

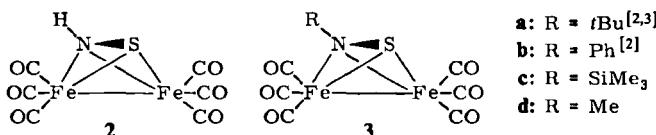
## Schwefelimid als *bisdihapto*-Brückenligand im Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{HNS})^{**}$

Von Max Herberhold\* und Wolfgang Bühlmeyer

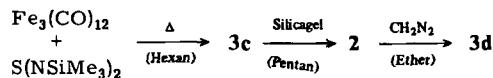
Die dreiatomige Verbindung HNS ist im freien Zustand nicht bekannt. Nach ab-initio-Berechnungen<sup>[1]</sup> sollte von den beiden möglichen Isomeren Schwefelimid **1a** stabiler sein als Thiazylyhydrid **1b**.



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<sup>[2,3]</sup>; die Liganden RNS entstehen bei der Fragmentierung von Schwefeldiimiden  $\text{S}(\text{NR})_2$  ( $\text{R} = \text{tert-Butyl}$ <sup>[2,3]</sup>,  $p$ -Tolyl<sup>[3]</sup>) oder Sulfinylaminen  $\text{RNSO}$  ( $\text{R} = \text{Phenyl}$ <sup>[2]</sup>). 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<sup>[4]</sup>.



Das Massenspektrum<sup>[5a]</sup> 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%),  $\text{Fe}_2\text{NS}^+$  158 (23%),  $\text{Fe}_2\text{S}^+$  144 (16%) und  $\text{Fe}_2^+ 112$  (10%).

Im IR-Spektrum ( $\text{CsI}$ ) treten außer den CO-Banden drei Absorptionen bei 3365 (s), 984 (m) und 760 (w)  $\text{cm}^{-1}$  auf, die sich bei Deuterierung (mit  $\text{D}_2\text{O}$ /Pentan) nach 2502, 806 bzw. 729  $\text{cm}^{-1}$  verschieben. Die sehr scharfe, intensive Bande bei 3365  $\text{cm}^{-1}$  ist zweifellos der NH-Valenzschwingung zuzuordnen. Die mittelstarke Bande bei 984  $\text{cm}^{-1}$  ordnen wir versuchsweise einer Deformationsschwingung zu, bei der sich das H-Atom am  $\text{Fe}_2\text{NS}$ -Tetrahedrangerüst unter Änderung des HNS-Winkels bewegt<sup>[5b]</sup>. Die schwache Bande bei 760  $\text{cm}^{-1}$  liegt im Bereich der Valenzschwingungen von NS-Einfachbindungen (850–650  $\text{cm}^{-1}$ ); sie wird daher als Gerüstschwingung mit überwiegendem  $\nu(\text{NS})$ -Charakter interpretiert. Für **3a** und **3b** wurde (ohne Argumente) eine  $\nu(\text{NS})$ -Absorption bei 705 bzw. 721  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet<sup>[2]</sup>. 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] $\delta(^1\text{H})$ $\delta(^{13}\text{C})$
<b>2</b>	327	2080 s, 2040 vs, 2000 vs, 1995 s, 1985 m, 1978 w	[c] —
<b>3c</b>	399	2072 s, 2032 vs, 1992 vs, 1986 s, 1976 sh, 1966 sh	0.25 1.03
<b>3d</b>	341	2074 s, 2034 vs, 1994 vs, 1988 s, 1980 sh, 1972 sh	3.40 52.5

[a] In Pentan. [b] In  $\text{CDCl}_3$ , ref. TMS. [c] Kein  $^1\text{H}$ -NMR-Signal in  $\text{CDCl}_3$  ( $\text{H}/\text{D}$ -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  $3\text{c} \rightarrow 2 \rightarrow 3\text{d}$  abgeleiteten Schluß, daß der Schwefelimidkomplex **2** die Stammverbindung der Thionitrosokomplexe **3** ist<sup>[6]</sup>.

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,  $\text{Fp} = 44-46^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 80 mg (51%). Der Sublimationsrückstand enthält unter anderem  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$  [7]. – Umwandlung  $3\text{c} \rightarrow 2$ : 80 mg (0.2 mmol) **3c** werden in Pentan unter  $\text{N}_2$  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,  $\text{Fp} = 46-48^\circ\text{C}$ , die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Die Reaktion verläuft vollständig. – Umwandlung  $2 \rightarrow 3\text{d}$ : Zu 50 mg (0.15 mmol) **2** in 10 mL Diethylether gibt man bei  $0^\circ\text{C}$  einen ca. 3fachen Überschuß an Diazomethan ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung) und röhrt 0.5 h. Durch Sublimation können luftstabile Kristalle,  $\text{Fp} = 30-32^\circ\text{C}$ , erhalten werden. Die Umsetzung verläuft vollständig. Ausbeute 48 mg (92%). – Die orangen, 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, Direkteinlăb, 70 eV; Temperatur des Injektorblocks  $250^\circ\text{C}$ , der Ionenquelle  $200^\circ\text{C}$ . b) Zum Vergleich: Für die in Argonmatrix stabilisierten Moleküle HNO und DNO wird die  $\delta$ -Schwingung bei 1110 bzw.  $882 \text{ cm}^{-1}$  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 ( $\text{R} = \text{NMe}_2$ ,  $\text{NPh}_2$ ); 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.