

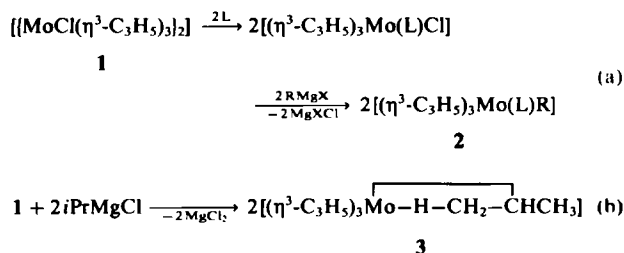
Komplexe 1, 2 und 3 sind sehr unterschiedlich und können daher als Substanznachweis dienen. Da 2 vor allem in verdünnter Lösung äußerst luftempfindlich ist, konnte kein Elektronenspektrum ohne Absorptionen von Oxidationsprodukten aufgenommen werden.

- [5] Die Zahl der THF-Moleküle in 3 ist aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum abgeleitet.
- [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 $^3$ ;  $Z = 1$ ;  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 3.48$  cm $^{-1}$ . 5314 Einzelreflexe [ $I > 3\sigma(I)$ ,  $6 < 2\theta < 50^\circ$ ,  $\lambda(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.71069$  Å] wurden an einem Philips PW-1100-Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-Synthese 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( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) $_3$ ], R=Alkyl, Alkylmolybdän-Komplexe mit agostischer C–H $\rightarrow$ Mo-Bindung\*\*

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

Nachdem wir früher über die Umwandlung des zweikernigen Molybdänkomplexes 1 in die ligandenstabilisierten Alkylmolybdän-Komplexe 2 [Gl. (a)] berichtet hatten<sup>[1,2]</sup>, beschreiben wir nun die Reaktion von 1 mit Grignard-Reagentien in Abwesenheit von stabilisierenden Liganden [Gl. (b)].



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

Wasserstoffatom<sup>[3]</sup> hat (Abb. 1): Bei  $-120^\circ\text{C}$  sind die drei H-Atome einer der beiden Methylgruppen magnetisch nicht äquivalent. Das agostische H-Atom H<sup>a</sup> absorbiert bei  $\delta = -8.43$ . Bei höheren Temperaturen findet ein Austauschprozeß zwischen diesen Protonen statt, und bei  $-50^\circ\text{C}$  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  $-120^\circ\text{C}$ ), keinen Hinweis auf eine Übertragung des agostischen H-Atoms auf das Metall.

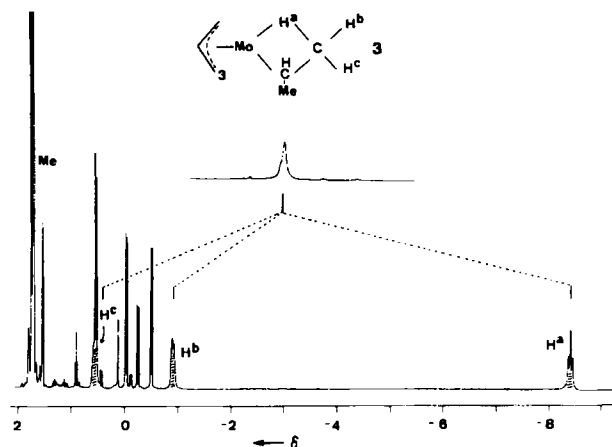
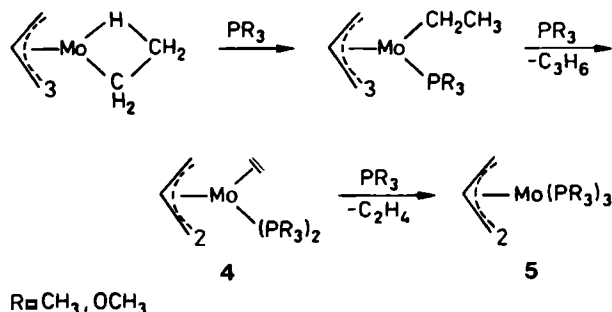


Abb. 1. Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3 (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ) bei  $-120^\circ\text{C}$  (unten) und  $-50^\circ\text{C}$  (oben).

Auch im  $^{13}\text{C}$ -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  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen sind nicht temperaturabhängig (bis  $-115^\circ\text{C}$ ). Das bei  $-60^\circ\text{C}$  im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die hochfeldverschobene Gruppe registrierte Quartett ( $^1J_{\text{C,H}} = 122$  Hz) wird bei  $-115^\circ\text{C}$  zu einem Doppeltriplett ( $^1J_{\text{C,H}} = 138$  Hz (t),  $^1J_{\text{C,H}} = 88$  Hz (d)).

Andere Komplexe dieses Typs,  $[\text{MoR}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$  mit  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $n\text{Pr}$ ,  $n\text{Bu}$ ,  $t\text{Bu}$ ,  $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , haben wir ebenfalls dargestellt. In allen Fällen wird die agostische Wechselwirkung  $\beta\text{-C-H} \rightarrow \text{Mo}$  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  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ .



Schema 1.

[\*] 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 10 13 53, 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.

Die Behandlung des Ethylmolybdän-Komplexes mit Trimethylphosphan oder -phosphit führt zur Spaltung der agostischen Bindung unter Bildung der Addukte  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Mo(L)Et}]$  (Schema 1), die mit einem zweiten Ligandmolekül reagieren, wobei die  $\eta^2$ -Ethylenmolybdän-Komplexe **4** entstehen<sup>[1]</sup>. Vermutlich findet dabei eine intramolekulare Übertragung eines  $\beta$ -H-Atoms auf eine  $\eta^3$ -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<sup>[2]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

**3:** Zu einer Lösung von 3.2 g (12.58 mmol) **1** in 50 mL Ether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  12.58 mmol  $i\text{PrMgCl}$  in Ether zugegeben. Wenn die anfangs pinkfarbene Suspension gelb geworden ist, wird filtriert. Das leuchtend gelbe Filtrat wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Trockne eingedampft. Ausbeute: 2.1 g (65%). Korrekte Elementaranalyse,  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Tetrahydrofuran}$  (THF),  $-60^\circ\text{C}$ ): 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  $-120^\circ\text{C}$ :  $\delta=2.49$  ( $\text{C}_\text{H}$ -H),  $^3J(\text{H},\text{Me})=6.6$ , 1.72 (Me), 0.54 ( $\text{C}_\text{H}$ -H<sup>b</sup>),  $-0.93$  ( $\text{C}_\text{H}$ -H<sup>c</sup>),  $-8.43$  (Mo-H<sup>a</sup>);  $^2J(\text{H}^\text{a},\text{H}^\text{b})=8.0$ ,  $^2J(\text{H}^\text{a},\text{H}^\text{c})=8.4$ .

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. Rufinska, G. Schroth, *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 (C—H—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,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta=4.37$  (m, meso-H), 1.89 (br. s, syn-H), 1.23 (m, =CH<sub>2</sub>), 1.10 (t, Me), 0.94 (m, anti-H), 0.76 (m, anti-H), 0.54 (d, =CH<sub>2</sub>), 0.38 (m, syn-H).  $^{31}\text{P-NMR}$  (32.4 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta=12.1$ .

## 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<sup>[1]</sup>, und N<sub>2</sub> konnte bei Raumtemperatur dissoziativ an Oberflächen von Mo-<sup>[2]</sup> und Fe-Einkristallen<sup>[3]</sup> adsorbiert werden. Die katalytische Synthese von Ammoniak aus N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> bei Raumtemperatur gelang bisher jedoch nicht. Wir beschreiben hier einen festen Katalysator – kaliumhaltiges Ruthenium auf Aktivkohle –, der bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck aus N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> Ammoniak produziert; seine Aktivität ist allerdings noch sehr viel geringer als die einer Nitrogenase.

Kürzlich wurden mehrere heterogene Feststoffe<sup>[4,5]</sup> und Metalloberflächen<sup>[6,7]</sup> als wirkungsvolle Katalysatoren für die Ammoniaksynthese beschrieben. Einer der aktivsten<sup>[4,5]</sup>, 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 cm<sup>3</sup>) in einem konventionellen Glaszirkulationsreaktor eine Woche bei Temperaturen zwischen 190 und 233°C und unter einem Druck von 600 Torr (Molverhältnis N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3) durchgeführt. Die Produkte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Bei einer Umwälzgeschwindigkeit von ca. 5.3 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> betrug die NH<sub>3</sub>-Ausbeute bei 190°C 3.4 cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (g Katalysator)<sup>-1</sup> (Gasanalyse unter Standardbedingungen). Die Aktivierungsenergie von 22 bis 23 kcal mol<sup>-1</sup> stimmt mit dem bereits früher für Temperaturen oberhalb 200°C berichteten Wert überein<sup>[4,5]</sup>.

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-

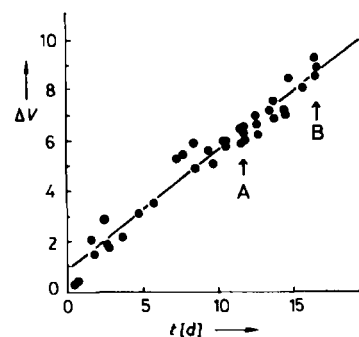


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Volumenabnahme  $\Delta V$  [cm<sup>3</sup> (g Katalysator)<sup>-1</sup>] des N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemischs (Molverhältnis 1:3) bei Reaktion mit dem Katalysator Ru-K/C bei 31°C und Atmosphärendruck. Als Reaktionsprodukt wurde Ammoniak identifiziert.

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<sup>3</sup> Ammoniak produziert, was fast der Hälfte der Abnahme des N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemischs (2.3 cm<sup>3</sup>) entspricht. Die daraus abzuleitende Reaktionsgeschwindigkeit beträgt 0.23 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> d<sup>-1</sup> (g Katalysator)<sup>-1</sup> (0.011 mmol NH<sub>3</sub> d<sup>-1</sup> (g Katalysator)<sup>-1</sup> oder 0.010 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> h<sup>-1</sup> (g Katalysator)<sup>-1</sup>). Die mit den kinetischen Daten für Temperaturen oberhalb 190°C berechnete Geschwindigkeit für 31°C ist mit  $1 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> h<sup>-1</sup> (g Katalysator)<sup>-1</sup> um den Faktor 10<sup>3</sup> 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 mmol min<sup>-1</sup> (g Protein)<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>, d.h. sie ist um den Faktor 10<sup>5</sup> aktiver als unser Katalysator Ru-K/C – so konnte doch gezeigt werden, daß mit einem Heterogenkatalysator bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck die Ammoniaksynthese aus H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> 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.