

Die Komplexchemie niederer Schwefeloxide, II¹⁾

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 S₂O₂ 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 (C₆H₅)₃P als (C₆H₅)₃P=O und (C₆H₅)₃P=S unter Bildung von $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2IrCl$ entfernen.

The Complex Chemistry of Lower Sulfur Oxides, II¹⁾

Sulfur Monoxide and Disulfur Dioxide as Complex Ligands

The sulfur oxides SO and S₂O₂, 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 (C₆H₅)₃P as (C₆H₅)₃P=O and (C₆H₅)₃P=S with formation of $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2IrCl$.

Schwefelmonoxid, SO, und Dischwefeldioxid, S₂O₂, 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.

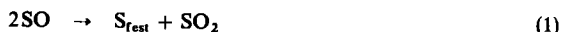
Schwefelmonoxid bildet sich, wenn SO₂ in einer Glimmentladung mit gasförmigem Schwefel bei 0.5 Torr und 120°C reduziert wird²⁾. Auch andere SO-Quellen stehen zur

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

²⁾ P. W. Schenk und R. Steudel, Inorg. Sulphur Chem. 1968, 367.

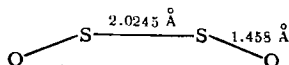
Verfügung³⁾. Schwefelmonoxid wurde massen-, UV-, ESR- und mikrowellenspektroskopisch nachgewiesen und untersucht^{2,4)}. Das ESR-Spektrum zeigt, daß SO wie O₂ und S₂ einen ³Σ⁻-Grundzustand besitzt, wobei sich zwei ungepaarte Elektronen in antibindenden π-Molekülorbitalen befinden. Laut Mikrowellenspektrum beträgt der S–O-Abstand 1.4809 ± 0.0001 Å, das Dipolmoment wurde zu 1.55 ± 0.02 D ermittelt. Aus der Kraftkonstante K_{SO} = 7.94 mdyn/Å folgt eine Bindungsordnung von 1.98. Die S–O-Valenzschwingung liegt bei 1136 cm⁻¹⁵⁾.

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 SO₂, Schwefel bzw. S₂O²⁾:



Als Zwischenprodukt wird dabei S₂O₂ 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 Mikrowellenspektrum⁶⁾ 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 S₂O₂ 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 S₂O₂ 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 sind⁷⁾, hat uns zu Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten von SO und S₂O₂ veranlaßt.

Ergebnisse

Die extreme Kurzlebigkeit von SO und S₂O₂ 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)⁸⁾, das bereits zwei, durch eine Bindung verknüpfte Schwefelatome enthält und strukturell untersucht ist⁹⁾. Unter einer

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

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

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

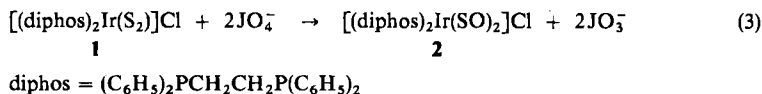
⁶⁾ F. J. Lovas, E. Tiemann und D. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 60, 5005 (1974).

⁷⁾ G. Schmid, *Chem. Unserer Zeit* 8, 26 (1974).

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

⁹⁾ 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.

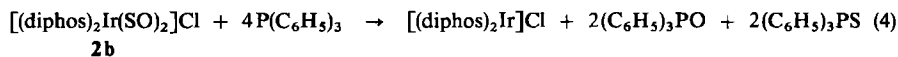


Um einen Austausch von JO₃⁻ gegen Cl⁻ zu verhindern, wird JO₃⁻ durch Zugabe von Ba²⁺ als Ba(JO₃)₂ laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Als Lösungsmittel kann ein Aceton/Wasser-Gemisch oder Methanol verwendet werden. Erwähnt sei, daß auch KMnO₄ als Oxidationsmittel eingesetzt werden kann, doch sind die Ausbeuten geringer, und die Aufarbeitung wird durch die Bildung von Nebenprodukten erschwert.

Läßt man **1** mit NaJO₄ in Gegenwart von BaCl₂ 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(JO₃)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 2ν(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 ν(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(C₆H₅)₃ reagieren nach Gleichung (4) zu [(diphos)₂Ir]Cl, (C₆H₅)₃P=O und (C₆H₅)₃P=S.



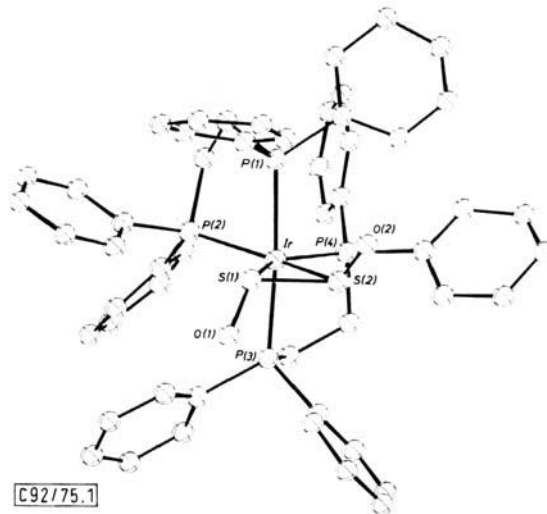
Das komplexgebundene SO wird somit zum Phosphinoxid bzw. -sulfid abgebaut.

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(S₂)]⁺ und unterscheiden sich gravierend nur in der Zahl der ν(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 cm^{-1} (Nujol-Verreibung) in **2b** kann weder mit zwei *cis*-ständigen SO-Gruppen, noch mit der Anwesenheit einer S_2O_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 S_2O_2 -Komplex aufzufassen ist ¹⁰⁾. 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) ^{a)}	S(2) – S(1) – Ir	64.61
S(2) – O(2)	1.213(19) (1.355) ^{a)}	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

^{a)} Korrigierte Bindungsabstände (Riding-Modell) ¹¹⁾.

Danach ist das Iridiumatom verzerrt oktaedrisch von 4 Phosphoratomen und der S_2O_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 ⁹⁾: die Iridium-Phosphor-Abstände im

¹⁰⁾ Die ausführliche Strukturbeschreibung erfolgt an anderer Stelle.

¹¹⁾ 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 S_2O_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 IrS_2 -Ebene angeordnet. Der Interplanarwinkel $\text{O}(1)–\text{S}(1)–\text{S}(2)–\text{O}(2)$ beträgt 68.15° .

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß S_2O_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 S_2O_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)

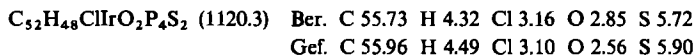
a) 1.068 g (0.98 mmol) **1**⁸⁾, 0.428 g (2.00 mmol) NaJO_4 und 0.420 g (2.02 mmol) BaCl_2 werden in 120 ml Aceton und 50 ml Wasser gelöst und bei Raumtemp. in einer Stickstoffatmosphäre 40 h gerührt. Die anfangs klare rote Lösung trübt sich rasch unter Bildung eines hellen Niederschlages, während die 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 ($40–60^\circ\text{C}$) 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**, NaJO_4 und 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. Probe¹²⁾ 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 cm^{-1} identifizierbar sind.

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

[92/75]