

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^[5]. 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, $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -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 ($\text{C}_\beta\text{-H}^b$), -8.43 (Mo-H^a); $^2J(\text{H}^a,\text{H}^b) = 8.0$, $^2J(\text{H}^a,\text{H}^b) = 8.4$.

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 Metallocerflächen^[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 Umwälzgeschwindigkeit 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-

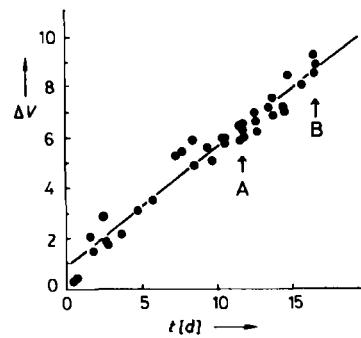


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Volumenabnahme ΔV [cm³] (g Katalysator)⁻¹ des N_2/H_2 -Gemisches (Molverhältnis 1:3) bei Reaktion mit dem Katalysator Ru-K/C bei 31°C und Atmosphärendruck. Als Reaktionsprodukt wurde Ammoniak identifiziert.

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 cm³ Ammoniak produziert, was fast der Hälfte der Abnahme des N_2/H_2 -Gemisches (2.3 cm³) 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.

- [2] F. C. Tompkins: *Chemisorption of Gases on Metals*, Academic Press, New York 1978.
 - [3] G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surf. Sci.* **114** (1982) 515, 527.
 - [4] K. Aika, H. Hori, A. Ozaki, *J. Catal.* **27** (1972) 424.
 - [5] K. Aika, A. Ohya, A. Ozaki, Y. Inoue, I. Yasumori, *J. Catal.* **92** (1985) 305; A. Ohya, K. Aika, A. Ozaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 321.
 - [6] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **74** (1982) 129.
 - [7] N. D. Spencer, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **78** (1982) 142.
 - [8] R. R. Eady, B. E. Smith in R. W. F. Hardy, F. Bottomley, R. C. Burns (Hrsg.): *A Treatise on Dinitrogen Fixation, Sections 1 and 2*, Wiley, New York 1979, S. 466.

Spontane intramolekulare Ringöffnung der Cyclopropylgruppe an einer Metall-Metall-Doppelbindung**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Eberhardt Herdtweck und
Cornelia Weber

Cyclopropan nimmt unter den Alkanen auch in metallorganischen Reaktionen eine Sonderstellung ein. Obwohl systematische Untersuchungen über sein Verhalten gegenüber Metallkomplex-Fragmenten bisher fehlen, darf als Arbeitshypothese angenommen werden, daß elektronenreiche Metallzentren die CH-Bindungen nucleophil spalten, während elektronenarme Metallzentren die CC-Bindungen elektrophil angreifen^[1-3]. Die letztgenannte Reaktion wird allerdings erst dann häufiger beobachtet, wenn die C₃-Einheit Baustein gespannter, polycyclischer Kohlenwasserstoffe ist; so wird Quadricyclan mit Rh^I- und Pt^{II}-Komplexen zu Norbornadien isomerisiert^[3]. Am Beispiel einer in zweikernigen μ -Alkylen-Komplexen verankerten Cyclopropylgruppe haben wir nun erstmals einen spontanen CC-Bindungsbruch an einer (elektrophilen) Metall-Metall-Doppelbindung gefunden.

Die Verallgemeinerungsfähigkeit unserer Synthesestrategie für μ -Alkyldien-Komplexe^[4] nochmals belegend, bilden sich bei der Umsetzung des zweikernigen Rhodiumkomplexes **1** mit den *in situ* erzeugten Diazomethan-Derivaten **2a** und **2b** die neuen Dimetallacyclopropane **3^[5]**.

Nach den IR- und NMR-Daten haben die Komplexe **3a**, **b** die gleiche Konstitution wie die röntgenstrukturanalytisch gesicherten Derivate dieser Verbindungsklasse; charakteristisch sind die beiden endständigen Carbonylgruppen und die beiden bezüglich des Rh_2C -Dreirings *trans*-ständigen C_5Me_5 -Liganden^[4]. Solche Verbindungen sind im allgemeinen thermisch ziemlich beständig, verlieren aber bei Lichteinwirkung rasch einen der beiden CO-Liganden. Dabei wird erneut eine (hochreaktive) Doppelbindung zwischen den Metallatomen aufgebaut (Komplexe vom Typ 4), an welche sich kleine reaktive Moleküle (z. B. CO, CH_2 , C_2H_2 , Se, AgCl etc.) addieren lassen^[4, 6].

Von diesem gut belegten Reaktionsschema weichen nun die Komplexe **3a** und **3b** grundsätzlich ab: Zwar wird lichtinduziert CO abgespalten, die resultierenden Spezies **4a** bzw. **4b** sind aber in Substanz nicht faßbar; selbst bei äußerst schonender Reaktionsführung (-50°C) findet spontan eine neuartige Umlagerung statt. Isolierbar sind die Folgeprodukte **5a** bzw. **5b** (gleiche Summenformel wie **4a** bzw. **4b**) als tiefrote, metallisch glänzende Kristalle, die bis mindestens 250°C beständig und nur in sehr polaren Solventien wie Aceton löslich sind^[5]. Im Gegensatz zu seinen Vorstufen **3b** und **4b** ist das stabile Endprodukt **5b** asymmetrisch. Die fehlende Molekülsymmetrie äußert sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, CDCl_3 , $+28^{\circ}\text{C}$) nicht nur an zwei unterschiedlichen C_5Me_5 -Signalen ($\delta = 1.68, 1.77$, 2d, $^3J(\text{Rh},\text{H}) = 0.6$ Hz), sondern auch an zahlreichen komplexen Signalsätzen für die CH - und CH_2 -Protonen. Besonderer diagnostischer Wert kommt hier der um $\delta = 0.19$ zentrierten Signalgruppe zu, die aufgrund der chemischen Verschiebung und der Kopplung $^2J(\text{Rh},\text{H}) = 0.8$ Hz dem C5-ständigen Proton zuzuordnen ist. Ohne eine detaillierte Spektreninterpretation zu versuchen^[5], ist doch eine intakte Cyclopropylgruppe ($\text{C}2$, $\text{C}3$, $\text{C}4$) durch Spektrenvergleich lokalisierbar ($\delta = 0.46, 0.53, 0.90, 1.05, 1.30, 5\text{m}$)^[6a]. Metallgebundene H-Atome enthält das Molekül nicht.

Eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[7] von **5b** führte ebenfalls zum Ergebnis, daß die Umlagerung auf einer CC-Bindungsspaltung der in den Vorläuferspezies **3a** und **3b** noch intakten Cyclopropylgruppe beruht. Wie Abbildung 1 zeigt, resultiert ein tricyclisches Rh-C_4 -Gerüst.

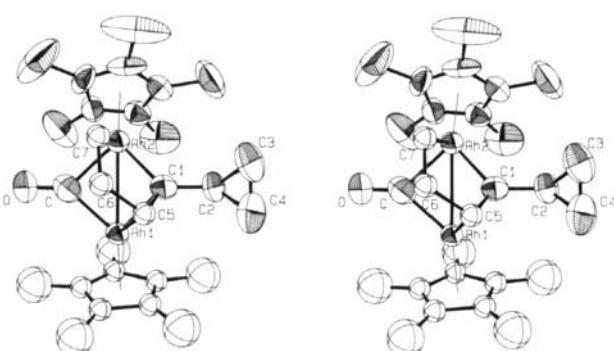
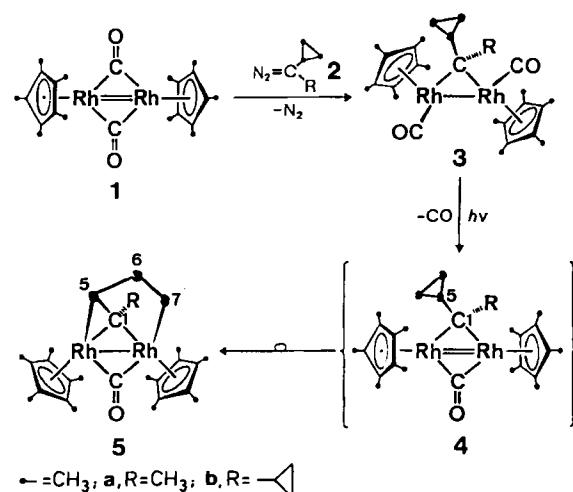


Abb. 1. ORTEP-Darstellung (Stereobild) der Struktur eines Moleküls von **5b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome; fehlgeordnete Atome in Ball-Darstellung). Die Verbindung kristallisiert bei -25°C aus Aceton; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $a = 1817.2(1)$, $b = 1766.8(3)$, $c = 1847.1(6)$ pm, $\beta = 98.14(2)^{\circ}$, $V = 2640 \cdot 10^6$ pm 3 . - Ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: C1-C5 145(1), C1-Rh1 205.0(5), C5-C6 162(2), C6-C7 144(1), Rh2-C7 216.5(9), C1-C2 150.5(8), Rh1-C 195.6(7), Rh2-C 199.1(7); Rh1-C-Rh2 85.0(3), Rh1-C1-Rh2 81.5(2); C5 liegt 105 pm außerhalb der besten Ebene der Atome Rh1, C6, C7 und Rh2. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51873, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. E. Herdtweck, Dr. C. Weber
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe. 62. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG, der Hüls AG, der DEGUSSA AG und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. - 61. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. Weber, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 245.