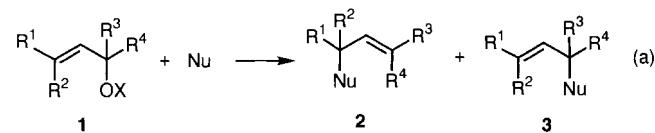


- f) T. Toru, Y. Watanabe, M. Tsusaka, Y. Ueno, *ibid.* **1993**, *115*, 10464; g) Y. Guindon, B. Guerrin, C. Chabot, N. Mackintosh, W. W. Ogilvie, *Synlett* **1995**, 449; h) M. B. Andrus, A. B. Argade, X. Chen, M. G. Pamment, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2945; i) K. S. Feldman, A. L. Romanelli, R. E. Ruckle, Jr., G. Jean, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 100.
- [6] Das Substrat **7** wurde in 87% Ausbeute durch Acylierung des chiralen Auxiliars mit dem Säurechlorid der käuflich erhältlichen Monoethylfumarsäure hergestellt.
- [7] Synthese des vom Diphenylalanin abgeleiteten Oxazolidinon: M. P. Sibi, P. K. Deshpande, A. J. La Loggia, J. W. Christensen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8961.
- [8] Die Regioselektivität bei den Radikaladditionen wurde durch NMR-Analyse des Reaktionsgemisches bestimmt. Vergleichsproben der regio- und diastereomeren (1:1) Monoethylbersteinsäuren wurden über einen unabhängigen Weg hergestellt [3 b], und das chirale Auxiliar wurde durch Standardmethoden eingeführt. Die 400-MHz-NMR-Spektren der vier regio- diastereomeren Produkte zeigen für die Methylenprotonen gut voneinander getrennte Signale, so daß eine zweifelsfrei Bestimmung der Produktverhältnisse möglich ist.
- [9] Andere Lanthanid-Lewis-Säuren wie La(OTf)<sub>3</sub>, Gd(OTf)<sub>3</sub>, Pr(OTf)<sub>3</sub>, Tb(OTf)<sub>3</sub> und Eu(OTf)<sub>3</sub> wurden ebenfalls getestet, gaben allerdings niedrigere Selektivitäten.
- [10] Mehrere Reaktionsbedingungen wurden untersucht: iPrMgBr, CuBr · SMe<sub>2</sub>, -78 °C; MeMgBr, CuBr · SMe<sub>2</sub>; MeMgBr, CuCN; MeLi, CuCN.
- [11] Es wurden auch geringe Mengen an Ethyrradikal-Additions-Produkten (aus Triethylboran) erhalten.
- [12] Mit älterem Tributylzinnhydrid tritt ein gewisses Maß an Epimerisierung auf.
- [13] M. P. Sibi, P. K. Deshpande, A. J. La Loggia, *Synlett* **1996**, 343.
- [14] a) J. R. Gage, D. A. Evans, *Org. Synthesis* **1989**, *68*, 83; b) D. L. Boger, S. L. Colletti, T. Honda, R. F. Menezes, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5607.
- [15] Das chirale Auxiliar wurde in 99% Ausbeute zurückgewonnen.
- [16] Die analytischen Daten von **4** stimmen mit den Literaturdaten überein: Schmp. 105–107 °C;  $[\alpha]_D^{26} = -28.14$  ( $c = 1.020$ , in CHCl<sub>3</sub>) [ $+$ ]-**4**: Schmp. 96–98 °C;  $[\alpha]_D^{26} = 27.2$  ( $c = 1.45$  in CHCl<sub>3</sub>); H. Takahata, Y. Uchida, T. Momose, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5628; *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4123].
- [17] Die analytischen Daten von **5** stimmen mit den Literaturdaten überein: Schmp. 110–111 °C;  $[\alpha]_D^{26} = -26.29$  ( $c = 1.240$  in CHCl<sub>3</sub>) [Schmp. 108 °C;  $[\alpha]_D^{26} = -26$  ( $c = 1.93$  in CHCl<sub>3</sub>)]; J. Mulzer, N. Salimi, H. Hartl, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 457; H. Takahata, Y. Uchida, T. Momose, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5628.
- [18] Die Einführung der C-3-Methylgruppe durch Enolat-Alkylierung des Butyrolactons verläuft mit geringen Ausbeuten und ist nur mit der Carbonsäuregruppe als C-4-Substituent möglich; M. P. Sibi, J. Ji, unveröffentlichte Ergebnisse.

dagegen liegt weit hinter der durch sie katalysierten Hydrierung zurück.<sup>[4]</sup> Synthetisch verwertbare stereo- und regiokontrollierte C-C-Verknüpfungen sind noch unerforscht. Wir berichten nun über eine hochselektive, Iridiumkomplex-katalysierte allylische Alkylierung mit Kohlenstoffnucleophilen [Gl. (a)].



**a:** R<sup>1</sup> = nPr, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H; **b:** R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H

**c:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H; **d:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H

**e:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = Me; **f:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Me, R<sup>4</sup> = nBu

**g:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Me, R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CMe<sub>2</sub>

Die Übergangsmetallkomplex-katalysierte allylische Alkylierung mit Kohlenstoffnucleophilen ist eine sehr wichtige Methode zum Aufbau von komplexen organischen Molekülen. Palladium-,<sup>[5]</sup> Nickel-,<sup>[6]</sup> Molybdän-,<sup>[7]</sup> Eisen-,<sup>[8]</sup> Wolfram-<sup>[9]</sup> und Rutheniumkomplexe<sup>[10]</sup> dienen dabei als Katalysatoren. Die oxidative Addition des allylischen Substrats an den niedervalenten Übergangsmetallkomplex führt in diesen Fällen zu einem  $\pi$ -Allylkomplex, der dann vom Nucleophil angegriffen wird, wobei das Endprodukt entsteht. Bei dieser Reaktion ist die Steuerung der Regioselektivität sehr wichtig. Eines der am besten untersuchten Übergangsmetalle für die Katalyse der allylischen Alkylierung ist Palladium. Im allgemeinen lenken Palladiumkomplexe den Angriff an das weniger substituierte Allylende. Dagegen leiten Molybdän-, Wolfram- und Rutheniumkomplexe den Angriff eher zum höher substituierten Allylende. Den vollständig regioselektiven nucleophilen Angriff am höher substituierten Allylende zu erreichen ist eine Herausforderung für die Synthetiker.

Die Reaktion von (*E*)-2-Hexenylacetat (**1a**, X = Ac) mit dem Malonsäurediethylesteranion in Gegenwart von [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> führte zu einem Gemisch aus **2a** und **3a**. Das Produkt **2a** entstand durch Alkylierung am höher substituierten und das Produkt **3a** durch Alkylierung am weniger substituierten Allylende. Die Art des zusätzlich zugegebenen Phosphorliganden hat einen deutlichen Einfluß auf die Selektivität und Ausbeute der Reaktion. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. P(OPh)<sub>3</sub> war der wirksamste Ligand: Die Reaktion war innerhalb von 3 Stunden bei Raumtemperatur vollständig und die Ausbeute ausgezeichnet; Verbindung **2a** wurde zudem mit 96% Selektivität erhalten (Nr. 1). Die Reaktion mit P(OEt)<sub>3</sub> als Ligand führte zu ähnlich guter Ausbeute, aber die Selektivität war sehr gering

Tabelle 1. Einfluß des Phosphorliganden auf die Iridiumkomplex-katalysierte Alkylierung von **1a**, X = Ac, mit dem Malonsäurediethylesterdianion [a].

Nr.	Ligand	Bedingungen	Ausbeute [%] [b]	<b>2a</b> : <b>3a</b> [c]
1	P(OPh) <sub>3</sub>	Raumtemperatur, 3 h	89	96:4
2	P(OEt) <sub>3</sub>	THF, Rückfluß, 3 h	81	59:41
3	P(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>	THF, Rückfluß, 9 h	44	53:47
4	PPh <sub>3</sub>	THF, Rückfluß, 16 h	6	24:76
5	P <i>n</i> Bu <sub>3</sub>	THF, Rückfluß, 16 h	0	–

[a] Ein Gemisch aus **1a**, X = Ac (2 mmol), NaCH(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub> (4 mmol), [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> (0.04 mmol), dem jeweiligen Phosphorliganden (0.16 mmol) und THF (10 mL) wurde unter Argon gerührt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Gaschromatographisch bestimmt.

## Hochselektive, Iridiumkomplex-katalysierte allylische Alkylierung mit Kohlenstoffnucleophilen am höher substituierten Allylende: eine effektive Methode zum Aufbau von quartären Kohlenstoffzentren\*\*

Ryo Takeuchi\* und Mikihiro Kashio

Iridiumkomplexe sind als Modelle für Zwischenstufen von katalytischen Reaktionen untersucht worden. Als Beispiel sei die bekannte oxidative Additionsreaktion des Komplexes [IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] genannt.<sup>[1]</sup> Seit Crabtree über einen kationischen Iridiumkomplex als hochwirksamen Katalysator für die Hydrierung von Alkenen berichtet hat,<sup>[2]</sup> sind Iridiumkomplexe als effektive Hydrierungskatalysatoren eingehend untersucht worden. Kürzlich wurde über eine Iridiumkomplex-katalysierte asymmetrische Hydrierung berichtet.<sup>[3]</sup> Die Entwicklung von C-C-Verknüpfungen mit Iridiumkomplexen als Katalysatoren

[\*] Prof. Dr. R. Takeuchi, M. Kashio  
Department of Environmental Science  
Faculty of Science, Yokohama City University  
Kanazawa-ku, Yokohama 236 (Japan)  
Telefax: Int. +45/7872218  
E-mail: rtakeuchi@yokohama-cu.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Ciba-Geigy Foundation (Japan) for the Promotion of Science unterstützt.

(Nr. 2). Mit stärker elektronenliefernden Phosphorliganden, wie den Phosphanen  $\text{PPh}_3$  und  $\text{PnBu}_3$ , wurden nur geringe Ausbeuten erzielt (Nr. 4 und 5).

Wir haben anschließend die Reaktionen einer Reihe von allylischen Verbindungen **1** untersucht. Die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse belegen, daß eine hoch regioselektive Alkylierung am höher substituierten Allylende erreicht wurde.

Tabelle 2. Iridiumkomplex-katalysierte allylische Alkylierungen mit Kohlenstoff-nucleophilen gemäß Gleichung (a) [a].

Nr.	1, X	t [h]	Nu	Ausbeute [%] [b]	2:3 [c]
1	<b>1a</b> , Ac	3	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	89	96:4
2[d,e]	<b>1a</b> , Ac	8	$\text{NaCHAcCO}_2\text{Et}$	85	93[f]:7
3	<b>1a</b> , Ac	3	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	90	97:3
4	<b>1a</b> , $\text{CO}_2\text{Me}$	1	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	94	97:3
5[d,e]	<b>1a</b> , H	2	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	100	96:4
6	<b>1b</b> , Ac	3	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	98	99:1
7	<b>1c</b> , Ac	3	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	77	97:3
8	<b>1d</b> , $\text{COCF}_3$	5	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	70	95:5
9	<b>1e</b> , Ac	2	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	80	0:100
10	<b>1e</b> , Ac	2	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	70	0:100
11[e]	<b>1f</b> , Ac	16	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	80	0:100
12[e,g]	<b>1f</b> , Ac	16	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	78	0:100
13[e]	<b>1g</b> , Ac	18	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	85	0:100
14[e,g]	<b>1g</b> , Ac	18	$\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	80	0:100

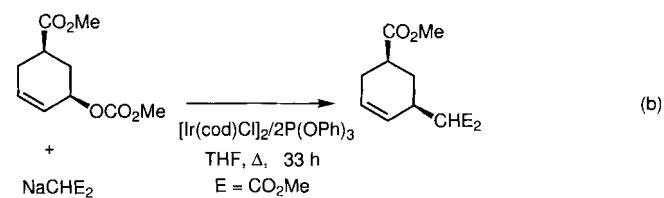
[a] Ein Gemisch aus **1** (2 mmol), Nucleophil (4 mmol),  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (0.04 mmol),  $\text{P}(\text{OPh})_3$  (0.16 mmol) und THF (10 mL) wurde unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Gaschromatographisch bestimmt. [d] Unter Rückfluß. [e] 6 mmol Nucleophil. [f] 1:1-Gemisch der Diastereomere. [g] 0.08 mmol  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , 0.32 mmol  $\text{P}(\text{OPh})_3$ .

Die Reaktionen liefen außer beim Allylalkohol **1a**,  $X = \text{H}$ , glatt bei Raumtemperatur ab. Das Natriumsalz des Acetoessigsäureethylesters konnte ebenfalls als Kohlenstoffnucleophil eingesetzt werden (Nr. 2). Das Carbonat **1a**,  $X = \text{CO}_2\text{Me}$  (Nr. 4), erwies sich als etwa gleich reaktiv wie das Acetat **1a**,  $X = \text{Ac}$  (Nr. 1). Wegen ihrer hohen Reaktivität bei der oxidativen Addition an niedervalente Übergangsmetallkomplexe werden Allylester generell gerne als Substrate verwendet. Die Palladium-komplex-katalysierte Reaktion von Allylalkoholen mit Kohlenstoffnucleophilen ist nicht regioselektiv und erfordert extreme Reaktionsbedingungen.<sup>[11]</sup> Unter Iridiumkomplex-Katalyse wurde der Allylalkohol **1a**,  $X = \text{H}$ , dagegen bei recht milden Bedingungen regioselektiv am höher substituierten Allylende alkyliert (Nr. 5). Die Reaktion von 1-Hexen-3-ylacetat, einem Regioisomer von **1a**,  $X = \text{Ac}$ , ergab unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Produkte **2a** und **3a** in 85% Ausbeute und im Verhältnis 95:5. Dies deutet stark auf einen intermedien  $\pi$ -Allyliridiumkomplex hin. Die Acetate **1b** und **1c** ließen sich ebenfalls glatt am höher substituierten Allylende alkylieren (Nr. 6 und 7). 3-Methyl-2-butenylacetat reagierte dagegen nicht. Der Wechsel von Acetyl zu Trifluoracetyl als Abgangsgruppe erhöhte in diesem Fall jedoch die Reaktivität beträchtlich: **2d** wurde in 70% Ausbeute und mit einer Selektivität von 95% erhalten (Nr. 8). Die wichtigsten der von uns hier beschriebenen Reaktionen sind aber die Umsetzungen von **1e**–**1g**. Sie verliefen regiospezifisch am tertiären Allylende (Nr. 9–14). Dadurch wurden quartäre Kohlenstoffzentren zugänglich, wie sie in einer Vielzahl von Naturstoffen vorkommen.

Die Regioselektivität der allylischen Alkylierung hängt von drei Faktoren ab: 1) von der sterischen Wechselwirkung zwischen dem angreifenden Nucleophil und dem Allylende, 2) von der Ladungsverteilung im koordinierten  $\pi$ -Allylliganden und 3) von der Stabilität der resultierenden Alkenmetallkomplexe

als Produktvorläufer. Unsere hier vorgestellten Ergebnisse sprechen dafür, daß der erste Faktor nicht wichtig ist. Was den dritten Faktor angeht, so gilt, daß der nucleophile Angriff am höher substituierten Allylende stets zur Bildung des stabileren 1-Alkenkomplexes<sup>[12]</sup> als Produktvorläufer führte. Beim zweiten Faktor spielt der  $\text{P}(\text{OPh})_3$ -Ligand eine entscheidende Rolle. Dessen ausgeprägte  $\pi$ -Acceptor-eigenschaft<sup>[13]</sup> fördert den Carbeniumion-Charakter des höher substituierten Allylendes im  $\pi$ -Allylkomplex.<sup>[14]</sup> Dies lenkt den nucleophilen Angriff ebenfalls dorthin. In Einklang damit ist die Reaktion in Gegenwart eines schwächeren Acceptorliganden wie  $\text{P}(\text{OEt})_3$  kaum selektiv (Tabelle 1, Nr. 2).

Auch der stereochemische Verlauf der Reaktion wurde untersucht. (*Z*)-5-Methoxycarbonyl-2-cyclohexenyl-methylcarbonat wurde mit dem Natriumsalz von Malonsäuredimethylester umgesetzt [Gl. (b)]. Anders als bei den acyclischen Systemen verlief



die Reaktion ziemlich schleppend und unvollständig. Die Ausbeute betrug nur 37%; 40% Edukt wurden zurückgewonnen. Es wurde ausschließlich Retention der Konfiguration beobachtet. Dies deutet auf einen Mechanismus unter doppelter Inversion hin.<sup>[15, 16]</sup>

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Iridiumkomplexe als neue wirksame Katalysatoren zur allylischen Alkylierung acyclischer Systeme erkannt wurden. Die Regioselektivität ist dabei umgekehrt zu der bei der Palladiumkomplex-Katalyse. Zur Zeit befassen wir uns bereits mit dem Einsatz der neuen Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese.

#### Experimentelles

Nr. 13 in Tabelle 2: **1g** (393 mg, 2.0 mmol),  $\text{P}(\text{OPh})_3$  (49.6 mg, 0.16 mmol) und  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (26.9 mg, 0.04 mmol) wurden in 5.0 mL THF unter Argon gerührt. In einem zweiten Kolben wurde Malonsäuredimethylester (961 mg, 6.0 mmol) zu einer Aufschämmung von Natriumhydrid (144 mg, 6.0 mmol) in 5.0 mL THF gegeben. Die entstandene klare Lösung wurde mit Hilfe einer Spritze zur ersten gegeben und die Mischung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde gaschromatographisch verfolgt. Sobald **1g** vollständig umgesetzt war, wurde das Reaktionsgemisch mit Ether und Wasser ausgeschüttet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 98/2) gereinigt, und man erhielt **3g** (505 mg, 85%).

Eingegangen am 18. Juli 1996 [Z 9347]

**Stichworte:** Alkylierungen · Allylkomplexe · C-C-Verknüpfungen · Iridium · Regioselektivität

[1] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 335.

[2] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331.

[3] K. Tani, J. Onouchi, T. Yamagata, Y. Kataoka, *Chem. Lett.* **1995**, 955; X. Zhang, T. Taketomi, T. Yoshizumi, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, K. Masahima, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3318.

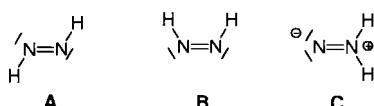
[4] Beispiele: N. Chatani, S. Yamaguchi, Y. Fukumoto, S. Murai, *Organometallics* **1995**, *14*, 4418; N. Chatani, S. Ikeda, K. Ohe, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9710; R. P. Patil, A. A. Kelkar, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, 153; A. Behr, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, W. Keim, W. Kipshagen, *Organometallics* **1987**, *6*, 2307; A. J. Kunin, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 535; W. H. Campbell, P. W. Jennings, *Organometallics* **1983**, *2*, 1460; R. L. Pruett, R. T. Kacmarcik, *ibid.* **1982**, *1*, 1693; W. H. Campbell, P. W. Jennings, *ibid.* **1982**, *1*, 1071.

- [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

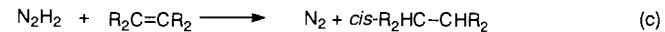
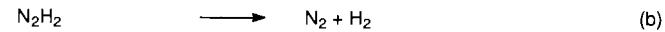
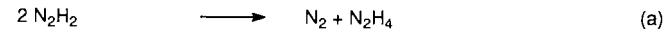
Mehr als 100 Jahre nach dem erstmaligen Postulat<sup>[1]</sup> der Existenz von Diazen  $\text{N}_2\text{H}_2$  bestehen über die Struktur und Reaktivität dieses vieratomigen Moleküls immer noch Kontroversen. Diazen, auch als Diimin oder Diimid bezeichnet, ist die Stammsubstanz aller Azoverbindungen. 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

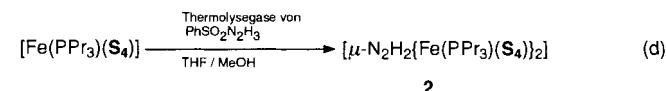
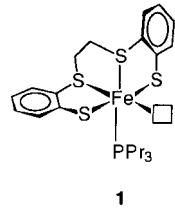
[\*\*] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 121. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 120. Mitteilung: D. Sellmann, T. Becker, F. Knoch, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 1092.

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-



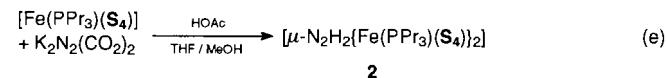
rungen immer *cis*-stereospezifisch verlaufen, sind für Diazen in Lösung die *cis*-Struktur **B** sowie die *iso*-Diazen- (Aminonitren)-Struktur **C** postuliert worden.<sup>[7–9]</sup> Es ist allerdings bisher nie gelungen, diese *in situ* hergestellten  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Spezies durch isolierbare 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



2

$\text{N}_2\text{H}_2$  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



2

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).