

TPP(SO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>, das eine starke Absorption bei  $\lambda=435$  nm aufweist. Bei Sauerstoffzutritt wird der Mn<sup>II</sup>- sofort wieder zum Mn<sup>III</sup>-Komplex oxidiert.

Bei Zugabe von Hydrogenase (0.5 mL) zum gepufferten wäßrigen (6 mL) System aus Mn<sup>III</sup>-TPP(SO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub> ( $4.64 \cdot 10^{-9}$  mol), MV<sup>2+</sup> ( $7.26 \cdot 10^{-6}$  mol) und Mercaptoethanol ( $5.43 \cdot 10^{-4}$  mol) trat bei Bestrahlung H<sub>2</sub>-Entwicklung ein: nach 2 h und 4 h waren 1.23  $\mu$ mol bzw. 1.89  $\mu$ mol H<sub>2</sub> entstanden. Fehlte eine der Reaktionskomponenten, so konnte keine H<sub>2</sub>-Entwicklung beobachtet werden. H<sub>2</sub> bildete sich auch, wenn anstatt mit der Wolframlampe mit Sonnenlicht bestrahlt wurde (1.08  $\mu$ mol H<sub>2</sub> 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. 1* 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<sup>[1]</sup> der Metalle der Gruppe 6A, die tertiäre Phosphane als Liganden enthalten, war *cis*-[Cr(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] der bisher einzige Komplex mit einzähnigen Trialkylphosphan-Liganden. Wir fanden, daß [MoCl<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] in Tetrahydrofuran (THF) mit dispergiertem Natrium und PMe<sub>3</sub> in über 60% Ausbeute zu *cis*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] **1** reagiert. Mit Natriumamalgam entsteht – ebenfalls in guter Ausbeute – das *trans*-Isomer. Das IR-Spektrum des *cis*-Komplexes (Nujol) enthält zwei starke Banden bei 2010 und 1950 cm<sup>-1</sup>, das des *trans*-Isomers eine starke und eine sehr schwache Bande bei 1930 bzw. 2000 cm<sup>-1</sup>.

**1** reagiert in Petrolether mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Raumtemperatur, Druck) zu *trans*-[Mo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] **2**, einer bernsteinfarbe-

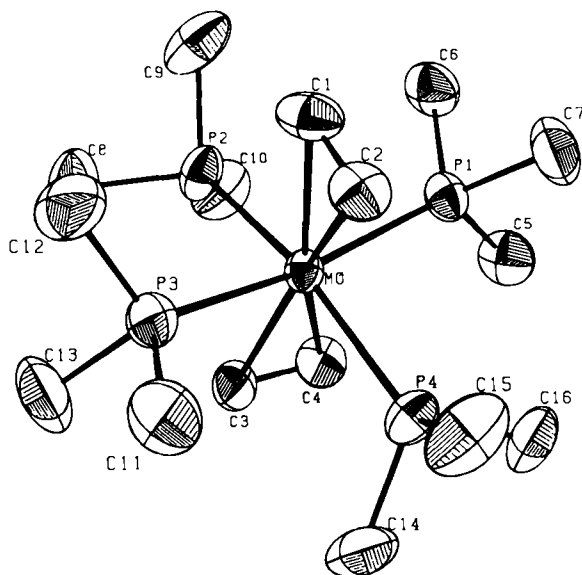
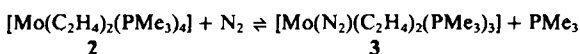


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall.

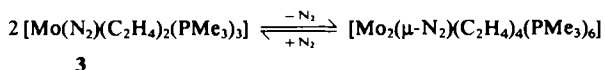
nen, luftempfindlichen kristallinen Substanz, deren Struktur durch Röntgenbeugung bestimmt wurde (Fig. 1)<sup>[5]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** weist Signale der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- und der PMe<sub>3</sub>-Protonen [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)  $\delta$  = 1.4 (s) bzw. 1.0 (s)] auf.

**2** ist im Prinzip oktaedrisch koordiniert, wobei die beiden Ethyleneinheiten zueinander gestaffelt und bezüglich der *trans*-PMoP-Bindungen ekliptisch angeordnet sind<sup>[7]</sup>; die Bevorzugung dieser Konformation war vorhergesagt worden<sup>[9]</sup>. Die vier P-Atome befinden sich nahezu in einer Ebene; der durchschnittliche MoP-Abstand beträgt 249.2(8) pm. Die beiden C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-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 N<sub>2</sub> sowie IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Längere Reaktion mit N<sub>2</sub> und anschließende Eindampfung der Lösung im Vakuum führt zur Abscheidung leuchtend gelber Kristalle, die sich bei N<sub>2</sub>-Zutritt wieder lösen. Dieser reversible Prozeß läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:



Daß N<sub>2</sub> in **3** nur schwach gebunden ist, ergibt sich auch aus dem hohen Wert<sup>[11]</sup> für  $\nu_{\text{N}}$  (2070 cm<sup>-1</sup>) sowie aus der Tatsache, daß N<sub>2</sub> in **3** leicht gegen CO ausgetauscht werden kann; dabei entsteht [Mo(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] als farblose Kristalle, eine Verbindung, in der die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-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

[\*] 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.

[1] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* 78 (1978) 589.

[5] **2** bildet monokline Kristalle; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a=10.165(3)$ ,  $b=13.683(3)$ ,  $c=17.139(5)$  Å,  $\beta=98.84(3)^\circ$ ,  $V=2355.5$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_c=1.29$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z=4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=8.1$  cm<sup>-1</sup>. 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. Thibault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3801.

[11] G. U. Kubas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 61.