

Notizen

Eine einfache Methode zur Synthese kationischer metallorganischer Schwefeldioxid-Komplexe durch Metall-Metall-Bindungsspaltung

Gabriele Hartmann und Rüdiger Mews*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 24. Mai 1985

A Simple Method for the Preparation of Cationic Organometallic Sulfur Dioxide Complexes by Metal-Metal Bond Cleavage

$[\text{Co}(\text{CO})_4\text{SO}_2]^+ \text{AsF}_6^-$ (**9**) is isolated from the reaction of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**8**) with AsF_5 in liquid SO_2 . Similarly the known complexes $[\text{M}(\text{CO})_5\text{SO}_2]^+ \text{AsF}_6^-$ [$\text{M} = \text{Mn, Re}$ (**6a, 6b**)] or $[\eta^5\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{-SO}_2]^+ \text{AsF}_6^-$ (**7**) can be prepared by metal-metal bond cleavage from $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ and $[\eta^5\text{-CpFe}(\text{CO})_2]_2$, respectively.

In kationischen Metall-Schwefeldioxid-Komplexen $[\text{L}_{n-1}\text{M}(\text{SO}_2)]^+$ (z. B. $\text{L}_{n-1} = (\text{CO})_5$, $\text{M} = \text{Mn, Re}^{1-3}$, $\text{L}_{n-1} = \text{Cp}(\text{CO})_2$, $\text{M} = \text{Fe}^4$) wird der SO_2 -Ligand äußerst leicht ausgetauscht⁵), ihr Reaktionsverhalten entspricht dem der koordinativ ungesättigten $[\text{L}_{n-1}\text{M}]^+$ -Fragmente. Man kann sie als SO_2 -stabilisierte metallorganische Lewis-Säuren beschreiben. Die Mn- und Pentacarbonylderivate verlieren leicht reversibel SO_2 unter Bildung von $(\text{OC})_5\text{M}-\text{F}-\text{AF}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{A} = \text{P, As, Sb}^{1-3}$) bzw. $(\text{OC})_5\text{M}-\text{F}-\text{BF}_3$ ($\text{M} = \text{Re, Mn}^3$); ein alternativer Weg zu diesen Fluorid-Ionen-verbrückten Fluor-Pentacarbonyl-Lewis-Säuren führt über die Hydrid- bzw. Methyl-Abstraktion aus $(\text{OC})_5\text{MH}((\text{OC})_5\text{MCH}_3)$ mit Hilfe von $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-(\text{PF}_6^-)$ oder $\text{HPF}_6 \cdot \text{Et}_2\text{O}^{6,7,8c}$. Die angegebene Struktur geht eindeutig aus den spektroskopischen Untersuchungen hervor^{8d}), in ihren Reaktionen verhalten sich diese Verbindungen, als enthielten sie die koordinativ ungesättigten Kationen $[(\text{CO})_5\text{M}]^{+5-8}$. Wegen des regen Interesses an metallorganischen Lewis-Säuren in der präparativen Chemie⁹) erschien uns die Entwicklung eines einfachen, möglichst breit anwendbaren Zugangs zu dieser Verbindungsklasse wünschenswert.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der von uns vor einiger Zeit beschriebenen Synthese kationischer Carbonyl-¹⁾ und metallorganischer Schwefeldioxid-Komplexe⁴⁾ (wie z. B. **6a, 6b** oder **7**) war die vorherige Darstellung der entsprechenden Halogenide **2**¹⁰⁾ bzw. **4**¹¹⁾ notwendig.

Durch Umsetzung mit **5** – leicht erhältlich aus Silberpulver und AsF_5 gemäß Gl. (3) – ergeben sich die gewünschten Zielmoleküle **6** bzw. **7**. Analog (**4**) bzw. (**5**) lassen sich ganz allgemein metallorganische Halogenide umsetzen, sofern diese flüssigem SO_2 gegenüber stabil sind²⁾.

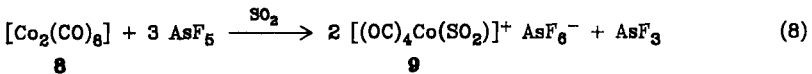
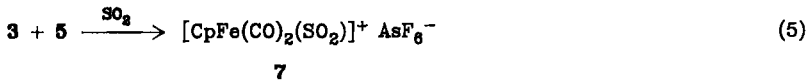
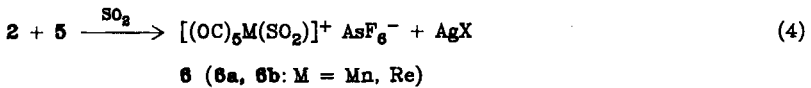
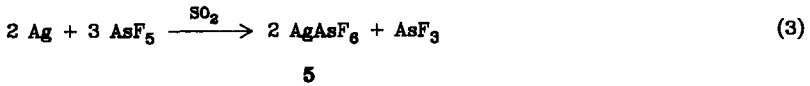
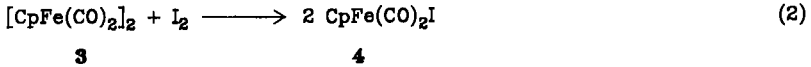
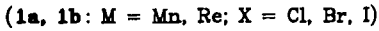
Die Reaktion (3) zeigt – wie besonders in zahlreichen Arbeiten von Gillespie berichtet wurde – daß das System SO_2/MF_3 ($\text{M} = \text{As, Sb}$) als starkes Oxidationsmittel fungieren kann und sich vorteilhaft zur Synthese ungewöhnlicher Metall- und Nichtmetallkationen einsetzen läßt^{12,13)}. Andererseits können diese Oxidationsreaktionen durch die gute Dosierbarkeit von AsF_5 , durch den

Chem. Ber. **119**, 374–377 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986

0009–2940/86/0101–0374 \$ 02.50/0

weiten Flüssigkeitsbereich des Lösungsmittels SO_2 so gesteuert werden, daß dieses System auch gezielt gegenüber empfindlichen Reaktionspartnern eingesetzt werden kann. Die Umsetzung der Decacarbonyle **1** mit AsF_5 faßt die Reaktion (1), (3) und (4) zu einem Schritt zusammen, die Verbindungen **6** bilden sich quantitativ:



Auch in **3** wird die Metall-Metall-Bindung schonend gespalten, **7** entsteht in 92proz. Ausbeute. Selbst bei zweikernigen Komplexen mit komplizierteren Bindungsverhältnissen wie **8**¹⁴⁾ treten durch die im Gleichgewicht vorhandenen verbrückten Spezies keine Komplikationen auf, das bisher nicht bekannte **9** wird ebenfalls in quantitativer Ausbeute isoliert. Die Umsetzungen (6) – (8) zeigen, daß sich unter diesen Bedingungen Metall-Metall-Bindungen glatt oxidativ öffnen lassen, die dabei gebildeten freien Koordinationsstellen nimmt das Lösungsmittel SO_2 ein. Verglichen mit (4) und (5) bietet dieser Weg – neben der geringeren Anzahl der Reaktionsschritte – den Vorteil, daß auch solche Komplexe wie **9** zugänglich werden, bei denen die zur Synthese sonst notwendigen Halogenderivate sehr unbeständig sind.

9 ist nicht sehr stabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Abgabe von SO_2 und CO . Die angegebene Formel wird durch Elementaranalyse und durch die Schwingungsspektren wahrscheinlich gemacht. Auch wenn der gefundene Schwefelwert erheblich niedriger liegt als erwartet (wie bei den meisten der kationischen SO_2 -Komplexe), so kann doch ein SO_2 -verbrücktes Dimeres ($\{[(\text{CO})_4\text{Co}]_2\text{SO}_2^+\}$) ausgeschlossen werden. Die zu **9** isoelektronische Eisenverbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SO}_2]$ wird als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit SO_2 postuliert¹⁵⁾. Stabiles Endprodukt ist der Di-eisenkomplex $[(\text{OC})_4\text{Fe}]_2\text{SO}_2$ ¹⁵⁻¹⁷⁾. Isolierbar dagegen sind Phosphin-substituierte Komplexe $[(\text{R}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SO}_2)]$; in den außerordentlich stabilen trigonal bipyramidal koordinierten Eisenkomplexen nimmt der SO_2 -Ligand eine der äquatorialen Positionen ein¹⁸⁾. Durch Rückbindung aus dem besetzten b_2 -Orbital des Zentralatoms in das leere b_1 -Orbital von

SO₂ wird die Ligandenebene senkrecht zu der Äquatorebene der trigonalen Bipyramide fixiert¹⁹⁻²¹).

Demgegenüber sprechen die Schwingungsspektren des [(OC)₄Co(SO₂)]⁺-Kations für C_{3v}-Symmetrie; die erwarteten drei Banden (2 A₁, E) werden sowohl im IR- (2190 sh, 2149 s, 2119 cm⁻¹ vs) als auch im Ra-Spektrum (2194 s, 2152 vs, 2118 cm⁻¹ vs) gefunden. Der SO₂-Ligand muß eine der axialen Positionen einnehmen, wie es auch für Neutralverbindungen des Typs RCo(CO)₄ durch Röntgenstrukturanalyse belegt ist²²). Die Lage der CO- (s. o.) und auch der SO₂-Valenzschwingungen (IR: 1332 s, 1319 sh (ν_{as}), 1149 cm⁻¹ (ν_{sym}); Ra: 1150 cm⁻¹ (ν_{sym})) weist darauf hin, daß von dem positiven Metallzentrum nur eine geringe Rückbindung zu den Liganden erfolgt. Dies erklärt auch die relativ große Instabilität von **9**. Da SO₂ nur ein schwacher σ-Donor ist, sollte dieser Ligand in **9** recht leicht durch andere Donoren ausgetauscht werden. Für die entstehenden Produkte wird eine höhere Stabilität erwartet. Stabile Kationen [Co(CO)_{5-n}L_n]⁺ (n = 2,3,4; L = z. B. PR₃) sind bekannt²³).

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

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen Mn₂(CO)₁₀, Re₂(CO)₁₀ und Co₂(CO)₈ waren Handelsprodukte (Strem. Chem.), [CpFe(CO)₂]₂ wurde nach Literaturvorschrift dargestellt²⁴), AsF₅ durch Fluorierung von AsF₃ erhalten. Die Umsetzungen wurden in sorgfältig getrockneten, druckfesten Schlenk-Apparaturen⁴) durchgeführt. Das als Lösungsmittel benutzte SO₂ wurde durch Aufbewahren über P₄O₁₀ bei Raumtemp. getrocknet. – IR: Perkin-Elmer 180 bzw. 325, Verreibungen in Nujol bzw. Kel-F. – Ra: Spex 1430, Laser 19435 bzw. 20491 cm⁻¹. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

a) *Pentacarbonyl(schwefeldioxid)mangan(I)-hexafluoroarsenat (6a)*: Zu 0.876 g **1a** (2.25 mmol) werden bei –196 °C 5 ml SO₂ als Lösungsmittel und ein geringer Unterschub an AsF₅ (1.05 g, 6.18 mmol) kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemp. gebracht und bei dieser Temp. 5 h gerührt. Durch Abkühlen der Lösung auf –40 °C wird überschüssiges **1a** ausgefällt und abgetrennt, nach Abdampfen des Lösungsmittels von dem Filtrat verbleiben 1.85 g **6a** (quant.) als orangegelber Feststoff. Das IR-Spektrum stimmt mit Lit.¹⁾ überein.



b) *Pentacarbonyl(schwefeldioxid)rhenium(I)-hexafluoroarsenat (6b)*: In einer 100-ml-Steckfalle mit Teflonventil werden 5.34 g **1b** (8.2 mmol) vorgelegt und bei –196 °C 4.2 g AsF₅ (24.7 mmol) sowie etwa 15 ml SO₂ hinzukondensiert. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. wird auf –30 °C abgekühlt und SO₂ und AsF₅ i. Vak. abgepumpt. Es verbleiben 9.50 g **6b** (quant.) als hellgelber Feststoff. – IR: s. Lit.¹⁾ – Ra: 2176 s (A₁), 2109 vs (B₁), 2065 vw (E), 2020 m (A₁) (ν_{CO}), 1115 cm⁻¹ s (ν_{sym}SO₂).



c) *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)schwefeldioxid-eisen(II)-hexafluoroarsenat (7)*: Analog a) werden 0.907 g **3** (2.56 mmol) und 1.32 g AsF₅ (7.77 mmol) 5 h bei Raumtemp. in 10 ml SO₂ gerührt. Aus dem Filtrat kristallisieren 2.025 g **7** (92%) als grünschwarzer Feststoff. – IR: Lit.⁴⁾.



d) *Tetracarbonyl(schwefeldioxid)cobalt(I)-hexafluoroarsenat (9)*: 0.531 g **8** (1.55 mmol) werden 3 h bei –30 °C in 10 ml SO₂ mit 0.80 g AsF₅ (4.71 mmol) umgesetzt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und AsF₅ bei dieser Temp. verbleiben 1.31 g **9** (quant.) als ockerfarbener Feststoff. –

IR: 2190 sh, 2149 s, 2119 vs, 1332 s (1319 sh), 1149 s, 770 sh, 720 vs, 705 vs, 674 s, 595 sh, 585 sh, 569 m, 400 sh, 385 cm⁻¹ vs. – Ra: 2194 s, 2152 vs, 2118 vs, 1150 vs, 682 m, 588 w, 368 m, 338 cm⁻¹ vw.

AsC₄CoF₆O₆S (423.9) Ber. S 7.56 Gef. S 5.27

Bei Raumtemp. zersetzt sich **9** unter Abspaltung von SO₂ und CO. Es entsteht ein lilafarbener Feststoff.

- 1) R. Mews, *Angew. Chem.* **87**, 669 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 640 (1975).
- 2) R. Froböse, Dissertation, Univ. Göttingen 1977.
- 3) M. Oltmanns, Staatsexamensarbeit, Univ. Göttingen 1976.
- 4) G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1234 (1982).
- 5) ^{5a} R. Mews, *Angew. Chem.* **89**, 53 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 56 (1977);
^{5b} R. Mews und H. C. Braeuer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **447**, 126 (1978); ^{5c} R. Froböse, R. Mews und O. Glemser, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1461 (1979); ^{5d} M. Oltmanns und R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 1324 (1980); ^{5e} R. Mews und C. S. Liu, *Angew. Chem.* **95**, 156 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 158 (1983); ^{5f} G. Hartmann, R. Hoppenheit und R. Mews, *Inorg. Chim. Acta* **76**, L 201 (1983); ^{5g} G. Hartmann, R. Mews und G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **252**, 195 (1983); ^{5h} G. Hartmann und R. Mews, *Angew. Chem.* **97**, 218 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 202 (1985).
- 6) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **214**, 81 (1981).
- 7) K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 1466 (1983).
- 8) ^{8a} W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, *Angew. Chem.* **94**, 556 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 526 (1982); ^{8b} K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.* **117**, 3169 (1984); ^{8c} K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.* **118**, 3830 (1985). – ^{8d} Von dem aus Re₂(CO)₁₀ und ReF₆ in HF_n erhältlichen (OC)₂ReFReF₅ (D. M. Bruce, A. J. Hewitt, J. H. Holloway, R. D. Peacock und I. L. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2230) liegt eine Strukturbestimmung vor: D. M. Bruce, J. H. Holloway und D. R. Russel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 64.
- 9) W. Beck, H. Bauer, K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter, K. Sünkel und G. Urban, *Inorg. Synth.*, im Druck.
- 10) ^{10a} E. W. Abel und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (London)* **1959**, 1501; ^{10b} E. W. Abel, G. B. Hargreaves und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (London)* **1958**, 3149; ^{10c} J. J. Eisch und R. B. King, *Organomet. Chem. Bd. 1*, S. 174, New York 1965.
- 11) ^{11a} *Inorg. Synth.* **7**, 110 (1963); ^{11b} *Lit.*, ^{10c}, S. 175.
- 12) Z. B. B. D. Cutforth, C. G. Davies, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, P. R. Ireland und P. K. Ummat, *Inorg. Chem.* **12**, 1343 (1973).
- 13) R. J. Gillespie und J. Passmore, *Adv. Inorg. Radiochem.* **17**, 49 (1975).
- 14) Z. B. G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, S. 4, Pergamon, Oxford 1982.
- 15) D. S. Fields und M. J. Newlands, *J. Organomet. Chem.* **27**, 221 (1971).
- 16) E. H. Braye und W. Hübel, *Angew. Chem.* **75**, 345 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 217 (1963).
- 17) J. Meunier-Piret, P. Piret und M. van Meensche, *Bull. Soc. Chim. Belges* **76**, 374 (1967).
- 18) ^{18a} P. Conway, S. M. Grant und A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.* **186**, C61 (1980);
^{18b} P. Conway, S. M. Grant, A. R. Manning und F. S. Stephens, *Inorg. Chem.* **22**, 3714 (1983).
- 19) D. M. P. Mingos, *Transition Met. Chem.* **3**, 1 (1978).
- 20) R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody und P. G. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)* **46**, 47 (1981).
- 21) Vgl. auch T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault und D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3801 (1979).
- 22) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt-organische Verbindungen, Teil 1, S. 123 ff, Weinheim 1973.
- 23) *Lit.*, ¹⁴, S. 33.
- 24) *Lit.*, ^{10c}, S. 114.

[111/85]