

Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden, 1

Carbonyl-Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexe des Schwefeldioxids

Wolfdieter A. Schenk * und Franz-Erich Baumann

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

Eingegangen am 7. Dezember 1981

Komplexe *cis*-M(CO)₄(L)SO₂ (M = Cr, Mo, W; L = CO, P(CH₃)₃, P(C₆H₅)₂CH₃, P(OCH₃)₃) und *mer*-M(CO)₃(C₆H₅)₂PC₂H₄P(C₆H₅)₂SO₂ (M = Cr, Mo, W) mit η¹-planar gebundenem Schwefeldioxid werden beschrieben. η²-Koordiniertes Schwefeldioxid liegt in *fac*-Mo(CO)₃-(C₆H₅)₂PC₂H₄P(C₆H₅)₂SO₂ vor. Die protonenkatalysierte *fac-mer*-Isomerisierung dieses Derivates ist das erste Beispiel für eine nur durch Änderung der Geometrie am Metall hervorgerufene Bindungsisomerisierung an einem Schwefeldioxid-Komplex. Das koordinierte Schwefeldioxid wird von Lewis-Basen leicht substituiert.

Sulfur(IV) Compounds as Ligands, 1**Carbonyl Chromium, Molybdenum, and Tungsten Complexes of Sulfur Dioxide**

Complexes *cis*-M(CO)₄(L)SO₂ (M = Cr, Mo, W; L = CO, P(CH₃)₃, P(C₆H₅)₂CH₃, P(OCH₃)₃) and *mer*-M(CO)₃(C₆H₅)₂PC₂H₄P(C₆H₅)₂SO₂ (M = Cr, Mo, W) containing η¹-planar coordinated sulfur dioxide are described. η² Coordination of sulfur dioxide is found in *fac*-Mo(CO)₃-(C₆H₅)₂PC₂H₄P(C₆H₅)₂SO₂. The proton catalyzed *fac-mer* isomerization of this derivative is the first example of linkage isomerization of sulfur dioxide caused by a change of the coordination geometry around the metal. The coordinated sulfur dioxide is readily displaced by Lewis bases.

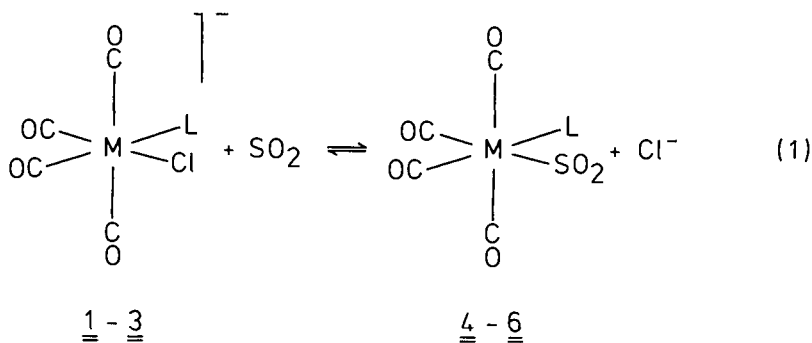
Einzelne Übergangsmetallkomplexe des Schwefeldioxids sind seit langem bekannt¹⁾, das Interesse an ihnen richtete sich bisher in erster Linie auf Struktur- und Bindungsfragen^{2,3)}. Schwefeldioxid ist ein erstaunlich vielseitiger Ligand, es ist in einkernigen Komplexen meist über den Schwefel η¹-planar oder η¹-pyramidal koordiniert. Einzelne Beispiele für η²-Koordination wurden ebenfalls bekannt, im Unterschied zu analogen CS₂-Komplexen liegt das Metallatom in solchen Verbindungen jedoch außerhalb der Ligandenebene³⁾. Zwei Metalle können von SO₂ entweder über den Schwefel verbrückt werden^{2,3)} oder in der Weise, daß das SO₂ an ein Metall η²-koordiniert ist und an das andere über den exo-Sauerstoff⁴⁾. Ein Beispiel einer SO-Doppelbindung als Brücke zwischen drei Metallzentren wurde kürzlich gefunden⁵⁾.

Während in jüngster Zeit eindeutige Beziehungen zwischen Struktur und spektroskopischen Eigenschaften der Schwefeldioxid-Komplexe hergestellt werden konnten^{3,6)}, sind unsere Kenntnisse der Reaktivität des koordinierten SO₂ noch sehr lückenhaft. Der einzige Hinweis auf eine Struktur-Reaktivitäts-Beziehung findet sich in der von *Kubas* ausgesprochenen Vermutung, daß nur bei η¹-pyramidaler Geometrie das Schwefeldioxid labil gebunden sei^{3,6)}. Dies steht im Widerspruch zu Beobachtungen von *Strohmeier*, der photochemisch in Lösung die Komplexe M(CO)₃SO₂ (M = Cr, W) erzeugen und durch den raschen Ligandenaustausch mit Pyridin nachweisen konnte⁷⁾.

Schwefeldioxid besitzt ein hohes Akzeptorvermögen^{2,3,6-8}), daher war zu erwarten, daß sich die Stabilität seiner Bindung an das Metall durch Einführung von Donorliganden in weiten Grenzen variieren lassen würde, wie wir es z. B. an Monoolefinkomplexen der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram beobachten konnten⁹). Unterstützt wird diese Annahme durch die Existenz stabiler Komplexe vom Typ (Aromat)Cr(CO)₂SO₂¹⁰) und M(CO)₃(L-L)SO₂¹¹) (M = Mo, W; L-L = 2,2'-Bipyridin, *o*-Phenanthrolin).

Ergebnisse

Die zu Ligandenaustauschreaktionen hervorragend geeigneten Halogencarbonylmetallate des Chroms, Molybdäns und Wolframs^{12,13}) lösen sich in flüssigem Schwefeldioxid oder in SO₂-haltigen Chlorkohlenwasserstoffen mit tieferer Farbe, spektroskopisch läßt sich ein Ligandenaustausch nach Gleichung (1) nachweisen.

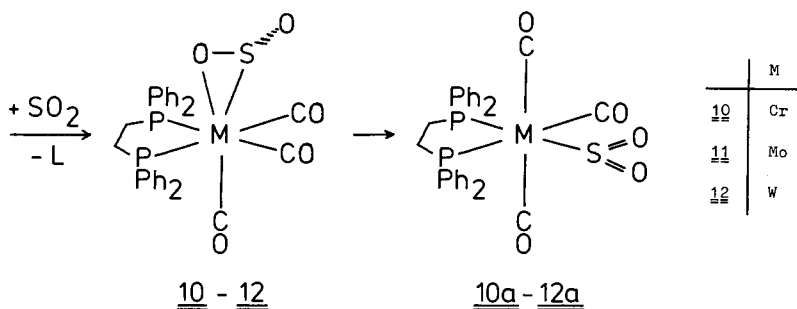
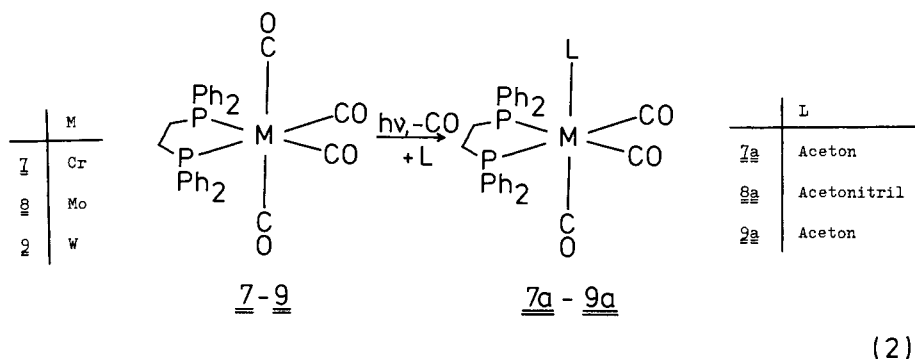


	M		L		M
<u>1a</u> - <u>d</u>	Cr	<u>4a</u>	CO	<u>4a</u> - <u>d</u>	Cr
<u>2a</u> , <u>b</u> , <u>d</u>	Mo	<u>4b</u>	P(CH ₃) ₃	<u>2a</u> , <u>b</u> , <u>d</u>	Mo
<u>3a</u> - <u>d</u>	W	<u>4c</u>	P(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	<u>6a</u> - <u>d</u>	W
		<u>4d</u>	P(OCH ₃) ₃		

Reaktion (1) ist reversibel; entfernt man das Schwefeldioxid im Vakuum, so bilden sich die ionischen Komplexe zurück. Für die Darstellung der Schwefeldioxid-Komplexe ist es daher vorteilhaft, das freigesetzte Chlorid durch Fällen mit Natriumtetraphenylborat aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Durch Zugabe von Hexan zur Reaktionslösung können die Nebenprodukte abgetrennt und die neuen Schwefeldioxid-Komplexe zur Kristallisation gebracht werden. Neben einer Reihe phosphansubstituierter Derivate wurden auf diesem Wege auch die Grundkomplexe **4a**, **5a** und **6a** zugänglich.

Zur Darstellung höher substituierter Vertreter bedient man sich vorzugsweise labiler Neutralkomplexe, die ihrerseits photochemisch leicht zugänglich sind (Gleichung (2)).

Für M = Cr oder W weisen erst die Acetonkomplexe ausreichende Reaktivität auf, für M = Mo eignet sich auch das bequemer isolierbare Acetonitrilderivat. In allen Fällen entstehen zunächst die facialen SO₂-Komplexe. Während **10** und **12** schon unter den



Bedingungen ihrer Bildung so rasch isomerisieren, daß sie bisher nur IR-spektroskopisch anhand ihrer CO- und SO-Valenzschwingungen in der Reaktionslösung identifiziert werden konnten, läßt sich **11** problemlos isolieren. Die Umlagerung zu **11a** wird durch Zusatz einer Spur Trifluoressigsäure beschleunigt.

Die hier beschriebenen Carbonyl-Schwefeldioxid-Komplexe sind tiefrote kristalline Festkörper. Ihre Stabilität steigt wie erwartet mit zunehmender Anzahl der Phosphan-Substituenten am Metall. Während die Pentacarbonyle **4a**, **5a** und **6a** sich in Lösung bei Raumtemperatur rasch zersetzen und deshalb nur bei tiefer Temperatur spektroskopiert werden können, sind die Tricarbonyle **10a** – **12a** auch bei Raumtemperatur problemlos zu handhaben.

Spektren

Der Dampfdruck der Chromderivate **4a** und **4b** war ausreichend zur Aufnahme von Massenspektren. In beiden Fällen beobachtet man den Molekülpeak und die Signale der durch sukzessiven Verlust von SO_2 und CO-Gruppen entstehenden Fragmentionen. Bei **4b** tritt nach $\text{M}^+ - \text{SO}_2$ eine mit dem Verlust einer Methylgruppe eingeleitete Verzweigung auf (Tab. 1). Die bevorzugte Abspaltung von Schwefeldioxid steht im Einklang mit dessen Charakterisierung als Akzeptorliganden¹⁴⁾.

Die sehr intensiven SO-Valenzschwingungen konnten in allen Fällen durch Spektrenvergleich mit den entsprechenden Ausgangssubstanzen bzw. den freien Phosphanliganden lokalisiert werden, sie sind zusammen mit den CO-Valenzschwingungen in Tab. 2

Tab. 1. Massenspektren von **4a** und **4b** (70 eV)

4a			4b		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Zuordnung	<i>m/e</i>	rel. Int.	Zuordnung
256	0.8	M ⁺	304	2.0	M ⁺
192	2.9	M ⁺ - SO ₂	240	3.9	M ⁺ - SO ₂
164	2.8	M ⁺ - SO ₂ - CO	225	3.8	M ⁺ - SO ₂ - CH ₃
136	4.7	M ⁺ - SO ₂ - 2CO	212	2.1	M ⁺ - SO ₂ - CO
108	45	M ⁺ - SO ₂ - 3CO	197	1.2	M ⁺ - SO ₂ - CH ₃ - CO
80	81	M ⁺ - SO ₂ - 4CO	184	7.6	M ⁺ - SO ₂ - 2CO
52	100	M ⁺ - SO ₂ - 5CO	169	2.3	M ⁺ - SO ₂ - CH ₃ - 2CO
			156	20	M ⁺ - SO ₂ - 3CO
			141	1.6	M ⁺ - SO ₂ - CH ₃ - 3CO
			128	100	M ⁺ - SO ₂ - 4CO
			113	6.0	M ⁺ - SO ₂ - CH ₃ - 4CO

aufgeführt. Aus Anzahl, Lage und Intensitätsverhältnissen der zugehörigen Absorptionen läßt sich die Konstitution der neuen Verbindungen unschwer ableiten. Der praktisch ungestörten C_{4v}-Symmetrie des M(CO)₅-Fragments entsprechend zeigen die Verbindungen **4a**, **5a** und **6a** drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen (2A₁ + E), von denen bei **5a** und **6a** offensichtlich zwei zufällig entartet sind. Die aus den Werten in Tab. 2 nach Cotton-Kraihanzel berechenbaren angenäherten Valenzkraftkonstanten liegen z. T. noch über denen der Hexacarbonyle¹⁵⁾. Schwefeldioxid entspricht danach in seiner Fähigkeit, Ladung vom Metall abzuziehen, etwa dem Kohlenmonoxid. Die vier intensiven CO-Valenzschwingungsabsorptionen der Tetracarbonyle **4b-d**, **5b,d** und **6b-d** belegen deren C_s-Symmetrie, d. h. Phosphan und Schwefeldioxid besetzen *cis*-Positionen am Koordinationsoktaeder. Die Tricarbonyle **10a-12a** weisen das für meridionale Konfiguration typische Intensitätsmuster schwach - mittel - stark auf¹⁶⁾, im Gegensatz dazu besitzt **11** offensichtlich faciale Geometrie.

Die SO-Valenzschwingungen der neuen Verbindungen mit Ausnahme von **11** liegen in dem für η¹-planare d⁶-Komplexe typischen Bereich³⁾, sie zeigen ähnlich den CO-Valenzschwingungen eine deutliche Abhängigkeit von der Donorfähigkeit der übrigen Liganden am Metall. Hiervon weicht nur **11** sowohl hinsichtlich der Lage seiner SO-Valenzschwingungsfrequenzen als auch hinsichtlich der Differenz ν(as) - ν(sy) ab. In dieser Verbindung ist Schwefeldioxid offensichtlich η²-koordiniert, ähnliche Werte für ν(SO) wurden an der strukturanalytisch gesicherten¹⁷⁾ Verbindung *fac*-Mo(CO)₃(phen)-SO₂ gefunden¹¹⁾.

Die Tetracarbonylwolfram-Komplexe **6b-d** zeigen im ³¹P-NMR wie erwartet eine scharfe Resonanz mit zwei durch die Kopplung mit ¹⁸³W hervorgerufenen Satelliten. Chemische Verschiebung und ¹J(¹⁸³W-³¹P) unterscheiden sich nur wenig von den Werten entsprechender Pentacarbonyl-Phosphan-Derivate^{18,19)} (Tab. 3). Aufschlußreich sind dagegen die Spektren der Tricarbonylverbindungen. In **10a-12a** befinden sich beide Phosphorkerne in unterschiedlicher Umgebung, ein weiterer Beleg für die schon infrarotspektroskopisch abgeleitete meridionale Geometrie dieser Komplexe.

Auch **11**, dessen faciale Konfiguration eindeutig aus dem Infrarotspektrum hervorgeht, zeigt im ³¹P-NMR ein AB-System. Bis auf eine geringfügige Änderung der Verschiebungsdifferenz findet man zwischen 210 und 300 K keine temperaturabhängigen Phänomene. Wegen des gewinkelten Baues der MSO₂-Gruppe in η²-SO₂-Komplexen³⁾

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen der Schwefeldioxid-Komplexe

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	(Intensität)	$\nu(\text{SO})$ [cm^{-1}]	(Intensität) $\nu(\text{sy})$	$\Delta\nu$	Phase	Phase
4a ^{a)}	2101 (m)		2006 (sst)	1311 (m)	194	Hexan	Nujol
4b	2050 (m)		1973 (Sch)	1286 (m)	189	MCH	CS ₂
4c	2051 (m)		1970 (st)	1287 (m)	189	MCH	CS ₂
4d	2061 (m)		1995 (Sch)	1288 (m)	184	MCH	CS ₂
5a ^{b)}	2107 (m)		2009 (sst)	1292 (m)	186	Hexan	Nujol
5b	2060 (m)		1970 (Sch)	1289 (s)	193	Hexan	CH ₂ Cl ₂
5d	2070 (m)		1974 (sst)	1285 (m)	183	Hexan	CHCl ₃
6a ^{c)}	2108 (m)		2002 (sst)	1292 (m)	187	Hexan	Nujol
6b	2057 (m)		1972 (st)	1289 (m)	190	MCH	CS ₂
6c	2060 (m)		1958 (sst)	1289 (m)	189	Hexan	CS ₂
6d	2068 (m)		1985 (Sch)	1292 (m)	188	Hexan	CS ₂
10a	2015 (s)		1940 (m)	1230 (m)	154	CCl ₄	Nujol
11	1995 (st)		1923 (st)	1158 (st)	229	CHCl ₃	Nujol
11a	2035 (s)		1970 (m)	1229 (m)	157	CHCl ₃	Nujol
12a	2020 (s)		1950 (m)	1224 (m)	159	CCl ₄	Nujol

a) $k(\text{ax}) = 1652 \text{ Nm}^{-1}$, $k(\text{eq}) = 1672 \text{ Nm}^{-1}$. - b) $k(\text{ax}) = 1647 \text{ Nm}^{-1}$, $k(\text{eq}) = 1679 \text{ Nm}^{-1}$. - c) $k(\text{ax}) = 1638 \text{ Nm}^{-1}$, $k(\text{eq}) = 1671 \text{ Nm}^{-1}$.

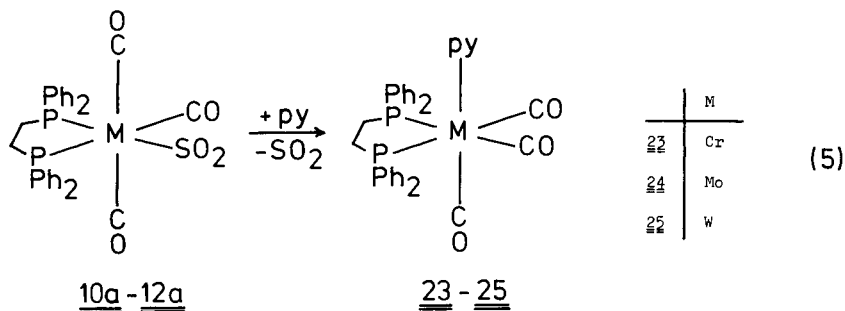
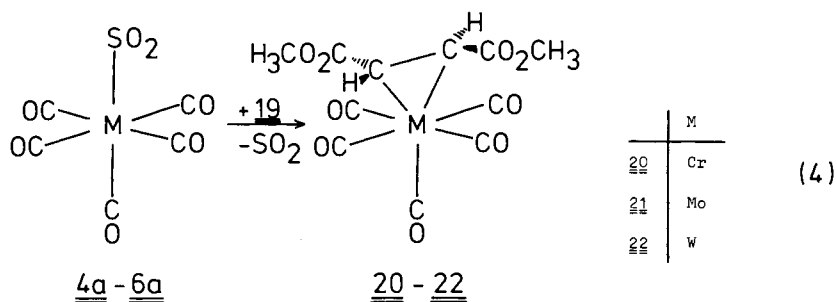
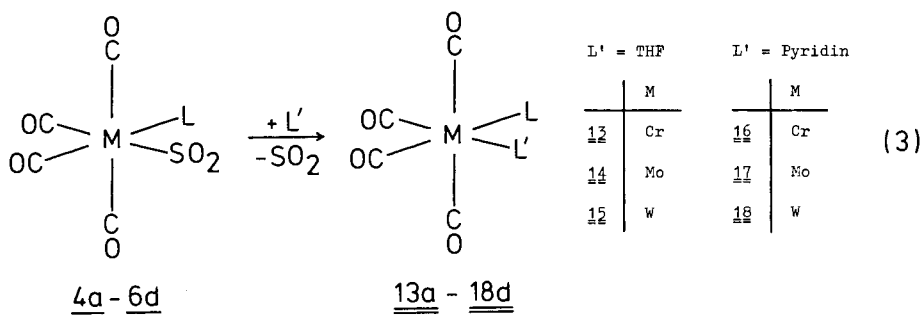
Tab. 3. ³¹P-NMR-Daten ausgewählter Schwefeldioxid-Komplexe (in CDCl₃)

Verbindung	$\delta(\text{P}_A)$ [ppm]	¹ J(W-P _A) [Hz]	$\delta(\text{P}_B)$ [ppm]	² J(P _A -P _B) [Hz]
6b	-29.4	218		
6c	-3.6	223		
6d	+133.8	392		
10a	+78.9		+73.8	22
11	+50.0		+49.8	11
11a	+54.3		+53.5	16
12a	+39.1		+38.9	5

besitzen die Moleküle von **11** kein Symmetrieelement. Die beiden Phosphorkerne sind diastereotop und auch bei freier Rotation des SO_2 -Liganden um seine Bindungsachse zum Metall nicht äquivalent, solange nicht auch eine Inversion am Schwefel stattfindet.

Reaktionen

Die Reversibilität der Bildungsreaktion (1) und die Zersetzlichkeit der meisten SO_2 -Komplexe weisen auf die Labilität der Metall-Schwefel-Bindung hin, die sich auch in einem raschen Verlauf von Ligandensubstitutionsreaktionen äußern sollte. Tatsächlich wird SO_2 leicht gegen Donoren ausgetauscht (Gleichung (3)). Die Eignung der SO_2 -Komplexe zur Darstellung neuer Metallcarbonylderivate wird insbesondere durch die glatte Umsetzung mit Dimethylfumarat (**19**) zu den Olefin-Derivaten **20**–**22** demonstriert (Gleichung (4)), von denen bisher nur **22** bekannt war²⁰. Mit Halbwertszeiten



von mehreren Stunden bei Raumtemperatur reagieren die meridionalen Tricarbonylkomplexe **10a** – **12a** mit Pyridin zu den facialen Pyridinkomplexen **23** – **25** (Gleichung (5)). Die Umsetzung des facialen Komplexes **11** mit Pyridin zu **24** ist dagegen in ≤ 1 min beendet.

Diskussion

Die Umsetzung von Halogenocarbonylmetallaten der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram mit Schwefeldioxid führt unter Spaltung der Metall-Halogen-Bindung zu Schwefeldioxid-Komplexen. Der Cl^-/SO_2 -Austausch nach Gleichung (1) verläuft sicherlich über einen Angriff der Lewis-Säure SO_2 auf das koordinierte Halogenid-Ion, entsprechende Addukte komplexer Iodide des Kupfers²¹⁾ und Platins²²⁾ sind bekannt und strukturell charakterisiert. Die Aktivierung der Metall-Halogen-Bindung durch Lewis-Säuren ist durch zahllose Beispiele dokumentiert und wird präparativ vielfältig genutzt^{23–28)}, unter anderem gelang auf diesem Wege auch die Darstellung eines kationischen Mangan-Schwefeldioxid-Komplexes²⁹⁾. Die so freigesetzte Koordinationsstelle wird durch ein weiteres Molekül SO_2 besetzt, das Chloridion bleibt als SO_2Cl^- in Lösung³⁰⁾ oder wird als NaCl gefällt. Höher phosphorsubstituierte Vertreter sind aus labilen Neutralkomplexen zugänglich. Mit nur einer Ausnahme ist das Schwefeldioxid in den neuen Verbindungen η^1 -planar koordiniert. Das neue Syntheseverfahren vermeidet den Einsatz basischer Solventien und macht so auch die besonders basenlabilen Stammverbindungen $\text{M}(\text{CO})_5\text{SO}_2$ zugänglich. Die Stabilität der SO_2 -Komplexe nimmt mit steigender Phosphorsubstitution am Metall beträchtlich zu. Dennoch erweisen sich alle hier dargestellten Schwefeldioxid-Komplexe als in hohem Maße substitutionslabil. Die kürzlich geäußerte Vermutung, dies sei ein Merkmal nur für η^1 -pyramidal gebundenes SO_2 ³⁾, ist damit eindeutig widerlegt.

Struktur und Reaktivität des Isomerenpaares **11/11a** verdienen besondere Beachtung. Die Facial-meridional-Isomerisierung ist bei Molybdänverbindungen stets bedeutend langsamer als bei entsprechenden Chrom- und Wolfram-Derivaten, so daß nur vom Molybdän beide Isomere isoliert werden konnten. Gegenüber Ligandensubstitution erweist sich das faciale Isomere als um Größenordnungen reaktiver, ähnliche Verhältnisse haben wir an analogen Olefinderivaten gefunden³¹⁾. Die Facial-meridional-Isomerisierung wird, wie man es bei Phosphorsubstituierten Carbonylderivaten häufig beobachtet^{32–34)}, von starken Säuren katalysiert, sie ist bemerkenswerterweise mit einer Änderung der Koordinationsweise des Schwefeldioxids von η^2 nach η^1 -planar verbunden. Bindungsisomerie des Schwefeldioxids ist bisher erst in drei Fällen beobachtet worden. Über eine photochemisch induzierte η^1 - η^2 -Umlagerung an $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{SO}_2)]^+$ berichteten Johnson und Drew³⁵⁾. In der Reihe $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{L}(\text{SO}_2)$ hängt die Koordination des Schwefeldioxids von der Natur der axialen Phosphanliganden und des zu SO_2 cis-ständigen Donors L ab³⁶⁾. Für R = Phenyl und L = *tert*-Butyl- oder Cyclohexyl-isocyanid treten beide Koordinationsweisen nebeneinander auf, stärkere (schwächere) Donoren PR_3 und L verschieben das Gleichgewicht ganz auf die η^2 (η^1)-Seite. Die höhere π -Akzeptorfähigkeit des η^2 -gebundenen Schwefeldioxids wurde als Erklärung für das beobachtete Verhalten angeführt³⁶⁾.

Eine genaue Kenntnis der Faktoren, die die Koordinationsweise des Schwefeldioxids bestimmen, ist insbesondere im Hinblick auf dessen Aktivierung durch Übergangsmetalle bedeutsam. Das Isomerenpaar **11/11a** ist das erste Beispiel für eine nur durch die

Änderung der Geometrie am Metallatom induzierte η^2 - η^1 -Umlagerung. π -Bindungseffekte können dafür nicht allein verantwortlich sein; dies stünde im Widerspruch zu Beobachtungen an analogen Olefinkomplexen, bei denen die meridionale Geometrie mit zunehmendem Akzeptorvermögen des Olefinliganden stabilisiert wird³¹). Andererseits üben Phosphanliganden in oktaedrischen Metall(0)-Komplexen einen geringeren *trans*-Einfluß aus als Kohlenmonoxid³⁷). Im meridionalen Derivat **11a** steht somit dem Schwefeldioxid ein Metallorbital mit höherem s-Charakter und niedrigerer Energie als im facialen Komplex **11** zur σ -Bindung zur Verfügung. Eine umfassendere Klärung dieser Frage kann aber erst auf der Basis weiterer präparativer Ergebnisse versucht werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Infrarotspektren: Perkin-Elmer 283 mit kühlbarer CaF_2 -Küvette³⁸), kalibriert mit CO , H_2O und Polystyrol. – NMR-Spektren: Bruker WH 90. – Massenspektren: Varian MAT CH 7.

Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren gereinigt und mit Stickstoff gesättigt, Schwefeldioxid wurde durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure geleitet, alle Versuche wurden unter Inertgas durchgeführt. Einige der neuen Schwefeldioxid-Komplexe zersetzen sich bei Raumtemperatur so rasch, daß die Elementaranalyse keine reproduzierbaren Werte ergab.

1. *Tetraethylammonium-tetracarbonylchloro(trimethylphosphan)chromat (1b)*: Zu einer Lösung von 3.58 g (10.0 mmol) **1a**³⁹) in 50 ml THF gibt man 0.91 g (12.0 mmol) Trimethylphosphan. Die sofort unter CO -Entwicklung einsetzende Reaktion ist nach 2 h bei 20°C beendet (IR-Kontrolle). Die filtrierte und auf 0°C gekühlte Lösung wird langsam mit 50 ml Ether und 50 ml Hexan versetzt. Das dabei ausfallende Produkt wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.09 g (76%). Gelbe Kristalle, Schmp. 94°C (Zers.). – IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1995 (m), 1879 (sst), 1865 (Sch), 1814 cm^{-1} (st).

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{ClCrNO}_4\text{P}$ (405.9) Ber. C 44.39 H 7.20 N 3.45 Gef. C 44.27 H 7.16 N 3.51

Analog wurden die folgenden Verbindungen dargestellt:

2. *Tetraethylammonium-tetracarbonylchloro(methyldiphenylphosphan)chromat (1c)*: Ausb. 3.04 g (57%). Orangefarbene Blättchen, Schmp. 95°C (Zers.). – IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1995 (m), 1885 (sst), 1865 (Sch), 1817 cm^{-1} (st).

$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{ClCrNO}_4\text{P}$ (530.0) Ber. C 56.66 H 6.28 N 2.64 Gef. C 56.12 H 6.36 N 2.81

3. *Tetraethylammonium-tetracarbonylchloro(trimethylphosphit)chromat (1d)*: Ausb. 3.96 g (87%). Tiefgelbe Kristalle, Schmp. 83°C. – IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 2004 (m), 1885 (sst), 1827 cm^{-1} (st).

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{ClCrNO}_7\text{P}$ (453.9) Ber. C 39.69 H 6.44 N 3.09 Gef. C 39.82 H 6.63 N 3.12

4. *Tetraethylammonium-tetracarbonylchloro(trimethylphosphan)molybdat (2b)*: Ausb. 2.43 g (54%). Gelbe Kristalle, Schmp. 72°C (Zers.). – IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 2000 (m), 1885 (sst), 1867 (Sch), 1814 cm^{-1} (st).

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{ClMoNO}_4\text{P}$ (449.8) Ber. C 40.06 H 6.50 N 3.11 Gef. C 39.55 H 6.41 N 3.12

5. *Tetraethylammonium-tetracarbonylchloro(trimethylphosphit)molybdat (2d)*: Ausb. 4.53 g (91%). Hellgelbe Kristalle, Schmp. 65°C. – IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 2014 (m), 1890 (sst), 1825 cm^{-1} (st).

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{ClMoNO}_7\text{P}$ (497.8) Ber. C 36.19 H 5.87 N 2.81 Gef. C 36.38 H 5.96 N 3.01

6. *Tetraethylammonium-tetracarbonylchloro(trimethylphosphan)wolframat (3b)*: Reaktionstemp. 40 °C, Ausb. 4.52 g (84%). Tiefgelbe Kristalle, Schmp. 106 °C. – IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1998 (m), 1871 (sst), 1858 (Sch), 1807 cm^{-1} (st).

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{ClNO}_4\text{PW}$ (537.7) Ber. C 33.51 H 5.44 N 2.61 Gef. C 33.48 H 5.52 N 2.60

7. *Tetraethylammonium-tetracarbonylchloro(methyldiphenylphosphan)wolframat (3c)*: Reaktionstemp. 40 °C, Ausb. 5.63 g (85%). Gelbe Kristalle, Schmp. 107 °C (Zers.). – IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 2000 (m), 1878 (sst), 1863 (Sch), 1812 cm^{-1} (st).

$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{ClNO}_4\text{PW}$ (661.9) Ber. C 45.37 H 5.03 N 2.12 Gef. C 44.96 H 5.24 N 2.38

8. *Tetraethylammonium-tetracarbonylchloro(trimethylphosphit)wolframat (3d)*: Reaktionstemp. 40 °C, Ausb. 4.48 g (77%). Gelbe Kristalle, Schmp. 61 °C. – IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 2008 (m), 1877 (sst), 1821 cm^{-1} (st).

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{ClNO}_7\text{PW}$ (585.7) Ber. C 30.76 H 4.99 N 2.39 Gef. C 30.53 H 5.02 N 2.33

9. *(Acetonitril)tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan]molybdän (8a)*: In einer 450 ml fassenden Tauchlampenapparatur (Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125) werden 1.82 g (3.0 mmol) **8a**⁴⁰ in Acetonitril bei 0 °C bestrahlt, bis alles Edukt abreagiert hat (ca. 2 h, IR-Kontrolle). Man engt auf 30 ml ein, filtriert ab, wäscht mit je 5 ml Acetonitril und Ethanol und trocknet i. Vak. Ausb. 1.10 g (59%). Hellgelbes Kristallpulver, Zers.-P. 150 °C. – IR (Acetonitril): $\nu(\text{CO})$ 1930 (st), 1835 (st), 1815 cm^{-1} (st).

$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{MoNO}_3\text{P}_2$ (619.5) Ber. C 60.11 H 4.39 N 2.26 Gef. C 60.35 H 4.65 N 2.32

10. *Pentacarbonyl(schwefeldioxid)chrom (4a)*: Auf 0.90 g (2.5 mmol) **1a**³⁹ und 1.2 g (3.5 mmol) Natriumtetraphenylborat werden bei –60 °C 5 ml Schwefeldioxid kondensiert. Man fügt 5 ml Dichlormethan und 15 ml Hexan zu, läßt die Mischung auf –10 °C kommen, setzt weitere 10 ml Hexan zu und filtriert vom gelblichen Niederschlag ab. Aus dem tiefroten Filtrat kristallisiert **4a** bei –70 °C. Man dekantiert, wäscht 2mal mit 2 ml kaltem Hexan und trocknet bei 0 °C im Stickstoffstrom. Ausb. 0.37 g (58%). Rote Prismen, Zers.-P. 55 °C.

$\text{C}_5\text{CrO}_7\text{S}$ (256.1) Ber. C 23.45 H 0.00 S 12.52

Gef. C 23.20 H 0.05 S 12.22 Molmasse 256 (MS)

Analog erhält man:

11. *Pentacarbonyl(schwefeldioxid)molybdän (5a)*: Ausb. 0.25 g (33%). Rotes Kristallpulver, das sich schon bei Raumtemp. zersetzt.

12. *Pentacarbonyl(schwefeldioxid)wolfram (6a)*: Auf 1.22 g (2.5 mmol) **3a**⁴⁰ und 1.20 g (3.5 mmol) Natriumtetraphenylborat werden bei –60 °C 5 ml Schwefeldioxid kondensiert. Man fügt 5 ml Dichlormethan und 20 ml Hexan zu, läßt die Mischung auf –10 °C kommen, um überschüssiges SO_2 zu entfernen, und extrahiert den Rückstand noch 2mal bei –20 °C mit 5 ml Hexan/Dichlormethan (1:3). Aus dem braunroten Filtrat kristallisiert **6a** bei –70 °C. Man dekantiert, wäscht 2mal mit 2 ml kaltem Hexan und trocknet kurz bei –20 °C im Stickstoffstrom. Ausb. 0.39 g (40%). Bräunlich-rotes Pulver, das sich schon bei 0 °C zersetzt.

13. *Tetracarbonyl(schwefeldioxid)(trimethylphosphan)chrom (4b)*: 0.81 g (2.0 mmol) **1b** und 0.79 g (2.3 mmol) Natriumtetraphenylborat werden bei 0 °C in einem Gemisch aus 20 ml Hexan und 3 ml Dichlormethan unter SO_2 -Atmosphäre umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion (2–5 h, IR-Kontrolle) filtriert man ab und wäscht den Rückstand mit 10 ml Hexan. Aus dem roten Filtrat kristallisiert **4b** bei –20 °C. Man dekantiert, wäscht mit 2 ml kaltem Hexan und trocknet bei Raumtemp. im Stickstoff/Schwefeldioxid-Strom. Ausb. 0.30 g (50%). Rote Prismen, Zers.-P. 60 °C.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{CrO}_6\text{PS}$ (304.2) Ber. C 27.64 H 2.98 S 10.54

Gef. C 27.51 H 3.15 S 10.50 Molmasse 304 (MS)

Analog wurden die folgenden Verbindungen dargestellt:

14. *Tetracarbonyl(methyldiphenylphosphan)(schwefeldioxid)chrom* (**4c**): Das Produkt kristallisiert u. U. erst im Verlauf mehrerer Tage bei -20°C . Ausb. 0.27 g (32%). Dunkelrote Nadeln, Schmp. 85°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{CrO}_6\text{PS}$ (428.3) Ber. C 47.67 H 3.06 S 7.48 Gef. C 47.83 H 3.16 S 7.20

15. *Tetracarbonyl(schwefeldioxid)(trimethylphosphit)chrom* (**4d**): Ausb. 0.41 g (58%). Hellrote Nadeln, Schmp. 53°C .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{CrO}_9\text{PS}$ (352.2) Ber. C 23.87 H 2.59 S 9.10 Gef. C 23.73 H 2.64 S 8.40

16. *Tetracarbonyl(schwefeldioxid)(trimethylphosphan)molybdän* (**5b**): Ausb. 0.21 g (24%). Tiefrote Kristalle, die bei Raumtemp. zerfließen.

17. *Tetracarbonyl(schwefeldioxid)(trimethylphosphit)molybdän* (**5d**): Ausb. 0.44 g (55%). Orangefarbene Nadeln, die sich bei Raumtemp. rasch zersetzen.

18. *Tetracarbonyl(schwefeldioxid)(trimethylphosphan)wolfram* (**6b**): Das Produkt kristallisiert u. U. erst im Verlauf mehrerer Tage bei -20°C . Ausb. 0.48 g (55%). Rotviolette Nadeln, Schmp. 46°C (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{PSW}$ (436.0) Ber. C 19.28 H 2.08 S 7.10 Gef. C 18.72 H 1.71 S 6.30

19. *Tetracarbonyl(methyldiphenylphosphan)(schwefeldioxid)wolfram* (**6c**): Das Produkt kristallisiert u. U. erst im Verlauf mehrerer Tage bei -20°C . Ausb. 0.73 g (65%). Rotviolette Prismen, Schmp. 63°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{PSW}$ (560.2) Ber. C 36.44 H 2.32 S 5.72 Gef. C 36.72 H 2.48 S 5.20

20. *Tetracarbonyl(schwefeldioxid)(trimethylphosphit)wolfram* (**6d**): Ausb. 0.68 g (70%). Hellrote Nadeln, Schmp. 60°C (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_9\text{PSW}$ (484.0) Ber. C 17.37 H 1.87 S 6.62 Gef. C 17.39 H 2.04 S 6.20

21. *mer-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](schwefeldioxid)chrom* (**10a**): 1.41 g (2.50 mmol) **740** werden in Aceton wie bei **8a** beschrieben photolysiert. Die gelbe Reaktionslösung wird rasch eingeeengt und der noch feuchte Rückstand bei -20°C mit 50 ml Hexan/Dichlormethan unter SO_2 -Atmosphäre aufgenommen. Nach 2 h bei 0°C wird die Lösung filtriert, aus dem tiefroten Filtrat kristallisiert **10a** im Verlauf mehrerer Tage bei -20°C . Man filtriert, wäscht mit 2 ml Hexan und trocknet im Stickstoffstrom. Ausb. 0.78 g (52%). Rostrotes Kristallpulver, Schmp. 191°C (Zers.).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{CrO}_5\text{P}_2\text{S}$ (598.5) Ber. C 58.19 H 4.04 S 5.36 Gef. C 57.77 H 4.24 S 5.40

Analog wird dargestellt:

22. *mer-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](schwefeldioxid)wolfram* (**12a**): Ausb. 1.04 g (57%). Rotes Pulver, Schmp. 165°C (Zers.).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{P}_2\text{SW}$ (730.4) Ber. C 47.69 H 3.31 S 4.39 Gef. C 47.28 H 3.99 S 4.10

23. *fac-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](schwefeldioxid)molybdän* (**11**): 0.93 g (1.50 mmol) **8a** werden unter SO_2 -Atmosphäre bei 0°C in 20 ml Dichlormethan/Hexan (1:1) umgesetzt. Nach 3 h werden 10 ml Hexan zugesetzt, Aufarbeitung wie bei **10a**. Ausb. 0.46 g (48%). Rotes Pulver, Schmp. 160°C (Zers.).

24. *mer-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](schwefeldioxid)molybdän* (**11a**): 0.10 g (0.16 mmol) **11** werden in 5 ml Dichlormethan bei 0°C gelöst und mit 2 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Nach 2 h ist die Isomerisierung beendet (IR-Kontrolle). Man setzt 5 ml Hexan zu, kühlt auf -70°C , dekantiert, nimmt den öligen Rückstand in 2 ml Dichlormethan und 2 ml

Hexan auf und läßt bei -20°C kristallisieren. Weitere Aufarbeitung wie bei **10a**. Ausb. 0.05 g (ca. 50%). Rotbraunes Kristallpulver, Zers.-P. 133°C .

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{MoO}_5\text{P}_2\text{S}$ (642.5) Ber. C 54.21 H 3.77 S 4.99 **11**: Gef. C 52.98 H 3.57 S 4.60
11a: Gef. C 52.73 H 3.68 S 4.50

25. *Umsetzungen mit Donoren*: Eine Probe des jeweiligen SO_2 -Komplexes wurde in 1 ml des Donors gelöst und der Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch verfolgt. Die Produkte wurden durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben^{12,20,31,41,42} identifiziert.

- 1) K. Gleu, W. Breuel und K. Rehm, Z. Anorg. Allg. Chem. **235**, 201 (1938); K. Gleu und W. Breuel, ebenda **235**, 211 (1938).
- 2) D. M. P. Mingos, Transition Met. Chem. **3**, 1 (1978).
- 3) R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody und P. G. Eller, Structure and Bonding, Bd. **46**, S. 47, Springer-Verlag, Berlin 1981.
- 4) G. D. Jarvinen, G. J. Kubas und R. R. Ryan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 305.
- 5) C. E. Briant, B. R. C. Theobald und D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 963.
- 6) G. J. Kubas, Inorg. Chem. **18**, 182 (1979).
- 7) W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und G. Popp, Chem. Ber. **98**, 2248 (1965).
- 8) W. Strohmeier und J. F. Guttenberger, Chem. Ber. **97**, 1871 (1964).
- 9) W. A. Schenk und H. Müller, Inorg. Chem. **20**, 6 (1981).
- 10) W. Strohmeier, G. Popp und J. F. Guttenberger, Chem. Ber. **99**, 165 (1966).
- 11) C. G. Hull und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A **1968**, 710.
- 12) W. A. Schenk, J. Organomet. Chem. **179**, 253 (1979).
- 13) W. A. Schenk, J. Organomet. Chem. **184**, 195 (1980).
- 14) J. Müller, Angew. Chem. **84**, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 653 (1972).
- 15) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).
- 16) L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).
- 17) G. J. Kubas, R. R. Ryan und V. McCarty, Inorg. Chem. **19**, 3003 (1980).
- 18) R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, Inorg. Chem. **9**, 2030 (1970).
- 19) E. O. Fischer, L. Knauss, R. L. Keiter und J. G. Verkade, J. Organomet. Chem. **37**, C 7 (1972).
- 20) F. W. Grevels, M. Lindemann, R. Benn, R. Goddard und C. Krüger, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1298 (1980).
- 21) P. G. Eller, G. J. Kubas und R. R. Ryan, Inorg. Chem. **16**, 2454 (1977).
- 22) M. R. Snow und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **12**, 224 (1973).
- 23) E. O. Fischer und K. Fichtel, Chem. Ber. **94**, 1200 (1961).
- 24) E. O. Fischer und K. Fichtel, Chem. Ber. **95**, 2063 (1962).
- 25) E. O. Fischer und K. Öfele, Angew. Chem. **73**, 581 (1961).
- 26) E. O. Fischer und K. Öfele, Angew. Chem. **74**, 76 (1962).
- 27) J. A. Connor, E. M. Jones und G. K. McEwen, J. Organomet. Chem. **43**, 357 (1972).
- 28) C. Eaborn, N. Farrell, J. L. Murphy und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 58.
- 29) R. Mews, Angew. Chem. **87**, 669 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 640 (1975).
- 30) P. G. Eller und G. J. Kubas, Inorg. Chem. **17**, 894 (1978), und dort zitierte Literatur.
- 31) W. A. Schenk und H. Müller, Chem. Ber., im Druck.
- 32) M. S. Arabi, R. Mathieu und R. Poilblanc, J. Organomet. Chem. **104**, 323 (1976).
- 33) S. Datta, T. J. McNeese und S. S. Wreford, Inorg. Chem. **16**, 2661 (1977).
- 34) S. Datta, B. Dezube, J. K. Koube und S. S. Wreford, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4404 (1978).
- 35) D. J. Johnson und V. C. Drew, Inorg. Chem. **18**, 3273 (1979).
- 36) G. J. Kubas und R. R. Ryan, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in Lit.³⁾
- 37) W. A. Schenk, Habilitationsschrift, Univ. Würzburg 1979. W. Buchner und W. A. Schenk, Manuskript in Vorbereitung.
- 38) W. A. Schenk und H. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. **487**, 205 (1981).
- 39) E. W. Abel, I. S. Butler und J. G. Reid, J. Chem. Soc. **1963**, 2068.
- 40) J. Chatt, G. J. Leigh und N. Thankarajan, J. Organomet. Chem. **29**, 105 (1971).
- 41) W. Strohmeier und K. Gerlach, Chem. Ber. **94**, 398 (1961).
- 42) R. J. Angelici und M. D. Malone, Inorg. Chem. **6**, 1731 (1967).