

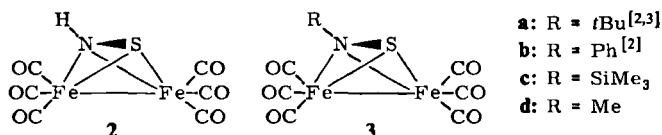
Schwefelimid als *bisdihapto*-Brückenligand im Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{HNS})^{**}$

Von Max Herberhold* und Wolfgang Bühlmeier

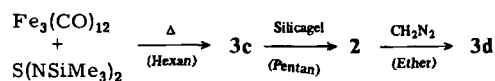
Die dreiatomige Verbindung HNS ist im freien Zustand nicht bekannt. Nach ab-initio-Berechnungen^[1] sollte von den beiden möglichen Isomeren Schwefelimid **1a** stabiler sein als Thiazylhydrid **1b**.



Wir berichten über den zweikernigen Eisenkomplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{HNS})$ **2**, in dem Schwefelimid **1a**, die Stammverbindung der (unbeständigen) organischen Thionitroso-derivate, 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 Fe^+ 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 D_2O /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 -Tetraedrergerüst 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 überwiegendem $\nu(\text{NS})$ -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**.

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, W. Bühlmeier
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.

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

Komplex	MS m/z (M_r)	IR [a] $\nu(\text{CO})$ [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 , rel. TMS. [c] Kein ^1H -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 / $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{S}_2$: 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. Stufkens, 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 orangebraunen Rückstand bei 40°C/10⁻² mbar durch Sublimation isolieren: Luftbeständige Kristalle, $\text{Fp} = 44\text{--}46^\circ\text{C}$; Ausbeute 80 mg (51%). Der Sublimationsrückstand enthält unter anderem $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ [7]. – Umwandlung **3c** \rightarrow **2**: 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, $\text{Fp} = 46\text{--}48^\circ\text{C}$, 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 rührt 0.5 h. Durch Sublimation können luftstabile Kristalle, $\text{Fp} = 30\text{--}32^\circ\text{C}$, 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 flüchtig.
- [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

[*] 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.