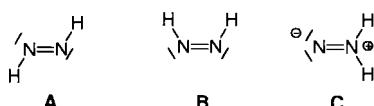


- [5] P. J. Harrington in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, Oxford, 1995, S. 797, zit. Lit.
- [6] G. Consiglio, A. Indolese, *Organometallics* 1991, 10, 3425.
- [7] B. M. Trost, C. A. Merlic, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9590; J. W. Faller, C. Lambert, M. R. Mazzieri, *J. Organomet. Chem.* 1990, 383, 161.
- [8] Y. Xu, B. Zhou, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 974.
- [9] G. C.-L. Jones, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* 1995, 107, 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 462; B. M. Trost, M.-H. Hung, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7757.
- [10] T. Kondo, H. Ono, N. Satake, T. Mitsudo, Y. Watanabe, *Organometallics* 1995, 14, 1945; S.-W. Zhang, T. Mitsudo, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.* 1993, 450, 197.
- [11] D. E. Bergbreiter, D. A. Weatherford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 883. Kürzlich wurde über eine Palladiumkomplex-katalysierte Reaktion von Allylalkoholen mit einer C-H-aktiven Methylenverbindung unter  $\text{CO}_2$ -Druck berichtet: M. Sakamoto, I. Shimidzu, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996, 69, 1065.
- [12] 1-Alkenkomplexe sind stabiler als Komplexe nichtterminaler Alkene; siehe R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 4621.
- [13] A. Van Rooy, E. N. Oriji, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Organometallics* 1995, 14, 34.
- [14] B. Åkermark, S. Hansson, B. Krakenberger, A. Vitagliano, K. Zetterberg, *Organometallics* 1984, 3, 679.
- [15] B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 4730.
- [16] Ein Mechanismus unter doppelter Retention kann nicht ausgeschlossen werden; siehe J. W. Faller, D. Linebarrier, *Organometallics* 1988, 7, 1670.

## Direkter Nachweis von *trans*-Diazen in Lösung durch Afbangen und Isolieren des Afbangproduktes\*\*

Dieter Sellmann\* und Andreas Hennige

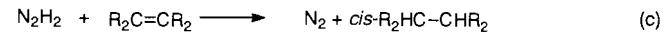
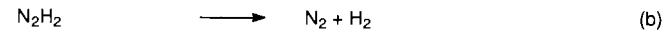
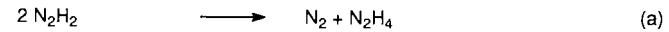
Mehr als 100 Jahre nach dem erstmaligen Postulat<sup>[1]</sup> der Existenz von Diazen  $\text{N}_2\text{H}_2$  bestehen über die Struktur und Reaktivität dieses vieratomigen Moleküls immer noch Kontroversen. Diazen, auch als Diimin oder Diimid bezeichnet, ist die Stammsubstanz aller Azoverbindungen. Im freien Zustand ist es extrem instabil ( $\Delta H_f^0(298) = 212.3 \pm 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[2]</sup> Bei der enzymatischen  $\text{N}_2$ -Fixierung wird Diazen als metallgebundene Zwischenstufe postuliert<sup>[3]</sup> und läßt sich durch Koordination an Metallatome in ein- und zweikernigen Komplexen stabilisieren.<sup>[4]</sup> Seine Existenz in der Gasphase bei verminderter Druck,<sup>[5]</sup> in kondensierter Phase bei Temperaturen  $< -165^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup> und in den bislang röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Komplexen<sup>[4]</sup> ist unzweifelhaft. In diesen Komplexen weist es ausnahmslos die *trans*-Struktur **A** auf, die anhand spektroskopischer Befunde auch für das unkomplexierte Diazen in der gasförmigen und in der festen Phase<sup>[5, 6]</sup> gefolgt wird.



[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. A. Hennige  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-7367  
E-mail: sellmann@anorganik.chemie.uni-erlangen.de

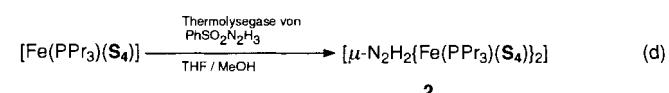
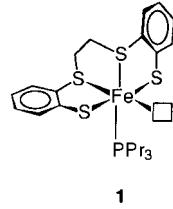
[\*\*] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 121. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 120. Mitteilung: D. Sellmann, T. Becker, F. Knoch, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 1092.

In Lösung ist Diazen dagegen eine rätselhafte Verbindung, weil nur indirekte Beweise für seine Struktur und strenggenommen sogar seine Existenz bestehen. Vorwiegend die Charakterisierung von Reaktionsprodukten ist ein indirekter Hinweis darauf, daß Diazen z. B. bei der Luftoxidation von  $\text{N}_2\text{H}_4$ , der Säurehydrolyse von  $\text{K}_2\text{N}_2(\text{CO}_2)_2$  oder der Thermolyse von Benzolsulfonsäurehydrazid als kurzlebige Zwischenstufe auftritt, die sofort disproportioniert [Gl. (a)], zerfällt [Gl. (b)] oder symmetrische Mehrfachbindungen des Typs  $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ,  $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$  oder  $\text{RN}=\text{NR}$  hydriert [Gl. (c)]. Weil diese Hydrie-

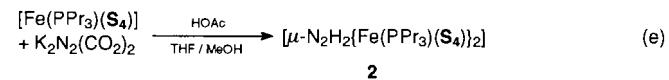


rungen immer *cis*-stereospezifisch verlaufen, sind für Diazen in Lösung die *cis*-Struktur **B** sowie die *iso*-Diazen- (Aminonitren)-Struktur **C** postuliert worden.<sup>[7–9]</sup> Es ist allerdings bisher nie gelungen, diese *in situ* hergestellten  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Spezies durch isolierbare Addukte direkt nachzuweisen. Alle Versuche, *trans*-, *cis*- oder *iso*- Diazen z. B. als Hetero-Diels-Alder-Addukte oder Metall- $\text{N}_2\text{H}_2$ -Komplexe abzufangen, waren erfolglos. Hinzu kommt, daß nach Rechnungen *trans*-Diazen das stabilste der drei Isomere **A–C** ist.<sup>[10]</sup> Das Auftreten von *cis*- oder *iso*-Diazen in Lösung setzt daher Isomerisierungsprozesse voraus.

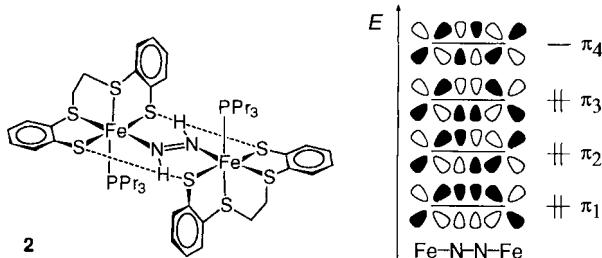
Durch Koordination von  $\text{N}_2\text{H}_2$  an das  $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)]$ -Fragment **1** ( $\text{S}_4 = 1,2\text{-Bis}(2\text{-sulfanylphenylthio})ethan-Dianion$ ;  $\square =$  freie Koordinationsstelle) ist uns jetzt der erste direkte Nachweis von Diazen in Lösung gelungen.  $\text{N}_2\text{H}_2$  wurde dabei auf zwei voneinander unabhängigen Wegen gebildet und in Form des vollständig charakterisierten Diazen-Komplexes  $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)\}_2]$  **2** abgesangen. Im ersten Fall wurde Benzolsulfonsäurehydrazid thermolysiert [Gl. (d)] und das gebildete



$\text{N}_2\text{H}_2$  im Argonstrom in eine THF/MeOH-Lösung des  $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)]$ -Fragments eingeleitet. Im zweiten Fall wurde eine THF/MeOH-Lösung des  $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)]$ -Fragments mit festem  $\text{K}_2\text{N}_2(\text{CO}_2)_2$  versetzt und die resultierende Suspension mit Essigsäure angesäuert [Gl. (e)]. In beiden Fällen schlug die Farbe



der Lösungen von Olivgrün ( $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)]$ -Fragment) nach Tiefblau um, woraufhin sich der Diazen-Komplex **2** in hohen Ausbeuten isolieren ließ. Dieser ist von uns kürzlich durch Oxidation des Hydrazin-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)]$  erhalten und vollständig charakterisiert worden.<sup>[11]</sup> Es ist der erste  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Komplex, der in Mengen von bis zu 10 g synthetisiert wurde und in dem der Diazenligand die röntgenstrukturanalytisch gesicherte *trans*-Struktur aufweist (Schema 1).



Schema 1. Links: schematische Darstellung der Struktur von 2; rechts: die Molekülorbitale  $\pi_1$ – $\pi_4$  des 4z6e- $\pi$ -Elektronensystems des  $\text{FeNH=NHFe}$ -Chromophors von 2.

In 2 verbindet ein *trans*-Diazen-Ligand zwei enantiomere  $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)]$ -Fragmente. Der  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Ligand wird durch sterische Abschirmung, vor allem aber durch ein 4z6e- $\pi$ -Elektronensystem im  $\text{FeNH=NHFe}$ -Gerüst und  $\text{N}-\text{H} \cdots (\text{S})_2$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen je drei Zentren stabilisiert.<sup>[11]</sup> Die tiefblaue Farbe, die die Bildung von 2 leicht erkennen lässt, ist auf  $\pi_3$ - $\pi_4$ -Übergänge des  $\text{FeNH=NHFe}$ -Chromophors zurückzuführen. Zusätzlich zu den  $\sigma$ -Bindungen resultieren aus den besetzten d-Orbitalen der Eisenzentren und den Diazen-p-Orbitalen vier lokalisierte  $\pi$ -Molekülorbitale, von denen drei besetzt sind (Schema 1). Zwei dieser Orbitale sind bindend, und eines ist antibindend bezüglich der N-N-Bindung, so daß eine bindende  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den N-Atomen resultiert. Die N-N-Bindung im komplexierten  $\text{N}_2\text{H}_2$  hat daher wie im freien  $\text{N}_2\text{H}_2$  Doppelbindungscharakter. In Übereinstimmung damit weist das komplexierte Diazen ( $r(\text{N}-\text{N}) = 128.8(15)$  pm,  $\delta(\text{N}-\text{N}-\text{H}) = 105.0^\circ$ ) nahezu die für freies *trans*-Diazen berechnete Struktur auf ( $r(\text{N}-\text{N}) = 126.6$  pm,  $\delta(\text{N}-\text{N}-\text{H}) = 105.4^\circ$ ).<sup>[10]</sup>

Somit ist es erstmals gelungen,  $\text{N}_2\text{H}_2$  aus Lösung durch Bildung stabiler Addukte abzufangen, in denen es als *trans*-Diazen vorliegt. Hinweise auf die Existenz von *cis*- oder *iso*-Diazen in Lösung wurden nicht erhalten. Zwar kann nicht ausgeschlossen werden, daß *cis*- oder *iso*-Diazen in Lösung möglicherweise trotzdem auftreten, doch ist festzustellen, daß *trans*-Diazen das einzige  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Isomer ist, für das in der Gasphase, im festen Zustand und jetzt auch in Lösung ein positiver Nachweis erbracht werden konnte. UV-spektroskopische Untersuchungen legen ebenfalls nahe, daß bei der Säurehydrolyse von  $\text{K}_2\text{N}_2(\text{CO}_2)_2$  in wässriger Lösung als einziges nachweisbares Diazen-Isomer das *trans*-konfigurierte entsteht.<sup>[12]</sup> Es stellt sich daher die Frage, ob für die stereospezifische *cis*-Hydrierung von Mehrfachbindungen mit  $\text{N}_2\text{H}_2$  tatsächlich das Auftreten von *cis*-Diazen (oder gar *iso*-Diazen) postuliert werden muß. Die meisten theoretischen Rechnungen nehmen für diese Hydrierungen *cis*-Diazen und pericyclische Übergangszustände an, ergeben allerdings auch, daß *cis*- und *iso*- $\text{N}_2\text{H}_2$  bis zu 20 bzw. 105  $\text{kJ mol}^{-1}$  instabiler sind als *trans*-Diazen.<sup>[10]</sup> Die Annahme von *cis*-Diazen erfordert daher stets endergonische *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisierungen und führt zu einem „mechanistischen Dilemma“.<sup>[13]</sup> Bei einem Mechanismus für diese *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisierung wurden Brønstedt-Base-katalysierte Protonierungs-De-protonierungsreaktionen von  $\text{N}_2\text{H}_2$  vorgeschlagen.<sup>[14]</sup> Die erwartungsgemäß relativ hohe und für  $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ <sup>[15]</sup> sowie 2 ebenfalls experimentell nachgewiesene Acidität der NH-Gruppen sollte einen solchen Mechanismus begünstigen. Die *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisierung bleibt aber endergonisch. Dies unterstreicht, daß die Hydrierung von  $\pi$ -Bindungen möglicherweise auch durch *trans*- $\text{N}_2\text{H}_2$  und schnelle mehrstufige Mechanismen zu erklären ist.<sup>[16, 17]</sup> In jedem Fall stellen die hier beschriebenen Experimente und Resultate die bisher für Diazen in Lösung stets postulierte *cis*-Struktur sehr in Frage.

## Experimentelles

Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen unter Argon in absoluten, argongesättigten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur durchgeführt.  $\text{K}_2\text{N}_2(\text{CO}_2)_2$  wurde nach Lit. [1] synthetisiert. Die 0.2 M Essigsäure wurde entgast und mit Argon gesättigt. Vorsicht! Bei Temperaturen  $> 135^\circ\text{C}$  zersetzt sich Benzolsulfonsäurehydrazid explosionsartig!

Synthese von 2 mit Benzolsulfonsäurehydrazid als Diazenquelle: Der Versuch wurde in einer Ganzglasapparatur durchgeführt. Thermolyse- und Absorptionskolben wurden durch ein 1 m langes Glasrohr ( $\varnothing = 7$  mm) mit integrierter Kühlwendel verbunden, das auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt wurde.

[ $\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)$ ]: Eine Lösung von 155 mg (0.5 mmol)  $\text{H}_2\text{-S}_4$  in 25 mL THF wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.4 mL (1 mmol) 2.5 M  $n\text{BuLi}$  in *n*-Hexan und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur mit einer Lösung von 100 mg (0.5 mmol)  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  in 25 mL MeOH versetzt. Es resultierte eine tiefrote Lösung, deren Farbe beim Eintropfen von 0.1 mL (0.5 mmol)  $\text{PPr}_3$  nach olivgrün umschlug. Diese Lösung wurde filtriert und in den Absorptionskolben überführt.

[ $\mu\text{-N}_2\text{H}_2\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)_2$ ]: Im Thermolysekolben wurden ca. 5 g Benzolsulfonsäurehydrazid (Schmp. 105 °C) unter zunehmender Gasentwicklung vorsichtig auf 120 °C erwärmt. Nach Erhitzen auf über 110 °C wurde ein kräftiger Argonstrom durch die Apparatur geleitet. Die Farbe der  $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)]$ -Lösung schlug sofort auf Grünblau um und änderte sich danach in 30 min zu einem kräftigen Blau. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile der blauen Lösung verblieb ein dunkelblauer Rückstand, der aus einer Lösung von 20 mL THF, die mit 30 mL MeOH überschichtet und auf  $-22^\circ\text{C}$  gekühlt wurde, umkristallisiert wurde. Es wurden violette Kristalle von 2 erhalten, die nach 4 d abgetrennt, mit 20 mL MeOH und 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden (100 mg, 37% bezogen auf  $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)]$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.9$  (m, 18 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.2–1.6 (m, 24 H;  $\text{CH}_2$ ), 1.6–3.0 (m, 8 H;  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 6.6–7.6 (m, 16 H;  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 15.2, 15.5 (2s, 2 H,  $\text{N}_2\text{H}_2$ ); UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 623 (11800); Elementaranalyse ( $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_8$ ): ber. C 51.20, H 6.35, N 2.60, S 23.77; gef. C 51.26, H 6.39, N 2.54, S 23.78.

Synthese von 2 mit  $\text{K}_2\text{N}_2(\text{CO}_2)_2$  als Diazenquelle: Wie im vorhergehend beschriebenen Versuch wurde eine Lösung von  $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)]$  aus 310 mg (1 mmol)  $\text{H}_2\text{-S}_4$  in 20 mL THF, 0.8 mL (2 mmol) 2.5 M  $n\text{BuLi}$  in *n*-Hexan, 199 mg (1 mmol)  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  in 10 mL MeOH und 0.2 mL (1 mmol)  $\text{PPr}_3$  synthetisiert. Die resultierende olivgrüne Lösung wurde filtriert, mit 500 mg (2.5 mmol) festem  $\text{K}_2\text{N}_2(\text{CO}_2)_2$  und anschließend tropfenweise mit 5 mL (1 mmol) 0.2 M Essigsäure versetzt. Unter Gasentwicklung bildete sich sofort eine tiefblaue Lösung, die bis zur Trockene eingegengt wurde. Der Rückstand wurde in 30 mL THF gelöst, die Lösung filtriert, mit 40 mL MeOH überschichtet und auf  $-22^\circ\text{C}$  gekühlt. Die ausgefallenen, violetten Kristalle wurden nach 5 d abgetrennt, mit 20 mL MeOH und 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (420 mg, 78% bezogen auf  $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{S}_4)]$ ). Elementaranalyse ( $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_8$ ): ber. C 51.20, H 6.35, N 2.60, S 23.77; gef. C 51.39, H 6.40, N 2.46, S 23.98.

Ein eingegangener am 4. September 1996 [Z 9525]

## Stichworte:

Diazen · N-Liganden · Isomerisierungen

- [1] J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1892**, 271, 127.
- [2] a) S. N. Foner, R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 3162; b) *ibid.* **1958**, 28, 719.
- [3] G. E. Hoch, K. C. Schneider, R. H. Burris, *Biochim. Biophys. Acta* **1960**, 37, 273.
- [4] a) D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 44, C46; b) D. Sellmann, W. Sogolowek, F. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1271; c) G. L. Hillhouse, T.-Y. Cheng, A. Ponce, A. L. Rheingold, *ibid.* **1994**, 106, 703 bzw. **1994**, 33, 657; d) G. L. Hillhouse, M. R. Smith III, T.-Y. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8638; e) J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. S. Ennis, M. A. Lopez, R. Guillard, *ibid.* **1992**, 114, 8074.
- [5] R. A. Back, C. Willis, D. A. Ramsay, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 1006.
- [6] N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1456.
- [7] E. J. Corey, D. J. Pasto, W. L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2957.
- [8] S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 271.
- [9] E. E. van Tamelen, R. S. Dewey, M. F. Lease, W. H. Pirkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4302.
- [10] J. A. Popple, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4385.
- [11] D. Sellmann, H. Friedrich, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 48, 76.
- [12] D. M. Stanbury, H. R. Tang, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1388.
- [13] D. J. Pasto, *Org. React.* **1991**, 40, 91.
- [14] M. L. McKee, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13608.
- [15] D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 90, 309.
- [16] D. J. Pasto, D. M. Chipman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2290.
- [17] H. S. Rzepa, D. K. Agrafiotis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 475.