).
- [56] R. Nast u. H. Köhl, *Chem. Ber.* 97, 207 (1964).
- [57] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure* I. 2. Aufl., van Nostrand, Inc., Princeton 1955, S. 551.
- [58] M. A. I. Al-Joboury, D. P. May u. D. W. Turner, *J. Chem. Soc.* 1965, 616; D. W. Turner u. D. P. May, *J. Chem. Phys.* 45, 471 (1966).
- [59] R. S. Mulliken, *Can. J. Chem.* 36, 10 (1958).
- [60] C. Edmiston u. K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* 43, S 97 (1965).
- [61] K. G. Caulton, R. L. De Kock u. R. F. Fenske, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 515 (1970).
- [62] G. J. Leigh, J. N. Murrell, W. Bremser u. W. G. Proctor, *Chem. Commun.* 1970, 1661.
- [63] P. Finn u. W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 11, 1434 (1972).
- [64] J. Chatt, D. P. Melville u. R. L. Richards, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2841.
- [65] A. D. Allen, T. Eliades, R. O. Harris u. V. P. Reinsalu, *Can. J. Chem.* 47, 1605 (1969).
- [66] D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* 10, 2399 (1971).

- [67] a) J. Chatt, R. C. Fay u. R. L. Richards, J. Chem. Soc. A 1971, 702;
b) M. Mercer, R. H. Crabtree u. R. L. Richards, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 808.
- [68] D. E. Harrison u. H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5706 (1967).
- [69] J. Chatt, G. J. Leigh u. R. L. Richards, J. Chem. Soc. A 1970, 2243.
- [70] a) C. M. Elson, J. Gulens u. J. A. Page, Can. J. Chem. 49, 207 (1971);
b) A. Yamamoto, S. Kotazume, L. S. Pu u. S. Ikeda, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3071 (1967).
- [71] J. N. Armor u. H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2560 (1970).
- [72] a) M. W. Bee, S. F. A. Kettle u. D. B. Powell, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 767; b) J. E. Bercaw, E. Rosenberg u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 96, 612 (1974).
- [73] G. D. Watt, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7351 (1972).
- [74] J. Chatt, G. A. Heath u. R. L. Richards, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1010.
- [75] Vgl. [1c], dort S. 89, 90 und 101 sowie [1b].
- [76] A. Shilor, N. Denisor, O. Efimov, N. Shuvalov, N. Shuvalova u. A. Shilova,

- Nature 231, 460 (1971); vgl. auch: G. N. Schrauzer, P. A. Doemeny, R. H. Frazier u. G. W. Kiefer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7378 (1972).
- [77] S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. Chem. Phys. 28, 719 (1958).
- [78] K. Rosengren u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 43, 507 (1965).
- [79] A. Trombetti, Can. J. Phys. 46, 1005 (1968).
- [80] N. Wiberg, H. Bachhuber u. G. Fischer, Angew. Chem. 84, 889 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 829 (1972).
- [81] D. Sellmann, J. Organometal. Chem. 44, C 46 (1972).
- [82] D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, J. Organometal. Chem. 49, C 22 (1973).
- [83] G. A. Heath, R. Mason u. K. M. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 96, 259 (1974).
- [84] D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, Angew. Chem. 85, 1122 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1019 (1973).
- [85] D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, Angew. Chem. 85, 1121 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1019 (1973).
- [86] Vgl. J. Alster u. L. A. Burnelle, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1261 (1967); L. J. Schaad u. H. B. Kinser, J. Phys. Chem. 73, 1901 (1969); L. Radan, W. J. Hehre u. J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 93, 289 (1971).

ZUSCHRIFTEN

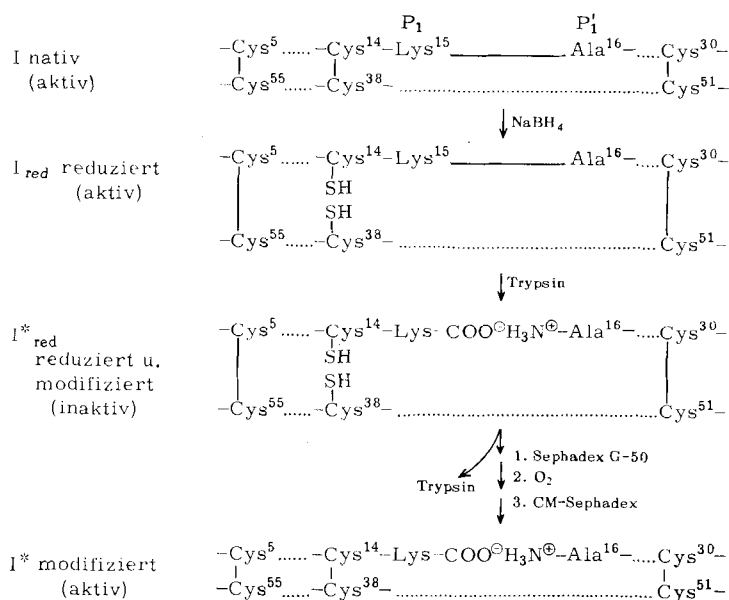
Darstellung des aktiven Derivates von Rinder-Trypsin-Kallikrein-Inhibitor (Kunitz) mit im reaktiven Zentrum geöffneter Peptidbindung^[**]

Von Helmut Jering und Harald Tschesche^[*]

Unter den natürlichen, niedermolekularen Proteinase-Inhibitoren I^[1, 2] nimmt die Klasse der Trypsin-Kallikrein-Inhibitoren (Typ Kunitz)^[2, 3] eine Sonderstellung ein. In der Regel

unterliegen die Inhibitoren bei der substratanalogen Bindung an das Enzym einer teilweisen Proteolyse. Dabei wird die Peptidbindung —P₁—P₁'— im reaktiven Zentrum^[1, 2] geöffnet, und es entstehen modifizierte Inhibitoren I* mit noch voller Hemmaktivität. Diese Modifizierungsreaktion ließ sich bei den Trypsin-Kallikrein-Inhibitoren (Typ Kunitz) bisher nicht feststellen^[1, 2, 4].

Es gelang uns jetzt, auch aus einem Inhibitor vom Typ Kunitz die modifizierte Form I* darzustellen. Dazu reduzierten wir



Schema 1

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Tschesche und Dr. H. Jering
Organisch-Chemisches Laboratorium,
Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Vorgetragen anlässlich der 2nd International Research Conference „Proteinase Inhibitors“ Bayer Symposium V, Grosse Leuder, Oktober 1973. — Teil der Dissertation von H. Jering. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Fräulein C. Frank für die Durchführung der Aminosäure-Analysen. Der Bayer AG, Wuppertal, danken wir für die Überlassung von Trasylol® (Trypsin-Kallikrein-Inhibitor (Kunitz) aus Rinderlunge).

zunächst von den drei Disulfidbrücken selektiv die dem reaktiven Zentrum benachbarte Disulfidbrücke Cys 14—Cys 38 mit NaBH₄ in wässriger Lösung^[5]. Der selektiv reduzierte Inhibitor wird von Trypsin durch sukzessive Spaltung der Bindungen Lys 15—Ala 16, Arg 39—Ala 40 und Arg 17—Ile 18 abgebaut, wobei die Spaltung der ersten Bindung den Inhibitor inaktiviert^[5]. Um hauptsächlich nur die Bindung Lys 15—Ala 16 zu spalten, wurde selektiv reduzierter Inhibitor mit 20 Mol-% Trypsin bei pH=3.7 unter O₂-Ausschluss (zur Vermeidung der Reoxidation der Disulfidbrücke Cys 14—Cys 38) nur so