

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-

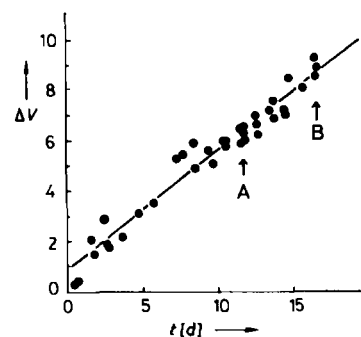


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Volumenabnahme  $\Delta V$  [cm<sup>3</sup> (g Katalysator)<sup>-1</sup>] des N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemischs (Molverhältnis 1:3) bei Reaktion mit dem Katalysator Ru-K/C bei 31°C und Atmosphärendruck. Als Reaktionsprodukt wurde Ammoniak identifiziert.

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.

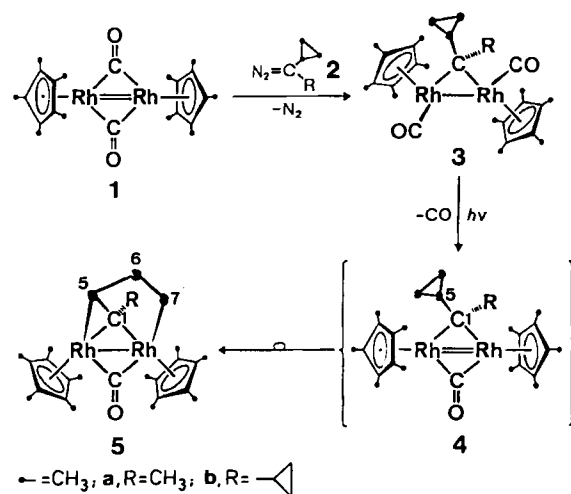
- [2] F. C. Tompkins: *Chemisorption of Gases on Metals*, Academic Press, New York 1978.
- [3] G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surf. Sci.* 114 (1982) 515, 527.
- [4] K. Aika, H. Hori, A. Ozaki, *J. Catal.* 27 (1972) 424.
- [5] K. Aika, A. Ohya, A. Ozaki, Y. Inoue, I. Yasumori, *J. Catal.* 92 (1985) 305; 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<sup>[1-3]</sup>. Die letztgenannte Reaktion wird allerdings erst dann häufiger beobachtet, wenn die C<sub>3</sub>-Einheit Baustein gespannter, polycyclischer Kohlenwasserstoffe ist; so wird Quadricyclan mit Rh<sup>I</sup>- und Pt<sup>II</sup>-Komplexen zu Norbornadien isomerisiert<sup>[3]</sup>. Am Beispiel einer in zweikernigen  $\mu$ -Alkylden-Komplexen verankerten Cyclopropylgruppe haben wir nun erstmals einen spontanen CC-Bindungsbruch an einer (elektrophilen) Metall-Metall-Doppelbindung gefunden.

Die Verallgemeinerungsfähigkeit unserer Synthesestrategie für  $\mu$ -Alkylden-Komplexe<sup>[4]</sup> 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**<sup>[5]</sup>.



[\*] 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 Huls AG, der DEGUSSA AG und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. - 61. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. Weber, M. L. Ziegler, O. Serhanli, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 245.

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<sub>2</sub>C-Dreirings *trans*-ständigen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden<sup>[4]</sup>. 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<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Se, AgCl etc.) addieren lassen<sup>[4,6]</sup>.

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<sup>[5]</sup>. Im Gegensatz zu seinen Vorstufen **3b** und **4b** ist das stabile Endprodukt **5b** asymmetrisch. Die fehlende Molekülsymmetrie äußert sich in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, +28°C) nicht nur an zwei unterschiedlichen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Signalen ( $\delta$ =1.68, 1.77, 2d, <sup>3</sup>J(Rh,H)=0.6 Hz), sondern auch an zahlreichen komplexen Signalsätzen für die CH- und CH<sub>2</sub>-Protonen. Besonderer diagnostischer Wert kommt hier der um  $\delta$ =0.19 zentrierten Signalgruppe zu, die aufgrund der chemischen Verschiebung und der Kopplung <sup>2</sup>J(Rh,H)=0.8 Hz dem C5-ständigen Proton zuzuordnen ist. Ohne eine detaillierte Spektreninterpretation zu versuchen<sup>[5]</sup>, ist doch eine intakte Cyclopropylgruppe (C2, C3, C4) durch Spektrenvergleich lokalisierbar ( $\delta$ =0.46, 0.53, 0.90, 1.05, 1.30, 5m)<sup>[6a]</sup>. Metallgebundene H-Atome enthält das Molekül nicht.

Eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> 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<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Gerüst,

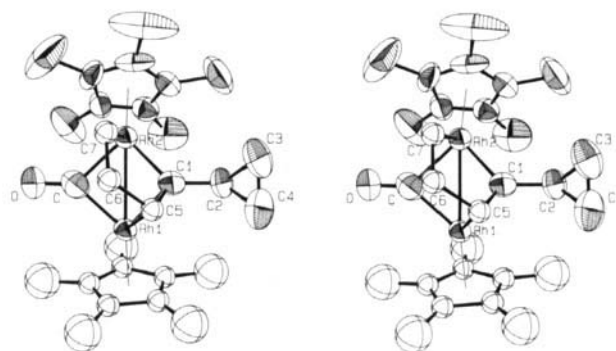


Abb. 1. ORTEP-Darstellung (Stereobild) der Struktur eines Moleküls von **5b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome; fehlgeordnete Atome in Ball-Darstellung). Die Verbindung kristallisiert bei -25°C aus Aceton; monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c* (*Z*=4), *a*=817.2(1), *b*=1766.8(3), *c*=1847.1(6) pm,  $\beta$ =98.14(2)°, *V*=2640·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>. - Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: 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.