

- [22] H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1715–1723.  
 [23] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 371–377.  
 [24] J. K. G. Watson in *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 6 (Hrsg.: J. R. Durig), Elsevier, New York, **1977**, S. 1–89.  
 [25] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* **1953**, *21*, 17–25.  
 [26] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 445–460.  
 [27] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1979**, Kap. 12.  
 [28] R. Meyer, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *76*, 266–300.  
 [29] A. R. Ubbelohde, K. J. Gallagher, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 71–83.  
 [30] R. P. A. Bettens, R. M. Spycher, A. Bauder, *Mol. Phys.* **1995**, *86*, 487–511.  
 [31] Die gemessenen Übergangsfrequenzen für alle Komplexe sind bei den Autoren erhältlich.

## Einfluß des *trans*-Substituenten auf die N<sub>2</sub>-Bindung in Fe<sup>II</sup>-Phosphan-Verbindungen: Synthese, Struktur und Eigenschaften der monomeren Addukte *trans*-[FeX(N<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>, X = Cl, Br\*\*

Beatrix E. Wiesler, Nicolai Lehnert, Felix Tuczek,\*  
 Jörg Neuhausen und Wolfgang Tremel

Bei unseren Untersuchungen zur Bindung und Aktivierung von Distickstoff an Übergangsmetallen haben wir den Komplex „*trans*-[FeCl(depe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ (depe = Et<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>) nach einer Vorschrift von Bellerby et al. synthetisiert,<sup>[1]</sup> der das einzige Literaturbeispiel für ein N<sub>2</sub>-verbrücktes Fe<sup>II</sup>-Dimer mit einer oktaedrischen Koordination aus Donorliganden ist. Dieser Komplex wäre als potentielle phosphanaloge N<sub>2</sub>-Vorstufe der Diazen-verbrückten Fe<sup>II</sup>-Dimere mit oktaedrischer Thiolat-/Thioetherumgebung von Interesse,<sup>[2]</sup> deren elektronische und Schwingungseigenschaften wir unlängst charakterisiert haben.<sup>[3]</sup> Zu den bekannten Fe-N<sub>2</sub>-Dimeren zählen zweikernige Fe<sup>0</sup>-Komplexe mit trigonal bipyramidaler Koordination durch P-Donor- und CO-Liganden neben N<sub>2</sub> sowie Fe<sup>II</sup>-Komplexe mit Vierfachkoordination aus N<sub>2</sub>-, Diphosphan- und Cyclopentadienyl-Liganden.<sup>[4]</sup> N<sub>2</sub>-verbrückte Komplexe mit oktaedrischer Umgebung gibt es sonst nur bei den höheren Homologen Ruthenium(II) und Osmium(II).

Zweifel an der dimeren Struktur des eingangs erwähnten Fe-N<sub>2</sub>-depe-Komplexes wurden bereits 1993 von Hughes et al. aufgrund eines Vergleiches mit dem analogen dmpe-Komplexen geäußert (dmpe = Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PM<sub>2</sub>), für den

spektroskopische Befunde eine monomere Struktur nahelegen.<sup>[5]</sup> Tatsächlich ergab nun unsere röntgenstrukturanalytische Charakterisierung der Chloro- und Bromo-depe-Komplexe [FeClN<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> **1** bzw. [FeBrN<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> **2** monomere oktaedrische Strukturen mit *end-on* terminal gebundenem Distickstoff *trans* zum Halogenidliganden. Dies sind die ersten Röntgenstrukturanalysen von [FeXN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Komplexen mit X = Halogen. Entsprechende Strukturen mit X = H sind bekannt.<sup>[6]</sup>

Die Umsetzung von [FeX<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br)<sup>[7]</sup> mit N<sub>2</sub> in Methanol bei Raumtemperatur ergibt eine orangefarbene Lösung. Nach Zugabe von NaBPh<sub>4</sub> fallen Kristalle von [FeX(N<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (X = Cl **1**,<sup>[8]</sup> X = Br **2**)<sup>[9]</sup> aus. Im IR-Spektrum ist die N-N-Streckschwingung im typischen Bereich für Komplexe mit *end-on* koordiniertem N<sub>2</sub> (**1**:  $\tilde{\nu}_{NN} = 2088\text{cm}^{-1}$ ; **2**:  $\tilde{\nu}_{NN} = 2091\text{cm}^{-1}$ ; vgl.:  $\tilde{\nu}_{NN} = 2090\text{cm}^{-1}$  in [FeHN<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> **3**)<sup>[7]</sup>, jedoch bei tieferer Wellenzahl als in den analogen, strukturell nicht charakterisierten Komplexen [FeXN<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (X = Cl:  $\tilde{\nu}_{NN} = 2105\text{cm}^{-1}$ , X = Br:  $\tilde{\nu}_{NN} = 2107\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[10]</sup> Eine weitere Bande, die sich der Fe<sup>II</sup>-N<sub>2</sub>-Einheit zuordnen lässt, wird für **1** bei 513 cm<sup>-1</sup> und für **2** bei 509 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Es ist uns gelungen, von den Komplexen **1** und **2** Raman-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 514.5\text{ nm}$  (30 K, 30 mW) zu erhalten. Dabei wurde  $\tilde{\nu}_{NN}$  bei 2088 cm<sup>-1</sup> (für **1**) bzw. 2090 cm<sup>-1</sup> (für **2**) gefunden. Entsprechend der zeitlichen Abnahme der NN-Bande wird eine rasche Zersetzung der Substanzen bei Laserbestrahlung beobachtet.

Sowohl **1** (Abb. 1 a, b) als auch **2** wurden in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen Mößbauer-spektroskopisch vermessen (Tabelle 1). Das Spektrum von **1**

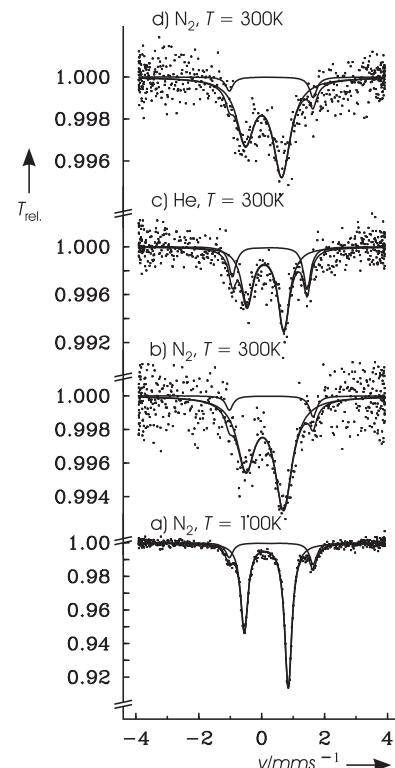


Abb. 1. Mößbauer-Spektren von **1** in N<sub>2</sub>- und He-Atmosphäre. T<sub>rel</sub>: relative Transmission.

[\*] Dr. habil. F. Tuczek, Dipl.-Chem. B. E. Wiesler,  
 Dipl.-Chem. N. Lehnert  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
 Staudingerweg 9, D-55099 Mainz  
 Fax: (+49) 6131-39-2990  
 E-mail: Tuczek@iacgu7.chemie.uni-mainz.de  
 Dr. J. Neuhausen, Prof. Dr. W. Tremel  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
 Becherweg 24, D-55099 Mainz  
 [\*\*] Wir danken S. Stauf für die Diffraktometermessungen, Prof. Dr. P. Gütlich für die Bereitstellung der Mößbauer-Apparatur sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Tu58-04/2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Tabelle 1. Mößbauer-spektroskopische-Parameter der Komplexe **1** und **2** unter  $\text{N}_2$  in  $\text{mm s}^{-1}$  ( $\delta$  gegen  $\alpha$ -Eisen)

<i>T</i> [K]	$\delta$ (I)	$\Delta E_Q$ (I)	$\delta$ (II)	$\Delta E_Q$ (II)
<b>1</b>	100	0.256(3)	1.398(5)	0.43(2)
	150	0.244(4)	1.371(7)	0.38(3)
	250	0.23(2)	1.31(3)	0.36(12)
	300	0.21(1)	1.30(2)	0.41(3)
<b>2</b>	150	0.268(8)	1.42(2)	0.39(1)
	250	0.23(1)	1.39(3)	0.34(1)
	300	0.23(2)	1.34(4)	0.33(1)
				2.64(3)
				2.65(24)
				2.66(7)
				2.70(1)
				2.61(3)
				2.61(3)

zeigt bei 300 K zwei Dubletts mit einer Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  von 1.3 (I) und  $2.66 \text{ mm s}^{-1}$  (II) und einer Isomeriever-  
schiebung von  $\delta = 0.21$  (I) bzw.  $0.41 \text{ mm s}^{-1}$  (II) (Abb. 1 b).  
Dublett (I) ordnen wir dem Komplex **1** zu, was den in der  
Literatur für derartige Verbindungen angegebenen Parame-  
tern sowie einer Voraussage von Silver entspricht.<sup>[11, 12]</sup> Für  
den Komplex **2** wurden entsprechend  $\Delta E_Q$  und  $\delta$  zu  $1.34$  bzw.  
 $0.23 \text{ mm s}^{-1}$  bestimmt (Tabelle 1). Das zweite Dublett (II)  
schreiben wir dem analogen  $\text{N}_2$ -freien Komplex zu, da es in  
He-Atmosphäre bei Raumtemperatur an Intensität gewinnt  
(Abb. 1 c). Interessanterweise ist dieser Zerfall reversibel, da  
eine anschließende Messung der Komplexe in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre  
wieder das ursprüngliche Spektrum ergibt (Abb. 1 d). Die  
Komplexe tauschen also bei Raumtemperatur im festen  
Zustand  $\text{N}_2$  aus, und das  $\text{N}_2$ -freie Produkt bindet im festen  
Zustand reversibel  $\text{N}_2$ . Dies belegt die Schwächung der Fe-N-  
Bindungen in diesen Verbindungen gegenüber dem analogen  
Hydrido-Komplex **3**, der bei Raumtemperatur stabil ist.

Abbildung 2 zeigt die monomere Struktur des Kations von  
**1**. Im verzerrt oktaedrischen Kation ist der *end-on* gebundene  
Distickstoff *trans* zum Chloridliganden. Eines der beiden

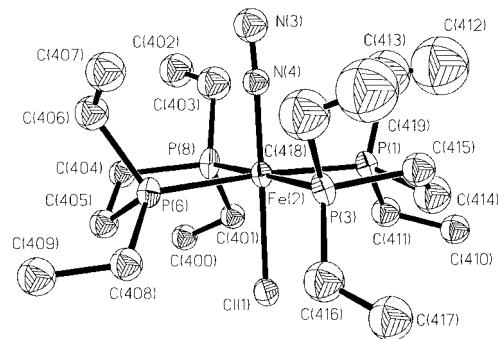


Abb. 2. Struktur des Kations von **1** (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslän-  
gen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Fe(2)-P(1) 2.293(3); Fe(2)-P(3) 2.294(4); Fe(2)-  
P(6) 2.280(3); Fe(2)-P(8) 2.298(4); Fe(2)-Cl(1) 2.311(3); Fe(2)-N(4)  
1.784(9); N(3)-N(4) 1.073(11); P(3)-Fe(2)-P(6) 96.58(12); P(3)-Fe(2)-P(1)  
84.63(12); P(6)-Fe(2)-P(8) 84.18(12); P(1)-Fe(2)-P(8) 94.54(12); P(3)-  
Fe(2)-N(4) 89.3(3); P(3)-Fe(2)-Cl(1) 89.71(12); P(1)-Fe(2)-N(4) 92.5 (3);  
P(6)-Fe(2)-Cl(1) 86.64(12); Fe(2)-N(4)-N(3) 177.5(10).

unabhängigen Kationen in der Elementarzelle weist eine partielle Fehlordnung zwischen den Chlorid- und Distick-  
stoffliganden auf.<sup>[13]</sup> Bei der nachfolgenden Diskussion der  
Bindungslängen beziehen wir uns ausschließlich auf die  
Geometrie des nicht fehlgeordneten Kations (Abb. 2). Der  
Distickstoffabstand ist vergleichbar mit demjenigen im ver-

wandten Hydrido-Komplex **3**,<sup>[14]</sup> die Fe-N-Bindung ist kürzer,  
die Fe-P-Bindungen sind deutlich länger (**3**: N-N 1.070(12)  $\text{\AA}$ ,  
Fe-N 1.825(7)  $\text{\AA}$ , Fe-P (gemittelt) 2.240  $\text{\AA}$ ). Weiterhin ist die  
Fe-Cl-Bindung kürzer als in  $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$  **4**<sup>[15]</sup> und  $[\text{FeCl}_2(\text{depe})_2]$  **5**<sup>[16]</sup> (**4**: Fe-Cl 2.404(2)  $\text{\AA}$ , Fe-P (gemittelt) 2.208  $\text{\AA}$ ; **5**:  
Fe-Cl 2.344(2)  $\text{\AA}$ , Fe-P (gemittelt) 2.260  $\text{\AA}$ ).

Auch von  $[\text{FeBr}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$  **2** konnten Einkristalle  
erhalten und vermessen werden. Erste Ergebnisse der Struk-  
turlösung bestätigen, daß die Kationen von **2** analog zu  
denjenigen von **1** aufgebaut sind. Jedoch war bisher eine  
präzise Bestimmung der Geometrie aufgrund einer starken  
Fehlordnung der Liganden in beiden symmetrieunabhängigen  
Komplex-Kationen nicht möglich.<sup>[17]</sup>

Im allgemeinen sind Eisen(II)-Distickstoff-Komplexe stabil,  
sofern sie tertiäre Phosphane und Hydridionen als Coligan-  
den enthalten.<sup>[18]</sup> Eindrucksvoll zeigt sich diese Stabilität an  
den Komplexen  $[\text{FeH}_4(\text{PEtPh}_2)_3]$  und  $[\text{FeH}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_2]\text{BPh}_4$ , die Distickstoff aus der Luft fixieren können.<sup>[19]</sup>  
Im Gegensatz dazu ist der Stickstoff in den Komplexen **1** und  
**2** nur sehr schwach gebunden. Eine mögliche Erklärung für  
diesen Unterschied liegt darin, daß in der Übergangsmetall-  
N<sub>2</sub>-Bindung die  $\pi$ -Rückbindung in die  $\pi^*$ -Orbitale des N<sub>2</sub>  
dominiert. Diese Wechselwirkung kann durch Coliganden  
verstärkt werden, die die effektive Kernladung  $Z_{\text{eff}}$  erniedri-  
gen und damit die zur Rückbindung befähigten d-Orbitale des  
Metalls energetisch anheben. Hydrid als stärkster  $\sigma$ -Donor  
wirkt in dieser Hinsicht am effektivsten. So bindet die Fe-  
bis(hydrido)-Einheit N<sub>2</sub> ähnlich gut wie die analogen hydrid-  
freien Ruthenium- und Osmium-Verbindungen.<sup>[19b]</sup> Halogenide  
sind generell schwächere Donoren und besitzen auch  $\pi$ -  
Donorcharakter. Letzteres ist ungünstig, da der Beitrag des  $\pi$ -  
Donorliganden in den für die Rückbindung verantwortlichen  
Metall-t<sub>2g</sub>-Orbitalen die Fe-N-Überlappung vermindert. Mo-  
lekülorbital-Rechnungen scheinen diese Vermutung zu be-  
stätigen,<sup>[20]</sup> die von genereller Bedeutung für die Stabilität von  
Übergangsmetall-N<sub>2</sub>-Addukten ist.

In Anbetracht der Schwäche der Fe-N-Bindung überrascht  
es nicht, daß für **1** eine monomere Struktur gefunden wurde,  
da die verbrückende Koordination von N<sub>2</sub> eine gewisse  
Stabilität der Fe-N-Bindung voraussetzt. Somit erscheint die  
Existenz dimerer Eisen(II)-N<sub>2</sub>-Verbindungen mit oktaedri-  
scher Koordination bei Raumtemperatur äußerst unwahr-  
scheinlich.

Eingegangen am 7. Oktober 1997 [Z 11010]

**Stichwörter:** Eisen • Mößbauer-Spektroskopie • N<sub>2</sub>-Kom-  
plexe • Phosphankomplexe • Stickstoffixierung

- [1] J. M. Bellerby, M. J. Mays, P. L. Sears, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1232–1236.
- [2] D. Sellmann, A. Hennige, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 270–271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 276–278.
- [3] a) N. Lehnert, B. Wiesler, F. Tuczek, A. Hennige, D. Sellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8869–8878; b) *ibid.* **1997**, *119*, 8879–8888.
- [4] a) H. Kandler, C. Gauss, W. Bidell, S. Rosenberger, T. Bürgi, I. L. Eremenko, D. Veghini, O. Orama, P. Burger, H. Berke, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 541–548; b) H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2754–2768; c) W. E. Silverthorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1310–1311; d) D.

- Sellmann, E. Kleinschmidt, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 211–219; e) *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 595–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 571.
- [5] D. L. Hughes, G. J. Leigh, M. Jimenez-Tenorio, A. T. Rowley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 75–82.
- [6] a) I. E. Buys, L. D. Field, T. W. Hambley, A. E. D. McQueen, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1056–1059; b) A. Hills, D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, C41–C44; c) siehe Lit.<sup>[5]</sup>.
- [7] M. J. Mays, B. E. Prater, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 21–28.
- [8] Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von Standard Schlenk-Techniken oder in einer Glovebox ( $N_2$ ) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet und vor dem Einsatz destilliert. Die physikalischen Messungen erfolgten mit folgenden Geräten: IR-Spektren (CsI-Preßlinge): Matson Instruments 2030 Galaxy FTIR Spektrometer; UV/Vis-Spektren (Methanol,  $N_2$ -Atmosphäre): Bruins Omega 10 Spektrophotometer; NMR-Spektren: Bruker DRX 400.
- Eine Lösung von 0.4 g (0.74 mmol)  $[FeCl_2(depe)_2]$  in 50 ml MeOH wurde bei Raumtemperatur unter  $N_2$  über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 0.37 g (1.1 mmol)  $NaBPh_4$  in 10 ml MeOH fielen langsam orangefarbene quaderförmige Kristalle von **1** aus, die unter  $N_2$  abfiltriert wurden. Ausbeute: 0.6 g (95%);  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 233 K):  $\delta$  = 1.19 (m,  $CH_3$ ), 1.88 (m,  $CH_2$ ), 7.13 (m, Ph);  $^{31}P$ -NMR (200 MHz, Feststoff, 303 K):  $\delta$  = 61.5 (quin),  $^{31}P$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 233 K):  $\delta$  = 65.7 (s); IR:  $\tilde{\nu}_{NN}$  = 2088  $cm^{-1}$ ; UV/Vis:  $\lambda_{max}$  = 280 (7575), 333sh (2272), 382 (2020), 420sh nm ( $\epsilon$  = 1818 1 mol $^{-1}$   $cm^{-1}$ ); Elementaranalyse ber. für  $C_{44}H_{68}BCl_2P_4Fe$  (850.99): C 62.1, H 8.1, N 3.3; gef.: C 62.0, H 8.2, N 2.0. Bei Einwirkung geringer Mengen an Sauerstoff verfärbten sich Lösungen von **1** rot und von **2** grün, nach Zugabe von  $NaBPh_4$  fallen entsprechend farbige nadelförmige Kristalle aus, die sich unter  $N_2$  wieder orange färben.
- [9] Eine Lösung von 0.35 g (0.56 mmol)  $[FeBr_2(depe)_2]$  in 40 ml MeOH wurde bei Raumtemperatur unter  $N_2$  über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 0.28 g (0.84 mmol)  $NaBPh_4$  in 10 ml MeOH fielen langsam orangefarbene prismenförmige Kristalle von **2** aus, die unter  $N_2$  abfiltriert wurden. Ausbeute: 0.45 g (90%);  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CD_3OD$ , 303 K):  $\delta$  = 1.19 (m,  $CH_3$ ), 1.98 (m,  $CH_2$ ), 7.15 (m, Ph);  $^{31}P$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ , 233 K):  $\delta$  = 63.8 (s); IR:  $\tilde{\nu}_{NN}$  = 2091  $cm^{-1}$ ; UV/Vis:  $\lambda_{max}$  = 284 (8666), 328sh (4000), 394 nm ( $\epsilon$  = 1818 1 mol $^{-1}$   $cm^{-1}$ ); Elementaranalyse ber. für  $C_{44}H_{68}BBrN_2P_4Fe$  (895.45): C 59.0, H 7.7, N 3.1; gef.: C 56.3, H 7.4, N 1.6.
- [10] a) A. Hills, D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, C41–C44; b) siehe Lit.<sup>[5]</sup>
- [11]  $\delta$  = 0.26  $mm\ s^{-1}$  und  $\Delta E_Q$  = 1.42  $mm\ s^{-1}$  bei 77 K, siehe Lit.<sup>[5]</sup>
- [12] J. Silver, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *184*, 235–242.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Ein oranger Quader wurde unter Verwendung von üblichen Inertgastechniken ( $N_2$ ) auf einen Glasfaden aufgezogen und sofort gekühlt. Kristalldaten: triklin,  $P\bar{1}$  ( $\equiv$  Nr. 2),  $a$  = 13.425(3),  $b$  = 17.399(5),  $c$  = 19.937(5)  $\text{\AA}$ ,  $\alpha$  = 102.02(2),  $\beta$  = 91.16(1),  $\gamma$  = 95.7(3) $^\circ$ ,  $V$  = 4528(2)  $\text{\AA}^3$ ,  $Z$  = 4,  $\rho_{ber.}$  = 1.248  $g\ cm^{-3}$ ,  $\mu(Mo_K\alpha)$  = 0.566  $mm^{-1}$ . Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens P4 Diffraktometer ( $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 0.71073  $\text{\AA}$ , Graphit Monochromator,  $T$  = 203 K) zwischen  $4 < 2\theta < 50^\circ$ . 16528 (15785 symmetrieeunabhängige) Reflexe wurden gemessen. Die Lösung des Phasenproblems mit direkten Methoden (SIR92) führte zur Lokalisierung der Schweratome. Sukzessive Cyclen von Verfeinerungen (SHELXL93) und Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die weiteren Atomlagen. In der abschließenden Verfeinerung wurden die H-Atome mit idealisierten Positions- und isotropen Temperaturparametern berücksichtigt, 494 Parameter, semiempirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scan)  $R1$  = 0.077 (3108 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ),  $wR2$  = 0.202 (alle Daten). Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieeunabhängige Kationen. Eines dieser Kationen weist eine Fehlordnung der Chlorid- und Distickstoffliganden auf. Diese Fehlordnung über die zwei *trans*-Positionen ( $N_2$ , Cl) wurde durch partielle Besetzung dieser Positionen mit Chlorid bzw. Distickstoff modelliert, wobei der N-N-Abstand mit 1.10  $\text{\AA}$  festgehalten wurde. Das Besetzungsverhältnis  $Cl^-:N_2$  auf den beiden Positionen wurde zu 56:44 bzw. 44:56 verfeinert. Nur die Lagen der Schweratome (Fe, P, Cl) wurden anisotrop, die der C- und N-Atome isotrop verfeinert. Bei der Diskussion der Molekülgeometrie beziehen wir uns auf das nicht fehlgeordnete Kation. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlamm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407743 angefordert werden.
- [14] I. E. Buys, L. D. Field, T. W. Hambley, A. E. D. McQueen, *Acta Cryst. allogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1056–1059.
- [15] B. E. Wiesler, F. Tuczek, C. Näther, W. Bensch, *Acta Cryst. allogr. Sect. C* **1998**, *54*, 44–46.
- [16] M. V. Baker, L. D. Field, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2872–2876.
- [17] Vorläufige Kristalldaten von **2**: triklin,  $P\bar{1}$  ( $\equiv$  Nr. 1),  $a$  = 11.5727(3),  $b$  = 13.3353(4),  $c$  = 16.6220(3)  $\text{\AA}$ ,  $\alpha$  = 108.23(1),  $\beta$  = 101.235(2),  $\gamma$  = 104.545(2) $^\circ$ ,  $V$  = 2251(1)  $\text{\AA}^3$ ,  $Z$  = 2,  $\rho_{ber.}$  = 1.321  $g\ cm^{-3}$ ,  $\mu(Mo_K\alpha)$  = 1.40  $mm^{-1}$ .
- [18] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 193–202.
- [19] a) P. Giannoccaro, M. Rossi, A. Sacco, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 77–79; b) M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 203–206.
- [20] N. Lehnert, F. Tuczek, *J. Am. Chem. Soc.* eingereicht.

## Ein Gasphasenmodell für die $Pt^{+}$ -katalysierte Kupplung von Methan und Ammoniak\*\*

Massimiliano Aschi, Mark Brönstrup, Martin Diefenbach, Jeremy N. Harvey, Detlef Schröder\* und Helmut Schwarz\*

Professor Heribert Offermanns zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von Methan ist zur Zeit eine der zentralen Herausforderungen in der Chemie.<sup>[1]</sup> Neben rein akademischen Aspekten ist die Methanaktivierung von großer industrieller Bedeutung; ein auch ökonomisch attraktiver Prozeß ist die Herstellung der Grundchemikalie Blausäure über die Reaktion von Methan mit Ammoniak gemäß Gleichung (1).



Diese Reaktion verläuft allerdings endotherm ( $\Delta H = 61 \text{ kcal mol}^{-1}$ ),<sup>[2]</sup> so daß das thermochemische Gleichgewicht durch geeignete Eingriffe zur Produktseite verschoben werden muß. Industriell werden zwei Konzepte verfolgt,<sup>[3]</sup> die beide auf Platin als Katalysator zurückgreifen.<sup>[4]</sup> Der Degussa-Prozeß arbeitet bei sehr hohen Temperaturen (ca. 1500 K), während beim Andrussow-Verfahren Sauerstoff zudosiert wird, um die Energiebilanz durch Bildung von Wasser anstelle von Wasserstoff zu verbessern.

[\*] Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. M. Aschi, Dipl.-Chem. M. Brönstrup, Dipl.-Chem. M. Diefenbach, Dr. J. N. Harvey  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Fax: (+49) 30-314-21102  
E-mail: schw0531@www.chem.tu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. A. dankt der C. N. R. (Italien) für Unterstützung, und M. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium. Unser Dank gilt ferner P. E. M. Siegbahn für den Platin-Basisatz sowie der Degussa AG, die uns dieses reizvolle Thema nahegebracht hat.