

Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, C*. Unerwartet einfache Bildung von Diazen-Komplexen und ein neuer Typ von Diastereomerie: $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4\text{'})\}_2]$ und analoge Komplexe mit [FeS]-Zentren. ($\text{'S}_4\text{'^{2-}} = 1,2\text{-Bis}(2\text{-mercaptophenylthio})ethan(2-)$)

Transition Metal Complexes with Sulfur Ligands, C*.

Unexpectedly Facile Formation of Diazene Complexes and a New Type
of Diastereomerism: $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4\text{'})\}_2]$ and Analogous Complexes
with [FeS]-Centers. ($\text{'S}_4\text{'^{2-}} = 1,2\text{-Bis}(2\text{-mercaptophenylthio})ethane(2-)$)

Dieter Sellmann*, Helge Friedrich, Falk Knoch, Matthias Moll

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen

Herrn Prof. Dr. Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **48b**, 76–88 (1993); eingegangen am 9. Juli 1993

Diazene, Iron Sulfur Complexes, Synthesis, X-Ray

Single pot reactions of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with the tetradentate thioether–thiol $\text{'S}_4\text{-H}_2'$ = 1,2-bis(2-mercaptophenylthio)ethane, phosphines such as PEt_3 , PPr_3 or PBu_3 , and a ca. 40-fold excess of $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yield, in the presence of air, diazene complexes of the general formula $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4\text{'})\}_2]$. In contrast to previous syntheses of diazene complexes, the yields can exceed 80%, and the syntheses can be carried out on a 10 g scale.

$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4\text{'})\}_2]$, **1** and $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'buS}_4\text{'})\}_2]$, **2** were characterized by X-ray structure analysis. **2** contains $\text{'buS}_4\text{'^{2-}} = 1,2\text{-bis}(3,5\text{-dityertiarybutyl-2-mercaptophenylthio})$ -ethane(2-), which is the tertiary-butyl derivative of $\text{'S}_4\text{'^{2-}}$. **1** and **2** contain *trans*-HN=NH which bridges enantiomeric $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4\text{'})]$ or $[\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'buS}_4\text{'})]$ fragments. HN=NH is stabilized by 4c–6e⁻π bonds, strong tricentric N–H···(S)₂ bridges, and steric shielding. NMR studies show that centrosymmetric **1** isomerizes in solution at temperatures around 0 °C in order to give a diastereomeric diazene complex which is also centrosymmetric. The diastereomerism is traced back to bridging the chiral $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4\text{'})]$ fragments by *trans*-HN=NH in a different way. The two different bridging modes are verified by X-ray structure analyses of analogous ruthenium complexes. Because this new type of diastereomerism is basically caused by a different position only of the N–H···(S)₂ bridges, it is termed hydrogen bridge diastereomerism. A mechanism for the isomerization is suggested. **1** exhibits three anodic waves in the cyclovoltammogram. The second wave indicates formation of the dication $[\mathbf{1}]^{2+}$, which is a redox isomer of the diprotonated (and as yet hypothetical) dinitrogen complex $[\mu\text{-N}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4\text{'})\}_2]$. The significance of $[\mathbf{1}]^{2+}$ and of its Lewis basic thiolate donors with respect to electrochemical reduction of molecular dinitrogen under mild conditions is discussed.

Einleitung

Das Verständnis der enzymatischen N_2 -Fixierung erfordert unter anderem detaillierte Kenntnisse über potentielle Zwischenstufen der N_2 -Reduktion. Als Schlüsselmoleküle kommen hierfür insbesondere Diazen, N_2H_2 und Hydrazin in Betracht. Die

jüngsten Befunde von Rees *et al.* [2] stützen die bereits früher geäußerte Vermutung [3], daß in den aktiven Zentren von FeMo-Nitrogenasen als Bindungsstellen für diese Moleküle keineswegs nur die Mo-Zentren, sondern ebenso gut die schwefelkoordinierten Fe-Zentren fungieren könnten. Eisenkomplexe mit schwefeldominierten Koordinationssphären, die nicht nur N_2H_2 und N_2H_4 , sondern möglichst auch N_2 und NH_3 koordinieren können, sind seit geraumer Zeit Ziel unserer Untersuchungen [4].

Bei dieser Suche haben wir jetzt Diazen-Komplexe gefunden, die abweichend von früheren Beispielen auch im 10-g-Maßstab mühelos zugänglich

* XCIX. Mitteilung s. Ref. [1].

† Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Sellmann, Institut für Anorganische Chemie II, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen
0932-0776/94/0100-0076/\$ 01.00/0

sind. Außerdem sind wir auf einen bemerkenswerten Fall von Diastereomerie in diesen Komplexen gestoßen, für den wir die Bezeichnung „Wasserstoffbrücken-Diastereomerie“ vorschlagen.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen unter N_2 in absoluten stickstoffgesättigten Lösungsmitteln bei R.T. durchgeführt. Physikalische Messungen erfolgten mit folgenden Geräten: Perkin-Elmer-983-IR-Spektrometer (KBr-Preßlinge), Varian-MAT-212-Massenspektrometer, Johnson-Matthey-Suszeptibilitätswaage, Shimadzu-UV-3101-PC, Potentiostat PAR 264 A mit Dreielektrodenzelle (Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode), Jeol-NMR-Spektrometer FT-JNM-GX 270 und EX 270, Röntgendiffraktometer Siemens P 4 und Nicolet R 3 m/V. ' S_4' - H_2 = 1,2-Bis(2-mercaptophenylthio)ethan [5], ' $^{bu}S_4'$ - H_2 = 1,2-Bis(3,5-ditertiärbutyl-2-mercaptophenylthio)-ethan [6] wurden nach *l. c.* synthetisiert.

Synthesen

[Fe(PR₃)₂('S₄')]-Komplexe [Fe(PPr₃)₂('S₄')]

Zu einer Lösung von 390 mg (1,25 mmol) ' S_4 '- H_2 in 5 ml THF und 1 ml MeOH und 250 mg (1,25 mmol) FeCl₂·4H₂O in 2 ml MeOH wurde 1 g (6,24 mmol) PPr₃ getropft. Die resultierende dunkelgrüne Lösung wurde auf *ca.* 4 ml eingeengt, filtriert und auf -20 °C gekühlt. Die ausfallenden Kristalle wurden nach 3 d abgetrennt und 8 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 560 mg (65%).

Elementaranalyse für C₃₂H₅₄FeP₂S₄ (684,84)

Ber. C 56,12 H 7,95%,
Gef. C 56,43 H 8,22%.

NMR, CD₂Cl₂ [ppm] ¹H: 0,9 (m, 18 H, CH₃); 1,4 (m, 12 H, CH₂); 1,7 (m, 12 H, CH₂); 1,8 (m, 2 H, C₂H₄); 2,8 (m, 2 H, C₂H₄); 6,7–7,5 (m, 8 H, C₆H₄). – ³¹P{¹H} [rel. ext. H₃PO₄]: 24,5 (s, PPr₃).

Die PEt₃- und PBu₃-Komplexe wurden in analoger Weise erhalten.

[Fe(PEt₃)₂('S₄')]

Ansatz: 660 mg (2,1 mmol) ' S_4 '- H_2 , 425 mg (2,1 mmol) FeCl₂·4H₂O, 1,4 ml (9,6 mmol) PEt₃ in 7 ml THF und 4 ml MeOH. Ausbeute: 920 mg (73%).

Elementaranalyse für C₂₆H₄₂FeP₂S₄ (600,67)

Ber. C 51,99 H 7,05%,
Gef. C 51,89 H 7,11%.

NMR, CD₂Cl₂ [ppm] ¹H: 1,1 (m, 18 H, CH₃); 1,8 (m, 14 H, CH₂, C₂H₄); 2,7 (m, 2 H, C₂H₄); 6,7–7,6 (m, 8 H, C₆H₄); ¹³C{¹H}: 8,7; 18,8; 40,4 (C_{alkyl}); 121,2; 127,6; 129,8; 130,4; 135,3; 162,5 (C_{aryl}).

[Fe(PBu₃)₂('S₄')]

Ansatz: 620 mg (2 mmol) ' S_4 '- H_2 , 400 mg (2 mmol) FeCl₂·4H₂O, 2 g (9,9 mmol) PBu₃ in 4 ml THF und 4 ml MeOH. Ausbeute: 1,2 g (79%).

Elementaranalyse für C₃₈H₆₆FeP₂S₄ (769,00)

Ber. C 59,35 H 8,65%,
Gef. C 59,13 H 8,63%.

NMR, CD₂Cl₂ [ppm] ¹H: 0,8 (m, 18 H, CH₃); 1,3 (m, 24 H, CH₂); 1,7 (m, 14 H, CH₂, C₂H₄); 2,7 (m, 2 H, C₂H₄); 6,7–7,5 (m, 8 H, C₆H₄); ¹³C{¹H}: 13,7; 24,7; 26,4; 40,1 (C_{alkyl}); 120,7; 127,4; 129,7; 130,2; 135,1; 163,2 (C_{aryl}); ³¹P{¹H} [rel. ext. H₃PO₄]: 25 (s, PBu₃).

Diazen-Komplexe

[\mu-N₂H₂{Fe(PPr₃)('S₄')}] 1

Vereinigung von 790 mg (2,55 mmol) ' S_4 '- H_2 in 60 ml THF und 15 ml MeOH, 509 mg (2,55 mmol) FeCl₂·4H₂O in 10 ml THF und 10 ml MeOH, 400 mg (2,5 mmol) PPr₃ und 2 ml (*ca.* 40 mmol) Hydrazinhydrat ergab eine türkisfarbene Lösung, deren Farbe beim Einleiten von Luft (10 s) nach tiefblau umschlug. Die Lösung wurde filtriert, mit 30 ml MeOH überschichtet und auf -20 °C gekühlt. Die ausfallenden Kristalle wurden nach 2 d abgetrennt, mit 10 ml MeOH gewaschen und 12 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 950 mg (69%).

Elementaranalyse für C₄₆H₆₈Fe₂N₂P₂S₈ (1079,22)

Ber. C 51,20 H 6,35 N 2,60%,
Gef. C 51,22 H 6,44 N 2,34%.

NMR, CD₂Cl₂ [ppm] ¹H (-30 °C): 0,9 (m, 18 H, CH₃); 1,3–1,6 (m, 24 H, CH₂); 1,7–2,8 (m, 8 H, C₂H₄); 6,7–7,6 (m, 16 H, C₆H₄); 15,4 (s, 2 H, N₂H₂); ¹³C{¹H} (-40 °C): 15,7 (d, CH₃); 17,0 (C_{alkyl}); 26,0 (d, CH₂); 39,0 (C_{alkyl}); 42,9 (d, CH₂); 121,6; 122,4; 127,8; 127,9; 129,4; 130,2; 130,4; 131,0; 132,2; 135,8; 158,8; 159,0 (C_{aryl}); ³¹P{¹H} [rel. ext. H₃PO₄] (-30 °C): 28,2 (s, PPr₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂, λ [nm]/ ϵ [l mol⁻¹ cm⁻¹]): 626/12 000.

Entsprechend wurden die analogen PEt₃-, PBu₃- und PEt₂Ph-Komplexe sowie $[\mu-N_2H_2\{Fe(PEt_3)('^{bu}S_4')\}]$ 2, das das tertiar-

Butylderivat des Stammliganden ' S_4' ²⁻ enthält, synthetisiert.

[μ -N₂H₂{Fe(PEt₃)('S₄')}]₂

Ansatz: 345 mg (1,12 mmol) ' S_4 -H₂', 223 mg (1,12 mmol) FeCl₂·4H₂O, 1 ml (6,9 mmol) PEt₃, 2 ml (ca. 40 mmol) Hydrazinhydrat in 18 ml THF und 10 ml MeOH. Ausbeute: 180 mg (32%).

Elementaranalyse für C₄₀H₅₈Fe₂N₂P₂S₈ (995,06)

Ber.	C 48,28	H 5,67	N 2,82%
Gef.	C 48,33	H 5,84	N 2,19%

[μ -N₂H₂{Fe(PBu₃)('S₄')}]₂

Ansatz: 620 mg (2 mmol) ' S_4 -H₂', 400 mg (2 mmol) FeCl₂·4H₂O, 1,6 g (7,9 mmol) PBu₃, 4 ml (ca. 80 mmol) Hydrazinhydrat in 15 ml THF und 5 ml MeOH. Ausbeute: 850 mg (73%).

Elementaranalyse für C₅₂H₈₀Fe₂N₂P₂S₈ (1163,38)

Ber.	C 53,69	H 6,93	N 2,41%
Gef.	C 53,72	H 6,99	N 2,23%

NMR, CD₂Cl₂ [ppm] ¹H (-30 °C): 0,9 (m, 18 H, CH₃); 1,2–1,6 (m, 38 H, CH₂, C₂H₄); 2,0 (m, 2 H, C₂H₄); 2,8 (m, 4 H, C₂H₄); 6,7–7,6 (m, 16 H, C₆H₄); 15,4 (s, 2 H, N₂H₂); ¹³C{¹H} (-15 °C): 13,6; 24,3; 24,5; 25,7; 39,3; 43,8 (C_{alkyl}); 121,3; 122,1; 128,1; 129,8; 130,6; 131,1; 132,7; 135,7; 135,8; 159,5; 160,1; 160,4 (C_{aryl}); ³¹P{¹H} [rel. ext. H₃PO₄] (22 °C): 27,7; 27,9 (s, PBu₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂, λ [nm]/ε [l mol⁻¹ cm⁻¹]): 621/17000.

[μ -N₂H₂{Fe(PEt₂Ph)('S₄')}]₂

Ansatz: 1,08 g (3,48 mmol) ' S_4 -H₂', 0,69 g (3,48 mmol) FeCl₂·4H₂O, 2,31 g (13,2 mmol) PEt₂Ph, 4 ml (ca. 80 mmol) Hydrazinhydrat in 50 ml THF und 40 ml MeOH. Ausbeute: 450 mg (21%).

Elementaranalyse für C₄₈H₅₆Fe₂N₂P₂S₈ (1091,15)

Ber.	C 52,84	H 5,17	N 2,57%
Gef.	C 55,32	H 6,11	N 1,30%

[μ -N₂H₂{Fe(PEt₃)('buS₄')}]₂, **2**

Ansatz: 180 mg (0,34 mmol) '^{bu}S₄-H₂', 68 mg (0,34 mmol) FeCl₂·4H₂O, 350 mg (3 mmol) PEt₃, 0,5 ml (ca. 10 mmol) Hydrazinhydrat in 10 ml THF und 5 ml MeOH. Ausbeute: 190 mg (78%).

Elementaranalyse für C₇₂H₁₂₀Fe₂N₂P₂S₈ (1443,92)

Ber.	C 59,89	H 8,38	N 1,94%
Gef.	C 59,79	H 8,71	N 1,71%

NMR, CD₂Cl₂ [ppm] ¹H (22 °C): 0,9 (m, 18 H, CH₃); 1,2–1,3 (m, 36 H, C(CH₃)₃); 1,5–1,7 (m, 36 H,

C(CH₃)₃); 1,7 (s, 12 H, CH₂); 2,0 (m, 4 H, C₂H₄); 2,8 (m, 4 H, C₂H₄); 7,1–7,5 (m, 8 H, C₆H₂); 15,3; 15,4 (s, 2 H, N₂H₂); ¹³C{¹H}: 8,3; 8,4; 16,7; 17,0; 29,4; 29,6; 29,7; 31,5; 34,5; 37,6; 37,7; 40,3; 43,7; 43,9 (C_{alkyl}); 123,8; 124,0; 125,2; 125,5; 125,8; 135,2; 135,4; 139,1; 139,3; 143,8; 144,1; 144,8; 149,5; 149,7; 150,2 (C_{aryl}); ³¹P{¹H} [rel. ext. H₃PO₄]: 32,8; 34,9 (s, PEt₃).

[μ -N₂H₂{Fe(PPr₃)('S₄')}]₂, **1**, im 10-g-Maßstab

Die Synthese von **1** kann als Beispiel der Synthese von Diazen-Komplexen im 10-g-Maßstab dienen: Vereinigung von 8,64 g (27,9 mmol) S₄-H₂, 5,55 g (27,9 mmol) FeCl₂·4H₂O, 4,48 g (27,9 mmol) PPr₃ und 12 ml (ca. 240 mmol) Hydrazinhydrat in 100 ml THF und 50 ml MeOH ergab eine türkisfarbene Lösung, deren Farbe beim Einleiten von Luft (ca. 2 min) nach tiefblau umschlug. Die Lösung wurde filtriert, mit 200 ml MeOH überschichtet und auf -20 °C gekühlt. Die ausfallenden blauschwarzen Kristalle wurden nach 3 d abgetrennt, mit 40 ml MeOH gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 12,3 g (81,8%).

Röntgenstrukturanalysen von
[μ -N₂H₂{Fe(PPr₃)('S₄')}]₂·2 THF·1 MeOH,
1·2 THF·1 MeOH und
[μ -N₂H₂{Fe(PEt₃)('buS₄')}]₂·2 THF, **2**·2 THF

Dunkelblaue rautenförmige Kristalle von **1**·2 THF·1 MeOH und **2**·2 THF wurden durch Überschichten gesättigter THF-Lösungen mit Methanol bei -20 °C (**1**) oder R.T. (**2**) erhalten. Die Kristalle wurden ohne Trocknung in abgeschmolzenen Glaskapillaren vermessen. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS) [7]. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Lagen der Diazen-Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Lagen der aromatischen Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Methyl- und Methylen-H-Atome wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom gedreht. Alle Wasserstoffatome wurden mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert.

1·2 THF·1 MeOH enthält THF und fehlgeordnetes MeOH. Die THF-Moleküle von **2**·2 THF wurden isotrop verfeinert.

In Tab. I und II sind ausgewählte kristallographische Daten und die Atomkoordinaten aufgeführt.

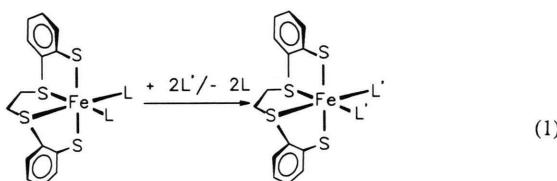
Tab. I. Ausgewählte kristallographische Daten von $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2] \cdot 2\text{ THF} \cdot 1\text{ MeOH}$ (**1** · 2 THF · 1 MeOH) und $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'buS}_4')\}_2] \cdot 2\text{ THF}$ (**2** · 2 THF).

Verbindung	$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2] \cdot 2\text{ THF} \cdot 1\text{ MeOH}$	$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'buS}_4')\}_2] \cdot 2\text{ THF}$
Summenformel	$\text{C}_{55}\text{Fe}_2\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_8$	$\text{C}_{80}\text{Fe}_2\text{H}_{136}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_8$
M_r	1255,48	1588,14
Krist.-Dimens. [mm ³]	$0,70 \times 0,50 \times 0,40$	$0,40 \times 0,40 \times 0,20$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a [pm]	1107,1(7)	1016,9(9)
b [pm]	1208,7(3)	1500,4(9)
c [pm]	1400,6(4)	1584,2(10)
α [°]	90,66(2)	89,09(5)
β [°]	112,27(4)	75,32(6)
γ [°]	110,22(4)	74,33(6)
V [nm ³]	1,605(2)	2,247(3)
Z	1	1
$d_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1,30	1,17
μ [cm ⁻¹]	8,03	5,76
Diffraktometer	Siemens P4	Nicolet R3 m/V
Strahlung [Å]	Mo-K α (0,71073)	Mo-K α (0,71073)
Meßtemperatur [K]	210	293
Scan-Technik	ω -scan	ω -scan
2 θ -Bereich [°]	3–54	3–54
Scan-Geschw. [%/min]	3,0–29,3	3,0–29,3
Gemessene Reflexe	7889	8770
Unabhängige Reflexe	7071	8473
Beobachtete Reflexe	4533	2754
σ -Kriterium	$F > 4\sigma(F)$	$F > 4\sigma(F)$
Absorptionskorrektur	N/A	keine
Programm	SHELXTL-PLUS	SHELXTL-PLUS
R ; R_w [%]	7,4; 7,0	8,9; 6,6
Wichtung	$1/\sigma^2$	$1/\sigma^2$
Verfeinerte Parameter	324	409

Ergebnisse

Synthese und Charakterisierung der Diazzen-Komplexe

Bei der Reaktion von Fe(II)-Salzen mit dem vierzähnigen Thioetherthiolat-Liganden 'S₄'²⁻ in MeOH/THF bilden sich die labilen Solvenskomplexe $[\text{FeL}_2(\text{'S}_4')]$, L = MeOH, THF [8].



Sie sind chiral, liegen als Racemat vor und ergeben nach Gl. (1) mit harten σ -Liganden wie TMEDA = Tetramethylethyldiamin den labilen, aber isolierbaren $[\text{Fe(TMEDA)}(\text{'S}_4')]$ -Komplex

mit sechsfach koordiniertem High-spin-Fe(II)-Zentrum [8], mit weichen $\sigma-\pi$ -Liganden wie CO hingegen das relativ inerte diamagnetische $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{'S}_4')]$. Diamagnetische Komplexe bilden sich auch mit Phosphinen. Außer dem bereits früher beschriebenen $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{'S}_4')]$ [8] ließen sich jetzt zusätzlich $[\text{Fe}(\text{PR}_3)_2(\text{'S}_4')]$ -Komplexe mit $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$, PPr_3 und PBu_3 erhalten. Sie sind in organischen Solventien sehr gut löslich, spalten aber wie der PMe_3 -Komplex in Lösung leicht PR_3 ab und riechen selbst im festen Zustand intensiv nach Phosphinen.

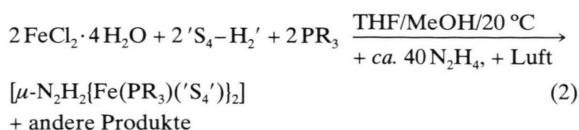
Umfangreiche Versuche, durch Kombination des harten σ -Liganden N_2H_4 mit den erwähnten Phosphinen entsprechende $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')]$ -Komplexe zu erhalten, verliefen erfolglos. Die gesuchten Komplexe bildeten sich zwar wahrscheinlich in Lösung, konnten aber nicht isoliert werden. Bei diesen Versuchen haben wir jedoch beobachtet, daß sich die Reaktionslösungen bei Luftzutritt spontan tiefblau verfärben. Die tiefblauen Verbin-

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2] \cdot 2 \text{ THF} \cdot 1 \text{ MeOH}$ (**1** · 2 THF · 1 MeOH) und $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'buS}_4')\}_2] \cdot 2 \text{ THF}$ (**2** · 2 THF).

1 · 2 THF · 1 MeOH				
Atom	x	y	z	$U_{(\text{eq})}^*$
Fe(1)	836(2)	6066(1)	8816(1)	29(1)
N(1)	-167(8)	5278(6)	9611(6)	30(4)
S(1)	-946(3)	6755(3)	8002(2)	40(1)
S(2)	1923(3)	7028(2)	7819(2)	38(1)
S(3)	1944(3)	7790(2)	10014(2)	33(1)
S(4)	2740(3)	5546(2)	9702(2)	33(1)
C(15)	715(11)	7564(9)	6903(8)	39(5)
C(14)	1056(12)	8102(9)	6104(8)	47(6)
C(13)	117(16)	8523(10)	5392(9)	59(7)
C(12)	-1172(15)	8387(10)	5471(9)	60(7)
C(11)	-1511(12)	7837(10)	6243(9)	49(6)
C(10)	-550(11)	7422(9)	6992(8)	38(5)
C(25)	3584(10)	7736(8)	10885(7)	34(4)
C(24)	4514(12)	8699(8)	11723(8)	43(5)
C(23)	5792(13)	8682(10)	12394(9)	57(6)
C(22)	6115(13)	7709(11)	12207(9)	58(6)
C(21)	5200(12)	6737(9)	11392(9)	47(6)
C(20)	3897(11)	6733(8)	10703(8)	35(5)
C(16)	3225(11)	8436(9)	8650(8)	47(5)
C(26)	2643(11)	8931(8)	9296(8)	44(5)
P(1)	-252(3)	4346(3)	7656(2)	48(1)
C(31)	234(14)	4338(10)	6536(9)	58(7)
C(32)	1726(14)	4341(11)	6838(9)	58(7)
C(33)	2241(16)	4713(12)	6002(10)	79(8)
C(41)	-2353(22)	3771(13)	7161(12)	116(12)
C(42)	-2858(25)	4090(13)	6212(14)	127(16)
C(43)	-4495(15)	3906(18)	5993(15)	124(12)
C(51)	87(14)	3087(9)	8247(10)	64(7)
C(52)	-706(16)	1830(12)	7516(14)	102(11)
C(53)	-103(31)	890(13)	8044(19)	208(24)
C(1) ^a	5926(28)	9783(22)	5187(20)	62(7)
O(1) ^a	5551(23)	10634(19)	4577(17)	107(7)
O(2)	3831(16)	1338(12)	1910(13)	132(11)
C(2)	2709(22)	1342(14)	1108(18)	114(14)
C(3)	3249(22)	2541(19)	703(14)	106(14)
C(4)	4334(19)	3346(15)	1583(16)	98(12)
C(5)	4572(18)	2533(18)	2391(15)	106(12)

^a Besetzungsfaktor auf 50% festgehalten (Fehlordnung).

dungen wurden als Diazen-Komplexe charakterisiert und anschließend bequem in Eintopfsynthesen und Mengen von bis zu 10 g nach Gl. (2) erhalten.



Tab. II. (Fortsetzung).

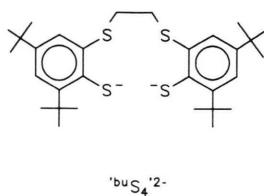
2 · 2 THF				
Atom	x	y	z	$U_{(\text{eq})}^*$
Fe(1)	4919(2)	4685(1)	3548(1)	42(1)
S(1)	6962(3)	3501(2)	3060(2)	56(1)
S(2)	4475(3)	4532(2)	2260(2)	52(1)
S(3)	6314(3)	5602(2)	2958(2)	49(1)
S(4)	3071(3)	6012(2)	3874(2)	47(1)
P(1)	3541(4)	3734(2)	4070(2)	64(2)
C(31)	2468(18)	4077(13)	5201(9)	99(8)
C(32)	1565(24)	3492(15)	5619(14)	139(11)
C(33)	2183(35)	3630(26)	3540(14)	152(15)
C(34)	1009(47)	4427(32)	3522(20)	187(20)
C(35)	4478(30)	2439(14)	3987(19)	156(14)
C(36)	5247(28)	2244(18)	4625(14)	149(12)
C(15)	5683(12)	3472(7)	1740(7)	44(5)
C(14)	5365(15)	3121(9)	1038(8)	67(6)
C(13)	6242(16)	2287(8)	614(7)	65(6)
C(12)	7468(16)	1899(8)	892(9)	69(6)
C(11)	7819(15)	2233(8)	1598(9)	61(6)
C(10)	6863(14)	3032(8)	2073(7)	56(5)
C(110)	9215(20)	1761(10)	1810(10)	92(7)
C(111)	10135(21)	918(15)	1115(13)	136(9)
C(112)	10123(19)	2418(15)	1791(13)	120(9)
C(113)	8999(21)	1359(10)	2706(11)	107(8)
C(130)	5914(18)	1869(10)	-117(10)	81(7)
C(131)	4945(48)	2423(15)	-494(19)	209(23)
C(132)	6952(62)	1905(27)	-1010(16)	261(35)
C(133)	6194(38)	823(14)	-56(15)	166(15)
C(25)	5234(12)	6775(7)	3116(7)	43(5)
C(24)	5911(14)	7462(10)	2862(8)	60(6)
C(23)	5150(16)	8377(8)	2992(8)	56(6)
C(22)	3741(18)	8555(8)	3312(8)	59(6)
C(21)	2992(14)	7913(9)	3590(8)	58(6)
C(20)	3787(13)	6951(8)	3494(7)	43(5)
C(210)	1356(15)	8220(8)	3921(9)	72(6)
C(211)	745(18)	9268(9)	3855(14)	116(8)
C(212)	858(16)	7987(10)	4884(9)	88(6)
C(213)	726(15)	7758(10)	3337(10)	85(6)
C(230)	5868(17)	9152(9)	2780(9)	73(7)
C(231)	7223(30)	8882(15)	2102(19)	161(13)
C(232)	6164(31)	9432(15)	3635(15)	152(13)
C(233)	5012(27)	9979(13)	2459(16)	140(12)
C(16)	5213(15)	5383(8)	1588(8)	62(5)
C(26)	6569(15)	5419(8)	1788(7)	63(5)
N(1)	5307(9)	4710(5)	4641(5)	49(4)
O(1)	2079(28)	5124(19)	406(18)	230(8)
C(1)	1499(37)	6017(26)	292(25)	207(11)
C(2)	-37(75)	6506(51)	1125(48)	316(26)
C(3)	334(38)	5645(28)	1611(28)	214(12)
C(4)	1112(44)	4893(29)	1154(26)	217(13)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Der Überschuss von N_2H_4 dient als Base, um $\text{'S}_4'\text{-H}_2$ zu deprotonieren, die Luft als Oxidationsmittel für die wahrscheinlich intermediär gebildeten Hydrazin-Komplexe. Von den auf diese Weise gebildeten Diazenkomplexen wurden

$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2] \cdot 2\text{ THF} \cdot 1\text{ MeOH}$ (**1** · 2 THF · 1 MeOH) und

$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'buS}_4')\}_2] \cdot 2\text{ THF}$ (**2** · 2 THF) in einkristalliner Form erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. **2** enthält das tertiär-Butylderivat von $\text{'S}_4'^{2-}$:



Weitere Diaziken-Komplexe des $[\text{Fe}(\text{'S}_4')]$ -Fragments konnten mit PEt_3 , PBu_3 und PEt_2Ph , nicht jedoch mit PMe_3 synthetisiert werden; die PEt_3 - und PEt_2Ph -Komplexe waren allerdings nicht analysenrein zu erhalten.

$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$, **1**, der analoge PBu_3 -und der $(\text{'buS}_4')$ -Komplex $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'buS}_4')\}_2]$, **2**, sind in THF, CH_2Cl_2 und CS_2 gut löslich. Die Löslichkeit des PEt_3 -Komplexes war für die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu gering.

Charakteristisch für die hier beschriebenen Diaziken-Komplexe ist ihre tiefblaue Farbe. Sie ist auf eine intensive Absorption bei ~ 620 nm im UV-Vis-Spektrum [350–1200 nm] zurückzuführen (Abb. 1), die bei den $[\text{Fe}(\text{PR}_3)_2(\text{'S}_4')]$ -Komplexen nicht auftritt und sich einem $\pi-\pi^*$ -Übergang in dem 4z–6e $^-$ - π -System der $[\text{Fe}=\text{NH}=\text{NH}\cdots\text{Fe}]$ -Einheit der zweikernigen Diaziken-Komplexe zuordnen lässt.

Ähnliche Absorptionsen wurden bereits früher nicht nur in anderen Diaziken-Komplexen, sondern auch in $\mu\text{-S}_2$ -Komplexen wie

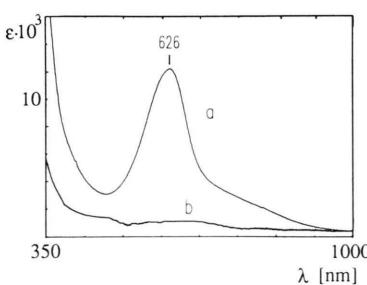


Abb. 1. UV-Vis-Spektrum von a) $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$, **1**, und b) $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)_2(\text{'S}_4')]$ in CH_2Cl_2 .

$[\mu\text{-S}_2\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$ [9, 10] beobachtet und dort ausführlich diskutiert. Die KBr-IR-Spektren der Diaziken-Komplexe weisen die typischen Muster der $\text{'S}_4'^-$, $\text{'buS}_4'^-$ sowie Phosphinliganden, aber keine $\nu(\text{NH})$ - oder $\nu(\text{SH})$ -Banden auf. Im Bereich um 1300 cm^{-1} tritt eine starke Bande auf (**1**: 1305 cm^{-1} , **2**: 1299 cm^{-1}), die in den $[\text{Fe}(\text{PR}_3)_2(\text{'S}_4')]$ -Komplexen nicht zu beobachten ist und daher versuchsweise der $\delta_{\text{as}}(\text{HNNH})$ -Schwingung des Diaziken-Liganden zugeordnet wird.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die gute Löslichkeit von $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$, R = Pr, Bu, erlaubte elektrochemische Untersuchungen, die mit den früher zugänglichen, aber schwer löslichen Diaziken-Komplexen mit $[\text{M}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')]$ -Fragmenten [12, 20] nicht möglich waren. Beide Diaziken-Komplexe weisen im Cyclovoltammogramm hauptsächlich 3 anodische quasireversible Redoxwellen auf (Abb. 2a).

Charakteristisch ist dabei insbesondere die mittlere Redoxwelle bei ca. 0,4 V (Tab. III). Wie Abb. 2b zeigt, tritt sie bei dem entsprechenden $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)_2(\text{'S}_4')]$ -Komplex nicht auf und läßt sich daher auf die Zweikernigkeit der Diaziken-Komplexe und auf Redoxreaktionen in der $[\text{Fe}-\text{NH}=\text{NH}-\text{Fe}]$ -Einheit zurückführen. Bemerkenswert ist fernerhin, daß im einkernigen $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)_2(\text{'S}_4')]$, ebenso wie im zweikernigen **1** Redoxwellen bei ca. 0,0 V und ca. 1,0 V auftreten. Die Ähnlichkeit der Potentiale läßt vermuten, daß die zugehörigen Redoxprozesse in beiden Komplexen in den $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')]$ -Fragmenten stattfinden und z. B. den Oxidationen Fe II/Fe III sowie Fe III/Fe IV entsprechen.

Zusammengefaßt legen diese Befunde nahe, daß die beiden ersten Redoxwellen von **1** der Bildung der $[\mathbf{1}]^{1+}$ - sowie $[\mathbf{1}]^{2+}$ -Kationen zuzuordnen sind. Das Dikation $[\mathbf{1}]^{2+}$ entspricht formelmäßig dem doppelt protonierten hypothetischen N_2 -Komplex $[\mu\text{-N}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$ (s. unten).

Röntgenstrukturanalysen von $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2] \cdot 2\text{ THF} \cdot 1\text{ MeOH}$ (**1** · 2 THF · 1 MeOH) und $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'buS}_4')\}_2] \cdot 2\text{ THF}$ (**2** · 2 THF)

Abb. 3 zeigt die Molekülstrukturen von **1** · 2 THF · 1 MeOH und **2** · 2 THF, Tab. IV faßt ausgewählte Abstände und Winkel zusammen.

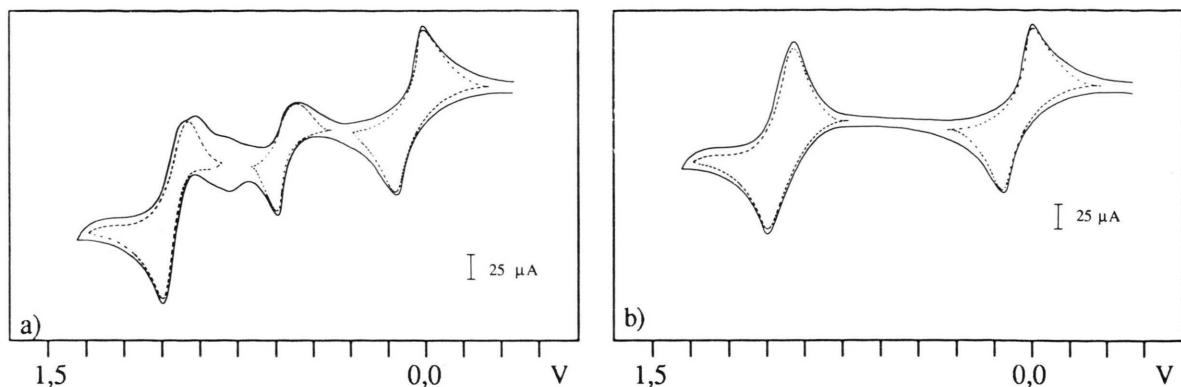


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von a) $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2$, **1**, und b) $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)_2(\text{'S}_4')]_2$ jeweils in CH_2Cl_2 bei -20°C ($v = 20 \text{ mV/s}$).

Tab. III. Redoxpotentiale von $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2$, **1**, und $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)_2(\text{'S}_4')]_2$ in CH_2Cl_2 (10^{-3} M , -20°C , NBu_4PF_6 , $v = 20 \text{ mV/s}$) und $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PBu}_3)(\text{'S}_4')\}]_2$ in THF (10^{-3} M , -20°C , NBu_4ClO_4 , $v = 20 \text{ mV/s}$).

Redoxpaar	$E_{1/2} (\text{V}) \text{ vs. NHE}$
$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2^{0/+}$	-0,11
$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2^{+/2+}$	+0,30
$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2^{2+/3+}$	+0,98
$[\text{Fe}(\text{PPr}_3)_2(\text{'S}_4')]_2^{0/+}$	-0,04
$[\text{Fe}(\text{PPr}_3)_2(\text{'S}_4')]_2^{+/2+}$	+0,88
$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PBu}_3)(\text{'S}_4')\}]_2^{0/+}$	+0,01
$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PBu}_3)(\text{'S}_4')\}]_2^{+/2+}$	+0,42
$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PBu}_3)(\text{'S}_4')\}]_2^{2+/3+}$	+1,04

Beide Komplexe sind kristallographisch bedingt zentrosymmetrisch. Die Fe-Zentren werden pseudo- oktaedrisch von jeweils vier S-Atomen, einem P-Atom und einem N-Atom der Diazen-Liganden koordiniert. Die *trans*- N_2H_2 -Liganden verbrücken in beiden Fällen enantiomere $[\text{FeS}_4\text{P}]$ -Gerüste. Die Diazen-Protonen konnten durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Sie bilden zusammen mit den Thiolatdonoren, den Fe- und den N-Atomen eine Ebene. Die N–N-Abstände (**1**: 128,8(15) pm; **2**: 134,9(15) pm) weisen die N_2H_2 -Brücken als Diazen-Liganden aus, in denen die N=N-Doppelbindungen gegenüber der von freiem Diazen (125,2 pm) [11] aufgeweitet sind.

Dies lässt sich als Folge der $4z-6e-\pi$ -Bindungen in den $[\text{Fe}\cdots\text{NH}=\text{NH}\cdots\text{Fe}]$ -Einheiten deuten [12]. Damit stimmen auch die Fe–N-Abstände (**1**: 190,0(9) pm; **2**: 187,5(10) pm) überein. Sie sind deutlich kürzer als die Fe–N-Einfachbindungen z. B. in $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{'N}_2\text{H}_2)]$ ($d(\text{Fe}-\text{N}) = 207,2(8)$ pm,

$\text{'N}_2\text{H}_2^{2-} = 2,2'$ -Bis(2-mercaptophenylthio)diethylamin(2-)) [13].

Die Fe–P- und Fe–S-Abstände in beiden Komplexen weisen keine Anomalien auf. Bemerkenswert ist aber, daß die zu den N_2H_2 -Liganden *trans*-ständigen Fe–S-Abstände (**1**: 225,7(4) pm, **2**: 222,6(5) pm) signifikant kürzer als die übrigen Fe–S-Abstände (ca. 230 pm) sind. Dies läßt vermuten, daß sich das π -System der $[\text{Fe}\cdots\text{NH}=\text{NH}\cdots\text{Fe}]$ -Einheit auch auf die dazu *trans*-ständigen S-Donoren erstreckt und den betreffenden Fe–S-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter verleiht. Demgegenüber lassen sich die übrigen Fe–S-Abstände mit Einfachbindungen vereinbaren.

Wie bei anderen Diazen-Komplexen mit [MS]-Zentren [12, 14] weisen die Abstände und Winkel in **1** und **2** auf trizentrische Wasserstoffbrücken zwischen den Diazen-H-Atomen und den Thiolat-Donoren hin. Die S1–H1- sowie H1–S4a-Abstände betragen z. B. in **1** 235,8 pm sowie 281,4 pm und sind kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien ($r_s + r_h = 185 \text{ pm} + 120 \text{ pm} = 305 \text{ pm}$ [15]).

Die Stabilisierung der Diazen-Liganden in **1** und **2** ist somit wie bei den bereits früher beschriebenen Diazen-Komplexen mit [MS]-Zentren im wesentlichen auf 3 Faktoren zurückzuführen: 1) Die aus den Abständen sowie den Elektronenspektrten zu folgernden Mehrzentren- π -Systeme, 2) die sterische Abschirmung der N_2H_2 -Liganden durch die sperrigen $[\text{Fe}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')]$ -Fragmente und 3) die Ausbildung von trizentrischen H-Brückenbindungen zwischen den Diazen-H-Atomen und Thiolatdonoren. **1** und **2** erhärten daher, daß die erwähnten drei Sta-

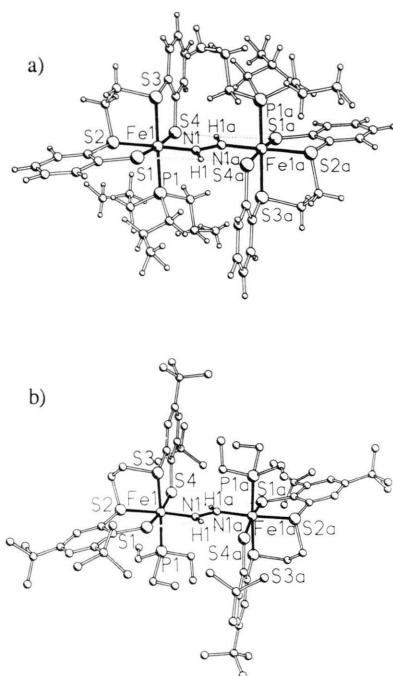


Abb. 3. Molekülstrukturen von
a) $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2 \cdot 2 \text{ THF} \cdot 1 \text{ MeOH}$
(**1** · 2 THF · 1 MeOH) (ohne THF und MeOH-Moleküle)
und b) $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'}^{\text{bu}}\text{S}_4')\}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (**2** · 2 THF)
(ohne THF und C-gebundene H-Atome).

bilisierungsfaktoren für Diazen-Liganden in Komplexen mit [MS]-Zentren allgemeine Gültigkeit besitzen.

Im Gegensatz zu allen bisher erhaltenen Diazen-Komplexen mit [MS]-Zentren sind **1** und **2** aber in hohen Ausbeuten und bequem zugänglich. Darüber hinaus ließ sich völlig unerwartet an ihnen ein neues Beispiel für Diastereomerie beobachten.

¹H-NMR-Spektren von $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2$; ein bemerkenswerter Fall von Diastereomerie in trans-Diazen-Komplexen mit [MS]-Zentren

1 weist im ¹H-NMR-Spektrum bei 15,4 ppm ein einziges scharfes Singulett auf (Abb. 4 a), das aufgrund der großen Tieffeldverschiebung den NH-Protonen zuzuordnen ist [9, 16].

Das Auftreten eines NH-Singulets stimmt mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse überein, denen zufolge beide NH-Protonen äquivalent sein müssen. Das Spektrum von Abb. 4 a ist jedoch nur dann zu beobachten, wenn **1** bei Temperaturen < -10 °C aufgelöst und vermessen wird. Beim Erwärmen solcher Lösungen auf R.T. tritt ein zweites Singulett bei 15,1 ppm auf (Abb. 4 b), wobei gleichzeitig die Intensität des ersten Singulets entsprechend abnimmt. Aufgrund seiner Verschiebung ist auch dieses zweite Singulett einem Diazen-Kom-

$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2 \cdot$
2 THF · 1 MeOH

$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'}^{\text{bu}}\text{S}_4')\}]_2 \cdot$
2 THF

Tab. IV. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von **1** · 2 THF · 1 MeOH und **2** · 2 THF.

Abstände [pm]

Fe(1)–N(1)	190,0(9)	Fe(1)–N(1)	187,5(10)
Fe(1)–S(1)	231,0(4)	Fe(1)–S(1)	230,3(4)
Fe(1)–S(2)	225,7(4)	Fe(1)–S(2)	222,6(5)
Fe(1)–S(3)	229,2(3)	Fe(1)–S(3)	226,3(4)
Fe(1)–S(4)	230,8(4)	Fe(1)–S(4)	229,9(4)
Fe(1)–P(1)	226,3(4)	Fe(1)–P(1)	226,6(5)
N(1)–H(1)	106,1	N(1)–H(1)	92,1
N(1)–N(1 A)	128,8(15)	N(1)–N(1 A)	134,9(15)
S(1)–H(1)	281,4	S(1)–H(1)	284,6
S(4 A)–H(1)	235,8	S(4 A)–H(1)	248,5

Winkel [°]

N(1)–Fe(1)–S(1)	88,3(3)	S(1)–Fe(1)–N(1)	89,6(2)
S(1)–Fe(1)–S(2)	88,5(1)	S(1)–Fe(1)–S(2)	87,7(1)
S(1)–Fe(1)–S(3)	87,1(1)	S(1)–Fe(1)–S(3)	83,9(1)
N(1)–Fe(1)–P(1)	88,1(2)	P(1)–Fe(1)–N(1)	88,8(3)
N(1)–Fe(1)–S(2)	176,8(3)	S(2)–Fe(1)–N(1)	175,3(3)
S(1)–Fe(1)–S(4)	175,0(1)	S(1)–Fe(1)–S(4)	170,5(2)
S(3)–Fe(1)–P(1)	179,1(1)	S(3)–Fe(1)–P(1)	177,1(2)
Fe(1)–N(1)–H(1)	123,3	Fe(1)–N(1)–H(1)	123,7
Fe(1)–N(1)–N(1 A)	131,7(11)	Fe(1)–N(1)–N(1 A)	132,4(9)

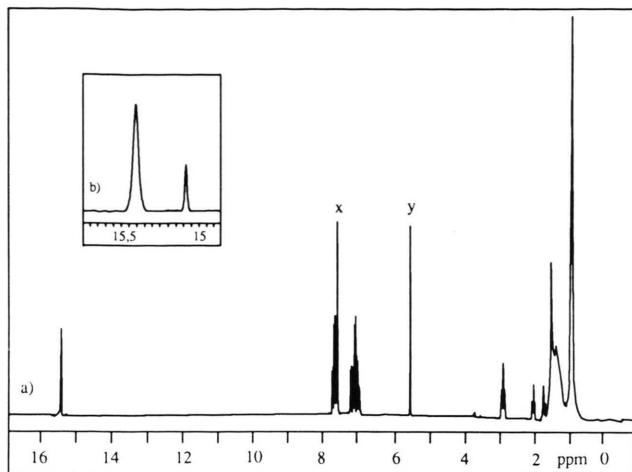


Abb. 4. a) ^1H -NMR-Spektrum von $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2$ in CD_2Cl_2 bei -30°C ($x = \text{C}_6\text{H}_6$, $y = \text{CH}_2\text{Cl}_2$); b) δ_{NH} -Bereich nach Erwärmen der Lösung auf 20°C .

plex zuzuordnen, der sich aus dem zunächst vorhandenen Komplex gebildet hat und diastereomer zu ihm sein muß. In Übereinstimmung damit läßt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum bei -30°C nur ein Signal bei 28,2 ppm beobachten, bei $+20^\circ\text{C}$ tritt aber unter leichter Verschiebung des ursprünglichen Signals ein zusätzliches Signal bei 27,5 ppm auf (Abb. 5). Ebenfalls in Übereinstimmung damit ist in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren bei $+20^\circ\text{C}$ eine Verdoppelung der Signalzahl zu beobachten.

Weitere Untersuchungen ergaben, daß sich das zweite N_H -Signal stets im Temperaturbereich von -5 bis $+5^\circ\text{C}$ zu bilden begann und die Bildungsgeschwindigkeit in d_8 -THF größer war als in CD_2Cl_2

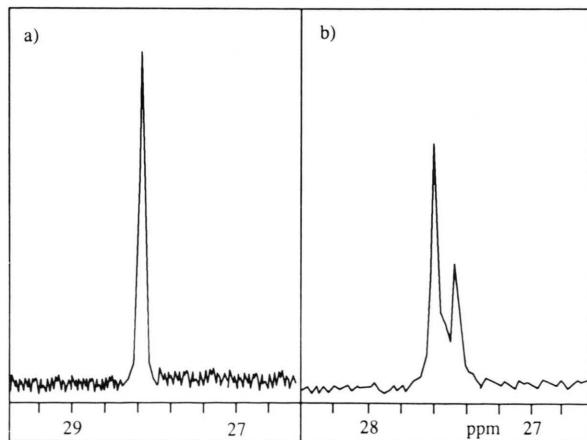


Abb. 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von a) $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2$ in CD_2Cl_2 bei -30°C und b) nach Erwärmen der Lösung auf 20°C .

oder d_8 -Toluol. In allen Fällen wurde aber bei 20°C ein Intensitätsverhältnis von 2:1 erreicht, das sich auch bei weiterem Erwärmen der Lösungen nicht änderte und z. B. sowohl in d_8 -Toluol wie in d_6 -DMSO bei jeweils $+90^\circ\text{C}$ unverändert blieb. Weiterhin zeigte sich, daß einfaches Abkühlen der Proben nicht zur Rückbildung des zweiten N_H -Signals führte. Die Rückbildung des zweiten Diastereomers ließ sich nur auf dem Weg über den festen Zustand durch vollständige Auskristallisation erzwingen. Dafür waren allerdings Über-schichten der Toluol-, CH_2Cl_2 - oder THF-Lösungen mit MeOH sowie Kühlen auf -30°C erforderlich. Die dabei resultierenden Kristalle wiesen in den ^1H -NMR-Spektren bei -30°C dann wieder nur ein N_H -Signal bei 15,4 ppm auf, das charakteristisch für das röntgenstrukturanalytisch bestimmte Diastereomer von **1** ist. Das Diastereomerengemisch von **1** weist in dieser Hinsicht analoge Eigenschaften auf wie das Gemisch der zwei Diastereomeren von N-substituierten 3,3-Bis(trifluormethyl)diaziridinen. Sie liefern unter Rückbildung eines der beiden Diastereomeren bei der Auskristallisation ebenfalls nur ein Diastereomer [17].

Diese Befunde legen nahe, daß für die Bildung und Rückbildung des zweiten Diazen-Komplexes von **1** Solvationseffekte, speziell von MeOH, eine essentielle Rolle spielen. Letzteres könnte möglicherweise als Brönsted-Säure oder -Base gegenüber **1** fungieren. Das konstante Intensitätsverhältnis der N_H -Signale von 2:1 im Temperaturbereich von $+20$ bis 90°C zeigt außerdem, daß das Gleichgewicht zwischen beiden Diastereomeren von **1**

praktisch temperaturunabhängig ist. Entsprechende Beobachtungen wie für **1** wurden auch für den PBu_3 -Komplex $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PBu}_3)(\text{'S}_4')\}]_2$ sowie $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'}^{\text{bu}}\text{S}_4')\}]_2$ **2** gemacht. Ohne daß der Mechanismus der Isomerisierung bisher abschließend geklärt werden konnte, läßt sich bereits jetzt folgendes feststellen: Da im Falle von $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2$ auch der zweite diastereomere Diazen-Komplex nur ein NH- und ein ^{31}P -Singulett aufweist, muß er ebenfalls mindestens zweizählige Symmetrie aufweisen, durch die seine NH-Protonen und PPr_3 -Liganden äquivalent werden. Als zweizählige Symmetrieelemente für den bei höheren Temperaturen gebildeten Diazen-Komplex kommen nur eine C_2 -Achse, eine Spiegelebene oder ein Inversionszentrum in Betracht.

Wie Symmetriebetrachtungen zeigen, können sich C_2 -symmetrische zweikernige Komplexe mit planarem *trans*-Diazen nur mit zwei R- oder zwei S-konfigurierten [18] chiralen $\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')$ -Fragmenten bilden. Die Bildung solcher C_2 -symmetrischen Komplexe aus dem zentrosymmetrischen Ausgangskomplex würde daher eine Dissoziation der zentrosymmetrischen N_2H_2 -verbrückten R,S-Isomeren und die Rekombination der entsprechenden R- und S-Enantiomeren zu (R,R)- und (S,S)-konfigurierten Zweikern-Komplexen erfordern. Aufgrund unserer bisherigen Befunde mit Diazen-Komplexen halten wir eine solche Dissoziation für unwahrscheinlich [9, 14].

Die Bildung eines C_2 - oder C_s -symmetrischen N_2H_2 -Komplexes durch Isomerisierung des *trans*-Diazen- zum entsprechenden *cis*-Diazen-Brückenliganden lässt sich aufgrund der sterischen Bedingungen ebenfalls ausschließen. Molekülmodelle zeigen, daß sich an *cis*-Diazen in keinem Fall zwei sperrige $[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')]$ -Fragmente koordinieren lassen, unabhängig davon, ob sie R- oder S-konfiguriert sind.

Die Bildung des zweiten Diazen-Komplexes muß daher auf eine andere Ursache zurückzuführen sein. Wir schlagen dafür eine intramolekulare 1,2-Verschiebung der NH-Protonen zwischen den beiden N-Atomen unter gleichzeitiger Inversion der N-Atome vor. Aus dem röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Isomer von **1**, das schematisch durch Abb. 6 a wiedergegeben ist, entsteht dabei das Isomer gemäß Abb. 6 b. Es ist ebenfalls zentrosymmetrisch, aber diastereomer zu 6 a.

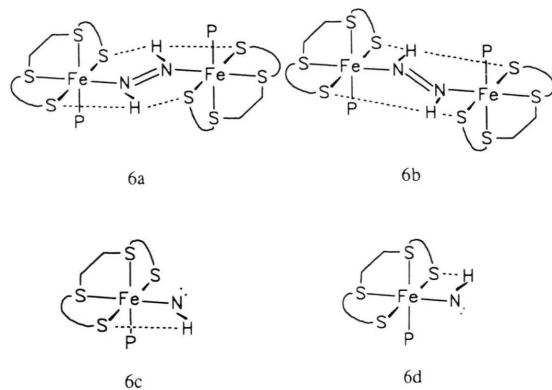


Abb. 6. Schematische Darstellung der Diastereomerie von N_2H_2 -Komplexen mit $[\text{M}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')]$ -Fragmenten ($\curvearrowright = \text{C}_6\text{H}_4$).

Die Diastereomerie beider Komplexe wird deutlicher, wenn sie gedanklich im Inversionszentrum symmetrisch gespalten werden. 6 c und 6 d sind die jeweils resultierenden „linken“ Hälften der Komplexe 6 a und 6 b. Dabei soll der „NH“-Ligand in der Ebene fixiert bleiben, die durch das Fe-Zentrum, das N-Atom und die beiden Thiolatdonoren definiert ist. Wegen der C_1 -Symmetrie des chiralen $[\text{Fe}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')]$ -Fragments sind die NH-Protonen in 6 c und 6 d nicht äquivalent und lassen daher unterschiedliche Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erwarten. Die weitere Analyse ergibt, daß sich die Stellung des H_N -Atoms auch in bezug auf die Thioetherdonoren des $\text{'S}_4'$ -Liganden beschreiben läßt. In Abb. 6 c ist das N_H -Atom *trans*-ständig zu dem Thioetherdonor, dessen am Benzolring *ortho*-ständiges Thiolat-S-Atom die H-Brücke zum H_N -Atom ausbildet, in Abb. 6 d hingegen ist der entsprechende Thioetherdonor *cis*-ständig zum N_H -Atom. 6 a und 6 b stellen somit nicht etwa zwei verschiedene Projektionen eines identischen Moleküls, sondern zwei diastereomere Komplexe dar.

Nach diesen Befunden haben wir die Röntgenstrukturanalysen bereits früher untersuchter zweikerniger Diazen-Komplexe mit $[\text{M}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')]$ -Fragmenten noch einmal analysiert. Dabei ergab sich, daß in der Tat die beiden Diastereomere gemäß Abb. 6 a und 6 b bei analogen Ruthenium-Komplexen auch röntgenstrukturanalytisch nachweisbar sind. $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{'}^{\text{bu}}\text{S}_4')\}]_2$ [14a] weist die analoge Struktur wie die beiden hier beschriebenen Komplexe $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}]_2$, **1**, und $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PEt}_3)(\text{'}^{\text{bu}}\text{S}_4')\}]_2$, **2**, auf und ent-

spricht somit Abb. 6 a, $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$ [14b], der Ru-Komplex mit dem 'S₄'-Stammliganden, besitzt jedoch die zu Abb. 6 b entsprechende Struktur.

Diskussion der Isomerisierung

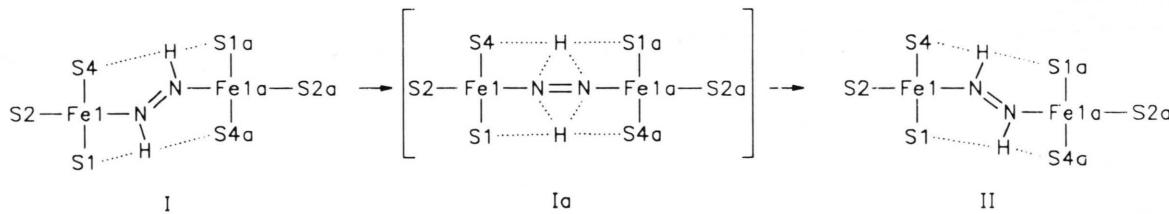
Charakteristisch für die hier diskutierten Diazen-Komplexe sind die trizentrischen H-Brücken zwischen den Diazenprotonen und Thiolatdonoren. Charakteristisch für alle Diazen-Komplexe ist fernerhin die relativ hohe Acidität der NH-Protonen, die durch die Tieffeldverschiebung der NH-Signale im ¹H-NMR-Spektrum nahegelegt und durch H⁺/D⁺-Austausch an $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ experimentell nachgewiesen wurde [19]. Neben den oben beschriebenen Lösungsmittel- und Kristallisierungseffekten ist außerdem der relativ niedrige Temperaturbereich um 0 °C bemerkenswert, in dem die Isomerisierung von $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$, **1**, erfolgt.

Aufgrund dieser Befunde schlagen wir für die Isomerisierung das Schema I vor. Zur Verdeutlichung ist nur die Ebene aus Fe-Zentren, Thiolatdonoren, N₂H₂-Atomen und der zum N₂H₂-Liganden *trans*-ständigen Thioetherdonoren angegeben.

liegt unseres Wissens das erste Beispiel dafür vor, daß sich dabei Diastereomere bilden. Es bietet sich daher an, diese Diastereomerie als Wasserstoffbrücken-Diastereomerie zu bezeichnen.

Zusammenfassende Diskussion

Die Reaktionen von FeCl₂ mit 'S₄-H₂' oder '^{bu}S₄-H₂', geeigneten Phosphinen wie z.B. PPr₃, Hydrazinhydrat und Luft lieferten erstmals in bequemen Eintopfsynthesen, hohen Ausbeuten und präparativen Mengen von über 10 g Diazen-Komplexe. Von den Komplexen der allgemeinen Formel $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$ wurden $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$, **1**, und $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PET}_3)(\text{'buS}_4')\}_2]$, **2**, röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Die Stabilisierung des im freien Zustand instabilen HN=NH-Moleküls in diesen Komplexen läßt sich auf 4z-6e⁻-π-Bindungen in den [Fe^{···}NH=NH^{···}Fe]-Einheiten, starke trizentrische N-H^{···}(S₂)-Brücken sowie sterische Abschirmung der N₂H₂-Liganden zurückführen. Das π-System der [Fe^{···}NH=NH^{···}Fe]-Einheit fungiert außerdem als Chromophor. Während diese Eigenschaften bereits bei früher charakterisierten Diazen-Komplexen mit [M(PR₃)(S₄')]Frag-



Schema I. Isomerisierung von $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$, **1**.

Bei diesem Vorschlag wird angenommen, daß die beiden trizentrischen H-Brücken die Bildung des linearen Übergangszustandes Ia begünstigen, so daß anschließend die Bindungen am N-Atom umklappen und die beiden H-Atome durch 1,2-Verschiebung ihre Plätze vertauschen können. Als Folge davon werden in den beiden trizentrischen H-Brücken die ursprünglich kürzeren Äste zu langen und umgekehrt. Z. B. wird aus dem ursprünglich langen S4···H-Abstand in I ein kurzer Abstand in II.

Platzwechsel der H-Atome in X···H···Y-Brücken ist ein geläufiges Phänomen [20]. Hier

menten gefunden wurden, ließ sich an den $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$ -Komplexen erstmals ein neuer Typ von Diastereomerie beobachten.

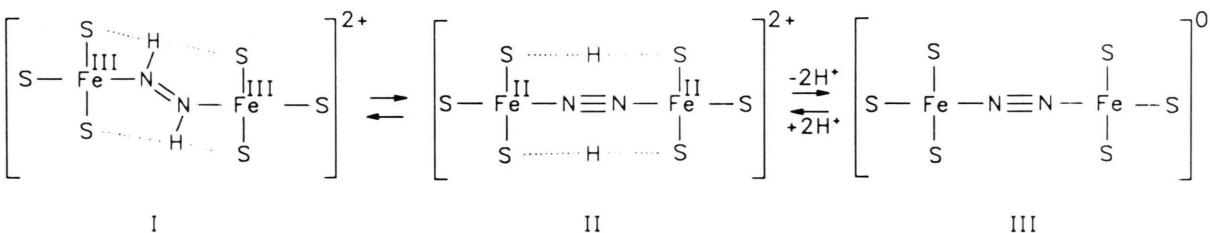
NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß z. B. **1** bei Temperaturen um 0 °C isomerisiert und dabei ein Diazen-Komplex entsteht, der ebenfalls zentrosymmetrisch, aber diastereomer zum Ausgangskomplex ist. Diese Diastereomerie ist ursächlich auf eine verschiedene Verbrückung der chiralen [Fe(PR₃)(S₄')]Fragmente durch die *trans*-Diazenliganden zurückzuführen. Sie läßt sich durch Röntgenstrukturanalysen analoger Ruthe-

nium-Komplexe mit $[\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')]\text{-}$ Fragmenten belegen, die bereits früher charakterisiert wurden. Für die Diastereomerisierung wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der einen linearen Übergangszustand der $[\text{Fe}-\text{NH}=\text{NH}-\text{Fe}]$ -Einheit, Inversion der beiden Diazen-N-Atome und eine 1,2-Verschiebung der Diazen-H-Atome umfaßt. Da alle 3 Prozesse durch die starken trizentrischen $\text{N}-\text{H}\cdots(\text{S}_2)$ -Brücken begünstigt sein sollten und sich die beiden resultierenden Diastereomere nur durch die Anordnung der Wasserstoffbrücken unterscheiden, schlagen wir für diesen neuen Typ von Diastereomerie den Begriff „Wasserstoffbrücken-Diastereomerie“ vor.

Einen wegweisenden Befund für Versuche, molekularen Stickstoff unter milden Bedingungen elektrochemisch zu reduzieren, liefern die cyclovoltammetrischen Untersuchungen. **1** weist drei anodische Redoxwellen auf. Bei Einelektronenoxidationen würde die zweite Oxidationswelle dem $[\mathbf{1}]^{2+}$ -Dikation entsprechen. Es könnte als der Fe(III)-Diazenkomplex I oder der doppelt protonierte Fe(II)-Di-stickstoffkomplex II vorliegen, der aus I durch eine intramolekulare Redoxreaktion entsteht.

Ist. III besitzt 4 Thiolatdonoren, die durch ihre Brönsted-Basizität und für H-Brücken geeignete geometrische Anordnung die Anlagerung von Protonen begünstigen sollten. III unterscheidet sich dadurch in charakteristischer Weise von Collmans *et al.* cofacialem Ru-Porphyrin-Komplex $[\text{Ru}_2(\text{DPB})(\text{Im})_2]$ (DPB = Diporphyrinatobi-phenylen-tetraanion, Im = 1-*tert*-Butyl-5-phenylimidazol) [21]. Dieser Komplex erlaubt die elektrochemische Oxidation des Diazenderivats $[\mu-\text{N}_2\text{H}_2\{\text{Ru}_2(\text{DPB})(\text{Im})_2\}]$ zum entsprechenden N_2 -Derivat, aber bisher nicht die umgekehrte Reduktion des N_2 - zum N_2H_2 -Komplex. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß $[\mu-\text{N}_2\{\text{Ru}_2(\text{DPB})(\text{Im})_2\}]$ keine Brönsted-basischen Zentren für die Anlagerung von Protonen besitzt.

Die Übertragung von Protonen *und* Elektronen ist jedoch notwendig, um N_2 zu N_2H_2 -Komplexen zu reduzieren. Das Dikation $[\mathbf{1}]^{2+}$ sowie der N_2 -Komplex III sind daher auch wichtige Modellverbindungen für die N_2 -Reduktion an den $[\text{FeS}]$ -Zentren von Nitrogenasen, und ihre Isolierung wird gegenwärtig intensiv versucht.



Die Deprotonierung von II würde den hypothetischen N_2 -Komplex $[\mu-\text{N}_2\{\text{Fe}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$, III, ergeben. Dies könnte bedeuten, daß umgekehrt für die Reduktion des N_2 -Komplexes III eine vorgeschaltete doppelte Protonierung erforderlich

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

- [1] XCIX. Mitteilung: D. Sellmann, H. Friedrich, F. Knoch, Z. Naturforsch. **48b**, 1675 (1993).
- [2] a) J. Kim, D. C. Rees, Science **257**, 1677 (1992);
b) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, Science **260**, 792 (1993).
- [3] D. Sellmann, P. Kreutzer, E. Unger, Z. Naturforsch. **33b**, 190 (1978).
- [4] D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, Inorg. Chem. **31**, 3711 (1992).
- [5] D. Sellmann, W. Reisser, Z. Naturforsch. **39b**, 1268 (1984).
- [6] D. Sellmann, G. Freyberger, R. Eberlein, E. Böhnen, G. Huttner, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. **323**, 21 (1987).
- [7] Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 400210 (**1**) und CSD 400209 (**2**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] D. Sellmann, G. Lanzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Krüger, K. H. Claus, Z. Naturforsch. **38b**, 961 (1983).
- [9] D. Sellmann, in W. Newton, J. R. Postgate, C. Rodriguez-Barrueco (Herausg.): Recent Developments in Nitrogen Fixation, S. 60 ff., Academic Press, London (1977).
- [10] D. Sellmann, P. Lechner, F. Knoch, M. Moll, J. Am. Chem. Soc. **114**, 922 (1992).
- [11] R. A. Back, Rev. Chem. Intermed. **5**, 293 (1984).
- [12] D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, Angew. Chem. **101**, 1244 (1989); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **28**, 1271 (1989).
- [13] D. Sellmann, H. Kunstmänn, F. Knoch, M. Moll, Inorg. Chem. **27**, 4183 (1988).
- [14] a) D. Sellmann, J. Käppler, M. Moll, F. Knoch, Inorg. Chem. **32**, 960 (1993);
b) D. Sellmann, E. Böhnen, M. Waeber, G. Huttner, L. Zsolnai, Angew. Chem. **97**, 984 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 981 (1985).
- [15] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- [16] D. Sellmann, J. Organomet. Chem. **44**, C46 (1972).
- [17] R. G. Kostyanovsky, G. V. Shustov, N. L. Zaichenko, Tetrahedron **38**, 949 (1982).
- [18] Zur R,S-Nomenklatur und Chiralität von [Fe(L)(S₄')] -Fragmenten siehe: a) R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. **78**, 413 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 385 (1966);
b) D. Sellmann, R. Weiß, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, Inorg. Chem. **29**, 4107 (1990).
- [19] D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, J. Organomet. Chem. **90**, 309 (1975).
- [20] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Herausg.): The Hydrogen Bond, North Holland, Amsterdam (1976).
- [21] J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. S. Ennis, M. A. Lopez, R. Guillard, J. Am. Chem. Soc. **114**, 8074 (1992).