

Vier- und fünffach koordinierte Schwefelmonoxid-Komplexe des Rhodiums und Iridiums [1]

Four- and Five-Coordinated Sulfur Monoxide Complexes of Rhodium and Iridium [1]

Wolfdieter A. Schenk*, Johanna Leißner und Christian Burschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Herrn Professor Dr. Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

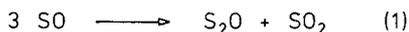
Z. Naturforsch. **40b**, 1264–1273 (1985); eingegangen am 2. April 1985

Sulfur Monoxide Complexes, Synthesis, Structure, Bonding, Peracid Oxidation, SO-Displacement

The complexes *trans*-[M(PR₃)₂(SO)Cl] (M = Rh, Ir; R = isopropyl, cyclohexyl) were synthesized from [(C₈H₁₄)₂MCl]₂, PR₃ and C₂H₄SO. The X-ray structure of [Ir(PiPr₃)₂(SO)Cl] shows the sulfur monoxide to be coordinated in a bent η¹ fashion. A bonding model is proposed which explains the similarity between SO- and SO₂-complexes. Peracid oxidation transforms coordinated SO to SO₂. CO displaces SO *via* isolable 5-coordinated intermediates [Ir(PR₃)₂(CO)(SO)Cl].

Einleitung

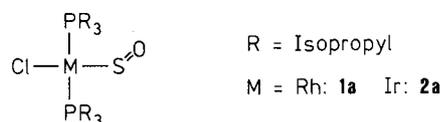
Schwefelmonoxid, SO, ist eines der klassischen Beispiele eines instabilen kleinen Moleküls. Es wurde spektroskopisch erstmals 1929 in elektrischen Entladungen nachgewiesen [2], über die präparative Darstellung wurde kurz darauf von P. W. Schenk berichtet [3]. Später stellte sich jedoch heraus, daß das SO noch wesentlich rascher als ursprünglich angenommen hauptsächlich nach



disproportioniert [4–6].

Schwefelmonoxid spielt bei zahlreichen Prozessen eine bedeutende Rolle. So liegt es bei hohen Temperaturen stets im Gleichgewicht mit SO₂ vor, bei der Verbrennung elementaren Schwefels oder schwefelhaltiger Substanzen entsteht es als kurzlebiges Intermediat [5]. Zahlreiche Sulfoxide zerfallen bei Thermolyse [7–13] oder Photolyse [14, 15] unter Eliminierung von SO, das in einigen Fällen spektroskopisch [13] oder durch Abfangreaktionen [10, 16–19] nachgewiesen werden konnte. Insbesondere die Thermolyse von Thiiran-1-oxiden hat sich zur Darstellung von SO in Lösung bewährt [19].

Die Stabilisierung instabiler Moleküle durch Koordination an Übergangsmetalle ist eines der erfolgreichsten Arbeitskonzepte der metallorganischen Chemie. Komplex-stabilisiertes S₂O und S₂O₂ wurde durch Oxidation einkerniger η²-S₂-Komplexe mit Periodat [20] oder 3-Chlorperbenzoesäure [21, 22] erhalten. Zur Oxidation von Sulfidobrücken genügt bisweilen schon Luftsauerstoff, so bei der Synthese von [(μ-S₂O)₂(Mo(S₂CNEt₂)₂)₂] [23] und [(μ-SO)(MnC₅H₅(CO)₂)₂] [24]. Die Manganverbindung ist der erste eindeutig charakterisierte Komplex mit SO-Brücke. Zwei Beispiele für SO als Brückenligand zwischen drei Metallatomen wurden vor kurzem bekannt [22, 25]. Für die Existenz von Komplexen mit terminal S-gebundenem Schwefelmonoxid gab es dagegen bisher nur unvollständige spektroskopische Hinweise [20, 26–28]. Die ersten eindeutig charakterisierten Verbindungen dieses Typs, **1a** und **2a**, haben wir kürzlich vorgestellt [1].



Im folgenden berichten wir über die Synthese zweier weiterer Vertreter dieses Typs (R = Cyclohexyl, M = Rh: **1b**, Ir: **2b**) und die fünffach koordinierten Komplexe [Ir(PR₃)₂(CO)(SO)Cl] (**3a**, **3b**) sowie über Struktur und erste Untersuchungen zur Reaktivität dieser neuen Verbindungsklasse.

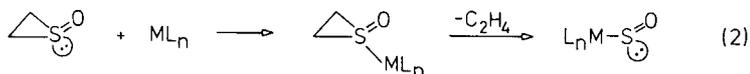
* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. W. A. Schenk.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/85/1000–1264/\$ 01.00/0

Ergebnisse und Diskussion

Synthese

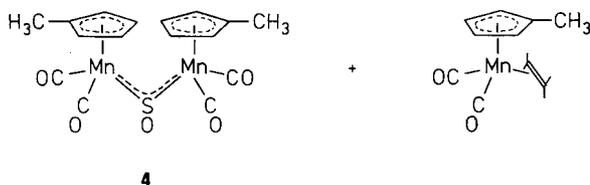
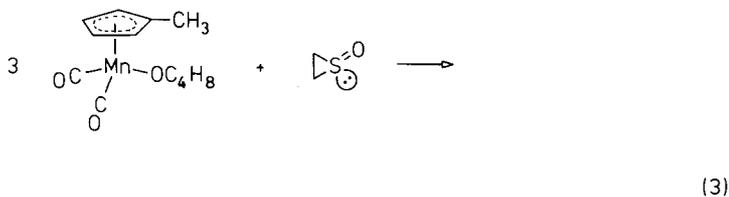
Angesichts der außerordentlich raschen Disproportionierung von SO schien es wenig aussichtsreich, dieses Teilchen mit einem koordinativ ungesättigten

Metallkomplex abzufangen [29]. Die Abspaltung von SO aus Thiiran-1-oxiden *in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalle* sollte demgegenüber SO-Komplexe zugänglich machen, *ohne* daß SO als Intermediat auftritt (Gl. (2)).



Koordinationsverbindungen von Thiiran-1-oxiden sind unseres Wissens bisher nicht bekannt [30]. Erste Versuche, C₂H₄SO an Metallfragmente wie [M(CO)₅] (M = Cr, Mo, W), [M(dppe)(CO)₃] (M = Mo, W) oder [Mo(dppe)₂(CO)] zu koordinieren,

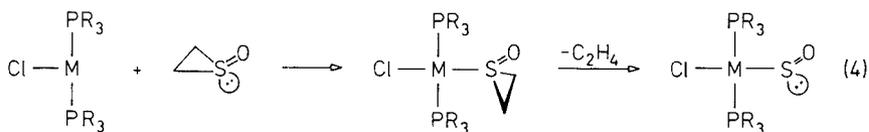
verliefen ergebnislos. Lediglich die Umsetzung mit [CH₃C₅H₄Mn(CO)₂THF] erbrachte neben dem schon bekannten Ethylenkomplex [32] und viel unlöslichem CO-freiem Material in geringer Ausbeute die tiefviolette Verbindung **4**.



4 ist das Dimethylderivat von Höflers Komplex [24] und besitzt nach seinen spektroskopischen und analytischen Daten sicherlich eine analoge Struktur mit offener Mn–S(O)–Mn-Brücke und planarer Geometrie am Schwefel [33].

M = Rh auch isolierbaren [36, 39] 14-Elektronen-Komplexe [M(PR₃)₂Cl] (M = Rh, Ir; R = Isopropyl, Cyclohexyl) reagieren dagegen mit Thiiran-1-oxid glatt zu den schwarzgrünen SO-Komplexen **1a–2b** (Gl. (4)).

Die in Lösung leicht erhältlichen [34–38] und für



| M/R | iPr | cHx |
|-----|-----------|-----------|
| Rh | 1a | 1b |
| Ir | 2a | 2b |

Als Nebenprodukte erhält man vor allem freies Ethylen ($^1\text{H-NMR}$) und für $M = \text{Rh}$ geringe Mengen der entsprechenden Ethylenkomplexe [34, 36], die sich durch Waschen mit Ethanol leicht von den SO -Komplexen abtrennen lassen.

Um Informationen über den Reaktionsverlauf zu erhalten, haben wir die Bildung von **1a** $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}]_2$ in Toluol- d_8 wurde bei 20°C ein Überschuß Triisopropylphosphan gegeben. Dabei schlug die Farbe von orange nach tiefrot um, im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum beobachtet man bei -50°C neben

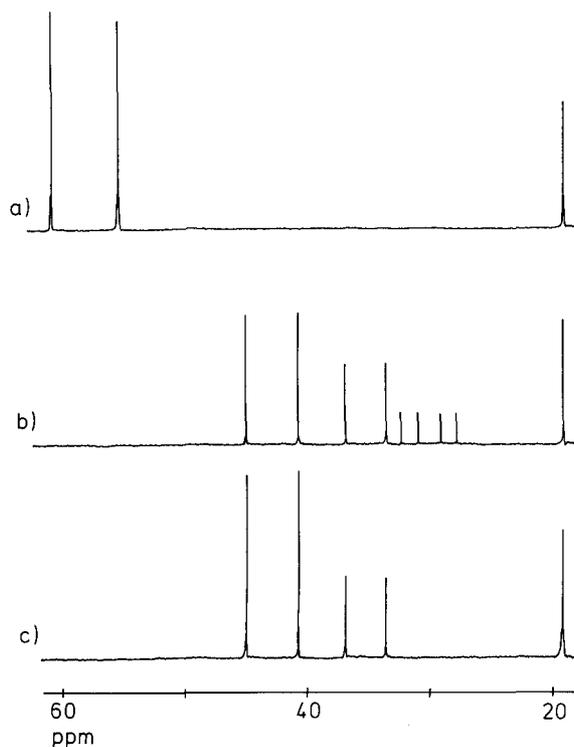


Abb. 1. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Reaktion 4: a) $[\text{Rh}(\text{PiPr}_3)_2\text{Cl}]_2$, -50°C ; b) nach Zugabe von Thiiran-1-oxid, -50°C ; c) nach Aufwärmen auf -20°C [40].

dem Signal des freien Phosphans (19,4 ppm) ein Dublett bei 58,2 ppm, $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 197\text{ Hz}$ [40], das vermutlich vom dimeren 14-Elektronen-Komplex $[\text{Rh}(\text{PiPr}_3)_2\text{Cl}]_2$ herrührt [36] (Abb. 1a). Gibt man bei dieser Temperatur einen geringen Überschuß Thiiran-1-oxid zu, so schlägt die Farbe von rot nach olivgrün um, im $^{31}\text{P-NMR}$ beobachtet man jetzt 4 neue Dubletts (Abb. 1b). Bei 42,4 ppm (153 Hz) erscheint bereits das Signal des Endproduktes **1a**, das Dublett bei 35,2 ppm (118 Hz) stammt von $\text{Rh}(\text{PiPr}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}$ [34, 36]. Zwei weitere Dubletts rühren nach chemischer Verschiebung und Kopplungskonstanten (30,5 ppm, 119 Hz und 29,6 ppm, 113 Hz) ebenfalls von monomeren quadratisch planaren Komplexen her [36]. Wir ordnen sie einer Zwischenverbindung der vermutlichen Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{PiPr}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO})\text{Cl}]$ zu, die in zwei rotameren oder bindungsisomeren Formen vorliegt. Gestützt wird diese Annahme durch die Beobachtung, daß die Zwischenverbindung beim Erwärmen auf -20°C quantitativ in das Endprodukt **1a** übergeht (Abb. 1c). Freies Thiiran-1-oxid zerfällt erst oberhalb 100°C in Ethylen und Schwefelmonoxid [7]. Offenbar wird durch Koordination an ein Übergangsmetall die Aktivierungsbarriere für die Ringspaltung beträchtlich gesenkt.

Die Schwefelmonoxidkomplexe sind grün- oder blauschwarze kristalline, kaum luftempfindliche Verbindungen. Die Rhodiumderivate **1a** und **1b** müssen bei tiefer Temperatur gelagert werden, die Iridiumkomplexe **2a** und **2b** sind sogar bei Raumtemperatur haltbar. Sie lösen sich mit olivgrüner Farbe in THF und Toluol, von chlorierten Kohlenwasserstoffen werden sie rasch zersetzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1a** findet man neben einem nicht aufgelösten Multipllett für die Methinprotonen des Phosphanliganden bei 2,34 ppm nur ein scheinbares Quartett mit 7-Hz-Aufspaltung bei 1,50 ppm, das als Dublett von Harris-Tripletts aufzufassen [42] und für zwei zueinander transständige $i\text{Pr}_3\text{P-Ligan-}$

| Verbindung | $\delta(^{31}\text{P})$ | $J(\text{Rh-P})$ | $\nu(\text{SO})$ | $\delta(\text{MSO})$ | $\nu(\text{MCl})$ | $\nu(\text{MS})$ | M^+ |
|------------|-------------------------|------------------|-------------------|----------------------|-------------------|------------------|-------|
| 1a | 42,2 | 153 | 1075 | 455 | 341 | 271 | 506 |
| 1b | 29,5 | 153 | 1072 | 452 | 341 | 272 | |
| 2a | 28,1 | | 1071 | 475 | 337 | 279 | 596 |
| 2b | 17,3 | | 1070 | 472 | 334 | 278 | |
| 3a | | | 1046 ^a | | | | 624 |
| 3b | | | 1050 ^b | | | | |
| 4 | | | 1053 ^c | | | | 428 |

Tab. I. Spektroskopische Daten der Schwefelmonoxidkomplexe. ($^{31}\text{P-NMR}$: Toluol- d_8 , δ in ppm, H_3PO_4 ext.; J in Hz. IR: **4** in Hexan, sonst in Nujol; ν in cm^{-1} . MS in *m/e*).

^a $\nu(\text{CO})$ 1960 (vs); ^b $\nu(\text{CO})$ 1960 (vs); ^c $\nu(\text{CO})$ 2009 (vs), 1960 (vs), 1943 (m), 1930 (w).

den typisch ist [34]. Im ^{31}P -NMR sind beide Phosphorkerne äquivalent, die Kopplung $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ ist verhältnismäßig groß (Tab. I), aber noch im Bereich quadratisch planarer Komplexe [36]. Die IR-Spektren zeigen neben den charakteristischen Absorptionen der Phosphanliganden drei mittelstarke Banden bei etwa 470, 340 und 275 cm^{-1} , die wir den Schwingungen $\delta(\text{MSO})$, $\nu(\text{MCl})$ und $\nu(\text{MS})$ zuordnen (Tab. I). Darüber hinaus findet man eine sehr intensive Bande bei ca. 1070 cm^{-1} , die von der SO-Valenzschwingung herrührt. Dieser Wert liegt nur wenig unter der Schwingungsfrequenz des freien SO (1136,7 cm^{-1} [5]) und zeigt damit eindeutig, daß das Schwefelmonoxid nur über den Schwefel an das Übergangsmetall koordiniert ist.

Kristallstruktur von $[\text{Ir}(\text{PiPr}_3)_2(\text{SO})\text{Cl}]$ (**2a**)

Zur weiteren Klärung des Aufbaus der neuen Verbindungen wurde von **2a** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abb. 2). Schwarzgrüne Kristalle von **2a** wurden durch langsames Eindunsten einer gesättigten Toluol-Lösung erhalten. Röntgenographische Untersuchungen wurden an einem säulenförmigen Einkristall ($0,15 \times 0,2 \times 0,4 \text{ mm}^3$) durchgeführt (Syntex-P2₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator). Eine least-squares-Rechnung mit 20 zentrierten Reflexen dieses Kristalls führte in Verbindung mit Drehkristallaufnahmen um die kristallographischen Achsen zu einer monoklinen Elementarzelle mit Gitterkonstanten

von $a = 8,128(3)$, $b = 9,075(3)$, $c = 16,659(4) \text{ \AA}$, $\beta = 93,18(3)^\circ$. Die pyknometrisch ermittelte Dichte von 1,615 mg/mm^3 spricht dafür, daß die Zelle zwei Moleküle **2a** enthält ($Z = 2$, $\rho_{\text{ro}} = 1,61 \text{ mg/mm}^3$). Nach Vermessung von 2490 Intensitäten innerhalb eines Quadranten der Reflexionssphäre ($5^\circ < 2\theta < 50^\circ$, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$), die über ausgewählte ψ -scans bezüglich Absorption korrigiert wurden ($\mu_{\text{Mo}} = 6,09 \text{ mm}^{-1}$), war die Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ (Nr. 14) aufgrund der charakteristischen Auslöschungsregeln zu erkennen. Raumgruppe und Zellinhalt lassen sich nur vereinbaren, wenn man annimmt, daß das zentrale Metallatom auf einem kristallographischen Symmetriezentrum liegt und die Liganden SO und Cl fehlgeordnet sind. Tatsächlich ließen sich mit diesem Modell über Fourier- und Differenzfouriersynthesen

Tab. II. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) für $[\text{Ir}(\text{PiPr}_3)_2(\text{SO})\text{Cl}]$ (**2a**).

| Atom | x | y | z | B |
|-------|-----------|------------|-----------|----------|
| Ir | 0,0000(0) | 0,0000(0) | 0,0000(0) | 3,79(2) |
| P | 0,1260(2) | 0,1615(2) | 0,0970(1) | 3,79(7) |
| Cl, S | 0,0192(4) | -0,1828(3) | 0,0900(2) | 9,55(17) |
| O1 | 0,015(3) | -0,326(2) | 0,079(2) | 9,9(15) |
| O2 | 0,041(8) | -0,179(6) | 0,170(2) | 14,3(37) |
| C1 | 0,261(1) | 0,066(1) | 0,1743(5) | 5,7(4) |
| C2 | -0,031(1) | 0,253(1) | 0,1566(5) | 5,3(4) |
| C3 | 0,240(1) | 0,316(1) | 0,0536(5) | 5,4(4) |
| C4 | 0,328(1) | 0,155(1) | 0,2465(6) | 9,0(6) |
| C5 | 0,399(2) | -0,018(1) | 0,1377(9) | 10,0(8) |
| C6 | -0,128(1) | 0,143(1) | 0,2018(6) | 8,1(6) |
| C7 | -0,140(1) | 0,351(1) | 0,1038(6) | 8,4(6) |
| C8 | 0,374(1) | 0,262(1) | 0,0012(6) | 9,2(6) |
| C9 | 0,303(1) | 0,435(1) | 0,1119(7) | 8,9(6) |
| H1 | 0,177 | -0,002 | 0,2017 | 5,7 |
| H2 | 0,024 | 0,316 | 0,1978 | 5,3 |
| H3 | 0,150 | 0,365 | 0,0172 | 5,5 |
| H41 | 0,411 | 0,228 | 0,2266 | 8,9 |
| H42 | 0,228 | 0,228 | 0,2618 | 8,9 |
| H43 | 0,368 | 0,110 | 0,2977 | 8,9 |
| H51 | 0,475 | 0,069 | 0,1172 | 9,6 |
| H52 | 0,369 | -0,074 | 0,0883 | 9,6 |
| H53 | 0,473 | -0,074 | 0,1748 | 9,6 |
| H61 | -0,203 | 0,193 | 0,2339 | 7,9 |
| H62 | -0,056 | 0,071 | 0,2372 | 7,9 |
| H63 | -0,194 | 0,071 | 0,1627 | 7,9 |
| H71 | -0,211 | 0,430 | 0,1267 | 8,2 |
| H72 | -0,206 | 0,310 | 0,0541 | 8,2 |
| H73 | 0,931 | 0,460 | 0,0958 | 8,2 |
| H81 | 0,471 | 0,280 | 0,0407 | 8,4 |
| H82 | 0,389 | 0,334 | -0,0499 | 8,4 |
| H83 | 0,365 | 0,164 | -0,0226 | 8,4 |
| H91 | 0,288 | 0,535 | 0,1015 | 8,9 |
| H92 | 0,436 | 0,424 | 0,1189 | 8,9 |
| H93 | 0,269 | 0,412 | 0,1684 | 8,9 |

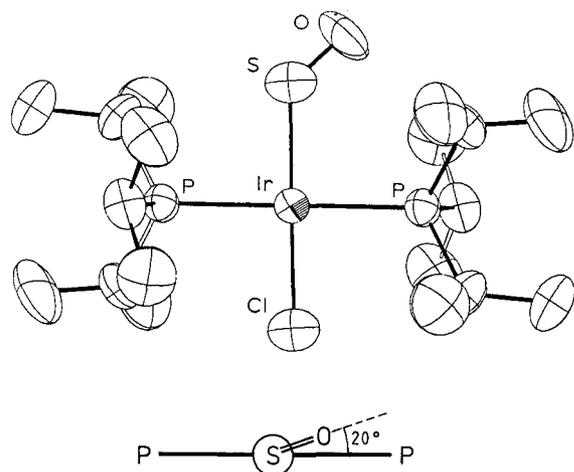


Abb. 2. Struktur des Komplexes $[\text{Ir}(\text{PiPr}_3)_2(\text{SO})\text{Cl}]$ (**2a**) im Kristall.

alle Atome (z. T. auch Wasserstoff) lokalisieren. Für die Berechnung der Strukturparameter wurden die Wasserstoffatome mit den B-Werten der zugehörigen C-Atome versehen und zum Teil auf idealisierten Positionen eingegeben, jedoch nicht verfeinert. Nach mehreren least-squares-Zyklen mit 124 Variablen ergaben sich für 1772 beobachtete Reflexe ($I_o \geq 3\sigma_{I_o}$) bzw. 2167 Reflexe insgesamt folgende R -Werte: $R_1 = 0,028$, $R_2 = 0,036$ bzw. $R_1 = 0,034$, $R_2 = 0,037$, wobei der stärkste Reflex im Datensatz (100) ebenfalls als unbeobachtet klassifiziert wurde. Bei den Temperaturfaktoren waren keine Anomalien erkennbar, die 10 höchsten Maxima der Differenzelektronendichte mit Höhen von $0,5-0,3 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ befanden sich in enger Nachbarschaft der Isopropylgruppen. Deshalb wurden die fehlgeordneten Atome S und Cl nicht aufgesplittet, sondern als ein Atom mit dem Formfaktor für Cl° berücksichtigt. Demgegenüber ergab sich für Sauerstoff in der asymmetrischen Einheit eine Fehlordnung zwischen zwei Positionen, die etwa im Verhältnis 2:1 besetzt werden, und die durch eine 180° -Drehung der SO-Gruppe um die Bindung Ir-S ineinander überführbar sind.

Sämtliche Rechnungen wurden erstellt unter Verwendung von teilweise modifizierten Programmen des Systems SYNTEX-XTL mit Berücksichtigung anomaler Dispersion und analytisch approximierten Atomformfaktoren für ungeladene Atome.

Tab. III enthält die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel. Wegen der schon geschilderten Fehlordnung sind die Abstände Ir-Cl bzw. Ir-S und S-O mit einer hohen Unsicherheit behaftet, die in den Standardabweichungen nicht zum Ausdruck

Tab. III. Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in $^\circ$) im Komplex $[\text{Ir}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(\text{SO})\text{Cl}]$ (**2a**), Standardabweichungen in Klammern.

| Abstände | | Winkel | |
|--------------------|----------|---------------------|----------|
| Ir-P | 237,1(2) | Ir-S-O | 130(1) |
| Ir-S ^a | 223,6(3) | P-Ir-P | 180,0(1) |
| Ir-Cl ^a | 223,6(3) | Cl-Ir-S | 180,0(1) |
| S-O | 131(2) | P-Ir-Cl | 89,4(1) |
| P-C ^b | 185,6(9) | Ir-P-C ^b | 112,3(3) |
| C-C ^b | 152(1) | C-P-C ^b | 105,7(4) |
| | | P-C-C ^b | 118,5(7) |

^a Fehlordnung zwischen Cl und SO, s. Text; ^b Mittelwert.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51005, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

kommt. Deshalb muß auf eine eingehende Diskussion dieser Daten verzichtet werden. Modellrechnungen zeigen, daß der vorhandene Datensatz eine Unterscheidung zwischen S und Cl nicht zuläßt. Ein Vergleich mit den Strukturen der analogen Rhodiumkomplexe $[\text{Rh}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NSO})\text{Cl}]$ [37] und $[\text{Rh}(\text{P}c\text{Hx}_3)_2(\text{SO}_2)\text{Cl}]$ [43] läßt aber vermuten, daß der tatsächliche Ir-Cl-Abstand etwa 10 pm größer und der Ir-S-Abstand um den gleichen Betrag kleiner ist. Damit würde sich, bei festgehaltener Position des Sauerstoffatoms, der S-O-Abstand auf 139 pm erhöhen. Dieser Wert ist immer noch um 9 pm kleiner als im freien SO [5], allerdings sind auch im oben erwähnten SO_2 -Komplex die S-O-Bindungen ungewöhnlich kurz [43]. Wir haben vor, dieses Resultat an einer analogen Verbindung, die ohne Fehlordnung kristallisiert, zu überprüfen.

Auffällig ist darüber hinaus die trotz der Fehlordnung eindeutig zu erkennende Orientierung des SO-Liganden zur Ebene des Komplexes. Offenbar ist aus elektronischen Gründen eine Lage der SO-Bindung in der Ebene begünstigt, diese Lage wird aber wegen der Abstoßung durch die Isopropylgruppen am Phosphor nicht ganz erreicht (Diederwinkel O, S, Ir/S, Ir, P = 20° , Abb. 2).

Bindungsverhältnisse

Abb. 3 zeigt das MO-Diagramm für SO, wie es als Ergebnis einer Extended-Hückel-Rechnung [44] erhalten wird.

Zur Diskussion der Bindung des Schwefelmonoxids an das Metall müssen vor allem die Orbitale 7σ und 3π herangezogen werden. Das S-O-bindende 7σ ist hauptsächlich am Schwefel lokalisiert und kann in erster Näherung als „lone pair“ angesprochen werden. Das S-O-antibindende halbbesetzte 3π hat ebenfalls seine größten Koeffizienten am Schwefel und ist von geeigneter Symmetrie für eine Rückbindung vom Metall her. Wendet man die von Enemark und Feltham für Nitrosylkomplexe eingeführte Notation [45] an, dann ergibt sich bei Koordination an ein d^8 -Metallfragment insgesamt ein $\{\text{MSO}\}^{10}$ -System. Die Bindung zweiatomiger Moleküle XY in Übergangsmetallkomplexen $\text{ML}_n(\text{XY})$ ($n = 4, 5$) wurde von Hoffmann eingehend untersucht [46]. Die dort vorgestellte Argumentation läßt sich leicht auf den hier vorliegenden Fall übertragen: In Abb. 4 ist ein qualitatives MO-Diagramm für die Wechselwirkung eines d^8 - ML_3 -Fragments [47] mit einem zunächst linear angeordneten SO-Molekül auf-

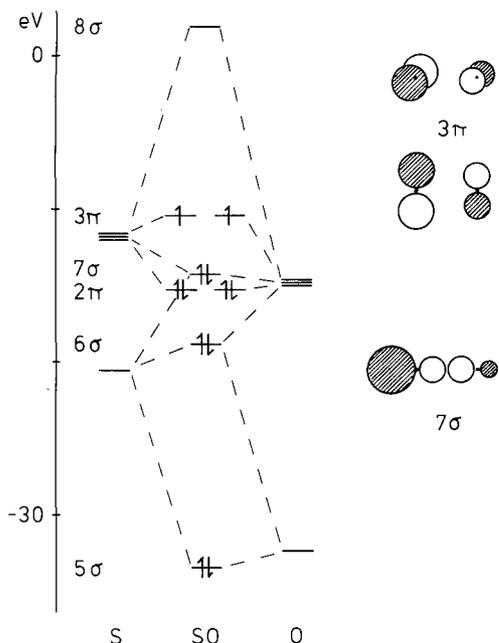


Abb. 3. MO-Diagramm von SO.

gestellt. Die σ -Bindung kommt durch die Wechselwirkung des leeren a_1 -Orbitals mit 7σ zustande, das entartete 3π des SO findet in b_1 und b_2 des Komplexrumpfes symmetrieeignete Partner. Nach Hoffmann [46] ist die treibende Kraft für die Abwinkelung der M-X-Y-Einheit die Symmetrierniedrigung von C_{2v} nach C_s , die einem der beiden halbbesetzten Orbitale (z. B. $3\pi-b_2$ bei Abwinkelung in der yz-Ebene) erlaubt, mit $a_1-7\sigma$ zu mischen. Dadurch sinkt eines der beiden Orbitale so weit ab, daß Spinpaarung eintreten kann. Das nun doppelt besetzte Orbital ist überwiegend am Schwefel lokalisiert und kann entsprechend seiner Hybridisierung als neues lone pair angesprochen werden [48]. Damit wird eine überraschende Parallele aufgezeigt: Die SO-Komplexe sind mit den isostrukturellen SO_2 -Komplexen eng verwandt, von denen sie sich formal durch Reduktion, d. h. Ersatz eines O-Atoms durch ein freies Elektronenpaar ableiten.

Die aus elektronischen Gründen offenbar bevorzugte Orientierung des SO-Liganden in der Komplexebene ist auf den ersten Blick überraschend. Da die vier besetzten Orbitale des Metallfragments energetisch sehr nahe beieinander liegen, sollte der Rotation des SO-Liganden keine nennenswerte Barriere entgegenstehen. Die bevorzugte Orientierung von Ethylen und Carbenliganden senkrecht zur Komplexebene wird auch in der Tat vor allem auf sterische Einflüsse zurückgeführt [47]. Wo diese, wie hier, weitgehend fortfallen, erweist sich das b_1 -Orbital als etwas günstiger für die Rückbindung mit dem π -Akzeptorliganden. Das Energieminimum ist allerdings sehr flach, d. h. der SO-Ligand klappt auch bei tiefer Temperatur rasch hin und her, wie aus der Äquivalenz der beiden Phosphorkerne zu erkennen ist.

Reaktionen

Die schon anhand von Struktur und Bindungsverhältnissen abgeleitete Analogie zu SO_2 -Komplexen gibt sich auch in der Reaktivität der neuen SO-Komplexe deutlich zu erkennen. So lassen sich **1a** und **2a** mit 3-Chlorperbenzoesäure zu den bekannten SO_2 -Komplexen **5a** und **6a** [37, 43] oxidieren.

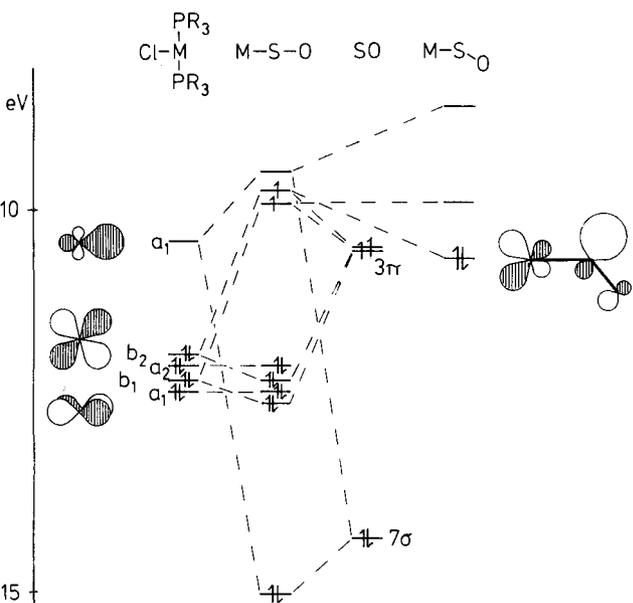
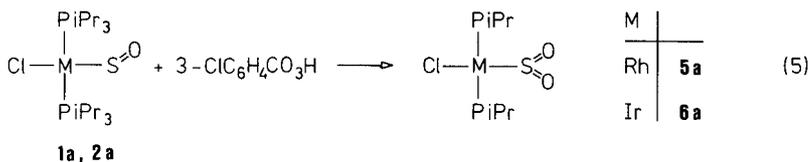


Abb. 4. MO-Schema für die Wechselwirkung von SO mit einem d^8 -Komplexfragment $[M(PR_3)_2Cl]$.



Darstellung von *trans*-[Rh(PcHx₃)₂(SO)Cl] (1b)

1b erhält man analog zu **1a** als tiefgrünes Kristallpulver in 69-proz. Ausbeute.

*C*₃₆*H*₆₆*ClOP*₂*RhS* (747,3)

Ber. C 57,86 H 8,90,

Gef. C 57,51 H 8,91.

Darstellung von *trans*-[Ir(PiPr₃)₂(SO)Cl] (2a)

Eine Lösung von 446 mg [(C₈H₁₄)₂IrCl]₂ (0,5 mmol) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemp. mit 0,4 ml PiPr₃ (2,0 mmol) versetzt. Nach 45 min gibt man 0,065 ml C₂H₄SO (1,1 mmol) zu, dabei färbt sich die Reaktionslösung sofort dunkel. Nach 24 h ist das Produkt vollständig auskristallisiert, man filtriert, wäscht mit Ethanol und trocknet im Vakuum. Grün-schwarze Kristalle. Ausbeute 530 mg (89%). Schmp. 155 °C (Zers.).

*C*₁₈*H*₄₂*ClIrOP*₂*S* (596,2)

Ber. C 36,26 H 7,10,

Gef. C 36,02 H 7,27.

Darstellung von *trans*-[Ir(PcHx₃)₂(SO)Cl] (2b)

2b erhält man analog zu **2a** als blauschwarzes Kristallpulver in 72-proz. Ausbeute. Schmp. 214 °C (Zers.).

*C*₃₆*H*₆₆*ClIrOP*₂*S* (836,6)

Ber. C 51,69 H 7,95,

Gef. C 51,32 H 7,90.

Darstellung von [Ir(PiPr₃)₂(CO)(SO)Cl] (3a)

In eine Lösung von 300 mg **2a** (0,5 mmol) in 10 ml Toluol leitet man bei -70 °C 3 min lang CO ein, dabei schlägt die Farbe der Lösung nach smaragdgrün um. Man überschichtet mit 10 ml vorgekühltem Hexan und läßt bei -78 °C stehen. Nach zwei Tagen hat sich das Produkt in leuchtend grünen Kristallen abgeschieden. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgehoben, der Rückstand bei -70 °C mit Hexan gewaschen und bei 0 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 200 mg (64%).

*C*₁₉*H*₄₂*ClIrO*₂*P*₂*S* (624,2)

Ber. C 36,56 H 6,78,

Gef. C 36,83 H 6,78.

Darstellung von [Ir(PcHx₃)₂(CO)(SO)Cl] (3b)

3b erhält man analog zu **3a** als grünes Kristallpulver in 65-proz. Ausbeute.

*C*₃₇*H*₆₆*ClIrO*₂*P*₂*S* (864,6)

Ber. C 51,40 H 7,69,

Gef. C 51,68 H 7,90.

Darstellung von [(CH₃C₅H₄Mn(CO))₂(μ-SO)] (4)

Eine Lösung von 0,55 ml Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan (3,0 mmol) in 300 ml THF wird bis zur Abspaltung von einem Äquivalent CO (IR-Kontrolle) bestrahlt (Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125). Nach Zugabe von 0,18 ml C₂H₄SO (3,0 mmol) färbt sich die anfangs rote Lösung binnen weniger Minuten tiefviolett. Man dampft im Vakuum zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 20 ml Hexan auf und filtriert über Celite. Das Filtrat wird auf 5 ml eingengt, das Produkt kristallisiert bei -20 °C im Verlauf mehrerer Tage aus. Schwarzviolette, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 100 mg (15%). Schmp. 120 °C (Zers.).

*C*₁₆*H*₁₄*Mn*₂*O*₅*S* (428,2)

Ber. C 44,88 H 3,30,

Gef. C 45,01 H 3,03.

Oxidation von [Ir(PiPr₃)₂(SO)Cl] (2a)

Zu einer Lösung von 300 mg **2a** (0,5 mmol) in 10 ml Toluol tropft man bei 0 °C eine Lösung von 95 mg 3-Chlorperbenzoesäure (0,55 mmol) in 5 ml Toluol. Die anfangs olivgrüne Lösung färbt sich dabei braun. Nach 2 h wird die Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 5 ml Ethanol aufgenommen, abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Rotbraunes Kristallpulver, das durch Spektrenvergleich (IR) mit einer authentischen Probe [37] als **6a** identifiziert wurde. Ausbeute 130 mg (43%).

Oxidation von [Rh(PiPr₃)₂(SO)Cl] (1a)

Man verfährt wie oben, muß aber die Reaktion wegen der Temperaturempfindlichkeit von **1a** bei -20 °C durchführen. Nach einer Reaktionszeit von 2 d erhält man braunes **5a** [37] in 40-proz. Ausbeute.

Umsetzung von [Rh(PiPr₃)₂(SO)Cl] (1a) mit CO

In eine Lösung von 125 mg **1a** (0,25 mmol) in 5 ml Toluol leitet man bei -70 °C CO ein, dabei schlägt die Farbe der Lösung nach hellgelb um. Man engt im Vakuum auf 2 ml ein und läßt bei -78 °C kristallisieren. Gelbes Kristallpulver, das durch Spektrenvergleich (IR) mit einer authentischen Probe [49] als **7a** identifiziert wurde. Ausbeute 100 mg (82%).

Umsetzung von [Rh(PcHx₃)₂(SO)Cl] (1b) mit CO

Man verfährt wie oben und isoliert **7b** in ebenfalls fast quantitativer Ausbeute.

Herrn Prof. Dr. H. Werner sind wir für zahlreiche wertvolle Hinweise und die Überlassung eines Manuskriptes vor der Veröffentlichung zu Dank verpflichtet. Herrn cand. chem. M. Vicari danken wir für die Extended-Hückel-Rechnungen. Diese Arbeit

wurde finanziell und durch Sachspenden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen Ciba-Geigy AG und Degussa AG gefördert.

- [1] II. Mitteil. der Reihe „Schwefelmonoxid-Komplexe“. I. Mitteil.: W. A. Schenk, J. Leibner und C. Burschka, *Angew. Chem.* **96**, 787 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 806 (1984).
- [2] V. Henri und F. Wolff, *J. Phys. Rad.* **10**, 81 (1929).
- [3] P. W. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **211**, 150 (1933).
- [4] D. J. Meschi und R. J. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 6220 (1956).
- [5] P. W. Schenk und R. Steudel, *Angew. Chem.* **77**, 437 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 402 (1965); *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Schwefel, Ergänzungsband 3 (Schwefeloxide), Springer, Berlin 1980, S. 40ff.
- [6] J. T. Herron und R. E. Huie, *Chem. Phys. Lett.* **76**, 322 (1980).
- [7] G. E. Hartzell und J. N. Paige, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2616 (1966).
- [8] J. E. Baldwin, G. Höfle und S. C. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2810 (1971).
- [9] R. M. Kellogg und W. L. Prins, *J. Org. Chem.* **39**, 2366 (1974).
- [10] B. F. Bonini, G. Maccagnani und G. Mazzanti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 431.
- [11] W. G. L. Aalbersberg und K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2792 (1977).
- [12] C. L. Gajurel, S. R. Vaidya und K. B. Shrestha, *Ind. J. Chem.* **18B**, 361 (1979).
- [13] R. Schulz und A. Schweig, *Angew. Chem.* **93**, 603 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 570 (1981).
- [14] L. A. Carpino und H. W. Chew, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 390 (1979).
- [15] F. H. Dorer und K. E. Salomon, *J. Phys. Chem.* **84**, 3024 (1980).
- [16] R. M. Dodson und R. F. Sauers, *Chem. Commun.* **1967**, 1189.
- [17] P. Chao und D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 920 (1973); D. M. Lemal und P. Chao, *ibid.* **95**, 922 (1973).
- [18] B. F. Bonini, G. Maccagnani, G. Mazzanti, P. Pedrini und P. Picinelli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1979**, 1720.
- [19] G. Maccagnani, 9th Int. Symposium on Organic Sulfur Chemistry, Pergamon, Oxford 1981, S. 123ff.
- [20] G. Schmid und G. Ritter, *Angew. Chem.* **87**, 673 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 645 (1975); G. Schmid, G. Ritter und T. Debaerdemaeker, *Chem. Ber.* **108**, 3008 (1975).
- [21] J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss und S. R. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1226.
- [22] J. E. Hoots, D. A. Lesch und T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **23**, 3130 (1984).
- [23] J. Dirand-Colin, M. Schappacher, L. Ricard und R. Weiss, *J. Less-Common Met.* **54**, 91 (1977).
- [24] M. Höfler und A. Baitz, *Chem. Ber.* **109**, 3147 (1976).
- [25] L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **92**, 225 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 226 (1980).
- [26] K. S. Arulsamy, K. K. Pandey und U. C. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta* **54**, L 51 (1981).
- [27] K. K. Pandey und U. C. Agarwala, *Inorg. Chem.* **20**, 1308 (1981).
- [28] D. K. Padma und A. Iyengar, *Ind. J. Chem.* **A23**, 63 (1984).
- [29] Agarwala *et al.* erzeugten SO aus *trans*-2,3-Diphenylthiiran-1-oxid bei 30 °C in Gegenwart von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{X}]$ (X = Cl, Br) und isolierten Komplexe, die sie nach Elementaranalyse und IR-Spektrum als $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{SO})(\mu\text{-X})_2]$ beschrieben [26]. Siehe hierzu aber l.c. [22].
- [30] Bei der oxidierenden Spaltung von Thiiran-1-oxid mit CuX_2 (X = Cl, Br) wird als erster Schritt eine Koordination des Kupferhalogenids an den Sauerstoff des Episulfoxids angenommen [31].
- [31] K. Kondo, A. Negishi und G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2743.
- [32] H. P. Kögler und E. O. Fischer, *Z. Naturforsch.* **15b**, 676 (1960).
- [33] I. P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und K. Haug, *Angew. Chem.* **97**, 234 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 228 (1985).
- [34] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1828.
- [35] H. L. M. van Gaal und J. P. J. Verlaan, *J. Organomet. Chem.* **133**, 93 (1977).
- [36] H. L. M. van Gaal und F. L. A. van den Bekerom, *J. Organomet. Chem.* **134**, 237 (1977).
- [37] R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, W. van Gerresheim und C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **164**, 353 (1979).
- [38] H. Werner und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **272**, 105 (1984).
- [39] H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **287**, 395 (1985).
- [40] Die ^{31}P -chemische Verschiebung ist temperaturabhängig. Die angegebenen Werte sind auf 30 °C umgerechnet mit 0,01 ppm K^{-1} für die Komplexe und 0,038 ppm K^{-1} für freies $i\text{Pr}_3\text{P}$. Letzteres erscheint bei Raumtemp. bei 19,4 ppm [41].
- [41] W. A. Schenk und W. Buchner, *Inorg. Chim. Acta* **70**, 189 (1983).
- [42] R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).
- [43] G. J. Kubas und R. R. Ryan, *Inorg. Chim. Acta* **47**, 131 (1981).
- [44] Programm: J. P. Chesick, *J. Chem. Ed.* **59**, 517 (1982).
- [45] J. H. Enemark und R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **13**, 339 (1974).
- [46] R. Hoffmann, M. M. L. Chen und D. L. Thorn, *Inorg. Chem.* **16**, 503 (1977).

- [47] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault und D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3801 (1979).
- [48] Nach Hoffmann sollte ein $\{MXY\}^{10}$ -System die η^2 -Koordination bevorzugen, wobei allerdings „die elektronische Asymmetrie zwischen X und Y im zweiatomigen Molekül XY der side-on-Bindung entgegensteht“ [46]. Dieser Fall ist hier offenbar verwirklicht.
- [49] W. Strohmeier und W. Rehder-Stirnweiss, *Z. Naturforsch.* **25b**, 549 (1970); F. G. Moers, J. A. M. De Jong und P. M. H. Beaumont, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 1915 (1973).
- [50] L. Vaska und S. S. Bath, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1333 (1966); S. J. La Placa und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **5**, 405 (1966).
- [51] W. A. Schenk und J. Leißner, in Vorbereitung.
- [52] W. Strohmeier und T. Onoda, *Z. Naturforsch.* **23b**, 1377 (1968).
- [53] H. Werner und A. Höhn, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1505 (1984).
- [54] A. van der Ent und A. L. Onderlinden, *Inorg. Synth.* **14**, 92 (1973).
- [55] J. L. Herde, J. C. Lambert und C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **15**, 18 (1974).
- [56] K. Kondo, A. Negishi und M. Fukuyama, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2461; K. Kondo und A. Negishi, *Tetrahedron* **27**, 4821 (1971).