

Die Komplexchemie niederer Schwefeloxide, II<sup>1)</sup>

## Schwefelmonoxid und Dischwefeldioxid als Komplexliganden

Günter Schmid\* und Günter Ritter

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,  
D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge, und

Tony Debaerdemaeker

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg/Lahn

Eingegangen am 6. März 1975

Die unter Normalbedingungen instabilen Schwefeloxide SO und S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> können in  $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2Ir(SO)_2Cl$  als Komplexliganden auftreten. Die Synthese erfolgt durch Oxidation von *cis*- $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2Ir(S_2)Cl$  mit Natriumperjodat. Der Komplex bildet zwei Modifikationen, erkennbar an der Zahl der  $\nu(SO)$ -Schwingungen im IR-Spektrum. Von einer Modifikation, die das Dischwefeldioxid als Liganden enthält, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. In der anderen Modifikation wird *trans*-Stellung zweier SO-Gruppen vermutet. Aus dieser Verbindung lassen sich die SO-Moleküle mittels (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P als (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=S unter Bildung von  $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2IrCl$  entfernen.

### The Complex Chemistry of Lower Sulfur Oxides, II<sup>1)</sup>

#### Sulfur Monoxide and Disulfur Dioxide as Complex Ligands

The sulfur oxides SO and S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, unstable under normal conditions, can act as complex ligands in  $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2Ir(SO)_2Cl$ . The synthesis is achieved by oxidation of *cis*- $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2Ir(S_2)Cl$  with sodium periodate. The complex forms two modifications, recognizable from the number of the  $\nu(SO)$  frequencies in the i.r. spectrum. One of the modifications, containing disulfur dioxide as a ligand, was investigated by an X-ray structure analysis. *trans*-Position of two single SO groups is supposed in the other modification. From this compound the SO molecules can be eliminated by (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P as (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O and (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=S with formation of  $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2IrCl$ .

Schwefelmonoxid, SO, und Dischwefeldioxid, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, stellen unter Normalbedingungen instabile, nicht isolierbare Moleküle dar. Beide Verbindungen sind jedoch spektroskopisch untersucht, so daß mehr oder weniger detaillierte Aussagen über die Bindungs- und Strukturverhältnisse vorliegen.

Schwefelmonoxid bildet sich, wenn SO<sub>2</sub> in einer Glimmentladung mit gasförmigem Schwefel bei 0.5 Torr und 120°C reduziert wird<sup>2)</sup>. Auch andere SO-Quellen stehen zur

<sup>1)</sup> I. Mittel.: G. Schmid und G. Ritter, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> P. W. Schenk und R. Steudel, Inorg. Sulphur Chem. 1968, 367.

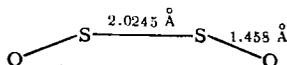
Verfügung<sup>3)</sup>. Schwefelmonoxid wurde massen-, UV-, ESR- und mikrowellenspektroskopisch nachgewiesen und untersucht<sup>2,4)</sup>. Das ESR-Spektrum zeigt, daß SO wie O<sub>2</sub> und S<sub>2</sub> einen <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>-Grundzustand besitzt, wobei sich zwei ungepaarte Elektronen in antibindenden π-Molekülorbitalen befinden. Laut Mikrowellenspektrum beträgt der S–O-Abstand 1.4809 ± 0.0001 Å, das Dipolmoment wurde zu 1.55 ± 0.02 D ermittelt. Aus der Kraftkonstante K<sub>SO</sub> = 7.94 mdyn/Å folgt eine Bindungsordnung von 1.98. Die S–O-Valenzschwingung liegt bei 1136 cm<sup>-1</sup><sup>5)</sup>.

Die chemischen Eigenschaften von SO (Halbwertslebensdauer bei 20°C und 0.001 Torr = 2–5 ms) sind durch schnelle Disproportionierungsreaktionen charakterisiert. SO zerfällt, je nach den Bedingungen, zu SO<sub>2</sub>, Schwefel bzw. S<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>:



Als Zwischenprodukt wird dabei S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angenommen, das seinerseits als instabiles Molekül schnell weiter zerfällt.

Über Dischwefeldioxid liegen wesentlich weniger Daten vor als über Schwefelmonoxid. Es konnte bislang nur in Spuren nachgewiesen werden. Das kürzlich aufgenommene Mikrowellenspektrum<sup>6)</sup> hat zu einem Strukturvorschlag geführt:



Die Bindung zwischen den Schwefelatomen soll durch die Elektronen in antibindenden Molekülorbitalen des SO zustande kommen. Die dadurch zu erwartende Verkürzung des S–O-Abstandes im S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gegenüber SO wird auch beobachtet. Es resultiert eine reine S=O-Doppelbindung. Der S–S-Abstand entspricht weitgehend einer einfachen S–S-σ-Bindung. Über die Lebensdauer von S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liegen keine konkreten Angaben vor, jedoch sollte sie etwas über derjenigen des monomeren SO liegen.

Die Tatsache, daß unter Normalbedingungen instabile Moleküle häufig als Komplexliganden verwendbar sind<sup>7)</sup>, hat uns zu Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten von SO und S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> veranlaßt.

## Ergebnisse

Die extreme Kurzlebigkeit von SO und S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ließen uns Versuche, diese Moleküle aus dem freien Zustand durch Komplexbildung abzufangen, als aussichtslos erscheinen. Deshalb versuchten wir deren Aufbau am Metallatom durch die partielle Oxidation von komplexgebundenem Schwefel. Als Schwefelkomplex wählten wir das *cis*-Bis[äthylenbis(diphenylphosphin)](dischwefel)iridium(1+)-chlorid (1)<sup>8)</sup>, das bereits zwei, durch eine Bindung verknüpfte Schwefelatome enthält und strukturell untersucht ist<sup>9)</sup>. Unter einer

<sup>3)</sup> P. W. Schenk und R. Steudel, *Angew. Chem.* 77, 437 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 4, 402 (1965).

<sup>4)</sup> F. X. Powell und D. R. Lide jr., *J. Chem. Phys.* 41, 1413 (1964).

<sup>5)</sup> R. J. Donovan, D. Husain und P. T. Jackson, *Trans. Faraday Soc.* 65, 2930 (1969).

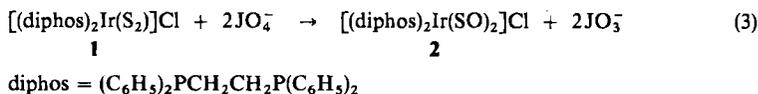
<sup>6)</sup> F. J. Lovas, E. Tiemann und D. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 60, 5005 (1974).

<sup>7)</sup> G. Schmid, *Chem. Unserer Zeit* 8, 26 (1974).

<sup>8)</sup> A. P. Ginsberg und W. E. Lindsell, *Chem. Commun.* 1971, 232.

<sup>9)</sup> W. D. Bonds und J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 3413 (1972).

Reihe von Oxidationsmitteln erwies sich Natriumperjodat als das geeignetste. Gleichung (3) gibt die beobachtete Reaktion wieder.

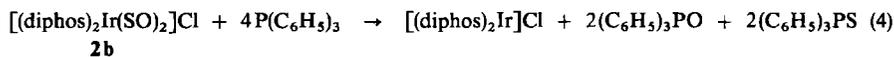


Um einen Austausch von  $JO_3^-$  gegen  $Cl^-$  zu verhindern, wird  $JO_3^-$  durch Zugabe von  $Ba^{2+}$  als  $Ba(JO_3)_2$  laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Als Lösungsmittel kann ein Aceton/Wasser-Gemisch oder Methanol verwendet werden. Erwähnt sei, daß auch  $KMnO_4$  als Oxidationsmittel eingesetzt werden kann, doch sind die Ausbeuten geringer, und die Aufarbeitung wird durch die Bildung von Nebenprodukten erschwert.

Läßt man **1** mit  $NaJO_4$  in Gegenwart von  $BaCl_2$  entsprechend Gleichung (3) reagieren, so tritt rasch Trübung der anfangs roten Lösung ein. Im Verlaufe von 24 bis 40 Stunden (je nach Lösungsmittel) bei Raumtemperatur bildet sich ein heller Niederschlag von  $Ba(JO_3)_2$  und eine gelbe Lösung, die **2** enthält. Nach Einengen des Filtrats kann **2** mit Methylenchlorid ausgeschüttelt werden. Zugabe von Toluol führt zur Ausscheidung von gelben Kristallen an **2** in 72–74proz. Ausbeute. Die weitere Reinigung des Rohproduktes kann auf zweierlei Arten geschehen. Man kann die oben beschriebene Reinigungsoperation wiederholen, indem die Verbindung in Methylenchlorid aufgenommen und mit so viel Toluol versetzt wird, bis Niederschlagsbildung einsetzt. Man erhält so ein Produkt, das im IR-Spektrum 2  $\nu(SO)$ -Schwingungen bei 1038 und 1026  $cm^{-1}$  aufweist: **2a**. Löst man das Rohprodukt dagegen in Methanol und fällt durch Toluol, so erhält man Kristalle derselben analytischen Zusammensetzung, die jedoch nur eine  $\nu(SO)$ -Bande bei 1045  $cm^{-1}$  aufweisen: **2b**.

Die zunächst vermutete *cis-trans*-Isomerie eines 2 SO-Gruppen enthaltenden oktaedrischen Komplexes ist, wie die unten diskutierte Strukturanalyse von **2a** zeigt, nicht exakt richtig. **2a** und **2b** sind besser als verschiedene Modifikationen aufzufassen, von denen eine das Dischwefeldioxid, die andere vermutlich zwei *trans*-ständige Schwefelmonoxid-Moleküle enthält (**2b**). **2a** und **2b** können reversibel ineinander übergeführt werden.

Von einer Reihe begonnener chemischer Untersuchungen beider Komplexe konnte bislang die Reaktion mit Triphenylphosphin aufgeklärt werden. **2b** und  $P(C_6H_5)_3$  reagieren nach Gleichung (4) zu  $[(diphos)_2Ir]Cl$ ,  $(C_6H_5)_3P=O$  und  $(C_6H_5)_3P=S$ .



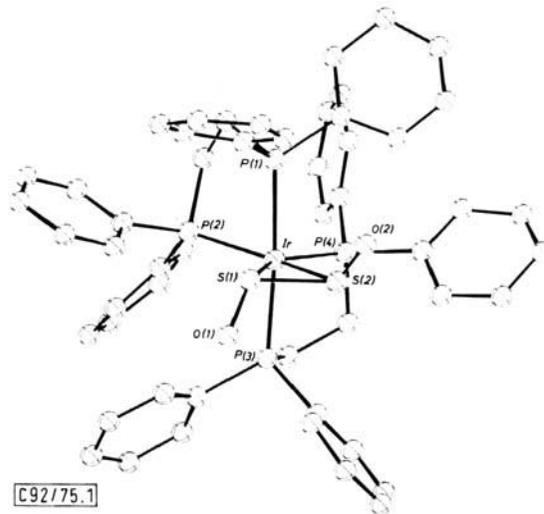
Das komplexgebundene SO wird somit zum Phosphinoxid bzw. -sulfid abgebaut.

### Bindungs- und Strukturverhältnisse

Der Befund, daß der Komplex  $[(diphos)_2Ir(SO)_2]Cl$  in Form der beiden Modifikationen **2a** und **2b** auftreten kann, wurde bereits durch die IR-spektroskopischen Untersuchungen nahegelegt. Die Spektren zeigen im wesentlichen die Schwingungen des Grundkörpers  $[(diphos)_2Ir(S_2)]^+$  und unterscheiden sich gravierend nur in der Zahl der  $\nu(SO)$ -Banden. Wie erwähnt zeigt **2a** zwei Schwingungen bei 1038 und 1026  $cm^{-1}$  (Nujol-Verreibung), die wir benachbarten SO-Gruppierungen zuordnen. Das Auftreten nur einer SO-Schwingung

bei  $1045\text{ cm}^{-1}$  (Nujol-Verreibung) in **2b** kann weder mit zwei *cis*-ständigen SO-Gruppen, noch mit der Anwesenheit einer  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Gruppe vereinbart werden. Als Alternative bietet sich somit ein Komplex an, der zwei SO-Moleküle in *trans*-Stellung besitzt.

Daß es sich bei **2a** und **2b** nicht um *cis-trans*-Isomere handelt, konnte durch die Röntgenstrukturanalyse von **2a** bewiesen werden, wonach diese Verbindung eindeutig als  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Komplex aufzufassen ist <sup>10)</sup>. Die Abb. zeigt die Struktur des Kations  $[(\text{diphos})_2\text{Ir}(\text{S}_2\text{O}_2)]^+$ .



Struktur des Kations  $[(\text{diphos})_2\text{Ir}(\text{S}_2\text{O}_2)]^+$  (**2a**) mit den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln

| Abstände (Å) |                                 | Winkel (°)                                   |        |
|--------------|---------------------------------|--|--------|
| Ir – P(1)    | 2.388                           | P(1) – Ir – P(2)                             | 81.78  |
| Ir – P(2)    | 2.357                           | P(3) – Ir – P(4)                             | 83.41  |
| Ir – P(3)    | 2.377                           | P(1) – Ir – P(3)                             | 174.72 |
| Ir – P(4)    | 2.365                           | P(2) – Ir – P(4)                             | 101.70 |
| Ir – S(1)    | 2.413                           | P(2) – Ir – P(3)                             | 93.01  |
| Ir – S(2)    | 2.401                           | P(4) – Ir – P(1)                             | 96.77  |
| S(1) – S(2)  | 2.041                           | S(1) – S(2) – Ir                             | 65.21  |
| S(1) – O(1)  | 1.438(14) (1.501) <sup>a)</sup> | S(2) – S(1) – Ir                             | 64.61  |
| S(2) – O(2)  | 1.213(19) (1.355) <sup>a)</sup> | S(2) – Ir – S(1)                             | 50.18  |
|              |                                 | S(2) – S(1) – O(1)                           | 112.37 |
|              |                                 | S(1) – S(2) – O(2)                           | 113.15 |
|              |                                 | Interplanarwinkel: O(1) – S(1) – S(2) – O(2) | 68.15  |

<sup>a)</sup> Korrigierte Bindungsabstände (Riding-Modell) <sup>11)</sup>.

Danach ist das Iridiumatom verzerrt oktaedrisch von 4 Phosphoratomen und der  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Gruppe umgeben. Vergleicht man die wichtigsten Abstände und Winkel mit dem strukturell untersuchten Kation der Ausgangsverbindung **1**, so fällt auf, daß sich nur relativ geringfügige Veränderungen ergeben <sup>9)</sup>: die Iridium-Phosphor-Abstände im

<sup>10)</sup> Die ausführliche Strukturbeschreibung erfolgt an anderer Stelle.

<sup>11)</sup> W. R. Busing und H. A. Levy, Acta Crystallogr. **17**, 142 (1964).

$[(\text{diphs})_2\text{Ir}(\text{S}_2)]^+$  liegen zwischen 2.331 und 2.371 Å, die Iridium-Schwefelabstände bei 2.422 und 2.389 Å. Der S–S-Abstand ist mit 2.066 Å geringfügig länger als in **2a**. Auch die Winkel am Metall- und den Schwefelatomen stimmen gut mit den in **2a** gefundenen überein:  $\text{S}(1)–\text{Ir}–\text{S}(2) = 50.8^\circ$ ,  $\text{Ir}–\text{S}(1)–\text{S}(2) = 63.7^\circ$  und  $\text{Ir}–\text{S}(2)–\text{S}(1) = 65.4^\circ$ .

Von besonderem Interesse in **2a** sind die S–O-Abstände. Mit 1.501 bzw. 1.355 Å scheinen sie signifikant verschieden zu sein; jedoch muß berücksichtigt werden, daß ihnen wegen des hohen Temperaturfaktors eine relativ große Ungenauigkeit anhaftet. Es ist anzunehmen, daß der tatsächliche S–O-Abstand etwa beim Mittelwert von 1.43 Å liegen dürfte. Verglichen mit dem im freien  $\text{S}_2\text{O}_2$  gefundenen S–O-Abstand von 1.458 Å kann der S–O-Bindung in **2a** weitgehend Doppelbindungscharakter zugeordnet werden, was auch mit der Lage der  $\nu(\text{SO})$ -Schwingungen in Einklang steht. Wie aus der Abb. ersichtlich, sind die beiden Sauerstoffatome oberhalb bzw. unterhalb der  $\text{IrS}_2$ -Ebene angeordnet. Der Interplanarwinkel  $\text{O}(1)–\text{S}(1)–\text{S}(2)–\text{O}(2)$  beträgt  $68.15^\circ$ .

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß  $\text{S}_2\text{O}_2$  in **2a** als bifunktionaler Komplexligand fungiert. Der S–S-Abstand entspricht mit 2.041 Å weitgehend einer Einfachbindung (im  $\text{S}_8 = 2.059$  Å), ist allerdings signifikant größer als im freien  $\text{S}_2\text{O}_2$  mit 2.0245 Å. Die S–O-Bindungen sind am besten als Doppelbindungen zu formulieren. Das Phänomen der reversiblen Umwandlung von **2a** in **2b** und umgekehrt kann endgültig erst diskutiert werden, wenn die Struktur von **2b** gesichert ist. Die durch die IR-spektroskopischen Befunde nahegelegte *trans*-Anordnung zweier isolierter SO-Gruppen erscheint gegenwärtig als plausibelste Erklärung, jedoch werden andere Strukturmöglichkeiten nicht ausgeschlossen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in konventionellen Schlißapparaturen durchgeführt. Die Analysen fertigte die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg sowie die Firma A. Bernhardt, Elbach. Die IR-Spektren wurden an einem Gitterspektrometer 457 von Perkin-Elmer aufgenommen. Die Röntgenstrukturuntersuchungen wurden im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg vorgenommen.

### *cis-Bis[äthylenbis(diphenylphosphin)](dischwefeldioxid)iridium(1+)-chlorid (2a)*

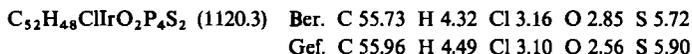
a) 1.068 g (0.98 mmol) **1**<sup>8)</sup>, 0.428 g (2.00 mmol)  $\text{NaJO}_4$  und 0.420 g (2.02 mmol)  $\text{BaCl}_2$  werden in 120 ml Aceton und 50 ml Wasser gelöst und bei Raumtemp. in einer Stickstoffatmosphäre 40 h gerührt. Die anfangs klare rote Lösung trübt sich rasch unter Bildung eines hellen Niederschlages, während die Farbe der Lösung zusehends gelb wird. Nach dem Abfiltrieren von 0.50 g  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  (ber. 0.49 g) wird das Filtrat auf 20 bis 30 ml eingengt, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Anschließend wird mit 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt und die gelbe Methylenchlorid-Phase abgetrennt. Man versetzt diese mit 100 ml Toluol und engt i. Vak. bis zum Erscheinen eines gelben Niederschlages ein. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag mit je 20 ml Toluol und Petroläther (40–60°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.787 g **2a** (71.6%) in Form gelber Kriställchen.

$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{ClIrO}_2\text{P}_4\text{S}_2$  (1120.3) Ber. C 55.73 H 4.32 Cl 3.16 Ir 17.15 O 2.85 P 11.05 S 5.72  
Gef. C 55.90 H 4.42 Cl 3.04 Ir 16.99 O 2.61 P 10.85 S 5.70

b) Die Reaktion kann mit den entsprechenden Mengen an **1**,  $\text{NaJO}_4$  und  $\text{BaCl}_2$  auch in nicht absolutiertem Methanol durchgeführt werden. Die Reaktion ist nach ca. 24 h beendet. Man engt

zur Trockne ein und extrahiert mit 70 ml Methylchlorid. Die Aufarbeitung der Methylchlorid-Lösung geschieht wie unter a) beschrieben. Ausb. 74%.

**Modifikation 2b:** Man verfährt wie vorstehend unter a) oder b) beschrieben und isoliert zunächst **2a**. Dieses wird anschließend in Methanol/Toluol gelöst und i. Vak. bis zur Fällung eingengt. **2b** scheidet sich ebenfalls in Form eines gelben Festproduktes aus, das abgefrittet, mit Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.



*Umsetzung von 2b mit Triphenylphosphin:* 0.275 g (0.245 mmol) **2b** und 0.257 g (0.98 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  werden mit 50 ml Toluol und 5 ml n-Propanol versetzt. Man erhitzt bis zum Sieden und läßt unter Rückfluß 30 min reagieren. Die ursprünglich gelbe Lösung nimmt dabei die orangefarbene Farbe des gebildeten  $[(\text{diphos})_2\text{Ir}]\text{Cl}$  an. Man engt anschließend i. Vak. ein, bis  $[(\text{diphos})_2\text{Ir}]\text{Cl}$  auszufallen beginnt. Zur Vervollständigung der Fällung wird noch etwas Toluol zugegeben. Es können anschließend 0.204 g  $[(\text{diphos})_2\text{Ir}]\text{Cl}$  abgefrittet werden (82%). Der Komplex wurde durch Spektrenvergleich mit einer authent. Probe<sup>12)</sup> charakterisiert. Aus dem Filtrat kann durch Fällung mittels Petroläther ein Gemisch aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$  erhalten werden, das noch mit wenig  $[(\text{diphos})_2\text{Ir}]\text{Cl}$  verunreinigt ist. Erneutes Umfällen liefert *Triphenylphosphinoxid* und *-sulfid*, die nebeneinander IR-spektroskopisch durch ihre charakteristischen P=O- bzw. P=S-Schwingungen bei 1185 bzw. 611 und 637  $\text{cm}^{-1}$  identifizierbar sind.

<sup>12)</sup> L. Vaska und D. L. Cutone, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 5324 (1966).

[92/75]