NOTIZEN

Schwefeldioxid als Brückenligand zwischen zwei verschiedenen Metallatomen [1]

Sulfur Dioxide as Bridging Ligand Between Two Different Metal Atoms [1]

Wolfdieter A. Schenk*

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

Z. Naturforsch. **41b**, 663–664 (1986);
eingegangen am 7. Februar 1986

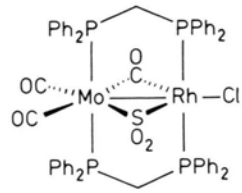
Bimetallic Complexes, Sulphur Dioxide Bridge

The compound $MoRhCl(\mu\text{-dppm})_2(CO)_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SO}_2)$ (**1**) is obtained from $MoRhCl(\mu\text{-dppm})_2(CO)_4$ and SO_2. **1** is the first hetero-bimetallic complex of sulfur dioxide.

Schwefeldioxid kann an Übergangsmetalle in bemerkenswert vielfältiger Weise koordiniert werden. In mehrkernigen Komplexen tritt es ausschließlich als Brückenligand auf [2, 3], wobei, bis auf wenige Ausnahmen [4], die μ-S-Verknüpfung bevorzugt ist.

Alle bisher beschriebenen Verbindungen dieses Typs sind homonuklear, das SO_2 liegt auf einer Spiegelebene zwischen beiden Metallatomen. In wenigen Fällen wird durch eine unterschiedliche Koordinationssphäre der beiden Metallatome ein asymmetrischer Bau der $M(\mu\text{-SO}_2)M$-Einheit bewirkt [5].

An der Chemie heteronuklearer Komplexe besteht zur Zeit großes Interesse wegen der Möglichkeit, kleine Moleküle durch Koordination an zwei unterschiedliche Metallzentren zu neuartigen Reaktionen zu aktivieren [6]. Im folgenden wird über das erste Beispiel eines heteronuklearen μ-SO_2-Komplexes, $MoRhCl(\mu\text{-dppm})_2(CO)_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SO}_2)$ (**1**), berichtet (dppm = $Ph_2PCH_2PPh_2$). **1** entsteht in glatter Reaktion aus $MoRhCl(\mu\text{-dppm})_2(CO)_4$ [7] und SO_2 bei R.T. und wird als olivgrünes mikrokristallines Pulver isoliert. Bisher konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, die Konstitution von **1** geht jedoch zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten hervor.



1

Die vier Phosphoratome geben im ^{31}P-NMR-Spektrum (162 MHz) den AA′BB′-Teil eines AA′BB′X-Spektrums mit für diesen Strukturtyp zu erwartenden Parametern: $\delta(P_A)$ 42,15 ppm, $J(Rh-P_A) = 0$ Hz, $\delta(P_B)$ 29,03 ppm, $J(Rh-P_B) = 112$ Hz, N = 126 Hz. Im Infrarotspektrum beobachtet man drei CO-Valenzschwingungsbanden bei 2008 (s), 1935 (vs) und 1838 (m) cm^{-1}, die der *cis*-$Mo(CO)_2$-Einheit und der CO-Brücke zuzuordnen sind. Drei weitere intensive Banden bei 1192, 1048 und 521 cm^{-1} ($\nu(SO_2$, as), $\nu(SO_2$, sy), $\delta(SO_2)$) liegen im für SO_2-Brücken typischen Bereich [8]. **1** ist damit den μ-SO_2-Komplexen vom A-frame-Typ [9] nahe verwandt.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 0,33 g (0,30 mmol) $MoRhCl(\mu\text{-dppm})_2(CO)_4$ in 20 ml Dichlormethan wird bei 20 °C mit SO_2 gesättigt. Im Verlauf einer Stunde ändert sich die Farbe der Lösung über weinrot nach olivgrün. Lösungsmittel und überschüssiges SO_2 werden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan/Aceton umkristallisiert. Ausbeute 0,19 g (56%), olivgrünes, luftstabiles Pulver, Zers. 189 °C.

$C_{53}H_{44}ClMoO_5P_4RhS$ (1151,2)
Ber. C 55,30 H 3,85 Cl 3,08 Mo 8,33 Rh 8,94 S 2,78,
Gef. C 54,89 H 3,70 Cl 3,25 Mo 8,25 Rh 8,73 S 2,66.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. A. Schenk.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/86/0500–0663/$ 01.00/0

Diese Arbeit wurde finanziell und durch Sachspenden vom Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Hanau, gefördert.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

[1] V. Mitteil. der Reihe „Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden". IV. Mitteil.: W. A. Schenk und F.-E. Baumann, J. Organomet. Chem. **260,** C 6 (1984).
[2] D. M. P. Mingos, Trans. Met. Chem. **3,** 1 (1978).
[3] R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody und P. G. Eller, Structure and Bonding, Bd. **46,** Springer-Verlag, Berlin 1981, S. 47.
[4] G. D. Jarvinen, G. J. Kubas und R. R. Ryan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1981,** 305; C. E. Briant, B. R. C. Theobald und D. M. P. Mingos, ibid. **1981,** 963; C. E. Briant, G. R. Hughes, P. C. Minshall und D. M. P. Mingos, J. Organomet. Chem. **224,** C 21 (1982).
[5] D. G. Evans, G. R. Hughes, D. M. P. Mingos, J. M. Bassett und A. J. Welch, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1980,** 1255; G. D. Jarvinen und R. R. Ryan, Organometallics **3,** 1434 (1984); M. F. Hallam, N. D. Howells, D. M. P. Mingos und R. W. M. Wardle, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1985,** 845; P. Thometzek, K. Zenkert und H. Werner, Angew. Chem. **97,** 520 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24,** 516 (1985).
[6] W. L. Gladfelter und G. L. Geoffroy, Advances in Organometallic Chemistry, Bd. **18,** Academic Press, New York 1980, S. 207; R. T. Edidin, B. Longato, B. D. Martin, S. A. Matchett und J. R. Norton, Organometallic Compounds, Synthesis, Structure, and Theory, Bd. **1,** Texas A & M University Press, College Station 1983, S. 260.
[7] A. Blagg, G. R. Cooper, P. G. Pringle, R. Robson und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1984,** 933.
[8] G. J. Kubas, Inorg. Chem. **18,** 182 (1979).
[9] M. Cowie und S. K. Dwight, Inorg. Chem. **19,** 209, 1500 (1980); J. T. Mague und A. R. Sanger, ibid. **18,** 2060 (1979); J. Ellermann und G. Szucsányi, Chem. Ber. **118,** 1868 (1985).