

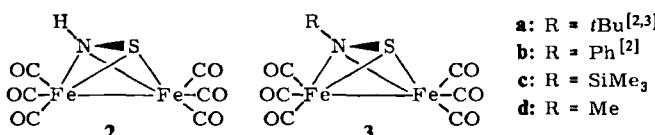
Schwefelimid als *bisdihapto*-Brückenligand im Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{HNS})^{**}$

Von Max Herberhold* und Wolfgang Bühlmeyer

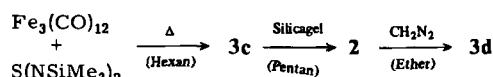
Die dreiatomige Verbindung HNS ist im freien Zustand nicht bekannt. Nach ab-initio-Berechnungen^[1] sollte von den beiden möglichen Isomeren Schwefelimid **1a** stabiler sein als Thiazylyhydrid **1b**.



Wir berichten über den zweikernigen Eisenkomplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{HNS})$ **2**, in dem Schwefelimid **1a**, die Stammverbindung der (unbeständigen) organischen Thionitrosoderivate, als Sechselektronenligand gebunden ist.



Die Synthese von **2** gelingt durch stufenweisen Abbau von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$, in Gegenwart von Carbonyleisenkomplexen. Über Verbindungen des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{RNS})$ **3** wurde bereits berichtet^[2,3]; die Liganden RNS entstehen bei der Fragmentierung von Schwefeldiimiden $\text{S}(\text{NR})_2$ ($\text{R} = \text{tert-Butyl}$ ^[2,3], $p\text{-Tolyl}$ ^[3]) oder Sulfinylaminen RNSO ($\text{R} = \text{Phenyl}$ ^[2]). Im Gegensatz zu den bekannten Komplexen **3a, b** ist das Trimethylsilylderivat **3c** hydrolyseempfindlich; schon bei der Chromatographie an Silicagel wird quantitativ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{HNS})$ **2** erhalten, das seinerseits mit Diazomethan zu **3d** methyliert werden kann^[4].



Das Massenspektrum^[5a] von **2** zeigt neben dem Molekülion bei m/z 327 (rel. Intensität 21%) sämtliche Fragmente $\text{Fe}_2(\text{CO})_n(\text{HNS})^+$ ($n = 5-0$), die bei stufenweiser Abspaltung der CO-Liganden erwartet werden; weitere Bruchstücke sind $\text{Fe}_2(\text{HNS})^+$ 159 (100%), Fe_2NS^+ 158 (23%), Fe_2S^+ 144 (16%) und $\text{Fe}_2^+ 112$ (10%).

Im IR-Spektrum (CsI) treten außer den CO-Banden drei Absorptionen bei 3365 (s), 984 (m) und 760 (w) cm^{-1} auf, die sich bei Deuterierung (mit $\text{D}_2\text{O}/\text{Pentan}$) nach 2502, 806 bzw. 729 cm^{-1} verschieben. Die sehr scharfe, intensive Bande bei 3365 cm^{-1} ist zweifellos der NH-Valenzschwingung zuzuordnen. Die mittelstarke Bande bei 984 cm^{-1} ordnen wir versuchsweise einer Deformationsschwingung zu, bei der sich das H-Atom am Fe_2NS -Tetrahedrangerüst unter Änderung des HNS-Winkels bewegt^[5b]. Die schwache Bande bei 760 cm^{-1} liegt im Bereich der Valenzschwingungen von NS-Einfachbindungen (850–650 cm^{-1}); sie wird daher als Gerüstschwingung mit überwiegender $\nu(\text{NS})$ -Charakter interpretiert. Für **3a** und **3b** wurde (ohne Argumente) eine $\nu(\text{NS})$ -Absorption bei 705 bzw. 721 cm^{-1} zugeordnet^[2]. Tabelle 1 enthält einige spektroskopische Daten der neuen Komplexe **2** und **3c, d**.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Dieisenkomplexe **2**, **3c** und **3d**.

Komplex	MS $m/z (M^+)$	IR [a] $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	NMR [b] $\delta(^1\text{H})$ $\delta(^{13}\text{C})$
2	327	2080 s, 2040 vs, 2000 vs, 1995 s, 1985 m, 1978 w	[c] —
3c	399	2072 s, 2032 vs, 1992 vs, 1986 s, 1976 sh, 1966 sh	0.25 1.03
3d	341	2074 s, 2034 vs, 1994 vs, 1988 s, 1980 sh, 1972 sh	3.40 52.5

[a] In Pentan. [b] In CDCl_3 , ref. TMS. [c] Kein $^1\text{H-NMR}$ -Signal in CDCl_3 (H-D -Austausch); in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ breites Singulett bei $\delta = 2.15$.

Die auffallende Ähnlichkeit in den $\nu(\text{CO})$ -Valenzfrequenzen und im massenspektroskopischen Fragmentierungsverhalten bestätigt den aus der Reaktionsfolge $3c \rightarrow 2 \rightarrow 3d$ abgeleiteten Schluß, daß der Schwefelimidkomplex **2** die Stammverbindung der Thionitrosokomplexe **3** ist^[6].

Eingegangen am 21. September 1983 [Z 561]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 14501-19-0 / **2:** 88253-20-7 / **3c:** 88253-21-8 / **3d:** 88253-22-9 / $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: 17685-52-8 / $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$: 22309-04-2 / $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$: 18156-25-7.

- [1] M. P. S. Collins, B. J. Duke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 277.
- [2] S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1833.
- [3] R. Meij, D. J. Stukens, K. Vrieze, A. M. F. Brouwers, J. D. Schagen, J. J. Zwinselman, A. R. Overbeek, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* 170 (1979) 337.
- [4] Herstellung von **3c**: Eine Lösung von 200 mg (0.4 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und 165 mg (0.8 mmol) $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ in 150 mL Hexan wird 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Solvens läßt sich **3c** aus dem orangefarbenen Rückstand bei $40^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar durch Sublimation isolieren: Luftbeständige Kristalle, $F_p = 44-46^\circ\text{C}$; Ausbeute 80 mg (51%). Der Sublimationsrückstand enthält unter anderem $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ [7]. – Umwandlung $3c \rightarrow 2$: Zu 80 mg (0.2 mmol) **3c** werden in Pentan unter N_2 über eine mit Silicagel (Fluka, Korngröße 0.063–0.200 mm) gefüllte Säule (Länge 1.5 m, Durchmesser 1 cm) chromatographiert. Elution mit Pentan und Kristallisation ergeben kurzzeitig luftstabile Kristalle, $F_p = 46-48^\circ\text{C}$, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Die Reaktion verläuft vollständig. – Umwandlung $2 \rightarrow 3d$: Zu 50 mg (0.15 mmol) **2** in 10 mL Diethylether gibt man bei 0°C einen ca. 3fachen Überschuß an Diazomethan (Et_2O -Lösung) und röhrt 0.5 h. Durch Sublimation können luftstabile Kristalle, $F_p = 30-32^\circ\text{C}$, erhalten werden. Die Umsetzung verläuft vollständig. Ausbeute 48 mg (92%). – Die orangefarbenen, diamagnetischen Komplexe **2**, **3c** und **3d** sind in unpolaren und polaren organischen Solventien gut löslich und im Vakuum (10^{-2} mbar) schon bei Raumtemperatur flüssig.
- [5] a) Varian CH7, Direkteinlaß, 70 eV; Temperatur des Injektorblocks 250°C , der Ionenquelle 200°C . b) Zum Vergleich: Für die in Argonmatrix stabilisierten Moleküle HNO und DNO wird die δ -Schwingung bei 1110 bzw. 882 cm^{-1} zugeordnet: D. E. Milligan, M. E. Jacox, S. W. Charles, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 2302, zit. Lit.
- [6] Außer den hier beschriebenen zweikernigen Komplexen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{RNS})$ (**3**) mit Derivaten des Schwefelimids sind noch einkernige Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{RNS})$ bekannt, in denen der Substituent R ebenfalls am Stickstoffatom gebunden ist ($\text{R} = \text{NMe}_2$, NPh_2); vgl. H. W. Roesky, R. Emmert, W. Clegg, W. Isenberg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 591; H. W. Roesky, R. Emmert, W. Isenberg, M. Schmidt, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 183.
- [7] W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 296 (1958) 91; P. Hübener, E. Weiss, *Cryst. Struct. Commun.* 1982, 331.

Die elektrochemische Reduktion von Benzol – erste direkte Bestimmung des Redoxpotentials**

Von John Mortensen und Jürgen Heinze*

Benzol ist wohl die organische Verbindung, deren physikalische und chemische Eigenschaften am eingehendsten

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, W. Bühlmeyer
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Heinze, Dr. J. Mortensen
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

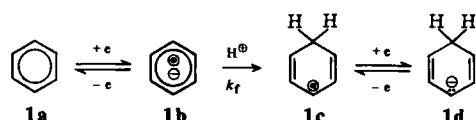
[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

untersucht worden sind. Sein elektrochemisches Reduktionspotential in Lösung konnte bisher jedoch nicht direkt gemessen werden. Der Hauptgrund hierfür ist die extrem kleine Elektronenaffinität von Benzol^[1], die eine Reduktion im Stabilitätsbereich der gängigen Leitelektrolyten und Lösungsmittel weitgehend ausschließt.

Gerson et al.^[2] ermittelten das Reduktionspotential von Benzol durch Extrapolation von elektrolytisch bestimmten Auftrittspotentialen der Radikal-anionen von zwanzig Kohlenwasserstoffen. Sie erhielten einen Wert von -3.31 ± 0.12 V vs SCE. Neuere Befunde von Gross et al.^[3] unterstützen ebenfalls die Annahme, daß das Reduktionspotential von Benzol unterhalb -3.3 V liegt.

Durch voltammetrische Messungen bei -60°C an einer Pt-Arbeitselektrode unter „supertrockenen“ Bedingungen in Dimethoxyethan (DME) in Gegenwart von Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF₆) als Leitelektrolyt gelang es uns nun, das Reduktionspotential von Benzol direkt zu bestimmen. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme ergibt einen Wert von -3.42 ± 0.05 V vs SCE.

Wie das Leervoltammogramm des Systems DME/TBAPF₆ bei -60°C belegt, beginnt die Zersetzung des Leitelektrolyten bei -3.46 V, so daß die Reduktionswelle von Benzol **1a** bereits im Stromanstieg des Leitelektrolyten liegt. Dies erklärt, warum es bisher nicht gelang, das Reduktionspotential direkt zu messen. Bei langsamem Spannungsvorschub (100 mV/s) zeigt das Voltammogramm eine homogene chemische Folgereaktion des primär gebildeten Radikal-anions **1b** an. Wir nehmen an, daß das stark basische Anion **1b** in Analogie zu anderen, hochgeladenen Aren-Anionen^[4] das Tetrabutylammonium-Ion angreift und durch Hofmann-Eliminierung protoniert wird. Durch einen weiteren Elektronentransfer wird aus dem Neutralradikal **1c** das Cyclohexadienid **1d** gebildet, dessen Reoxidation cyclovoltammetrisch bei -0.5 V nachweisbar ist.



Die beobachtete Stufe entspricht somit einem Zweielektronen-Transfer mit einer gekoppelten chemischen Reaktion (ECE-Mechanismus); ein ähnlicher Verlauf wird bei der elektrochemischen Reduktion von [2.2]Paracyclophan beobachtet. Ein Beweis für die postulierte ECE-Reaktion ist der Befund, daß die Stromfunktion i/\sqrt{v} mit zunehmender Spannungsvorschubgeschwindigkeit abnimmt.

Wegen der extremen Potentiallage der Reduktion von **1a** zu **1b** ist prinzipiell auch eine Reaktion von **1b** mit den Produkten der elektrochemischen Zersetzung des Tetrabutylammonium-Ions denkbar. Jedoch sollten die aus dem Leitsalzkation entstehenden Neutralradikale wesentlich schneller reagieren, als dies experimentell beobachtet wird. Erhöht man die Spannungsvorschubgeschwindigkeit, so tritt ab 20 V/s im anodischen Teil des Voltammograms eine flache Welle auf, die die zunehmende Stabilität des Benzol-Radikal-anions in der Meßzeitskala des Experiments belegt (Abb. 1a). Die Strom-Spannungskurven sind allerdings wegen der schlechten Leitfähigkeit des Elektrolysts und dem damit verbundenen nicht kompensierbaren *iR*-Abfall stark verzerrt. Wir haben aus diesem Grunde das Cyclovoltammogramm unter Berücksichtigung eines nicht kompensierten Widerstandes von $0.8\text{ k}\Omega$ mit einem neu entwickelten Algorithmus^[5] simuliert. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist unter den gegebenen

Voraussetzungen – Leitsalzersetzung ab -3.46 V – sehr gut (Abb. 1b). Mit Hilfe der Simulation wurde die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion bei -60°C in DME zu $k_f = 19 \pm 5\text{ s}^{-1}$ bestimmt.

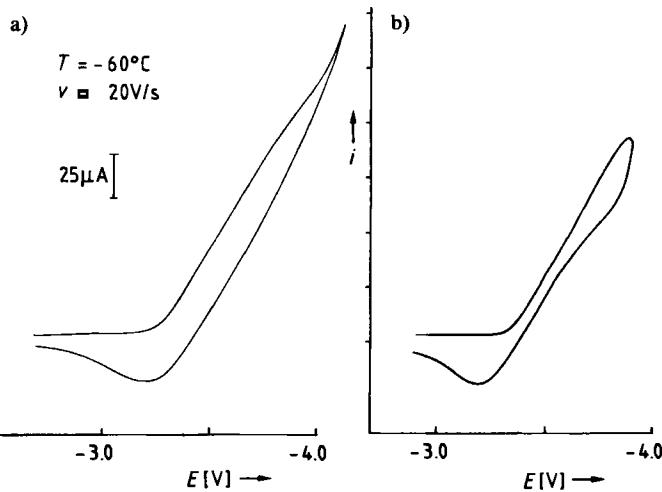


Abb. 1. a) Experimentelles Cyclovoltammogramm der Reduktion von **1a** in DME; b) Simuliertes Cyclovoltammogramm ($v=20$ V/s, $k_f=19\text{ s}^{-1}$, $T=-60^{\circ}\text{C}$) ohne Potentialkorrektur, Stromachse in willkürlichen Einheiten.

Wegen des *iR*-Abfalls sind die experimentellen und die simulierten Potentialwerte nicht direkt mit der Bezugselektrode (SCE) korrelierbar. Die wahren Potentiale können allerdings aus der Simulationsrechnung erschlossen werden. Abbildung 2 zeigt die simulierten Cyclovoltammo-

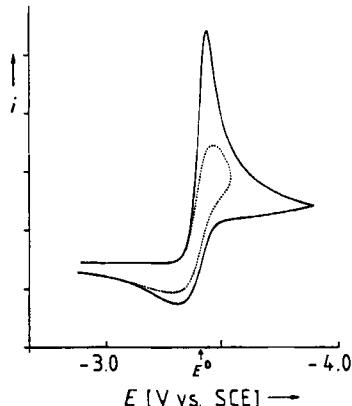


Abb. 2. Potentialkorrigierte simulierte Cyclovoltammogramme ($v=20$ V/s); -----: ohne *iR*-Kompensation, ——: mit *iR*-Kompensation. Stromachse in willkürlichen Einheiten.

gramme der Benzolreduktion bei 20 V/s, die mit und ohne *iR*-Kompensation bei „korrekter“ Darstellung der Potentialachse berechnet wurden. Aus den Voltammogrammen läßt sich anhand der bekannten Kriterien die Lage des Redoxpotentials direkt ablesen. Das von 1 abweichende Spitzenstromverhältnis i_{ap}/i_{cp} weist auf die in der Meßzeitskala ablaufende Folgereaktion hin.

Eingegangen am 5. September 1983 [Z 538]

[1] F. Gerson, W. B. Martin Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1883.

[2] F. Gerson, H. Ohya-Nishiguchi, C. Wylder, *Angew. Chem.* 88 (1976) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 552.

[3] M. Gross, P. Lemoine, R. Jund, *Angew. Chem.* 94 (1982) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 216.

[4] B. S. Jensen, V. D. Parker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 367.

[5] J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen, *J. Electroanal. Chem.*, im Druck.