

TPP(SO_3H)₃, das eine starke Absorption bei $\lambda=435$ nm aufweist. Bei Sauerstoffzutritt wird der Mn^{II}-sofort wieder zum Mn^{III}-Komplex oxidiert.

Bei Zugabe von Hydrogenase (0.5 mL) zum gepufferten wäßrigen (6 mL) System aus Mn^{III}-TPP(SO_3H)₃ ($4.64 \cdot 10^{-9}$ mol), MV²⁺ ($7.26 \cdot 10^{-6}$ mol) und Mercaptoethanol ($5.43 \cdot 10^{-4}$ mol) trat bei Bestrahlung H₂-Entwicklung ein: nach 2 h und 4 h waren 1.23 μmol bzw. 1.89 μmol H₂ entstanden. Fehlte eine der Reaktionskomponenten, so konnte keine H₂-Entwicklung beobachtet werden. H₂ bildete sich auch, wenn anstatt mit der Wolframlampe mit Sonnenlicht bestrahlt wurde (1.08 μmol H₂ in 4 h).

Eingegangen am 15. April 1981 [Z 103]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1004–1008

- [1] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 449; M. Kirch, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1345; K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *ibid.* 61 (1978) 2720; K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1137; A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 547; A. I. Krasna, *Photochem. Photobiol.* 29 (1979) 267; I. Okura, N. Kim-Thuan, *J. Mol. Catal.* 5 (1979) 311; I. Okura, S. Nakamura, N. Kim-Thuan, K. Nakamura, *ibid.* 6 (1979) 261; I. Okura, N. Kim-Thuan, *J. Chem. Res. (S)* 1979, 344; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 84; *Chem. Lett.* 1980, 1511; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 76 (1980) 2209.
- [2] K. Tamura, M. Kajiwara, T. Matsuo, *Chem. Lett.* 1977, 1199; I. Okura, N. Kim-Thuan, *J. Mol. Catal.* 6 (1979) 227; I. Okura, M. Takeuchi, N. Kim-Thuan, *Chem. Lett.* 1980, 765; K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 478; J. R. Darwent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 805.
- [3] G. Engelsma, A. Yamamoto, E. Markham, M. Calvin, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 2517; M. Calvin, P. A. Loach, *Biochemistry* 2 (1963) 361; A. Harriman, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 75 (1979) 1543; I. A. Duncan, A. Harriman, G. Porter, *ibid.* 76 (1980) 1415; A. Harriman, G. Porter, *ibid.* 76 (1980) 1429.
- [4] T. Yagi, *J. Biochem.* 68 (1970) 649.

Bis(distickstoff)- und Diethylen-Molybdän(0)-Komplexe**

Von Ernesto Carmona*, José M. Marin,
Manuel L. Poveda, Jerry L. Atwood, Robin D. Rogers
und Geoffrey Wilkinson

Unter den vielen Distickstoffkomplexen^[1] der Metalle der Gruppe 6 A, die tertiäre Phosphane als Liganden enthalten, war *cis*-[Cr(N₂)₂(PM₃)₄] der bisher einzige Komplex mit einzähnigen Trialkylphosphan-Liganden. Wir fanden, daß [MoCl₃(PM₃)₃] in Tetrahydrofuran (THF) mit dispergiertem Natrium und PM₃ in über 60% Ausbeute zu *cis*-[Mo(N₂)₂(PM₃)₄] 1 reagiert. Mit Natriumamalgam entsteht – ebenfalls in guter Ausbeute – das *trans*-Isomer. Das IR-Spektrum des *cis*-Komplexes (Nujol) enthält zwei starke Bänder bei 2010 und 1950 cm^{-1} , das des *trans*-Isomers eine starke und eine sehr schwache Bande bei 1930 bzw. 2000 cm^{-1} .

1 reagiert in Petrolether mit C₂H₄ (Raumtemperatur, Druck) zu *trans*-[Mo(C₂H₄)₂(PM₃)₄] 2, einer bernsteinfarbe-

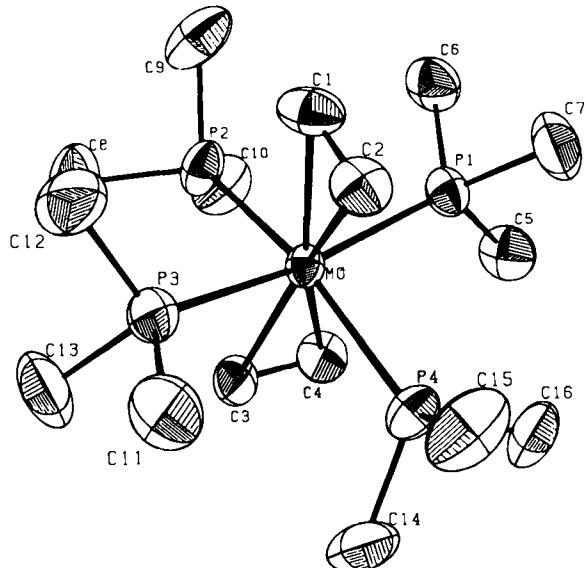
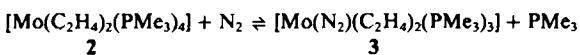


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von 2 im Kristall.

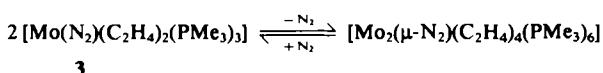
nen, luftempfindlichen kristallinen Substanz, deren Struktur durch Röntgenbeugung bestimmt wurde (Fig. 1)^[5]. Das ¹H-NMR-Spektrum von 2 weist Signale der C₂H₄- und der PMe₃-Protonen [(C₆H₆) δ = 1.4 (s) bzw. 1.0 (s)] auf.

2 ist im Prinzip oktaedrisch koordiniert, wobei die beiden Ethylen-Einheiten zueinander gestaffelt und bezüglich der *trans*-PMoP-Bindungen ekliptisch angeordnet sind^[7]; die Bevorzugung dieser Konformation war vorhergesagt worden^[9]. Die vier P-Atome befinden sich nahezu in einer Ebene; der durchschnittliche MoP-Abstand beträgt 249.2(8) pm. Die beiden C₂H₄-Einheiten (CC-Abstand: 140(1) pm; das ist 6 pm mehr als im freien Ethylen) sind symmetrisch an das Zentralatom gebunden.

In Lösungen von 2 in Kohlenwasserstoffen stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Dies wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen unter He und N₂ sowie IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Längere Reaktion mit N₂ und anschließende Einengung der Lösung im Vakuum führt zur Abscheidung leuchtend gelber Kristalle, die sich bei N₂-Zutritt wieder lösen. Dieser reversible Prozeß läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:



Daß N₂ in 3 nur schwach gebunden ist, ergibt sich auch aus dem hohen Wert^[11] für ν_{N_2} (2070 cm^{-1}) sowie aus der Tatsache, daß N₂ in 3 leicht gegen CO ausgetauscht werden kann; dabei entsteht [Mo(CO)(C₂H₄)₂(PM₃)₃] als farblose Kristalle, eine Verbindung, in der die C₂H₄-Liganden ebenfalls *trans*-ständig angeordnet sind.

Eingegangen am 12. Oktober 1981 [Z 116]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1116–1120

- [1] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* 78 (1978) 589.
- [5] 2 bildet monokline Kristalle; Raumgruppe P₂/*n*, *a* = 10.165(3), *b* = 13.683(3), *c* = 17.139(5) Å, β = 98.84(3), *V* = 2355.5 Å³, ρ_c = 1.29 g cm⁻³, *Z* = 4, $\mu(\text{MoK}_{\alpha})$ = 8.1 cm⁻¹, 2715 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), *R* = 0.043.
- [7] J. W. Byrne, J. R. M. Kress, J. A. Osborn, L. Ricard, R. E. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 662.
- [9] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3801.
- [11] G. U. Kubas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 61.

* Prof. Dr. E. Carmona, Dr. J. M. Marin, Dr. M. L. Poveda
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química, Universidad de Sevilla, Sevilla (Spanien)

Prof. Dr. J. L. Atwood, R. D. Rogers
Department of Chemistry, University of Alabama
University, Alabama 35486 (USA)

Prof. Dr. G. Wilkinson
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) (J. L. A.) und dem Spanischen Ministerium für Erziehung und Wissenschaft (J. M. M. und M. L. P.) unterstützt.