

NOTIZEN

Chirale Ruthenium-Halbsandwichkomplexe des Schwefelmonoxids und Schwefeldioxids [1]

Chiral Ruthenium Halbsandwich Complexes of Sulfur Monoxide and Sulfur Dioxide [1]

Wolfdieter A. Schenk* und Ute Karl

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

Z. Naturforsch. **44b**, 988–989 (1989); eingegangen am 18. April 1989

Ruthenium Complexes, Sulfur Monoxide, Sulfur Dioxide

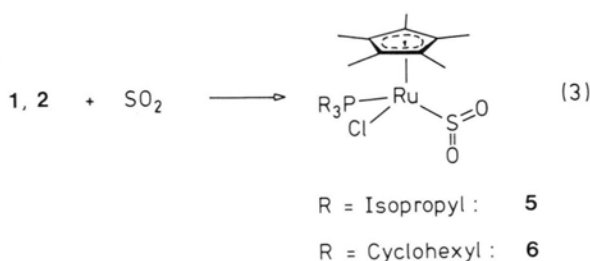
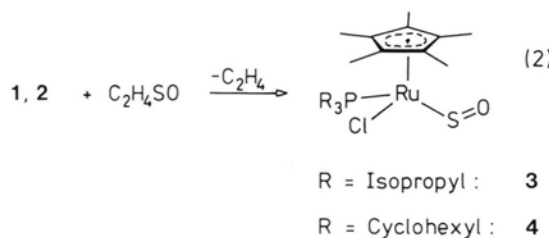
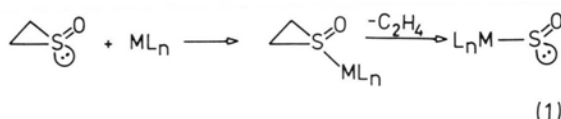
Chiral halvesandwich complexes of sulfur monoxide and sulfur dioxide, $[C_5Me_5RuCl(PR_3)(SO_x)]$ ($R =$ isopropyl, cyclohexyl, $x = 1, 2$), were prepared from the coordinatively unsaturated precursors $[C_5Me_5RuCl(PR_3)]$. The new compounds were characterized by 1H , ^{13}C , ^{31}P and IR spectroscopy.

Schwefelmonoxid kann als Ligand in ein- und mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen stabilisiert werden [2]. Zur Synthese einkerniger Verbindungen hat sich insbesondere die Übergangsmetallvermittelte Spaltung von Thiiran-1-oxid nach Gl. (1) bewährt. Auf diesem Wege wurden die quadratisch-planaren Verbindungen $[MCl(PR_3)_2(SO)]$ ($M = Rh, Ir$) [3, 4] und der Halbsandwichkomplex $[C_5H_5Fe(dppe)(SO)]PF_6$ [5] erhalten. Durch koordinative Addition von CO und oxidative Addition von H_2 und HCl konnten weiterhin die quadratisch-pyramidalen Komplexe $[IrCl(PR_3)_2(CO)(SO)]$ [4] und die oktaedrischen Derivate $[IrH_2Cl(PR_3)_2(SO)]$ und $[IrHCl_2(PR_3)_2(SO)]$ synthetisiert werden [1]. Chemische und spektroskopische Eigenschaften dieser Verbindungen lassen eine enge Analogie zwischen SO und SO_2 als Liganden in Übergangsmetallkomplexen erkennen [2].

Voraussetzung für eine erfolgreiche SO-Übertragung nach Gl. (1) ist die Verfügbarkeit elektronenreicher und sterisch abgeschirmter koordinativ ungesättigter Teilchen ML_n . Die kürzlich isolierten 16-Elektronen-Komplexe $[C_5Me_5RuCl(PR_3)]$ ($R =$ Isopropyl (**1**), Cyclohexyl (**2**)) [6] entsprechen diesen Forderungen in idealer Weise. Tatsächlich lassen sich **1** und **2** mit Thiiran-1-oxid glatt zu den neuen SO-Komplexen **3** und **4** umsetzen (Gl. (2)). Die Reaktion ist von einem auffallenden Farbumschlag be-

gleitet, die Produkte fallen in guten Ausbeuten als rotviolette Kristallpulver an. In analoger Reaktion erhält man die orangefarbenen Schwefeldioxidkomplexe **5** und **6** (Gl. (3)), die deutlich stabiler als die SO-Komplexe sind.

Die in den Gleichungen (2) und (3) gezeigte Konstitution der neuen Verbindungen wird durch die in Tab. I aufgeführten spektroskopischen Daten belegt. In den Infrarotspektren treten die typischen Absorptionen für terminal (S-)gebundenes SO [4] bzw. η^1 -planar (S-)gebundenes SO_2 [7] auf. In den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren findet man getrennte Signale für die diastereotopen Methyl- bzw. Methylengruppen der Phosphanliganden. Die Resonanzen der direkt an das Metallatom gebundenen Kerne sind in den SO-Komplexen um einige ppm weiter zu tiefem Feld verschoben als in den analogen SO_2 -Verbindungen. Dies dürfte auf die geringe HOMO-LUMO-Differenz bei SO-Komplexen [4] zurückzuführen sein [8], die auch die generell tiefe Farbigkeit dieser Verbindungen verursacht.

**Experimentelles**

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. **1** und **2** [6] sowie Thiiran-1-oxid [9] wurden nach Literaturangaben

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

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932-0776/89/0800-0988/\$ 01.00/0



Tab. I. Spektroskopische Daten der SO- und SO₂-Komplexe 3–6.

Verbindung Nr.	IR (Nujol) $\nu(\text{SO})$ (cm ⁻¹)	NMR ^a (C ₆ D ₆) $\delta(^1\text{H})$ CH ₃ (Ring)	Phosphanligand $\delta(^{13}\text{C})$ C (Ring)	CH ₃ (Ring)	P–CH	P–C–C	$\delta(^{31}\text{P})$	
3	1066	1,31 (d, 1,2)	2,67 (m) 1,13 (dd, 7, 13) 1,05 (dd, 7, 14)	106,0 (d, 1,5)	9,9 (s)	25,8 (d, 20)	20,9 (s) 20,0 (d, 1,5)	50,9 (s)
4	1065	1,36 (d, 1,0)	1,1–2,5 (m)	106,1 (d, 2,2)	10,1 (s)	36,1 (d, 18)	31,0 (s) ^b 30,0 (s)	40,0 (s)
5	1249 1095	1,43 (d, 1,2)	2,45 (m) 1,17 (dd, 7, 14) 1,05 (dd, 7, 13)	98,3 (d, 2,2)	10,2 (s)	26,7 (d, 19)	20,6 (s) 20,5 (d, 2,2)	47,3 (s)
6	1250 1092	1,48 (d, 1,3)	1,1–2,5 (m)	98,0 (d, 2,2)	10,2 (s)	37,1 (d, 18)	30,7 (d, 2,2) ^b 30,5 (d, 1,5)	35,3 (s)

^a Kopplungen (in Hz) in Klammern; ^b weitere Singulets bei 28,3, 27,8 und 26,8 ppm.

hergestellt. – IR: Perkin-Elmer 283. – NMR: Jeol FX 90 Q.

[C₅Me₅RuCl(P{i-Pr}₃)(SO)] (3)

Eine Lösung von 0,10 g **1** (0,23 mmol) in 10 ml Pentan wird mit 16 μl Thiiran-1-oxid (0,23 mmol) versetzt, dabei schlägt die Farbe der Lösung von dunkelblau nach rotbraun um. Die Lösung wird im Vakuum auf 3 ml eingengt. Das Produkt fällt beim Kühlen auf –70 °C in feinen rotvioletten Kristallen an. Ausbeute 0,07 g (63%), Schmp. 101 °C (Zers.).

C₁₉H₃₆ClOPRuS (480,1)

Ber. C 47,54 H 7,56,
Gef. C 45,61 H 7,32.

[C₅Me₅RuCl(P{c-Hx}₃)(SO)] (4)

4 erhält man analog zu **3** als rotviolettes Kristallpulver in 70-proz. Ausbeute. Schmp. 142 °C (Zers.).

C₂₈H₄₈ClOPRuS (600,2)

Ber. C 56,03 H 8,06,
Gef. C 55,46 H 8,27.

[C₅Me₅RuCl(P{i-Pr}₃)(SO₂)] (5)

In eine Lösung von 0,10 g **1** (0,23 mmol) in 10 ml Pentan wird kurz SO₂ eingeleitet, dabei verfärbt sich die Lösung rasch nach orange. Man engt im Vakuum auf 5 ml ein und läßt das Produkt bei –70 °C kristallisieren. Ausbeute 0,08 g (70%), orangefarbenes Kristallpulver. Schmp. 107 °C (Zers.).

C₁₉H₃₆ClO₂PRuS (496,1)

Ber. C 46,00 H 7,32,
Gef. C 44,52 H 7,14.

[C₅Me₅RuCl(P{c-Hx}₃)(SO₂)] (6)

6 erhält man analog zu **5** als orangefarbenes Kristallpulver in 75-proz. Ausbeute. Schmp. 168 °C (Zers.).

C₂₈H₄₈ClO₂PRuS (616,2)

Ber. C 54,57 H 7,85,
Gef. C 55,88 H 8,33.

Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] VI. Mitteil. der Reihe „Schwefelmonoxid-Komplexe“. V. Mitteil.: W. A. Schenk und J. Leißner, Z. Naturforsch. **42b**, 967 (1987).
- [2] Übersicht hierzu: W. A. Schenk, Angew. Chem. **99**, 101 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 98 (1987).
- [3] W. A. Schenk, J. Leißner und C. Burschka, Angew. Chem. **96**, 787 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 806 (1984).
- [4] W. A. Schenk, J. Leißner und C. Burschka, Z. Naturforsch. **40b**, 1264 (1985).
- [5] W. A. Schenk und S. Müssig, J. Organomet. Chem. **320**, C23 (1987).
- [6] B. K. Campion, R. H. Heyn und T. D. Tilley, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1988**, 278.
- [7] R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody und P. G. Eller, Structure and Bonding, Bd. **46**, S. 47, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [8] P. S. Pregosin und R. W. Kunz, ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer-Verlag, Berlin (1979); D. B. Chesnut, in J. G. Verkade und L. D. Quin (Herausg.): Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, S. 185, VCH Verlag, Weinheim (1987).
- [9] K. Kondo, A. Negishi und M. Fukuyama, Tetrahedron Lett. **1969**, 2461; K. Kondo und A. Negishi, Tetrahedron **27**, 4821 (1971).