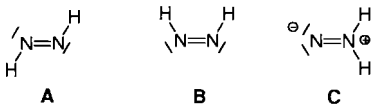


- [5] P. J. Harrington in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, Oxford, 1995, S. 797, zit. Lit.
 [6] G. Consiglio, A. Indolese, *Organometallics* 1991, 10, 3425.
 [7] B. M. Trost, C. A. Merlic, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9590; 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 CO₂-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. Orij, 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.

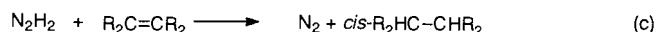
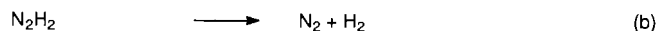
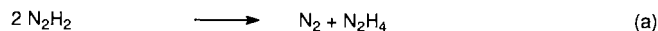
Direkter Nachweis von *trans*-Diazen in Lösung durch Abfangen und Isolieren des Abfangproduktes**

Dieter Sellmann* und Andreas Hennige

Mehr als 100 Jahre nach dem erstmaligen Postulat^[1] der Existenz von Diazen N₂H₂ 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 ($\Delta H_f^0(298) = 212.3 \pm 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[2] Bei der enzymatischen N₂-Fixierung wird Diazen als metallgebundene Zwischenstufe postuliert^[3] und läßt sich durch Koordination an Metallatome in ein- und zweikernigen Komplexen stabilisieren.^[4] Seine Existenz in der Gasphase bei vermindertem Druck,^[5] in kondensierter Phase bei Temperaturen < -165 °C^[6] und in den bislang röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Komplexen^[4] 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^[5,6] gefolgert wird.

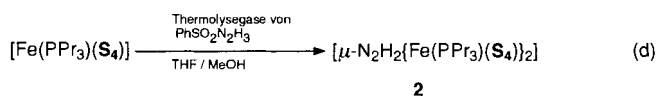
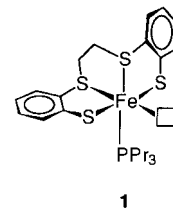


In Lösung ist Diazen dagegen eine rätselhafte Verbindung, weil nur indirekte Beweise für seine Struktur und strenggenommen sogar seine Existenz bestehen. Vorwiegend die Charakterisierung von Reaktionsprodukten ist ein indirekter Hinweis darauf, daß Diazen z. B. bei der Luftoxidation von N₂H₄, der Säurehydrolyse von K₂N₂(CO₂)₂ oder der Thermolyse von Benzolsulfonsäurehydrazid als kurzlebige Zwischenstufe auftritt, die sofort disproportioniert [Gl. (a)], zerfällt [Gl. (b)] oder symmetrische Mehrfachbindungen des Typs RC≡CR, R₂C=CR₂ oder RN=NR hydriert [Gl. (c)]. Weil diese Hydrie-

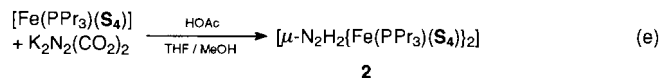


rungen immer *cis*-stereospezifisch verlaufen, sind für Diazen in Lösung die *cis*-Struktur **B** sowie die *iso*-Diazene- (Aminonitren)-Struktur **C** postuliert worden.^[7-9] Es ist allerdings bisher nie gelungen, diese in situ hergestellten N₂H₂-Spezies durch isolierbare Addukte direkt nachzuweisen. Alle Versuche, *trans*-, *cis*- oder *iso*-Diazene z. B. als Hetero-Diels-Alder-Addukte oder Metall-N₂H₂-Komplexe abzufangen, waren erfolglos. Hinzu kommt, daß nach Rechnungen *trans*-Diazene das stabilste der drei Isomere **A–C** ist.^[10] Das Auftreten von *cis*- oder *iso*-Diazenen in Lösung setzt daher Isomerisierungsprozesse voraus.

Durch Koordination von N₂H₂ an das [Fe(PPr₃)(S₄)]-Fragment **1** (S₄ = 1,2-Bis(2-sulfanylphenylthio)ethan-Dianion; □ = freie Koordinationsstelle) ist uns jetzt der erste direkte Nachweis von Diazen in Lösung gelungen. N₂H₂ wurde dabei auf zwei voneinander unabhängigen Wegen gebildet und in Form des vollständig charakterisierten Diazen-Komplexes [μ-N₂H₂-{Fe(PPr₃)(S₄)}₂] **2** abgefangen. Im ersten Fall wurde Benzolsulfonsäurehydrazid thermolysiert [Gl. (d)] und das gebildete



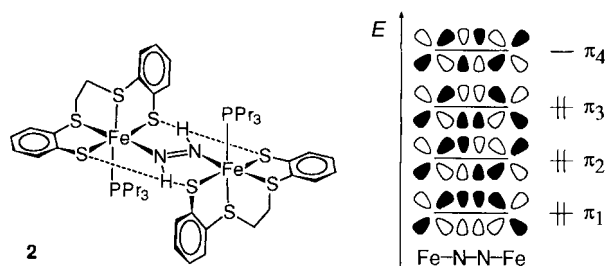
N₂H₂ im Argonstrom in eine THF/MeOH-Lösung des [Fe(PPr₃)(S₄)]-Fragments eingeleitet. Im zweiten Fall wurde eine THF/MeOH-Lösung des [Fe(PPr₃)(S₄)]-Fragments mit festem K₂N₂(CO₂)₂ versetzt und die resultierende Suspension mit Essigsäure angesäuert [Gl. (e)]. In beiden Fällen schlug die Farbe



der Lösungen von Olivgrün ([Fe(PPr₃)(S₄)]-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 [Fe(N₂H₄)(PPr₃)(S₄)] erhalten und vollständig charakterisiert worden.^[11] Es ist der erste N₂H₂-Komplex, der in Mengen von bis zu 10 g synthetisiert wurde und in dem der Diazenligand die röntgenstrukturanalytisch gesicherte *trans*-Struktur aufweist (Schema 1).

[*] 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.



Schema 1. Links: schematische Darstellung der Struktur von 2; rechts: die Molekülorbitale π_1 – π_4 des 4z6e- π -Elektronensystems des FeNH=NHFe-Chromophors von 2.

In 2 verbindet ein *trans*-Diazon-Ligand zwei enantiomere $[\text{Fe}(\text{PPR}_3)(\text{S}_4)]$ -Fragmente. Der N_2H_2 -Ligand wird durch sterische Abschirmung, vor allem aber durch ein 4z6e- π -Elektronensystem im FeNH=NHFe-Gerüst und N–H...(S_2)-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen je drei Zentren stabilisiert.^[11] Die tiefblaue Farbe, die die Bildung von 2 leicht erkennen läßt, ist auf π_3 – π_4 -Übergänge des FeNH=NHFe-Chromophors zurückzuführen. Zusätzlich zu den σ -Bindungen resultieren aus den besetzten d-Orbitalen der Eisenzentren und den Diazon-p-Orbitalen vier lokalisierte π -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 π -Wechselwirkung zwischen den N-Atomen resultiert. Die N–N-Bindung im komplexierten N_2H_2 hat daher wie im freien N_2H_2 Doppelbindungscharakter. In Übereinstimmung damit weist das komplexierte Diazon ($r(\text{N}-\text{N}) = 128.8(15)$ pm, $\delta(\text{N}-\text{N}-\text{H}) = 105.0^\circ$) nahezu die für freies *trans*-Diazon berechnete Struktur auf ($r(\text{N}-\text{N}) = 126.6$ pm, $\delta(\text{N}-\text{N}-\text{H}) = 105.4^\circ$).^[10]

Somit ist es erstmals gelungen, N_2H_2 aus Lösung durch Bildung stabiler Addukte abzufangen, in denen es als *trans*-Diazon vorliegt. Hinweise auf die Existenz von *cis*- oder *iso*-Diazon in Lösung wurden nicht erhalten. Zwar kann nicht ausgeschlossen werden, daß *cis*- oder *iso*-Diazon in Lösung möglicherweise trotzdem auftreten, doch ist festzustellen, daß *trans*-Diazon das einzige N_2H_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 Diazon-Isomer das *trans*-konfigurierte entsteht.^[12] Es stellt sich daher die Frage, ob für die stereospezifische *cis*-Hydrierung von Mehrfachbindungen mit N_2H_2 tatsächlich das Auftreten von *cis*-Diazon (oder gar *iso*-Diazon) postuliert werden muß. Die meisten theoretischen Rechnungen nehmen für diese Hydrierungen *cis*-Diazon und pericyclische Übergangszustände an, ergeben allerdings auch, daß *cis*- und *iso*- N_2H_2 bis zu 20 bzw. 105 kJ mol^{–1} instabiler sind als *trans*-Diazon.^[10] Die Annahme von *cis*-Diazon erfordert daher stets endergonische *trans* → *cis*-Isomerisierungen und führt zu einem „mechanistischen Dilemma“.^[13] Bei einem Mechanismus für diese *trans* → *cis*-Isomerisierung wurden Brønstedt-Base-katalysierte Protonierungs-Deprotonierungsreaktionen von N_2H_2 vorgeschlagen.^[14] Die erwartungsgemäß relativ hohe und für $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ ^[15] sowie 2 ebenfalls experimentell nachgewiesene Acidität der NH-Gruppen sollte einen solchen Mechanismus begünstigen. Die *trans* → *cis*-Isomerisierung bleibt aber endergonisch. Dies unterstreicht, daß die Hydrierung von π -Bindungen möglicherweise auch durch *trans*- N_2H_2 und schnelle mehrstufige Mechanismen zu erklären ist.^[16, 17] In jedem Fall stellen die hier beschriebenen Experimente und Resultate die bisher für Diazon 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 °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 °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 °C mit 0.4 mL (1 mmol) 2.5 M *n*-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) PPR_3 nach olivgrün umschlug. Diese Lösung wurde filtriert und in den Absorptionskolben überführt.

$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPR}_3)(\text{S}_4)\}_2]$ 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 °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 $[\text{Fe}(\text{PPR}_3)(\text{S}_4)]$). ¹H-NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.9$ (m, 18 H; CH_3), 1.2–1.6 (m, 24 H; CH_2), 1.6–3.0 (m, 8 H; C_2H_4), 6.6–7.6 (m, 16 H; C_6H_4), 15.2, 15.5 (2 s, 2 H, N_2H_2); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 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*-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) 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 eingengt wurde. Der Rückstand wurde in 30 mL THF gelöst, die Lösung filtriert, mit 40 mL MeOH überschichtet und auf –22 °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.

Eingegangen am 4. September 1996 [Z9525]

Stichworte: Diazon • 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. Soglowek, 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. Pople, *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.