

Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden, 19<sup>[1]</sup>

## Kationische Ruthenium-Sulfen-Komplexe: Synthese und Reaktionen. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CH}_2=\text{SO}_2)]\text{PF}_6$

Wolfdieter A. Schenk\*, Peter Urban und Eberhard Dombrowski

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

Eingegangen 8. Oktober 1992

**Key Words:** Ruthenium complexes / Sulfur dioxide complexes / Sulfene complexes / Nucleophilic addition

### Sulfur(IV) Compounds as Ligands, 19<sup>[1]</sup>. – Cationic Ruthenium-Sulfene Complexes: Synthesis and Reactions. Crystal Structure Analysis of $[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CH}_2=\text{SO}_2)]\text{PF}_6$

Methylene addition to coordinated sulfur dioxide yields the novel  $\eta^2(\text{C},\text{S})$  sulfene complexes  $[\text{Cp}(\text{dppm})\text{Ru}(\text{CHR}=\text{SO}_2)]\text{PF}_6$  ( $\text{R} = \text{H}$ : **3**,  $\text{Me}$ : **4**) and  $[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CH}_2=\text{SO}_2)]\text{PF}_6$  (**5**). An X-ray structure determination of **5** reveals a relatively short C–S bond (167.5 pm). The sulfene complexes are powerful carbon electrophiles as shown by the rapid addition of halides, pseu-

dohalides, amines, including „nonnucleophiles“ such as ethyldiisopropylamine and DBU, and phosphanes to **3**. The regioselectivity of the reaction of **3** with enamines is opposite to that of free sulfene, i.e. coordination of the sulfene to ruthenium effects umpolung.

Schwefeldioxid, das bei der Verhüttung sulfidischer Erze und der Nutzung fossiler Brennstoffe in riesigen Mengen freigesetzt wird, wird heute in erheblichem Maße für Schäden an Fauna, Flora und Kulturgütern verantwortlich gemacht<sup>[2]</sup>. Bei den gängigen Verfahren der Abgasreinigung wird  $\text{SO}_2$  in Form minderwertiger Produkte, hauptsächlich als Gips, gebunden. Neuentwicklungen, wie der in Pilotanlagen schon erfolgreich erprobte CanSolv-Prozeß<sup>[3]</sup>, nutzen die reversible Absorption von  $\text{SO}_2$  in geeigneten Waschlösungen. Die weitere Verwertung des Schwefeldioxids als Synthesereagenz ist der wünschenswerte nächste Schritt. Aussichtsreiche neue Ansatzpunkte hierfür kann die Koordinationschemie bieten<sup>[4]</sup>.

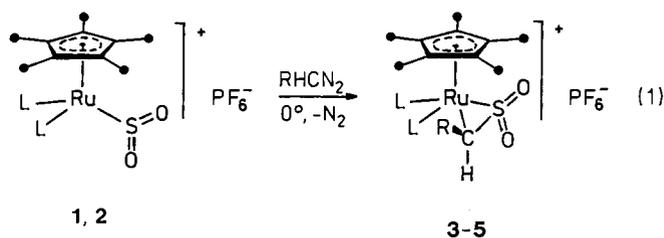
$\eta^1$ -planar koordiniertes Schwefeldioxid ist isolobal mit Carbenliganden vom Fischer-Typ und kann ebenso wie diese leicht nucleophil angegriffen werden<sup>[4]</sup>. Insbesondere die Addition von C-Nucleophilen ist im Hinblick auf neue Synthesemethoden interessant<sup>[1]</sup>. Im folgenden berichten wir über die nucleophile Methylenübertragung auf kationische  $\text{SO}_2$ -Komplexe und erste Untersuchungen zur Reaktivität der dabei entstehenden  $\eta^2$ -Sulfenkomplexe  $[\text{Cp}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CH}_2=\text{SO}_2)]^+$ . Ein kurzer Vorbericht hierzu ist bereits erschienen<sup>[5]</sup>.

### Ergebnisse

#### Synthese

Die Reaktion der orangefarbenen Schwefeldioxid-Komplexe **1** und **2**<sup>[6]</sup> mit Diazomethan oder Diazoethan, bei  $0^\circ\text{C}$  ist von rascher Aufhellung und  $\text{N}_2$ -Entwicklung begleitet (Gl. 1). Aus der fast farblosen Reaktionslösung lassen sich die  $\eta^2$ -Sulfenkomplexe **3–5** in nahezu quantitativer Ausbeute als blaßgelbe Kristallpulver isolieren. **3** und **4** zerset-

zen sich in Lösung bei Raumtemperatur in wenigen Stunden zu tiefgrünen Produkten, im festen Zustand können sie aber bei  $-20^\circ\text{C}$  über längere Zeiträume gelagert werden. Sehr viel stabiler ist der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex **5**.



|          | Cp                      | L                  | R = H    | Me       |
|----------|-------------------------|--------------------|----------|----------|
| <b>1</b> | $\text{C}_5\text{H}_5$  | $\frac{1}{2}$ dppm | <b>3</b> | <b>4</b> |
| <b>2</b> | $\text{C}_5\text{Me}_5$ | $\text{PMe}_3$     | <b>5</b> |          |

In **3–5** ist erstmals die  $\eta^2(\text{C},\text{S})$ -Koordination eines Sulfens verwirklicht. Bisher bekannt waren Komplexe des Rutheniums, Osmiums und Iridiums mit  $\eta^2(\text{C},\text{O})$ -koordiniertem Sulfen<sup>[7]</sup> und zweikernige Cobalt- und Rhodium-Komplexe mit Sulfen als  $\mu^2(\text{C},\text{S})$ -Brückenliganden<sup>[8]</sup>.

#### Struktur und Spektren

Von **5**, dem bisher stabilsten Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Kations. Das Koordinationspolyeder ist das eines typischen Halbsandwich-Komplexes mit side-on-gebundenem  $\pi$ -Liganden. Aus der für die Rückbildung vom elektronenreichen  $[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})_2$ -

Ru]-Fragment günstigsten Orientierung mit der S–C(3)-Bindung parallel zum Cp\*-Ring<sup>[9]</sup> ist der Sulfen-Ligand ein wenig herausgedreht. Diese Verzerrung ist am besten am Unterschied der beiden Winkel P(1)–Ru–C(3) und P(2)–Ru–S zu erkennen. Der Winkel P(1)–Ru–P(2) ist infolge des Raumanpruchs des Sulfenliganden etwas kleiner als 90°, in [Cp\*(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RuCl] beträgt er 94.7°<sup>[10]</sup>. Die unterschiedliche Umgebung der beiden Phosphoratome macht sich in einer geringfügigen Differenz der Ru–P-Abstände bemerkbar, die aber, ebenso wie der Abstand Ru–Ringmittelpunkt, im erwarteten Bereich liegen<sup>[10]</sup>. Der Ru–C(3)-Abstand ist um 3 pm länger als in analogen Ruthenium-Alken-Komplexen<sup>[11]</sup>. Verglichen mit der Ausgangsverbindung **2**<sup>[12]</sup> ist der Ru–S-Abstand zwar um 12 pm aufgeweitet, aber immer noch um 2.5 pm kürzer als im Sulfinato-Komplex [Cp(dppm)Ru(SO<sub>2</sub>Et)]<sup>[11]</sup>.

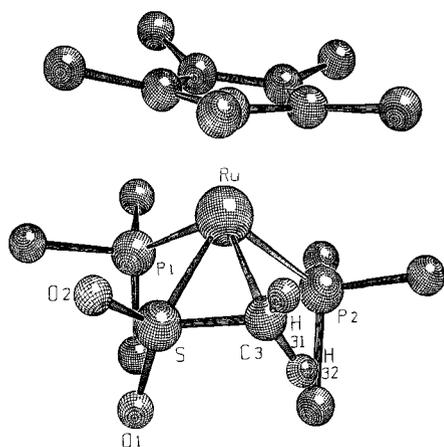


Abb. 1. Ansicht des Kations der Verbindung [Cp\*(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru(CH<sub>2</sub>=SO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub> (**5**). Bindungslängen [Å]: Ru–P(1) 2.372(2), Ru–P(2) 2.347(2), Ru–S 2.265(2), Ru–C(3) 2.220(8), Ru–Ringmittelpunkt 1.932(1), S–C(3) 1.675(9), S–O(1) 1.449(7), S–O(2) 1.448(7); Bindungswinkel [°]: P(1)–Ru–P(2) 87.52(7), P(1)–Ru–S 84.77(7), P(1)–Ru–C(3) 120.5(2), P(2)–Ru–S 104.30(8), P(2)–Ru–C(3) 81.0(2), S–Ru–C(3) 43.8(2), O(1)–S–O(2) 114.1(4); Diederwinkel [°]: P(1)–Ru–C(3)–H(31) –153(5), P(1)–Ru–C(3)–H(32) 69(5), P(2)–Ru–C(3)–H(31) 125(5), P(2)–Ru–C(3)–H(32) –13(5)

Die Geometrie des freien Sulfens ist bisher nicht experimentell bestimmt worden, älteren MO-Rechnungen zufolge soll der C–S-Bindungsabstand 161 pm betragen<sup>[13]</sup>. Dies entspräche genau dem C–S-Abstand in Sulfin<sup>[14]</sup> und in Thioformaldehyd<sup>[15]</sup>. Im Komplex [Cp(NO)(Ph<sub>3</sub>P)Re(CH<sub>2</sub>=S)]<sup>+</sup> ist die C–S-Bindung auf 174.2 pm aufgeweitet<sup>[16]</sup>. Ähnliche C–S-Abstände scheinen auch für Sulfin-Komplexe typisch zu sein<sup>[17]</sup>. Mit nur 167.5 pm ist die C–S-Bindung im Sulfen-Komplex **5** deutlich kürzer. Auch bei den vergleichbaren Dreiringverbindungen Thiiran, Thiiran-1-oxid und Thiiran-1,1-dioxid findet man beim Dioxid einen kürzeren C–S- und längeren C–C-Abstand als in den beiden anderen Dreiringen<sup>[18]</sup>, was auf den hohen Ladungsabzug durch die SO<sub>2</sub>-Gruppe zurückgeführt wird<sup>[19]</sup>. Die SO<sub>2</sub>-Gruppe wird vom Ru-Atom deutlich weggebogen, die Winkelhalbierende der beiden S–O-Bindungen bildet mit der S–C(3)-Bindung einen Winkel von nur 141°. Allgemein

gilt dies als Indiz für eine starke Ladungsrückübertragung vom Metall in das π\*-Orbital des Liganden<sup>[20]</sup>.

Zur Unterscheidung zwischen der η<sup>2</sup>(C,S)- und der schon bekannten<sup>[7]</sup> η<sup>2</sup>(C,O)-Koordination des Sulfens bieten sich die SO-Valenzschwingungen an (Tab. 1). Im vorliegenden Fall treten sie wegen der positiven Ladung bei vergleichsweise hoher Frequenz auf. Im Neutralkomplex [Cp(dppm)RuSO<sub>2</sub>Et] findet man SO-Schwingungen bei 1180 und 1060 cm<sup>–1</sup><sup>[11]</sup>, für eine M–CH<sub>2</sub>S(O)O-Vierringstruktur sind wesentlich niedrigere Werte typisch<sup>[7]</sup>. Das direkt an Ruthenium gebundene Kohlenstoffatom gibt sich im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum durch ein stark hochfeldverschobenes Signal zu erkennen, das im Falle der Verbindung **5** durch Kopplung mit einem der beiden nichtäquivalenten Phosphorkerne zu einem Dublett aufgespalten wird. Die beiden Methylenprotonen von **3** und **5** sind nicht äquivalent, der η<sup>2</sup>-Sulfen-Ligand ist offenbar nicht zur Rotation um seine Bindung an das Zentralatom befähigt. Von den vier möglichen Kopplungen <sup>3</sup>J(P,H) ist jeweils eine mit 17–18 Hz besonders groß, entsprechend dem sehr kleinen Diederwinkel P(2)–Ru–C(3)–H(32). Daraus ergibt sich, daß in **4** die CH<sub>3</sub>-Gruppe auf der dem Cp-Ring zugewandten Seite steht, im [Cp(dppm)Ru]-Fragment ist dies tatsächlich die sterisch am wenigsten belastete Position<sup>[1]</sup>. Die Methylengruppe des dppm-Liganden gibt sich bei **3** und **4** und allen Folgeprodukten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch zwei fast lagekonstante Dubletts von Triplets bei δ = 4.60 [<sup>3</sup>J(P,H) = 10, <sup>3</sup>J(H,H) = 14 Hz] und 5.45 [<sup>3</sup>J(P,H) = 13, <sup>3</sup>J(H,H) = 14 Hz] zu erkennen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum tritt jeweils ein Triplett bei δ ca. 46 [<sup>3</sup>J(P,C) = 23 Hz] auf. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum schließlich findet man neben dem Signal des PF<sub>6</sub><sup>–</sup>-Ions [δ = –144.4, sept., <sup>1</sup>J(P,F) = 708 Hz] ein AB-System, ein weiterer Beleg für die starre Anordnung des Sulfenliganden.

Tab. 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der η<sup>2</sup>-Sulfen-Komplexe [Cp(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru(CHR=SO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>

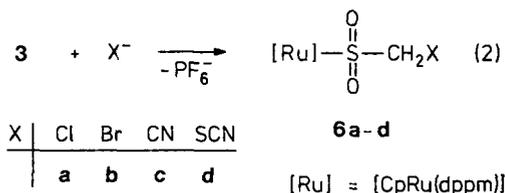
|          | ν(SO-<br>(Nujol)<br>[cm <sup>–1</sup> ] | δ( <sup>1</sup> H)(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) |                         | δ( <sup>13</sup> C)(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) |            | δ( <sup>31</sup> P)<br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) |
|----------|---|--|-------------------------|---|------------|---|
|          |   | CHR  | Cp                      | CHR   | Cp         |   |
| <b>3</b> | 1236 (s)                                | 0.09 (dd) <sup>[a]</sup>                             | 5.59 (s)                | –16.0 (br)  | 94.0 (s)   | –0.8 <sup>[b]</sup>                                       |
|          | 1104 (s)                                | 2.36 (br)  |                         |   |            | –8.0 <sup>[b]</sup>                                       |
| <b>4</b> | 1228 (s)                                | 1.00 (dq) <sup>[c]</sup>                             | 5.47 (s)                | 5.8 (br)  | 95.3 (s)   | –0.6 <sup>[e]</sup>                                       |
|          | 1072 (s)                                | 1.59 (d) <sup>[d]</sup>                              |                         | 18.8 (s)  |            | –8.3 <sup>[e]</sup>                                       |
| <b>5</b> | 1220 (s)                                | 0.65 (dd) <sup>[f]</sup>                             | 1.83 (t) <sup>[g]</sup> | –15.3 (dd) <sup>[h]</sup>                             | 107.3 (br) | 2.0 <sup>[k]</sup>  |
|          | 1096 (s)                                | 0.87 (d) <sup>[i]</sup>                              |                         |   | 10.6 (s)   | 3.5 <sup>[k]</sup>  |

<sup>[a]</sup> <sup>2</sup>J(H,H) = 4, <sup>3</sup>J(P,H) = 18 Hz. – <sup>[b]</sup> <sup>2</sup>J(P,P) = 94 Hz. – <sup>[c]</sup> <sup>3</sup>J(H,H) = 6, <sup>3</sup>J(P,H) = 17 Hz. – <sup>[d]</sup> <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz. – <sup>[e]</sup> <sup>2</sup>J(P,P) = 92 Hz. – <sup>[f]</sup> <sup>2</sup>J(H,H) = 4, <sup>3</sup>J(P,H) = 18 Hz. – <sup>[g]</sup> <sup>2</sup>J(H,H) = 4 Hz. – <sup>[h]</sup> <sup>3</sup>J(P,H) = 1.5 Hz. – <sup>[i]</sup> <sup>2</sup>J(P<sub>A</sub>,C) = 10, <sup>2</sup>J(P<sub>B</sub>,C) = 4 Hz. – <sup>[k]</sup> <sup>2</sup>J(P,P) = 51 Hz.

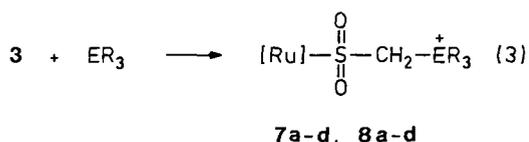
## Reaktionen

Bei der Umsetzung des 1-Chlorids mit Diazomethan wird nicht der Sulfen-Komplex **3**, sondern der Chlormethansulfinato-Komplex **6a** erhalten (Gl. 2). Offenbar ist der primär entstehende Sulfen-Komplex **3** ein außerordentlich reaktives Elektrophil, das auch schwache Nucleophile rasch addiert. Tatsächlich setzt sich **3** mit einer Reihe weiterer Anionen

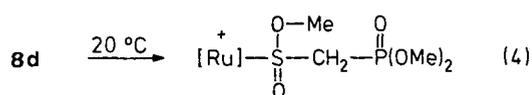
praktisch augenblicklich unter Öffnung des Dreirings um (Gl. 2). Mit  $\text{SCN}^-$  entsteht ausschließlich das *S*-gebundene Thiocyanat **6d**, danach muß **3** als weiches Elektrophil qualifiziert werden.



Ähnlich rasch wie mit anionischen Nucleophilen reagiert **3** auch mit Aminen und Phosphanen (Gl. 3). Überraschend ist, daß auch sterisch anspruchsvolle, gemeinhin als „nicht alkylierbar“ angesehene Basen wie Ethyldiisopropylamin (Hünigsche Base)<sup>[21]</sup> und DBU glatt alkyliert werden. Während **8a-c** ebenso wie die Ammoniumsalze **7a-d** thermisch außerordentlich stabil sind, geht **8d** schon bei Raumtemperatur eine Arbuzov-Umlagerung zu **9** ein (Gl. 4).

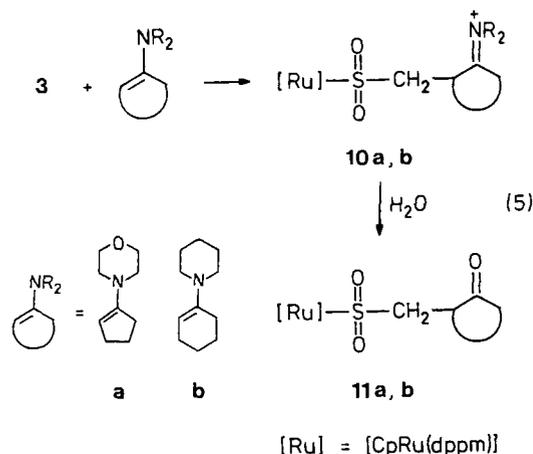


|   |          |                  |                       |                     |                     |
|---|----------|------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| E |          | a                | b                     | c                   | d                   |
| N | <b>7</b> | NEt <sub>3</sub> | NEt(iPr) <sub>2</sub> | NMe <sub>2</sub> Ph | DBU                 |
| P | <b>8</b> | PMe <sub>3</sub> | P(iPr) <sub>3</sub>   | PPh <sub>3</sub>    | P(OMe) <sub>3</sub> |



[Ru] = [CpRu(dppm)]      **9**

Besonders interessant ist es natürlich, die hohe Elektrophilie der Sulfen-Komplexe für C-C-Verknüpfungsreaktionen zu nutzen. Tatsächlich erhält man mit Enaminen die erwarteten Additionsprodukte **10a, b** in nahezu quantitativer Ausbeute (Gl. 5), ein Angriff am Stickstoff wird nicht

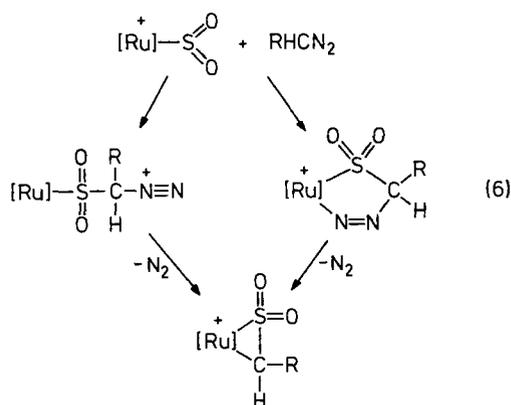


beobachtet. Die Immoniumsalze lassen sich zu den Ketonen **11a, b** hydrolysieren.

Alle hier beschriebenen Additionsprodukte sind farblose bis gelbe kristalline, luftstabile Verbindungen. Im Infrarotspektrum zeigen sie die für den *S*-Sulfinato-Liganden typischen SO-Valenzschwingungsabsorptionen, bei den Immoniumsalzen **10a, b** und den Ketonen **11a, b** sind zusätzlich die CN- bzw. CO-Valenzschwingungen erkennbar. Bei **9** tritt nur noch eine SO-Valenzschwingung im fraglichen Bereich auf, zusätzlich ist die Phosphonat-Gruppe an einer PO-Valenzschwingung bei 1264  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Diastereotope OMe- und PPh<sub>2</sub>-Gruppen zeigen bei dieser Verbindung die Bildung eines Stereozentrums am Schwefel an. Ein chirales Kohlenstoffatom wird bei der Addition des Sulfenkomplexes an die Enamine erzeugt; während die benachbarte Methylengruppe dadurch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch deutlich aufgespalten wird, werden die beiden Phosphorresonanzen selbst bei 162 MHz nicht mehr zuverlässig aufgelöst.

## Diskussion

Ähnlich wie für die Reaktion von Diazoalkanen mit Fischer-Carbenkomplexen<sup>[22]</sup> muß man für die Methyleneübertragung auf **1** und **2** einen primären Angriff der Diazoverbindung am Komplex entweder im Sinne einer nucleophilen Addition oder einer [3 + 2]-Cycloaddition diskutieren. Für einen nucleophilen Angriff am Schwefelatom von **1** bzw. **2** gibt es Präzedenzfälle<sup>[1,23]</sup>. N<sub>2</sub>-Eliminierung liefert dann die Sulfen-Komplexe **3-5** (Gl. 6).



Sulfene  $\text{RR}'\text{C}=\text{SO}_2$  sind außerordentlich reaktiv und können für Synthesen nur als kurzlebige Intermediate genutzt werden<sup>[24]</sup>. Lediglich mit stark elektronenziehenden Resten R und R' gelingt es, sie als Basenaddukte zu isolieren<sup>[25,26]</sup>. Polare Verbindungen XY werden an Sulfene stets in der Weise addiert, daß das Nucleophil am Schwefel, das Elektrophil am Kohlenstoff angreift<sup>[24]</sup>. Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen nun, daß das Sulfen durch die Koordination an das Metallzentrum umgepolt wird. Besonders augenfällig wird dies durch die Reaktion mit Enaminen belegt: Während **3** am  $\beta$ -C-Atom des Enamins angreift, wird freies, durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion erzeugtes Sulfen mit entgegengesetzter Regioselektivität an Enamine

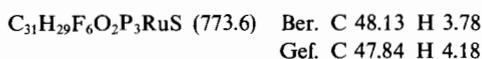
addiert<sup>[27]</sup>. Lediglich mit Alkoholen in Gegenwart von Carbonat wird wieder die „normale“ Addition, d. h. Angriff von  $\text{OR}^-$  am Schwefel, beobachtet<sup>[5]</sup>. Somit sind  $\eta^2(\text{C},\text{S})$ -Sulfen-Komplexe nicht nur strukturell, sondern auch bezüglich ihrer Reaktivität eher mit Thiiran-1,1-dioxiden zu vergleichen, deren Ringöffnung mit weichen Nucleophilen ebenfalls durch Angriff am Kohlenstoff<sup>[28]</sup>, mit  $\text{OH}^-$  jedoch durch Angriff am Schwefel erfolgt<sup>[29]</sup>. Diese Analogie weist den Weg für die Nutzung der Sulfen-Komplexe in Übergangsmetall-vermittelten Synthesen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 347 „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Der *Degussa AG* danken wir für eine Spende von  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{aq}$ .

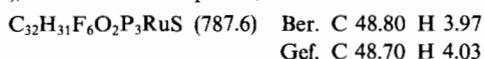
## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff-Schutz in frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. — IR: Bruker IFS 25. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AC 200 und AMX 400,  $\delta$ -Werte bezogen auf TMS. —  $^{31}\text{P}$ -NMR: Jeol FX 90 Q, Bruker AMX 400,  $\delta$ -Werte bezogen auf 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . — Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie oder Malissa und Reuter, 5270 Gummersbach. — Folgende Ausgangssubstanzen wurden nach Literaturangaben synthetisiert:  $[\text{Cp}(\text{dppm})\text{Ru}(\text{SO}_2)]\text{PF}_6$ <sup>[6]</sup>,  $[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{SO}_2)]\text{PF}_6$ <sup>[6]</sup>, Diazomethan, Diazoethan<sup>[30]</sup> (das in dieser Vorschrift verwendete Ethanol wurde durch Ethylenglykol-monoethylether ersetzt, um eine Verunreinigung des Produkts mit Ethanol zu vermeiden) und *N*-(1-Cyclohexen-1-yl)pipe-ridin<sup>[31]</sup>. Alle anderen Edukte wurden aus dem Handel bezogen.

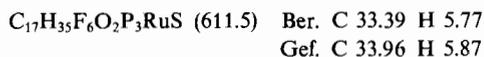
$[\text{Cp}(\text{dppm})\text{Ru}(\text{CH}_2=\text{SO}_2)]\text{PF}_6$  (3): Eine Lösung von 140 mg (0.18 mmol) **1** in 7 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit einer Lösung von 0.18 mmol Diazomethan in Ether versetzt. Nach 5 min wird bei 0°C auf 1 ml eingeeengt und das Produkt mit 10 ml Petrolether gefällt. Ausb. 140 mg (99%), farbloses Kristallpulver, Zers.-P. 168°C.



$[\text{Cp}(\text{dppm})\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{SO}_2)]\text{PF}_6$  (4): Darstellung analog **3** aus 140 mg (0.18 mmol) **1** und 0.18 mmol Diazoethan, Ausb. 135 mg (95%), farbloses Kristallpulver, Zers.-P. 152°C.



$[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CH}_2=\text{SO}_2)]\text{PF}_6$  (5): Darstellung analog **3** aus 95 mg (0.16 mmol) **2** und 0.16 mmol Diazomethan, Ausb. 89 mg (91%), blaßgelbes Kristallpulver, Schmp. 181°C (Zers.).



**Röntgenstrukturbestimmung von 5:** Für Diffraktometermessungen geeignete klare, beige-gelbe Kristalle wurden aus Dichlormethan/Ether erhalten. 25 zentrierte Reflexe eines Einkristallbruchstückes von ca.  $0.45 \times 0.1 \times 0.1$  mm im Bereich von  $11^\circ < \Theta < 15^\circ$  ergaben bei ca. 293 K eine monokline Elementarzelle mit  $a = 838.6(5)$ ,  $b = 2608.8(5)$ ,  $c = 1121.5(6)$  pm,  $\beta = 93.30(3)^\circ$ ;  $V = 2449.5 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{ber}) = 1.658(1)$  mg/mm<sup>3</sup>. Im Bereich von  $2^\circ < \Theta < 22^\circ$  wurde ein Viertel der Reflexions-sphäre vermessen ( $h = 0 \rightarrow 8$ ,  $k = 0 \rightarrow 27$ ,  $l = -11 \rightarrow 11$ , Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Filterfaktor 16.55,  $\mu = 9.6$  cm<sup>-1</sup>). Von den 3324 ausgewerteten Intensitäten waren 3081 symmetrieunabhängig und 2424 als beobachtet klassifiziert ( $I_0 < 3\sigma(I_0)$ ). Abtastungen von 9 Reflexen

dienten als Grundlage für eine empirische Absorptionskorrektur. Eine Zerfallskorrektur wurde nicht durchgeführt (Intensitätsverlust = 1.3% in 58.3 h). Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden (Programm SHELXS86) in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14). Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen (C—H-Abstand 95 pm), gekoppelt an die zugehörigen C-Atome, bei den Rechnungen berücksichtigt. Die Wasserstoffatome am Atom C3 wurden gefunden und konnten isotrop verfeinert werden. Least-Squares-Zyklen zur Verfeinerung des Strukturmodells (minimiert wurde  $\sum_w(|F_o| - |F_c|)^2$ , Einheitsgewichte, Programmpaket Enraf-Nonius-MOLEN) mit 279 Parametern (32 Atome) und 2424 Reflexen ergaben ein Parameter/Reflexverhältnis von 1:8.69 und führten zu  $R_1 = 0.042$ ,  $R_w = 0.047$ . Die 5 höchsten Maxima einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese lagen zwischen 0.60 und 0.47 e/Å<sup>3</sup>, wobei der Peak mit der größten Elektronendichte in der Nähe des Atoms P3 mit einem Abstand von 141 pm auftritt. Die restliche Elektronendichte befindet sich in der Umgebung des Anions. Dies läßt sich durch eine leichte Fehlordnung des  $\text{PF}_6^-$  erklären, die aber in den Rechnungen nicht berücksichtigt wurde. Für die Rechnungen wurden analytisch approximierete Atomfaktoren für ungeladene Atome unter Berücksichtigung anomaler Dispersion verwendet<sup>[32]</sup>. Die Lageparameter der Atome sind in Tab. 2 angegeben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56712, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $10^{-2} \text{Å}^2$ ] von  $5$ .  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$

| Atom  | x          | y          | z          | U (eq)              |
|-------|------------|------------|------------|---------------------|
| Ru    | 0.05031(6) | 0.63439(2) | 0.71416(5) | 2.03(1)             |
| S     | 0.2963(2)  | 0.66616(8) | 0.7649(2)  | 4.02(5)             |
| P(1)  | -0.0322(2) | 0.72133(7) | 0.7173(2)  | 2.85(4)             |
| P(2)  | -0.0681(3) | 0.62422(8) | 0.8973(2)  | 3.37(4)             |
| P(3)  | 0.5128(3)  | 0.4297(1)  | 0.8080(2)  | 4.39(5)             |
| F(1)  | 0.3369(7)  | 0.4092(3)  | 0.8124(6)  | 9.5(2)              |
| F(2)  | 0.6876(8)  | 0.4475(3)  | 0.8013(9)  | 10.9(2)             |
| F(3)  | 0.478(1)   | 0.4414(4)  | 0.6748(6)  | 13.3(3)             |
| F(4)  | 0.536(1)   | 0.4213(5)  | 0.9390(6)  | 14.6(3)             |
| F(5)  | 0.456(1)   | 0.4845(3)  | 0.8280(9)  | 13.6(3)             |
| F(6)  | 0.563(1)   | 0.3762(3)  | 0.781(1)   | 18.2(4)             |
| O(1)  | 0.3207(7)  | 0.7065(2)  | 0.8529(6)  | 5.7(2)              |
| O(2)  | 0.4060(6)  | 0.6679(3)  | 0.6699(7)  | 5.6(2)              |
| C(3)  | 0.2633(9)  | 0.6086(3)  | 0.8248(8)  | 4.1(2)              |
| C(6)  | -0.225(1)  | 0.6546(4)  | 0.4632(9)  | 5.9(2)              |
| C(7)  | -0.2996(9) | 0.5656(4)  | 0.638(1)   | 5.3(2)              |
| C(8)  | 0.033(1)   | 0.5028(3)  | 0.6924(8)  | 4.1(2)              |
| C(9)  | 0.299(1)   | 0.5594(4)  | 0.5545(9)  | 5.3(2)              |
| C(10) | 0.147(1)   | 0.6551(4)  | 0.4211(9)  | 6.2(2)              |
| C(11) | 0.080(1)   | 0.7611(3)  | 0.6157(9)  | 5.7(2)              |
| C(12) | -0.007(1)  | 0.7584(3)  | 0.8568(8)  | 4.4(2)              |
| C(13) | -0.241(1)  | 0.7378(4)  | 0.6732(8)  | 4.7(2)              |
| C(21) | -0.079(1)  | 0.5579(4)  | 0.9450(8)  | 5.8(2)              |
| C(22) | 0.032(1)   | 0.6543(4)  | 1.0316(8)  | 6.4(3)              |
| C(23) | -0.276(1)  | 0.6468(4)  | 0.9010(8)  | 5.2(2)              |
| C(51) | -0.0980(9) | 0.6239(3)  | 0.5368(7)  | 3.2(2)              |
| C(52) | -0.1311(9) | 0.5825(3)  | 0.6118(7)  | 3.1(2)              |
| C(53) | 0.0135(8)  | 0.5549(3)  | 0.6361(7)  | 2.8(2)              |
| C(54) | 0.1338(8)  | 0.5801(3)  | 0.5746(7)  | 2.9(2)              |
| C(55) | 0.0643(9)  | 0.6228(3)  | 0.5157(7)  | 3.5(2)              |
| H(31) | 0.309(7)   | 0.583(2)   | 0.796(6)   | 0(1) <sup>(a)</sup> |
| H(32) | 0.247(9)   | 0.609(3)   | 0.915(7)   | 2(2) <sup>(a)</sup> |

<sup>(a)</sup> Isotrop verfeinert.

$[\text{Cp}(\text{dppm})\text{Ru}(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl})]$  (**6a**): Darstellung analog **3** aus dem Chlorid von **1**<sup>[5]</sup> (140 mg, 0.22 mmol) und 0.22 mmol Diazomethan, Ausb. 110 mg (75%), blaßgelbes Kristallpulver, Zers.-P. 185°C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1164, 1024$  cm<sup>-1</sup> (s,  $\text{SO}_2$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.40$  (s, CH<sub>2</sub>), 5.10 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 68.4$  (s, CH<sub>2</sub>), 83.0 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 12.6$  (s).

C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>ClO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (664.1) Ber. C 56.07 H 4.40 S 4.83  
Gef. C 56.15 H 4.55 S 4.54

[*Cp(dppm)Ru(SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X)*] (**6b–d**): 150 mg (0.20 mmol) **3** und 0.20 mmol NaX werden bei 20 °C in 7 ml Dichlormethan (**6b**, **c**) bzw. THF (**6d**) aufgenommen. Man läßt 1 h rühren, filtriert, engt auf 1 ml ein und fällt mit 10 ml Petrolether. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether erhält man hellgelbe Kristallpulver.

**6b**: Ausb. 90 mg (65%), Zers.-P. 149 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1172$ , 1038 cm<sup>-1</sup> (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 3.45$  (s, CH<sub>2</sub>), 5.05 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 57.4$  (s, CH<sub>2</sub>), 83.2 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 12.7$  (s).

C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (708.6) Ber. C 52.55 H 4.13  
Gef. C 52.26 H 4.33

**6c**: Ausb. 90 mg (70%), Zers.-P. 169 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2240$  cm<sup>-1</sup> (m, CN), 1162, 1038 (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 3.32$  (s, CH<sub>2</sub>), 5.09 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 56.2$  (s, CH<sub>2</sub>), 83.3 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 116.5 (s, CN). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 12.6$  (s).

C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (654.7) Ber. C 58.71 H 4.46 N 2.14  
Gef. C 59.00 H 4.63 N 2.26

**6d**: Ausb. 110 mg (80%), Zers.-P. 139 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2152$  cm<sup>-1</sup> (m, CN), 1168, 1028 (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 3.28$  (s, CH<sub>2</sub>), 5.05 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 64.8$  (s, CH<sub>2</sub>), 83.5 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 113.7 (s, CN). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 12.3$  (s).

C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS<sub>2</sub> (686.7) Ber. C 55.97 H 4.26 N 2.04  
Gef. C 56.12 H 4.28 N 1.85

[*Cp(dppm)Ru(SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>)PF<sub>6</sub>*] (**7a–d**): Zu einer Lösung von 150 mg (0.20 mmol) **3** in 7 ml Dichlormethan gibt man 0.25 mmol Amin und läßt 1 h bei 20 °C rühren. Dann engt man auf 1 ml ein, fällt mit 10 ml Petrolether, filtriert ab, wäscht mit Petrolether nach und trocknet i. Vak. Man erhält die Produkte so als farblose bis blaßgelbe Kristallpulver.

**7a**: Ausb. 150 mg (89%), Zers.-P. 203 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1156$ , 1036 cm<sup>-1</sup> (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 0.96$  (t, 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.22 (q, 7.0 Hz, NCH<sub>2</sub>), 3.40 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.12 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.6$  (s, CH<sub>3</sub>), 54.3 (s, NCH<sub>2</sub>), 76.0 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 84.1 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 10.5$  (s).

C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>RuS (874.8) Ber. C 50.80 H 5.07 N 1.60  
Gef. C 51.03 H 4.83 N 1.51

**7b**: Ausb. 160 mg (92%), Zers.-P. 148 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1164$ , 1040 cm<sup>-1</sup> (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 1.11$  [t, 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>(Et)], 1.15 [d, 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>(iPr)], 1.28 [d, 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>(iPr)], 3.56 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.57 [q, 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>(Et)], 3.74 [sept, 7.1 Hz, CH(iPr)], 5.12 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 10.8$  [s, CH<sub>3</sub>(Et)], 18.7 [s, CH<sub>3</sub>(iPr)], 19.1 [s, CH<sub>3</sub>(iPr)], 52.0 [s, CH<sub>2</sub>(Et)], 65.0 [s, CH(iPr)], 78.2 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 83.8 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (Zuordnung durch DEPT-Spektrum überprüft). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 10.3$  (s).

C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>RuS (902.9) Ber. C 51.88 H 5.36 N 1.55  
Gef. C 52.75 H 5.54 N 1.54

**7c**: Ausb. 125 mg (73%), Zers.-P. 169 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1169$ , 1038 cm<sup>-1</sup> (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 3.61$  (s, NCH<sub>3</sub>), 3.90 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.32 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 54.9$  (s, NCH<sub>3</sub>), 84.2 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 86.4 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

C<sub>39</sub>H<sub>40</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>RuS (894.8) Ber. C 52.35 H 4.51 N 1.57  
Gef. C 52.00 H 4.95 N 1.44

**7d**: Ausb. 165 mg (93%), Zers.-P. 253 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1621$  cm<sup>-1</sup> (m, CN), 1144, 1020 (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 1.20$ –1.80, 2.30–2.70, 2.95–3.10, 3.25–3.55 (jeweils m, DBU), 3.89

(s, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.09 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 19.9$  (s, C-4), 23.4 (s, C-3), 26.0 (s, C-5), 28.7 (s, C-10), 29.2 (s, C-9), 49.9 (s, C-11), 50.1 (s, C-2), 55.8 (s, C-6), 79.8 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 83.4 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 167.9 (s, C-7). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 12.1$  (s).

C<sub>40</sub>H<sub>45</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub>RuS (925.9) Ber. C 51.89 H 4.90 N 3.03  
Gef. C 51.36 H 5.10 N 3.38

[*Cp(dppm)Ru(SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PR<sub>3</sub>)PF<sub>6</sub>*] (**8a–c**): Zu einer Lösung von 120 mg (0.15 mmol) **3** in 7 ml Dichlormethan gibt man 0.15 mmol Phosphan und läßt 1 h bei 20 °C rühren. Dann engt man auf 1 ml ein, fällt mit 10 ml Petrolether, filtriert und wäscht das farblose bis blaßgelbe Produkt mit Petrolether nach.

**8a**: Ausb. 120 mg (94%), Zers.-P. 175 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1164$ , 1032 cm<sup>-1</sup> (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 1.52$  (d, 14 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.26 (d, 11 Hz, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.08 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 10.6$  (d, 54 Hz, CH<sub>3</sub>), 61.0 (d, 40 Hz, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 84.3 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 11.9$  (d, 3 Hz, dppm), 18.0 (t, 3 Hz, PMe<sub>3</sub>).

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>RuS (849.7) Ber. C 48.06 H 4.51  
Gef. C 48.33 H 4.35

**8b**: Ausb. 140 mg (96%), Zers.-P. 216 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1176$ , 1036 cm<sup>-1</sup> (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 1.19$  (dd, 7/16 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.63 (d sept, 7/13 Hz, CH), 3.20 (d, 10 Hz, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.07 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 17.6$  (d, 3 Hz, CH<sub>3</sub>), 22.2 (d, 40 Hz, CH), 55.2 (d, 21 Hz, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 84.3 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 11.3$  (d, 4 Hz, dppm), 41.7 (t, 4 Hz, PiPr<sub>3</sub>).

C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>RuS (933.9) Ber. C 51.45 H 5.40  
Gef. C 51.64 H 5.66

**8c**: Ausb. 155 mg (96%), Zers.-P. 175 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1176$ , 1036 cm<sup>-1</sup> (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 4.05$  (d, 11 Hz, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.95 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 63.2$  (d, 32 Hz, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 84.5 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 11.8$  (d, 4 Hz, dppm), 16.0 (t, 4 Hz, PPh<sub>3</sub>).

C<sub>49</sub>H<sub>44</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>RuS (1035.9) Ber. C 56.81 H 4.28  
Gef. C 56.52 H 4.43

[*Cp(dppm)RuS(O)(OMe)CH<sub>2</sub>P(O)(OMe)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>*] (**9**): Zu einer Lösung von 100 mg (0.13 mmol) **3** in 5 ml Dichlormethan gibt man 20 µl (0.15 mmol) Trimethylphosphit. Ein unmittelbar anschließend aufgenommenes <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt anhand zweier Signale bei  $\delta = 38.5$  und 11.5 die intermediäre Bildung von **8d** an. Nach 2 d bei 20 °C arbeitet man wie oben auf. Ausb. 110 mg (98%), gelbes Kristallpulver, Zers.-P. 141 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1264$  cm<sup>-1</sup> (s, PO), 1168 (s, SO). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 3.09$  (s, SOCH<sub>3</sub>), 3.10 (d, 11 Hz, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.47 (d, 8 Hz, POCH<sub>3</sub>), 3.59 (d, 8 Hz, POCH<sub>3</sub>), 5.25 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 52.8$  (s, SOCH<sub>3</sub>), 53.2 (d, 3 Hz, POCH<sub>3</sub>), 53.5 (d, 3 Hz, POCH<sub>3</sub>), 65.3 (d, 132 Hz, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 85.3 (t, 2 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 4.5$  und 5.0 (AB-System, 85 Hz, dppm), 13.6 [s, P(O)(OMe)<sub>2</sub>].

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>4</sub>RuS (897.7) Ber. C 45.49 H 4.27  
Gef. C 45.83 H 4.29

[*Cp(dppm)Ru(SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)]PF<sub>6</sub> (**10a**): Zu einer Lösung von 110 mg (0.14 mmol) **3** in 5 ml Dichlormethan gibt man 25 µl (0.15 mmol) *N*-(1-Cyclopenten-1-yl)morpholin und läßt 1 h bei 20 °C rühren. Das Produkt wird durch Einengen auf 1 ml und Fällen mit Petrolether isoliert. Ausb. 120 mg (92%), gelbes Kristallpulver, Zers.-P. 156 °C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1680$  cm<sup>-1</sup> (s, CN), 1144, 1020 (s, SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 3.40$  (m), 3.54 (m, (SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.06 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), die restlichen Signale konnten nicht sicher zugeordnet werden. — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 22.6$  (s, C-4), 31.8 (s, C-3), 34.6 (s, C-5), 39.8 (s, C-2), 53.9 (s, NCH<sub>2</sub>), 54.6 (s, NCH<sub>2</sub>), 63.7 (s, OCH<sub>2</sub>), 65.5 (s, OCH<sub>2</sub>), 68.5 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 83.5 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 202.8*

(s, CN). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 12.3$  und  $13.1$  (AB-System, 89 Hz).

$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{NO}_3\text{P}_3\text{RuS}$  (926.8) Ber. C 51.84 H 4.79 N 1.51  
Gef. C 51.54 H 4.96 N 1.40

$[\text{Cp}(\text{dppm})\text{Ru}(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9\text{NC}_5\text{H}_{10})]\text{PF}_6$  (**10b**): Darstellung analog **10a** aus **3** (110 mg, 0.14 mmol) und *N*-(1-Cyclohexen-1-yl)piperidin (25  $\mu\text{l}$ , 0.15 mmol). Ausb. 130 mg (97%), gelbes Kristallpulver, Zers.-P.  $148^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1640\text{ cm}^{-1}$  (s, CN), 1156, 1020 (s,  $\text{SO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.02$  (d, br, 13 Hz,  $\text{SO}_2\text{CH}_2$ ), 4.30 (d, br, 13 Hz,  $\text{SO}_2\text{CH}_2$ ), 5.00 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), die restlichen Signale konnten nicht sicher zugeordnet werden. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.6$  (s, CH), 70.6 (s,  $\text{SO}_2\text{CH}_2$ ), 82.1 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 191.8 (s, CN), die Signale der Ring- $\text{CH}_2$ -Gruppen konnten nicht sicher zugeordnet werden. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.1$  (s, br).

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{RuS}$  (938.9) Ber. C 53.73 H 5.15 N 1.49  
Gef. C 53.68 H 5.43 N 1.44

$[\text{Cp}(\text{dppm})\text{Ru}(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_7\text{O})]$  (**11a**): Eine Suspension von 140 mg (0.15 mmol) **10a** in 10 ml Benzol wird mit 0.3 ml Wasser versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert über Celite, engt das Filtrat auf 1 ml ein und fällt das Produkt mit Petrolether. Ausb. 60 mg (53%), farbloses Kristallpulver, Zers.-P.  $152^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1732\text{ cm}^{-1}$  (s, CO), 1148, 1020 (s,  $\text{SO}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 20.3$  (s, C-4), 30.8 (s, C-3), 36.9 (s, C-5), 43.2 (s, C-2), 70.5 (s,  $\text{SO}_2\text{CH}_2$ ), 82.7 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 220.5 (s, CO). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.6$  und  $13.7$  (AB-System, 91 Hz).

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$  (711.8) Ber. C 60.75 H 5.10  
Gef. C 59.86 H 4.72

$[\text{Cp}(\text{dppm})\text{Ru}(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9\text{O})]$  (**11b**): Darstellung analog **11a** aus **10b** (100 mg, 0.11 mmol). Ausb. 40 mg (52%), farbloses Kristallpulver, Zers.-P.  $167^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1708\text{ cm}^{-1}$  (s, CO), 1136, 1020 (s,  $\text{SO}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 25.0$  (s, C-4), 28.4 (s, C-5), 35.8 (s, C-3), 41.9 (s, C-6), 45.0 (s, C-2), 70.5 (s,  $\text{SO}_2\text{CH}_2$ ), 83.3 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 210.2 (s, CO). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.2$  (s, br).

$\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$  (725.8) Ber. C 61.23 H 5.28  
Gef. C 61.81 H 5.30

<sup>[1]</sup> 18. Mitteilung: W. A. Schenk, P. Urban, T. Stährfeldt, E. Dombrowski, *Z. Naturforsch., Teil B* **1992**, *47*, 1493–1500.

<sup>[2]</sup> B. Meyer, *Sulfur, Energy, and the Environment*, Elsevier, Amsterdam, **1977**.

<sup>[3]</sup> J. Krieger, *Chem. Eng. News* **1991**, Nov. 18, 7–8.

<sup>[4]</sup> W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 101–112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 98–109.

<sup>[5]</sup> W. A. Schenk, P. Urban, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, C27–C31.

<sup>[6]</sup> W. A. Schenk, U. Karl, M. R. Horn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 1513–1518.

<sup>[7]</sup> W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *276*, C13–C15; A. K. Burrell, G. H. Clark, C. E. F. Rikard, W. R. Roper, A. H. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 609–614.

<sup>[8]</sup> W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1271–1286.

<sup>[9]</sup> B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585–591.

<sup>[10]</sup> S. G. Davies, J. P. Mc Nally, A. J. Smallridge, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 1–76, und dort zitierte Literatur.

<sup>[11]</sup> M. I. Bruce, T. W. Hambley, J. R. Rodgers, M. R. Snow, F. S. Wong, *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 1323–1333.

<sup>[12]</sup> E. Dombrowski, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1991**.

<sup>[13]</sup> K. N. Houk, R. W. Strozier, J. A. Hall, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 897–900. In einer soeben erschienenen Arbeit wird ein berechneter C–S-Abstand von nur 156.8 pm angegeben: E. Block, A. Schwan, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3492–3499.

<sup>[14]</sup> E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen, P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1264–1265.

<sup>[15]</sup> D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchoff, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, *39*, 136–145.

<sup>[16]</sup> W. E. Buhro, M. C. Etter, S. Georgiou, J. A. Gladysz, F. B. Mc Cormick, *Organomet.* **1987**, *6*, 1150–1156.

<sup>[17]</sup> J. W. Gosselink, G. van Koten, A. L. Spek, A. J. Duisenberg, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 877–884.

<sup>[18]</sup> Y. Nakano, S. Saito, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 368–371; H. Kim, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 1075–1077.

<sup>[19]</sup> R. Hoffmann, H. Fujimoto, J. R. Swenson, C. C. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7644–7650; M. M. Rohmer, B. Roos, *ibid.* **1975**, *97*, 2025–2030.

<sup>[20]</sup> S. D. Ittel, J. A. Ibers, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 33–61.

<sup>[21]</sup> S. Hünig, M. Kiessel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 380–392.

<sup>[22]</sup> C. P. Casey, S. H. Bertz, T. J. Burkhardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1421–1424.

<sup>[23]</sup> W. A. Schenk, U. Karl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 993–995.

<sup>[24]</sup> B. G. Lenz, B. Zwanenburg in *Methoden der Organischen Chemie Teil 2 (Houben-Weyl) 4th. Ed.*, Thieme, Stuttgart, **1985**, Bd. E11, S. 1326–1344. J. F. King, R. Rathore in *The Chemistry of Sulfonic Acids, Esters, and Their Derivatives* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, S. 583–669.

<sup>[25]</sup> W. Sundermeyer, J. Waldi, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1687–1690; H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1187–1192.

<sup>[26]</sup> G. Opitz, W. Wiehn, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1621–1626.

<sup>[27]</sup> J. F. King, E. G. Lewars, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 700–701.

<sup>[28]</sup> E. Vilsmeier, G. Becker, *Synthesis* **1975**, 55–57; J. P. Harmon, L. Field, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5235–5240.

<sup>[29]</sup> J. F. King, J. H. Hillhouse, K. C. Khemani, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1–5.

<sup>[30]</sup> T. H. Black, *Aldrichim. Acta* **1983**, *16*, 3–10.

<sup>[31]</sup> W. D. Gurowitz, M. A. Joseph, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3239–3292.

<sup>[32]</sup> D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*. The Kynoch Press, Birmingham, **1974**, Bd. 4, Tab. 2.2B und 2.3.1.