

SULFENINSERTION UND *cis-trans*-ISOMERIE BEI DER SYNTHESE VON $[(C_6H_5)_3P](CO)_4Mn[S(O)_2CH_3]$

I.-P. LORENZ, A. BAUR und K. HINTZER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 16. Mai 1979)

Summary

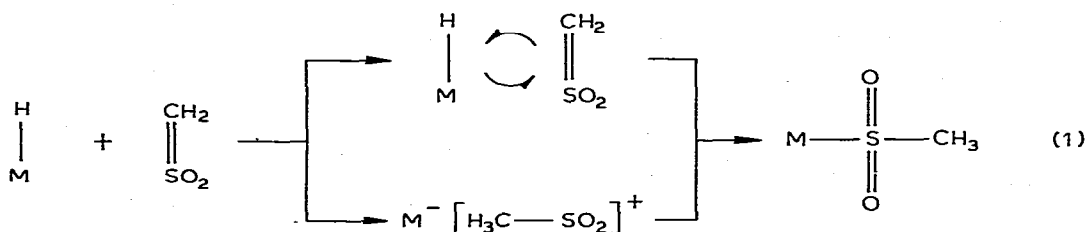
The hydrides $L(CO)_4MnH$ ($L = CO, P(C_6H_5)_3$) treated with CH_2SO_2 (thioformaldehyde-*S,S*-dioxide) in situ give methylsulfinato-*S* complexes under mild conditions. The insertion reaction is determined by the strong *C*-nucleophilicity and *S*-electrophilicity of sulfene and is clearly illustrated by the primary formation of *trans*- $[(C_6H_5)_3P(CO)_4MnS(O)_2CH_3]$ which isomerizes into the *cis*-isomer during crystallization. All compounds are well characterized on the basis of elemental analyses, IR, 1H NMR and mass spectra.

Zusammenfassung

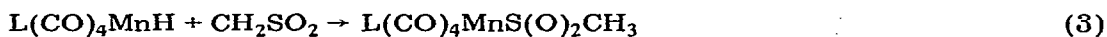
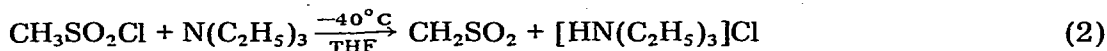
Die Hydride $L(CO)_4MnH$ ($L = CO, P(C_6H_5)_3$) setzen sich mit dem in-situ-Molekül CH_2SO_2 (Thioformaldehyd-*S,S*-dioxid) unter milden Bedingungen zu den Methylsulfinato-*S*-Komplexen um. Der Insertionsablauf wird durch die starke *C*-Nucleophilie und *S*-Elektrophilie von Sulfen geprägt und durch die primäre Bildung von *trans*- $[(C_6H_5)_3P(CO)_4MnS(O)_2CH_3]$ verdeutlicht, das sich beim Kristallisieren in das *cis*-Isomere umwandelt. Sämtliche Verbindungen werden aufgrund von Elementaranalysen, IR-, 1H -NMR- und Massenspektren eindeutig charakterisiert.

cis- $[(C_6H_5)_3P(CO)_4MnS(O)_2CH_3]$ wurde von Wojcicki [1] ausgehend von der *cis*-konfigurierten Methylverbindung $(C_6H_5)_3P(CO)_4MnCH_3$ auf dem Wege über eine SO_2 -Insertion in schlechter Ausbeute erhalten. Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, lassen sich Methylsulfinato-Komplexe gezielt bereits bei sehr milden Bedingungen und in guten Ausbeuten über die "Sulfeninsertionsmethode" ausgehend von Hydridometallcarbonyl-Systemen darstellen [2,3]. Wir berichten im folgenden über Umsetzungen der Hydride $L(CO)_4MnH$ ($L = CO, P(C_6H_5)_3$) mit Methylsulfen und über das Auftreten von *cis-trans*-isomeren Sulfinato-Komplexen für $L = P(C_6H_5)_3$.

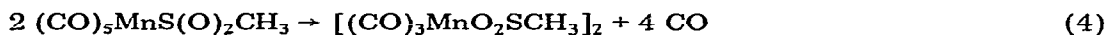
Aufgrund der hohen Beteiligung der dipolaren Ylid-Grenzform resultiert für Methylensulfen (Thioformaldehyd-*S,S*-dioxid) eine starke C-Nucleophilie und S-Elektrophilie [4]. Danach erfolgt stets Wanderung des Wasserstoffs vom Metall zum α -C-Atom des Sulfens und Bildung einer Metall-Schwefel-Bindung. Diese Beobachtung deutet auf einen ionischen Mechanismus hin (Gl. 1).



Wir setzen die Carbonylhypide von Mangan des Typs $\text{L}(\text{CO})_4\text{MnH}$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) in THF mit Methylensulfen um, das wir in einer Eintopfreaktion nach der klassischen Methode von Opitz [5] *in situ* abreagieren liessen, wobei bereits unter sehr milden Bedingungen die entsprechenden Sulfinato-Komplexe entstehen und durch Filtration von Triethylammoniumchlorid abgetrennt werden können (Gl. 2–4).



(I) $\text{L} = \text{CO}$
(II) $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$



(III)

Diese Insertionsreaktion verläuft sehr rasch und ist, ebenso wie die analoge Veresterung von Alkoholen mit Sulfen [6], unabhängig von der Konzentration des Hydrids, dagegen ist sie 1. Ordnung in Bezug auf eingesetztes Sulfonylchlorid und Triethylamin.

Die auf diese Weise erhaltene Verbindung I ist aufgrund der Elementaranalyse, physikalischen Eigenschaften und IR-Spektren (vgl. Tabelle 1 und 2) identisch mit Pentacarbonylmethylsulfinato-*S*-mangan, das bereits Wojcicki mittels der SO_2 -Insertionsmethode erhalten hatte [7]. Daneben konnte infolge der Schwerlöslichkeit in Chloroform (vgl. Experimentelles) ein weiterer Sulfinato-Komplex III in grösserer Ausbeute als I isoliert werden. Es handelt sich dabei um einen Zweikernkomplex mit Tricarbonylstufe der Zusammensetzung $[(\text{CO})_3\text{MnO}_2\text{SCH}_3]_2$, der nach Sulfeninsertion und CO-Dissoziation nur durch Dimerisierung entstanden sein kann. Die resultierende Sulfinato-*O,O'*-Verknüpfung mit dreibindigem Sauerstoffatom zeigt einen bisher unbekanntem brückenbildenden Chelateffekt der Sulfinatgruppe. Ähnliche Verknüpfungen sind dagegen z.B. beim Carboxylat- bzw. Diorganylphosphinat-Liganden schon längere Zeit bekannt [8]. Deshalb wird in Übereinstimmung mit den IR-Spektren eine

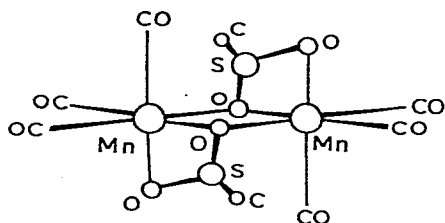
TABELLE 1

EINIGE EIGENSCHAFTEN DER SULFINATO-S-KOMPLEXE I—III

Verbindung	Farbe	Schmp. (°C)	Löslich in	Molmasse gef. (ber.)
$(\text{CO})_5\text{MnS}(\text{O})_2\text{CH}_3$	Hellgelb	114	CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, Benzol, CH_3CN	273 ^a (274)
<i>trans</i> - $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MnS}(\text{O})_2\text{CH}_3]$	Gelb	Öl	CH_2Cl_2 , CHCl_3 , unlöslich in Benzol	— (508)
<i>cis</i> - $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MnS}(\text{O})_2\text{CH}_3]$	orange-gelb	62/Zers.	CH_2Cl_2	501 ^a (508)
$[(\text{CO})_3\text{MnO}_2\text{SCH}_3]_2$	Braun-gelb	135/Zers.	mässig Löslich in CHCl_3	402 ^b (436)

^a Osmometrisch in CH_2Cl_2 . ^b In CHCl_3 .

ähnliche Struktur für III vorgeschlagen:



(III)

Für die Verbindung II konnten trotz gleicher Elementaranalyse und physikalischer Eigenschaften die IR-Spektren mit den von Wojcicki angegebenen [1] nicht in Einklang gebracht werden. Molmassebestimmungen lieferten jedoch übereinstimmende Werte, auch im Massenspektrum konnte der neben den

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE DATEN AUS DEN IR-, ¹H-NMR- UND MASSENSPEKTREN VON I—III

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a	$\nu(\text{SO}_2)$ (cm^{-1}) ^b	δ (ppm) ^c	$[M]^+$
$(\text{CO})_5\text{MnS}(\text{O})_2\text{CH}_3$	2141s-m (A ₁) 2093s (B ₁) 2055sst (E) 2038(sch) (A ₁)	1201st 1055st	3.12s	274
<i>trans</i> - $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MnS}(\text{O})_2\text{CH}_3]$	2026m (A ₁) 1932sst (E)	1203(sch) 1189sst 1081st	2.95s	508
<i>cis</i> - $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MnS}(\text{O})_2\text{CH}_3]$	2083m (A') 2020m (A') 2010sst (A'') 1992st (A')	1156st 1033st		
$[(\text{CO})_3\text{MnO}_2\text{SCH}_3]_2$	2032st (A ₁) 1945sst,b (E)	1002st 918st		

^a CHCl_3 -Lösung. ^b Fest/KBr. ^c CDCl_3 -Lösung.

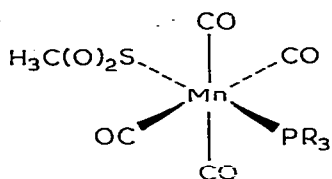
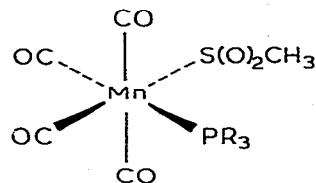
A: *trans*-Konfiguration $\approx C_{4v}$ -SymmetrieB: *cis*-Konfiguration C_s -Symmetrie

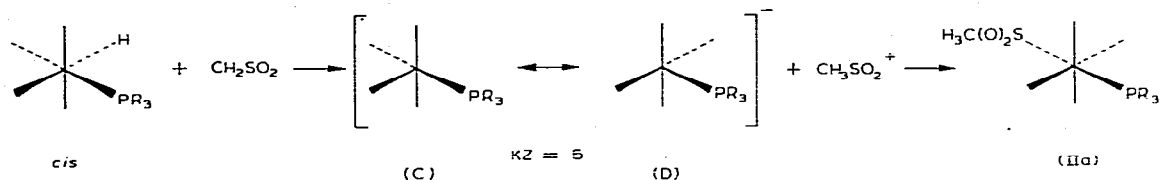
Fig. 1. Die beiden geometrischen Isomeren von II.

Fragmentationen sehr intensitätsschwache Molekülpeak identifiziert werden. Demnach muss das geometrische Isomere von II entstanden sein. Grundsätzlich sind für die Verbindung $(C_6H_5)_3P(CO)_4MnS(O)_2CH_3$ die beiden *cis-trans*-isomeren Strukturen B bzw. A denkbar (vgl. Fig. 1).

Die IR-Spektren im $\nu(CO)$ -Bereich weisen IIa tatsächlich als Tetracarbonyl-Komplex mit *trans*-ständigen Heterosubstituenten aus: man beobachtet 2 Absorptionen der irreduziblen Darstellungen $A_1 + E$ im erwarteten Intensitätsverhältnis bei 2026 und 1932 cm^{-1} . Lage und Frequenzdifferenz der SO_2 -Valenzabsorptionen sprechen eindeutig für Sulfinato-S-Verknüpfung (vgl. Tabelle 2). Die beobachteten Frequenzen weichen aber deutlich von den von Wojcicki [1] angegebenen ab. Das 1H -NMR-Spektrum bestätigt das Vorliegen einer Sulfinato-S-Verknüpfung, das Singulett-Signal der Methylgruppe erscheint bei δ 2.95 ppm.

Damit entsteht über die Sulfeninsertionsmethode das *trans*-Isomere IIa, das allerdings trotz intensiver Bemühungen nur in Form eines zähen Kristallbreis erhalten werden konnte. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Hochvakuum kristallisiert schliesslich quantitativ und mit Farbvertiefung ein Feststoff aus, der mit Ausnahme geringfügiger Abweichungen in physikalischen Eigenschaften den IR-Spektren zufolge nun doch dem von Wojcicki [1] gefundenen *cis*-isomeren IIb entspricht (vgl. Tabelle 1 und 2). Das IR-Spektrum von IIb weist nunmehr z.B. im $\nu(CO)$ -Bereich vier fast intensitätsgleiche Absorptionen der Rassen $3A' + A''$ auf, wie sie für eine Tetracarbonylstufe mit *cis*-ständigen Heteroliganden erwartet werden. Der thermodynamisch kontrollierte Kristallisationsvorgang induziert demnach eine irreversible *trans-cis*-Umlagerung. Offensichtlich lässt sich das zunächst entstehende *trans*-Produkt aus kinetischen Gründen abfangen, aber bereits bei der Kristallisationsbildung in das thermodynamisch stabilere *cis*-Produkt umwandeln. Bei der ähnlichen Acetyl-Verbindung $(C_6H_5)_3P(CO)_4MnC(O)CH_3$ stellt sich nach dem Lösen der *cis*-Form ein Gleichgewicht der beiden *cis*- und *trans*-Isomeren ein [9]. Dass aus der *cis*-Hydrido-Verbindung über eine Sulfeninsertion zunächst der *trans*-Sulfinato-S-Komplex entsteht, liegt vermutlich am ionischen Mechanismus dieser Sulfenreaktion. Durch den nukleophilen Angriff des Kohlenstoffs an der M-H-Bindung entsteht ein pentakoordinierter Komplex, der sich offensichtlich in die tetragonal pyramidale Zwischenstufe D umwandeln muss, damit aus sterischen Gründen ein elektrophiler Angriff der Sulfonylgruppe in *trans*-Position zum Phosphinliganden erfolgen kann. Es scheint demnach ein 2-Stufen-Prozess abzulaufen.

Wegen der Orbitalkonkurrenz wandelt sich schliesslich diese *trans*-Verbindung IIa irreversibel in das erwartete stabilere *cis*-Isomere IIb um:



Diese Methode der Sulfeninsertion in die Metall—Wasserstoff-Bindung von Hydrido-Komplexen erweist sich damit als neues und erfolgreiches Syntheseprinzip für Sulfinato-Komplexe, insbesondere die milden Reaktionsbedingungen erlauben, wie die vorliegenden Beispiele zeigen, die Synthese unbekannter bzw. empfindlicher Sulfinato-S-Komplexe.

Experimentelles

Sämtliche Untersuchungen wurden in gereinigter N_2 -Atmosphäre unter Verwendung getrockneter, N_2 -gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Die Hydridometallcarbonyle wurden nach Literaturvorschriften [10,11] dargestellt, Methylsulfonylchlorid käuflich erworben (Merck AG), aber frisch destilliert. Die spektroskopischen Messungen erfolgten an folgenden Geräten: IR 12 Gitterspektrograph von Beckman (IR), Kernresonanzgerät Varian A 60 ($^1\text{H-NMR}$, 60 MHz, TMS als interner Standard), MS 9 AEI Scientific Apparatus (Massenspektren, 70 eV).

Pentacarbonyl(methylsulfinato-S)mangan (I)

Zu einer Lösung von 2.0 g (10.2 mmol) $(\text{CO})_5\text{MnH}$ in 20 ml THF wird bei -40°C unter ständigem Rühren zunächst eine Lösung von 3.55 g (31.0 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ in 5 ml THF und dann von 6.27 g (62.0 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ langsam zugetropft. Dabei verfärbt sich die Lösung nach orangegelb, und ein farbloser, voluminöser Niederschlag scheidet sich ab. Nach dem Auftauen und Raumtemperatur und Filtrieren (D 4) wird die Lösung bis zur Trockene eingeeengt, mit 20 ml CHCl_3 aufgenommen und nach nochmaligen Filtrieren bis zur Hälfte eingeeengt, wobei ein braungelber Niederschlag III ausfällt. Aus dem Filtrat wird mit Pentan gelbes Endprodukt I gefällt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 20%. (Gef.: C, 26.20; H, 1.31; S, 11.29. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{SMn}$ ber.: C, 26.29; H, 1.10; S, 11.70%.)

trans-[Tetracarbonyl(triphenylphosphin)(methylsulfinato-S)mangan] (IIa)

Auf gleiche Weise wie für I werden 4.30 g (10 mmol) *cis*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MnH}]$ mit 3.43 g (30 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und 6.06 g (60 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 30 ml THF umgesetzt. Die gelbe Lösung wird von Triethylammoniumchlorid abgetrennt und eingeeengt, bis sich ein zähes Öl bildet. Man nimmt mit wenig CH_2Cl_2 (ca. 10 ml) auf und schüttelt mit 50 ml Benzol, worauf sich ein orangegelbes Öl abscheidet, das nach dem Abtrennen der benzolischen Phase auf gleiche Weise nochmals mit Benzol behandelt wird und sich durch mehrstündiges Trocknen im Hochvakuum lediglich zu einem zähen Kristallbrei verdichten lässt. Ausbeute

ca. 80%. (Gef.: C, 54.19; H, 3.61; O, 18.48; S, 6.15; $C_{23}H_{18}O_6PSMn$ ber.: C, 54.35; H, 3.55; O, 18.89; S, 6.30%.)

cis-[Tetracarbonyl(triphenylphosphin)(methylsulfinato-S)mangan (IIb)].

Die *trans*-Verbindung IIa wird mindestens eine Woche im Schlenkrohr unter Hochvakuum aufbewahrt, wobei die anfangs zähe Masse allmählich zu gelben Kristallen erstarrt. Ausbeute quantitativ. (Gef.: C, 54.21; H, 3.61; S, 6.18. $C_{23}H_{18}O_6PSMn$ ber.: C, 54.35; H, 3.55; S, 6.30%.)

Bis[triacarbonyl(μ -methylsulfinato-O,O')mangan] (III)

Der braungelbe Niederschlag aus der eingeeengten Chloroformlösung als Nebenprodukt bei der Synthese von Verbindung I. Ausbeute ca. 60%. (Gef.: C, 21.91; H, 1.51; S, 14.39. $C_8H_6O_{10}S_2Mn_2$ ber.: C, 22.02; H, 1.38; S, 14.68%.)

Literatur

- 1 F.A. Hartmann und A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta*, **2** (1968) 351.
- 2 I.-P. Lorenz und R. Griesshammer, *Z. Naturforsch. B*, **31** (1976) 888.
- 3 I.-P. Lorenz, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 291.
- 4 J.P. Snyder, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 3965.
- 5 G. Opitz, *Angew. Chem.*, **79** (1967) 161.
- 6 J.F. King und T.W.S. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6524.
- 7 F.A. Hartmann und A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4862; *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1504.
- 8 E. Lindner und R. Grimmer, *J. Organometal. Chem.*, **31** (1971) 249; E. Lindner und H.-M. Ebinger, *Z. Naturforsch. B*, **28** (1973) 113; H.-H. Oetjen, E. Lindner und J. Strähle, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 2067.
- 9 K. Noack, M. Ruch und F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 345.
- 10 R.B. King und F.G.A. Stone, *Inorg. Synth.*, **7** (1963) 196.
- 11 W. Hieber, G. Faulhaber und F. Theuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **314** (1962) 125.