

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) C27–C31
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21856PC

Preliminary communication

Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden

XIV *. $[(C_5H_5)Ru(dppm)(CH_2=SO_2)]^+$, ein starkes metallorganisches Electrophil **

Wolfdieter A. Schenk * und Peter Urban

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

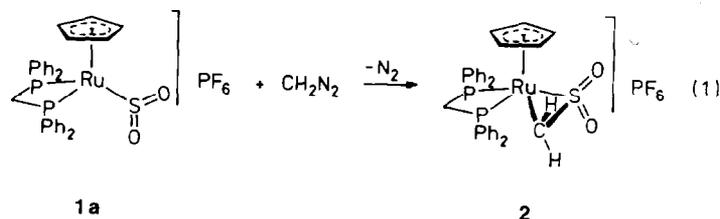
(Eingegangen den 14. März 1991)

Abstract

Diazomethane converts $[cpRu(dppm)(SO_2)]PF_6$ into $[cpRu(dppm)(CH_2=SO_2)]PF_6$, the first example of a complex containing a side-on coordinated sulfene. This compound is a strong organometallic electrophile as shown by rapid addition reactions with anionic (Cl^- , Br^- , CN^- , SCN^-) and neutral (PMe_3 , PPh_3 , NMe_2Ph , $MeOH$, $EtOH$) nucleophiles.

Sulfene $RR'C=SO_2$ sind außerordentlich reaktiv und können für Synthesen nur als kurzlebige Intermediate genutzt werden [2]. Lediglich mit speziellen elektronenziehenden Resten R gelingt es, sie als Basenaddukte zu isolieren [3,4]. Eine Stabilisierung von Sulfenen durch Koordination an Übergangsmetalle gelang bisher als $\eta^2(C,O)$ -Ligand am Osmium und Iridium [5] und als $\mu^2(C,S)$ -Ligand in zweikernigen Cobalt- und Rhodiumkomplexen [6]. Über die Reaktivität dieser Spezies liegen aber keine weiteren Informationen vor.

Setzt man den aus $RuCl_3 \cdot aq$ in drei Stufen leicht zugänglichen Schwefeldioxidkomplex **1a** [7] bei $0^\circ C$ mit Diazomethan um, so erhält man den Sulfenkomplex **2** in quantitativer Ausbeute (Gl. 1). Die Konstitution von **2** läßt sich aus den

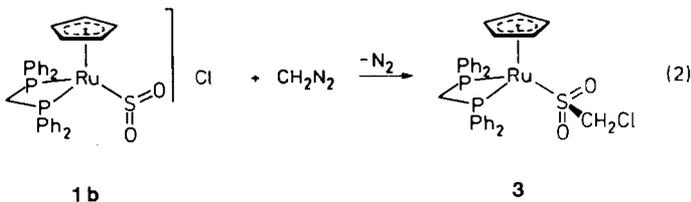


* XIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Prof. Dr. Erwin Weiss zum 65. Geburtstag am 9. 7. 1991 gewidmet.

spektroskopischen Daten (Tab. 1) zweifelsfrei ableiten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist die beiden Phosphorkerne als nichtäquivalent aus, das Kohlenstoffatom der metallgebundenen Methylengruppe verursacht eine stark hochfeld-verschobene Resonanz bei -16.0 ppm. Die beiden Protonen am Dreiring geben Anlaß zu zwei weit auseinanderliegenden Signalen, deren Zuordnung durch Entkopplung (Einstrahlung bei 2.36 ppm läßt das Signal bei 0.09 ppm zu einem Dublett mit $J(\text{P-H}) = 18$ Hz zusammenfallen) überprüft wurde. Eine Entscheidung zwischen den beiden Strukturalternativen, Ru-C-S-Dreiring oder Ru-C-S-O-Vierring, ermöglicht das Infrarotspektrum: Die beobachteten Absorptionsfrequenzen bei 1236 cm^{-1} (ν_{as}) und 1104 cm^{-1} (ν_{sy}) liegen an der Obergrenze des für S-Sulfinatokomplexe typischen Bereichs [8] und damit weit höher, als sie für die beiden bekannten Vierringkomplexe [5] gefunden wurden.

Die analoge Methylenübertragung auf das Chlorid des SO_2 -Komplexes (**1b**) ergab dagegen den Chlormethylsulfinato-Komplex **3** (Gl. 2). Wir deuteten dieses Ergebnis



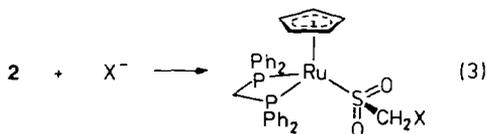
so, daß zunächst zwar eine Methylengruppe an die Ru-S-Bindung addiert wird, das entstehende Sulfenkomplex-Kation aber sofort das in der Lösung vorhandene Cl^- unter Öffnung des Dreirings anlagert. Tatsächlich läßt sich an **2** eine Reihe weiterer anionischer Nucleophile addieren (Gl. 3). Bei der Umsetzung mit SCN^- entsteht

Tabelle 1

Wichtige Spektroskopische Daten des Sulfenkomplexes **2** und seiner Additionsprodukte **3-11**

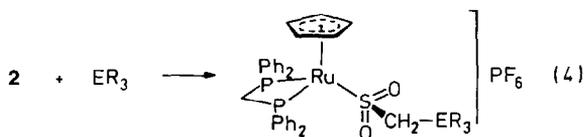
Verbindung	IR (Nujol)		NMR (CD_2Cl_2)			
	$\nu(\text{SO})$		$\delta(^1\text{H})$		$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{31}\text{P})$
			CH_2	C_5H_5	CH_2	
2	1236	1104	0.09 ^a 2.36 ^b	5.59	-16.0	-0.8, -8.0 ^c
3	1164	1024	3.40	5.10	66.4	12.6
4	1172	1038	3.45	5.05		12.7
5	1162	1038 ^d	3.32	5.09	56.4	12.6
6	1168	1028 ^e	3.28	5.05	64.8	12.3
7	1160	1032	3.25 ^f	5.08	61.0 ^g	11.8 ^h , 17.6 ⁱ
8	1176	1036	4.05 ^k	4.95	63.2 ^l	11.4 ^m , 15.8 ⁿ
9	1169	1038	3.90	5.32		10.5
10	1156	1012	3.11 ^o	5.07		11.8
11	1134	1024	3.24 ^o	5.06		11.8

^a (dd), ² $J(\text{H-H})$ 4 Hz, ³ $J(\text{P-H})$ 18 Hz. ^b (s, br). ^c AB-System, ² $J(\text{P-P})$ 94 Hz. ^d $\nu(\text{CN})$ 2240. ^e $\nu(\text{CN})$ 2152. ^f (d), ² $J(\text{P-H})$ 12 Hz. ^g (d), ¹ $J(\text{P-C})$ 40 Hz. ^h (d), ⁴ $J(\text{P-P})$ 4 Hz. ⁱ (t), ⁴ $J(\text{P-P})$ 4 Hz. ^k (d), ² $J(\text{P-H})$ 11 Hz. ^l (d), ¹ $J(\text{P-C})$ 32 Hz. ^m (d), ⁴ $J(\text{P-P})$ 3 Hz. ⁿ (t), ⁴ $J(\text{P-P})$ 3 Hz. ^o SCH_3 .



X	Br	CN	SCN
	4	5	6

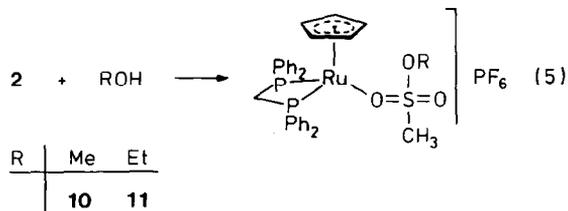
nach Aussage des Infrarotspektrums ausschließlich das S-gebundene Thiocyanat, der Sulfenkomplex kann danach als weiches Electrophil qualifiziert werden. Die rasche Bildung der Oniumsalze 7–9 (Gl. 4) zeigt, daß 2 auch mit ungeladenen Basen



ER ₃	PMe ₃	PPh ₃	NMe ₂ Ph
	7	8	9

bereitwillig reagiert. Diese Produkte sind außerordentlich stabil, 8 übersteht 16-stündiges Erhitzen in THF unter Rückfluß ohne die geringsten Anzeichen einer Zersetzung.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Befunden ist die Addition von Alkoholen nur in Gegenwart einer katalytischen Menge Base möglich, sie verläuft zudem mit umgekehrter Regioselektivität (Gl. 5). Offenbar bevorzugen harte Basen



R	Me	Et
	10	11

einen Angriff am Schwefel. Die Produkte entsprechen einer formalen 1,2-Addition der OH-Funktion an die komplexierte C–S-Doppelbindung, diese Reaktion ist auch von freien Sulfenen wohlbekannt [2]. 10 und 11 sind recht labil und sollten sich als reaktive Quellen für das Fragment $[\text{cpRu}(\text{dppm})]^+$ eignen.

Die hier dargelegten Ergebnisse belegen die hohe electrophile Reaktivität des kationischen Sulfenkomplexes 2. Verbindungen dieses Typs dürften daher ein erhebliches Synthesepotential, vor allem für C–C-Verknüpfungen, besitzen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200, IR-Spektren: Bruker IFS 25. $[\text{cpRu}(\text{dppm})(\text{SO}_2)]\text{PF}_6$ (1a) wurde aus $\text{cpRu}(\text{dppm})\text{Cl}$ synthetisiert [7], das Chlorid 1b erhält man analog, jedoch ohne Zusatz von NH_4PF_6 .

Tabelle 2

Analytische Daten und Ausbeuten der Basenaddukte 4–11

Verbindung	Ausbeute (%)	Zers. P. (°C)	C (%)		H (%)		N (%)	
			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
4	65	149	52.55	52.26	4.13	4.33		
5	70	169	58.71	59.00	4.46	4.63	2.14	2.26
6	80	139	55.97	56.12	4.26	4.28	2.04	1.85
7	93	165	48.06	48.33	4.51	4.35		
8	96	175	56.81	56.52	4.28	4.43		
9	73	169	52.35	52.00	4.51	4.45	1.57	1.40
10	55	178	47.71	47.79	4.13	4.18		
11	64	183	48.34	47.93	4.30	4.27		

1. $[cpRu(dppm)(CH_2=SO_2)]PF_6$ (2) Eine Lösung von 0.14 g **1a** (0.18 mmol) in 7 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit 1.4 ml etherischer Diazomethan-Lösung (0.18 mmol) versetzt. Nach 5 min wird die nunmehr farblose Lösung bei 0°C auf 1 ml eingeeengt und das Produkt mit 10 ml Petrolether gefällt. Ausbeute: 0.14 g (99%), farbloses Kristallpulver, Zers.-P. 168°C. (Gef.: C, 47.84; H, 4.18. $C_{31}H_{29}F_6O_2P_3RuS$ ber.: C, 48.13; H, 3.78%).

2. $[cpRu(dppm)(SO_2CH_2Cl)]$ (3) Zu einer Lösung von 0.14 g **1b** (0.22 mmol) in 5 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur 1.7 ml etherische Diazomethan-Lösung (0.22 mmol). Man läßt 2 h rühren, engt auf 1 ml ein und fällt das Produkt mit 10 ml Petrolether. Umkristallisation aus Benzol/Petrolether. Ausbeute: 0.11 g (75%), gelbes Kristallpulver, Zers.-P. 185°C. (Gef.: C, 56.15; H, 4.55; S, 4.54; Cl, 4.12. $C_{31}H_{29}ClO_2P_2RuS$ ber.: C, 56.07; H, 4.40; S, 4.83; Cl, 5.34%).

3. Additionsprodukte $[cpRu(dppm)(SO_2CH_2X)]$ (4–6), allgemeine Arbeitsvorschrift 0.15 g **2** (0.20 mmol) und 0.20 mmol des jeweiligen Salzes NaX werden bei Raumtemperatur in 7 ml Dichlormethan (4, 5) bzw. THF (6) aufgenommen. Man läßt 1 h rühren, filtriert, engt die Lösung auf 1 ml ein und fällt das Produkt mit 10 ml Petrolether. Nach Umkristallisation aus Benzol/Petrolether erhält man farblose Kristallpulver. Ausbeuten und analytische Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

4. Oniumsalze $[cpRu(dppm)(SO_2CH_2ER_3)]PF_6$ (7–9), allgemeine Arbeitsvorschrift 0.15 g **2** (0.20 mmol) und 0.20 mmol Phosphin bzw. Amin werden in 7 ml Dichlormethan gelöst und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man engt die Lösung auf 1 ml ein, beim Fällen mit 10 ml Petrolether erhält man farblose Kristallpulver. Ausbeuten und analytische Daten sind in Tab. 2 angegeben.

5. Sulfonsäureester-Komplexe $[cpRu(dppm)(CH_3SO_3R)]PF_6$ (10, 11), gemeinsame Arbeitsvorschrift Zu einer Lösung von 0.15 g **2** (0.20 mmol) in 5 ml Dichlormethan gibt man 0.10 g Na_2CO_3 (0.94 mmol) und 1 ml des entsprechenden Alkohols. Man läßt 1 h rühren, filtriert das überschüssige Na_2CO_3 ab, engt die Lösung auf 1 ml ein und fällt das Produkt mit 10 ml Petrolether. Man kristallisiert aus Dichlormethan/Petrolether um und erhält die Produkte als gelbe Kristallpulver. Ausbeuten und analytische Daten sind in Tab. 2 enthalten.

Dank. Wir danken der Degussa AG für eine großzügige Spende von $RuCl_3 \cdot aq$ sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347 "Selektive Reaktionen

Metall-aktivierter Moleküle") und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 W.A. Schenk und G.H.J. Hilpert, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 433.
- 2 B.G. Lenz und B. Zwanenburg, *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Teil 2, Bd. E 11, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1985, S. 1326; E. Block und A. Wall, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 809; G. Opitz, T. Ehlis und K. Rieth, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1989, und dort zitierte Literatur.
- 3 W. Sundermeyer und J. Waldi, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1687.
- 4 H. Pritzkow, K. Rall und W. Sundermeyer, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 1187.
- 5 W.R. Roper, J.M. Waters und A.H. Wright, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) C 13.
- 6 W.A. Herrmann, C. Bauer und J. Weichmann, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1271.
- 7 W.A. Schenk, U. Karl und M.R. Horn, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1513.
- 8 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 315; H. Fujihara und N. Furukawa, in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Sulfinic Acids, Esters, and Their Derivatives*, Wiley, New York, 1990, S. 279.