

## Preliminary communication

### SCHWEFELMONOXID-KOMPLEXE

#### III \*. EIN KATIONISCHER EISEN-SO-KOMPLEX

WOLFDIETER A. SCHENK \* und STEFAN MÜSSIG

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)*

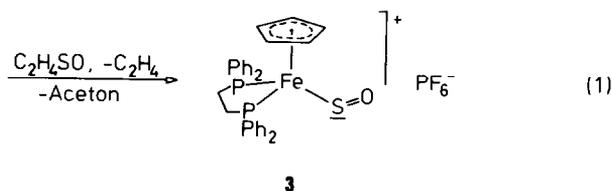
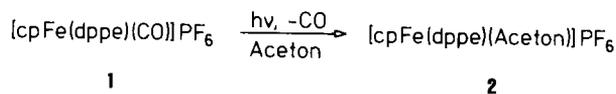
(Eingegangen den 17. November 1986)

#### Summary

The compounds  $[\text{cpFe}(\text{dppe})(\text{SO})]\text{PF}_6$ , the first mononuclear cationic complex of sulfur monoxide, and  $[\text{cpFe}(\text{dppe})(\text{SO}_2)]\text{PF}_6$  were obtained in high yield from the corresponding carbonyl  $[\text{cpFe}(\text{dppe})(\text{CO})]\text{PF}_6$ . From spectroscopic studies the sulfur monoxide was found to be coordinated to iron in the usual bent  $\eta^1$ -fashion; the sulfur dioxide complex, as expected, contains  $\text{SO}_2$  in an  $\eta^1$ -planar fashion.

Das äußerst instabile Molekül Schwefelmonoxid [2] kann in Uebergangsmetallkomplexen stabilisiert werden [3]. Über die ersten einkernigen Derivate mit Rhodium und Iridium als Zentralatom haben wir kürzlich berichtet [1,4], ein weiteres Beispiel ist inzwischen bekannt geworden [5].

Setzt man das aus dem Carbonyl **1** photochemisch leicht zugängliche Aceton-Derivat **2** [6] mit Thiiran-1-oxid um, dann erhält man in glatter Reaktion den olivgrünen Schwefelmonoxid-Komplex **3** (Gl. 1). **3** ist der erste einkernige kationische



\* Für Mitteilung II siehe Ref. 1.

TABELLE I

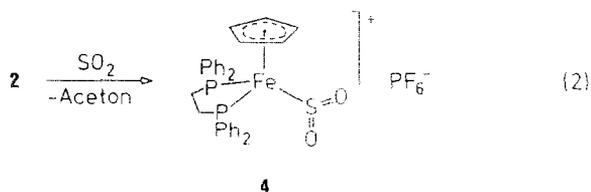
SPEKTROSKOPISCHE DATEN UND MOLARE LEITFÄHIGKEITEN FÜR EISENKOMPLEXE [cpFe(L<sub>2</sub>)L']PF<sub>6</sub>

Verbindung	L <sub>2</sub>	L'	$\nu(\text{S}-\text{O})^a$ (cm <sup>-1</sup> )	$\delta(^1\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)^b$ (ppm)	$\delta(^{31}\text{P})^c$ (ppm)	$\Lambda^d$ (cm <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	dppe	CO		5.08 <sup>e</sup>	92.8	152
<b>3</b>	dppe	SO	1062s	5.90	94.7	115
<b>4</b>	dppe	SO <sub>2</sub>	1282s 1107s	5.38	94.1	143
<b>5</b> <sup>f</sup>	2CO	SO <sub>2</sub>	1356s 1143s			

<sup>a</sup> In Nujol. <sup>b</sup> In Aceton. <sup>c</sup> In Acetonitril/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>d</sup> Ref. 6. <sup>e</sup> Ref. 8. <sup>f</sup> AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> statt PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

SO-Komplex [7], seine Konstitution lässt sich zweifelsfrei aus den analytischen und spektroskopischen Daten ableiten (Tab. 1). Hervorzuheben ist insbesondere die intensive SO-Valenzschwingungsabsorption im Infrarotspektrum, die bei etwa der gleichen Frequenz auftritt wie in den oben erwähnten Rhodium- und Iridium-Verbindungen [1] und offenbar typisch ist für die  $\eta^1(\text{S})$ -Koordination des Schwefelmonoxids.

Der entsprechende SO<sub>2</sub>-Komplex **4** wird auf analogem Wege erhalten (Gl. 2). **4**



ist eine orangefarbene, luftstabile Verbindung. Die in Gl. 2 gezeigte  $\eta^1$ -planare Koordination geht aus der Lage der SO-Streckschwingungsfrequenzen hervor (Tab. 1), für die analoge Verbindung [cpFe(CO)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)]AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**5**) wurde diese Koordinationsweise auch röntgenographisch bestätigt [8]. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten der Verbindungen **3** und **4** belegt erneut die grosse Ähnlichkeit zwischen SO- und SO<sub>2</sub>-Komplexen, auf die wir schon zu Beginn unserer Untersuchungen hingewiesen haben [1,4]. Aufschlussreich ist weiterhin eine Gegenüberstellung von **4** und **5**: Die Einführung des guten Donors dppe erhöht die Elektronendichte am Eisen, was zu einer deutlichen Senkung der SO-Valenzschwingungsfrequenzen und zu einer Festigung der Metall-Schwefel-Bindung führt [9]. Dieser elektronischen Stabilisierung verdankt offenbar auch der Schwefelmonoxid-Komplex **3** seine erstaunliche Beständigkeit.

#### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: <sup>1</sup>H: Varian T 60, <sup>31</sup>P: Bruker WH 90. IR-Spektren: Perkin-Elmer 283. Leitfähigkeitsmessungen: WTW LF 530.

1. [cpFe(dppe)(SO)]PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**3**). Eine Lösung von 0.69 g **1** (1.00 mmol) in 250 ml Aceton wird nach [6] bis zur vollständigen Umsetzung zu **2** photolysiert. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und gibt zum grauschwarzen Rückstand 0.2

ml Thiiran-1-oxid (3.40 mmol), dabei ist eine kräftige Gasentwicklung zu beobachten. Anschliessend nimmt man mit 5 ml Dichlormethan auf, tropft 5 ml Hexan zu und kühlt auf  $-30^{\circ}\text{C}$ . Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und noch einmal aus Dichlormethan/Hexan umgefällt. Ausbeute: 0.45 g (63%), olivgrüne Kristallnadeln, Schmp.  $170^{\circ}\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 51.6; H, 4.20; S, 4.53.  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{FeOP}_3\text{S}$  ber.: C, 52.3; H, 4.10; S, 4.50%).

2.  $[\text{cpFe}(\text{dppe})(\text{SO}_2)]\text{PF}_6$  (**4**). In die wie oben frisch bereitete Lösung des Acetonkomplexes **2** wird bei Raumtemperatur für einige Minuten ein kräftiger  $\text{SO}_2$ -Strom eingeleitet, dabei ist ein rascher Farbumschlag von schwarz nach orange zu beobachten. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan um. Ausbeute: 0.45 g (62%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp.  $212\text{--}215^{\circ}\text{C}$ . (Gef.: C, 50.8; H, 3.94; S, 4.09.  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{FeO}_2\text{P}_3\text{S}$  ber.: C, 51.1; H, 4.01; S, 4.40%).

## Literatur

- 1 W.A. Schenk, J. Leissner und Ch. Burschka, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1264.
- 2 P.W. Schenk und R. Steudel, Angew. Chem., 77 (1965) 437; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 4 (1965) 402; Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Schwefel, Ergänzungsband 3 (Schwefeloxide), Springer, Berlin 1980, S. 40 ff.
- 3 Übersicht: W.A. Schenk, Angew. Chem. 99 (1987) im Druck; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) im Druck.
- 4 W.A. Schenk, J. Leissner und Ch. Burschka, Angew. Chem., 96 (1984) 787; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 806.
- 5 I.P. Lorenz, W. Hiller und M. Conrad, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1383.
- 6 D. Sellmann und E. Kleinschmidt, J. Organomet. Chem., 140 (1977) 211.
- 7 Ein  $\mu, \eta^2$ -verbrückter kationischer Zweikernkomplex wurde unlängst beschrieben: C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und M. Sabat, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) 1024.
- 8 G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1234.
- 9 Siehe hierzu auch: W.A. Schenk und F.-E. Baumann, Chem. Ber., 115 (1982) 2615; idem, J. Organomet. Chem., 256 (1983) 261; F.-E. Baumann, Ch. Burschka und W.A. Schenk, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1211.