

Komplexe **1**, **2** und **3** sind sehr unterschiedlich und können daher als Substanznachweis dienen. Da **2** vor allem in verdünnter Lösung äußerst lufstempfindlich ist, konnte kein Elektronenspektrum ohne Absorptionen von Oxidationsprodukten aufgenommen werden.

[5] Die Zahl der THF-Moleküle in **3** ist aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleitet.

- [5] Die Zahl der THF-Moleküle in 3 ist aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleitet.

[6] Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.172(3)$, $b = 11.905(2)$, $c = 11.293(2)$ Å, $\alpha = 110.29(2)$, $\beta = 113.74(2)$, $\gamma = 77.49(1)^\circ$; $V = 1514.3(6)$ Å 3 ; $Z = 1$; $\mu(\text{Mo}_K) = 3.48$ cm $^{-1}$. 5314 Einzelpixel $|I| > 3\sigma(I)$, $6 < 2\theta < 50^\circ$, $\lambda(\text{Mo}_K) = 0.71069$ Å wurden an einem Philips PW-1100-Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ohne Gewichtung für die gesamte Matrix anisotrop verfeinert; $R = 0.055$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSI-51788, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] T. Mashiko, C. A. Reed, K. J. Haller, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3192; C. A. Reed, *Adv. Chem. Ser.* 201 (1984) 333.

[8] D. Moras, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 396; R. G. Teller, R. G. Finke, J. P. Collman, H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1104.

[9] J. H. Noordik, H. M. Doesburg, P. A. Prick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 1659; N. Bresciani-Pahor, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin, L. Randaccio, E. Zotti, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2310.

[10] W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 84.

[11] E. B. Fleischer, C. K. Miller, L. E. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2342.

[12] A. Giacomelli, T. Rotunno, L. Senatore, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1303.

[13] S. Gambarotta, F. Arena, C. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5082.

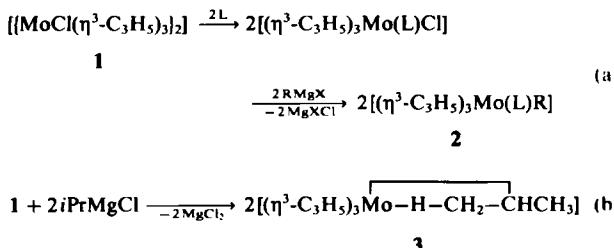
[14] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanzari, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3469.

[15] S. Gambarotta, F. Arena, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 835.

[MoR(η^3 -C₃H₅)₃], R=Alkyl, Alkylmolybdän-Komplexe mit agostischer C—H—Mo-Bindung**

Von Reinhard Benn, Sigrid Holle, Peter W. Jolly*,
Richard Mynott und Carlos C. Romão

Nachdem wir früher über die Umwandlung des zweiker-nigen Molybdänkomplexes **1** in die ligandenstabilisierten Alkylmolybdän-Komplexe **2** [Gl. (a)] berichtet hatten^[1,2], beschreiben wir nun die Reaktion von **1** mit Grignard-Reagenzien in Abwesenheit von stabilisierenden Liganden [Gl. (b)].



Die Umsetzung von **1** mit Isopropylmagnesiumchlorid in Ether bei -78°C gibt die gelbe Verbindung $[\text{Mo}(\text{Pr}^{\text{i}})^2\text{C}_3\text{H}_5]_3$ **3**, die sich in Lösung oberhalb von -10°C zerstetzt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen zeigen, daß **3** eine Alkylgruppe mit einem agostischen

[*] Dr. P. W. Jolly, Priv.-Doz. Dr. R. Benn, S. Holle,
Dr. R. Mynott, Prof. Dr. C. C. Romão [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] Permanente Adresse: Instituto Superior Técnico
Lissabon (Portugal)

[**] C. C. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Wasserstoffatom^[3] hat (Abb. 1): Bei -120°C sind die drei H-Atome einer der beiden Methylgruppen magnetisch nicht äquivalent. Das agostische H-Atom H^a absorbiert bei $\delta = -8.43$. Bei höheren Temperaturen findet ein Austauschprozeß zwischen diesen Protonen statt, und bei -50°C wird nur noch ein Signal für sie beobachtet ($\delta = -2.90$). Die zweite Methylgruppe nimmt an dem Austauschprozeß nicht teil, das zugehörige Dublett ist bei allen Temperaturen scharf. Ferner gibt es, zumindest in dem untersuchten Temperaturbereich (-30 bis -120°C), keinen Hinweis auf eine Übertragung des agostischen H-Atoms auf das Metall.

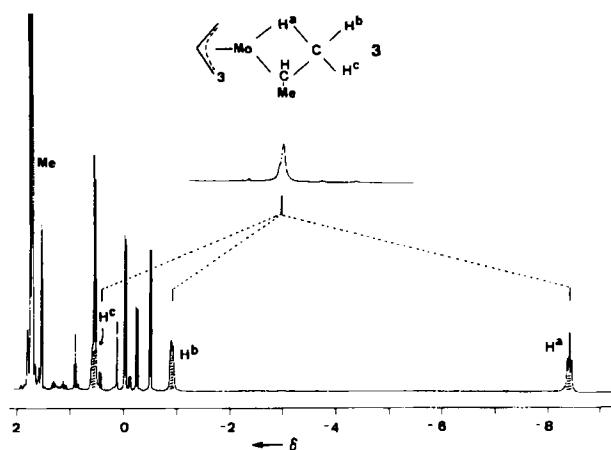
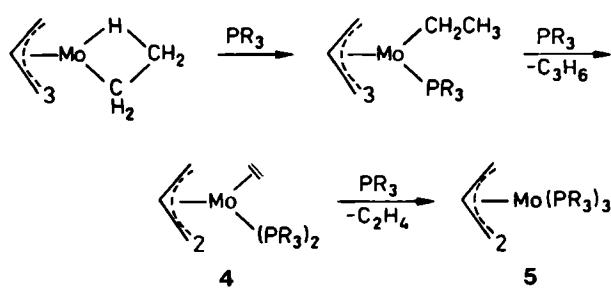


Abb. 1. Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 3 (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$) bei -120°C (unten) und -50°C (oben).

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von 3 zeigt sich die agostische Wechselwirkung: Erwartungsgemäß gibt es zwei Signale für die diastereotopen Methylgruppen des Isopropyliganden, wobei ein Signal ungewöhnlich stark hochfeldverschoben ist ($\delta = 7.3$ und 27.5). Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind nicht temperaturabhängig (bis -115°C). Das bei -60°C im ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum für die hochfeldverschobene Gruppe registrierte Quartett ($^1J_{\text{C},\text{H}} = 122 \text{ Hz}$) wird bei -115°C zu einem Doppelplettriplett ($^1J_{\text{C},\text{H}} = 138 \text{ Hz}$ (t), $^1J_{\text{C},\text{H}} = 88 \text{ Hz}$ (d)).

Andere Komplexe dieses Typs, $[\text{MoR}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ mit $\text{R} = \text{Et}$, $n\text{Pr}$, $n\text{Bu}$, $t\text{Bu}$, *cyclo*- C_8H_{11} , $(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$, haben wir ebenfalls dargestellt. In allen Fällen wird die agostische Wechselwirkung $\beta\text{-C}-\text{H} \rightarrow \text{Mo}$ beobachtet. Bei Abwesenheit von $\beta\text{-H}$ -Atomen bleibt die Reaktion aus (z. B. bei $1/\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{MgCl}$), oder es entsteht ein zweikerniger Komplex (z. B. bei $1/\text{MeMgI}$ oder $1/\text{MeLi}$). Die Umsetzung von 1 mit 2-Methylallylmagnesiumchlorid gibt $[\text{Mo}(\text{n}^3\text{-2-MeC}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$.



Schema 1

Die Behandlung des Ethylmolybdän-Komplexes mit Trimethylphosphan oder -phosphit führt zur Spaltung der agostischen Bindung unter Bildung der Addukte $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{L})\text{Et}]$ (Schema 1), die mit einem zweiten Ligandmolekül reagieren, wobei die η^2 -Ethylenmolybdän-Komplexe **4** entstehen^[1]. Vermutlich findet dabei eine intramolekulare Übertragung eines β -H-Atoms auf eine η^3 -Allylgruppe statt. Das Ethylenmolekül kann durch ein drittes Ligandmolekül ersetzt werden. Die resultierenden Verbindungen **5** wurden von uns bereits früher durch Reaktion von **1** mit Lithium in Gegenwart der Liganden im Überschuss dargestellt^[2].

Arbeitsvorschrift

3: Zu einer Lösung von 3.2 g (12.58 mmol) **1** in 50 mL Ether werden bei -78°C 12.58 mmol iPrMgCl in Ether zugegeben. Wenn die anfangs pinkfarbene Suspension gelb geworden ist, wird filtriert. Das leuchtend gelbe Filtrat wird bei -78°C zur Trockne eingedampft. Ausbeute: 2.1 g (65%). Korrekte Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Tetrahydrofuran}$ (THF), -60°C): Allylgruppe 1: $\delta = 3.91$ (*meso*), 3.38 (*syn*, $^3J = 7.7$ Hz), 1.75 (*syn*, $^3J = 7.7$), 2.36 (*anti*, $^3J = 12.6$), -0.49 (*anti*, $^3J = 11.0$); Allylgruppe 2: $\delta = 3.82$ (*meso*), 2.43 (*syn*, $^3J = 8.2$), 1.53 (*syn*, $^3J = 8.4$), 3.42 (*anti*, $^3J = 12.9$), -0.02 (*anti*, $^3J = 10.5$); Allylgruppe 3: $\delta = 3.34$ (*meso*), 2.84 (*syn*, $^3J = 8.2$), 3.28 (*syn*, $^3J = 7.5$), 0.57 (*anti*, $^3J = 11.4$), 2.68 (*anti*, $^3J = 10.7$); Isopropylgruppe – 120°C : $\delta = 2.49$ ($\text{C}_\alpha\text{-H}$, $^3J(\text{H}, \text{Me}) = 6.6$), 1.72 (Me), 0.54 ($\text{C}_\beta\text{-H}^b$), -0.93 ($\text{C}_\beta\text{-H}^c$), -8.43 (Mo-H^a); $^2J(\text{H}^a, \text{H}^b) = 8.0$, $^2J(\text{H}^a, \text{H}^c) = 8.4$.

Eingegangen am 22. Januar,
ergänzte Fassung am 6. März 1986 [Z 1632]

- [1] P. W. Jolly, C. Krüger, C. C. Romão, M. J. Romão, *Organometallics* **3** (1984) 939.
- [2] R. Benn, S. Holle, P. W. Jolly, C. Krüger, C. C. Romão, M. J. Romão, A. Rusinska, G. Schrot, *Polyhedron* **5** (1986) 461.
- [3] Die Bezeichnung *agostisch* wurde eingeführt [4], um die Wechselwirkung zwischen einem an Kohlenstoff gebundenen H-Atom und einem Übergangsmetallatom zu beschreiben ($\text{C}-\text{H} \rightarrow \text{M}$).
- [4] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 395; weitere Beispiele siehe: G. F. Schmidt, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1443.
- [5] 4, R = Me: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 4.37$ (m , *meso*-H), 1.89 (br. s, *syn*-H), 1.23 (m , $=\text{CH}_2$), 1.10 (t , Me), 0.94 (m , *anti*-H), 0.76 (m , *anti*-H), 0.54 (d , $=\text{CH}_2$), 0.38 (m , *syn*-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (32.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -30°C): $\delta = 12.1$.

Heterogen katalysierte Ammoniaksynthese bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck

Von Ken-ichi Aika*

Eines der großen Ziele der chemischen Technologie ist die künstliche Stickstofffixierung bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck. Erste Schritte auf dem Weg zu diesem Ziel wurden erfolgreich beschritten: Beispielsweise wurde eine große Zahl metallorganischer Distickstoffkomplexe dargestellt^[1], und N_2 konnte bei Raumtemperatur dissoziativ an Oberflächen von Mo-^[2] und Fe-Einkristallen^[3] adsorbiert werden. Die katalytische Synthese von Ammoniak aus N_2 und H_2 bei Raumtemperatur gelang bisher jedoch nicht. Wir beschreiben hier einen festen Katalysator – kaliumhaltiges Ruthenium auf Aktivkohle –, der bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck aus N_2 und H_2 Ammoniak produziert; seine Aktivität ist allerdings noch viel geringer als die einer Nitrogenase.

Kürzlich wurden mehrere heterogene Feststoffe^[4, 5] und Metallocberflächen^[6, 7] als wirkungsvolle Katalysatoren für die Ammoniaksynthese beschrieben. Einer der aktivsten^[4, 5], bestehend aus Ruthenium auf Aktivkohle (4.5

Gew.-%) mit 32 Gew.-% metallischem Kalium („Ru-K/C“), enthält Ru-Partikel, deren Durchmesser auf ca. 10 nm geschätzt wird. Um die Reproduzierbarkeit der Katalysatoraktivität zu testen, wurde die Ammoniaksynthese mit 1 g Ru-K/C (2.5 cm³) in einem konventionellen Glaszirkulationsreaktor eine Woche bei Temperaturen zwischen 190 und 233°C und unter einem Druck von 600 Torr (Molverhältnis $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$) durchgeführt. Die Produkte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Bei einer Umläufigeschwindigkeit von ca. 5.3 dm³ h⁻¹ betrug die NH_3 -Ausbeute bei 190°C 3.4 cm³ h⁻¹ (g Katalysator)⁻¹ (Gasanalyse unter Standardbedingungen). Die Aktivierungsenergie von 22 bis 23 kcal mol⁻¹ stimmt mit dem bereits früher für Temperaturen oberhalb 200°C berichteten Wert überein^[4, 5].

Auch bei 31°C und einem Gesamtdruck von 760 Torr läuft die Reaktion ab. Der zeitliche Verlauf der Abnahme des Gasvolumens, bestimmt mit einer Gasbürette, ist in Abbildung 1 gezeigt. Abgesehen von geringen Abweichun-

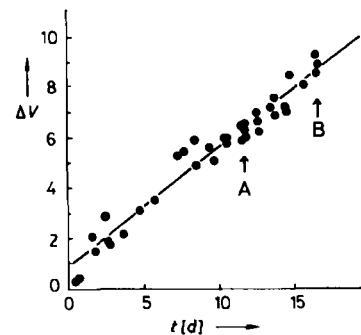


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Volumenabnahme ΔV [cm³] (g Katalysator)⁻¹ des N_2/H_2 -Gemisches (Molverhältnis 1 : 3) bei Reaktion mit dem Katalysator Ru-K/C bei 31°C und Atmosphärendruck. Als Reaktionsprodukt wurde Ammoniak identifiziert.

gen, die auf Schwankungen der Raumtemperatur zurückzuführen sind, wird ein konstanter Druckabfall beobachtet. Zu den Zeiten A und B wurde das in der Falle aufgefangene Gas massenspektroskopisch als Ammoniak identifiziert. In der Zeit von A bis B (116 h) wurden 0.92 cm^3 Ammoniak produziert, was fast der Hälfte der Abnahme des N_2/H_2 -Gemisches (2.3 cm^3) entspricht. Die daraus abzuleitende Reaktionsgeschwindigkeit beträgt $0.23 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3 \text{ d}^{-1}$ (g Katalysator)⁻¹ ($0.011 \text{ mmol NH}_3 \text{ d}^{-1}$ (g Katalysator)⁻¹ oder $0.010 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3 \text{ h}^{-1}$ (g Katalysator)⁻¹). Die mit den kinetischen Daten für Temperaturen oberhalb 190°C berechnete Geschwindigkeit für 31°C ist mit $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ NH}_3 \text{ h}^{-1}$ (g Katalysator)⁻¹ um den Faktor 10^3 kleiner als die beobachtete. Vermutlich unterscheidet sich der Reaktionsmechanismus bei niedrigen Temperaturen von dem bei höheren, wo die Dissoziation der N-N-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Wenn auch die Aktivität von Nitrogenasen viel höher ist – die Nitrogenase von *Klebsiella pneumoniae* z. B. hat eine Aktivität von $0.25 \text{ mmol min}^{-1}$ (g Protein)⁻¹^[8], d. h. sie ist um den Faktor 10^5 aktiver als unser Katalysator Ru-K/C – so konnte doch gezeigt werden, daß mit einem Heterogenkatalysator bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck die Ammoniaksynthese aus H_2 und N_2 gelingt.

Eingegangen am 31. Januar 1986 [Z 1648]

[*] Prof. Dr. K. Aika
Research Laboratory of Resources Utilization
Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227 (Japan)

[1] M. M. Tagui Khan, A. E. Martell: *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Academic Press, New York 1974.