

*Journal of Organometallic Chemistry*, 440 (1992) 341–351  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22864

## Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden

### XVII \*. Übergangsmetall-vermittelte Insertion von Schwefeldioxid in die C–O-Einfachbindung

Wolfdieter A. Schenk und Jürgen Pfeffermann

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 16. April 1992)

#### Abstract

Methoxyethyliron complexes  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CHR}\text{OMe})]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{P}(\text{OPh})_3$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) insert  $\text{SO}_2$  into the C–O single bond with formation of metalated sulphonic acid esters  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CHR}\text{SO}_2\text{OMe})]$ . The insertion is stereospecific with retention of configuration at carbon. The complexes  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}(\text{CH}_2\text{CHR}\text{SO}_2\text{OMe})]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) are obtained analogously. Oxidation of  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OMe})]$  with iodine gives the ionic tungsten(IV) alkyl complex  $[\text{Cp}(\text{CO})_3(\text{I})\text{W}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OMe})]^+$ . Triphenylphosphine converts  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_2\text{CHR}\text{SO}_2\text{OMe})]$  into acyl complexes  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHR}\text{SO}_2\text{OMe})]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ), which upon oxidation with  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  in MeOH yield the diesters  $\text{MeOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHR}\text{SO}_2\text{OMe}$ .

#### Zusammenfassung

Die Methoxyethylisen-Komplexe  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CHR}\text{OMe})]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{P}(\text{OPh})_3$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) insertieren  $\text{SO}_2$  in die C–O-Einfachbindung unter Bildung der metallierten Sulfonsäureester  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CHR}\text{SO}_2\text{OMe})]$ . Die Insertion verläuft stereospezifisch unter Retention der Konfiguration am Kohlenstoff. Die Komplexe  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}(\text{CH}_2\text{CHR}\text{SO}_2\text{OMe})]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) werden analog erhalten. Oxidation von  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OMe})]$  mit Iod ergibt den ionischen Wolfram(IV)-Alkylkomplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_3(\text{I})\text{W}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OMe})]^+$ . Triphenylphosphin setzt  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_2\text{CHR}\text{SO}_2\text{OMe})]$  zu den Acylkomplexen  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHR}\text{SO}_2\text{OMe})]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) um, die nach Oxidation mit  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  in MeOH die Diester  $\text{MeOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHR}\text{SO}_2\text{OMe}$  ergeben.

#### Einleitung

Schwefeldioxid findet in der organischen Chemie als Reagenz einige Verwendung [2], großtechnisch wird es u. a. zur Synthese von Alkansulfonsäuren genutzt

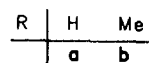
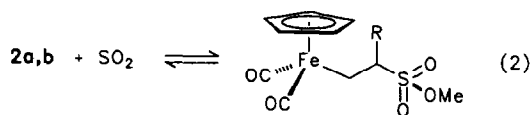
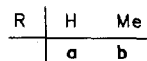
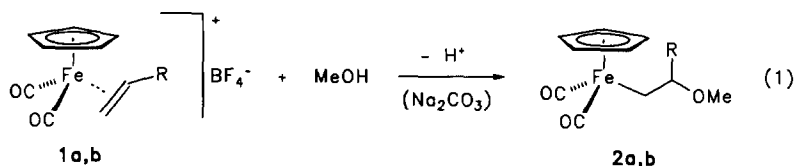
Correspondence to: Prof. Dr. W.A. Schenk.

\* XVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

[2,3]. Da Schwefeldioxid bei der Verbrennung von Kohle und Erdöl und der Verhüttung sulfidischer Erze in riesigen Mengen als Nebenprodukt anfällt, besteht aber immer noch ein erhebliches Interesse an der Erschließung neuer Reaktionswege. Die Koordinationschemie kann hierfür aussichtsreiche neue Ansatzpunkte bieten [4]. Mit metallorganischen Verbindungen reagiert  $\text{SO}_2$  vor allem unter Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung, wobei je nach Natur des Metallfragments O- oder S-Sulfinatokomplexe entstehen [4,5]. Wir berichten hier über einen neuen Reaktionstyp, die Insertion von  $\text{SO}_2$  in die C-O-Einfachbindung von  $\beta$ -Alkoxyalkyl-Metallkomplexen, bei der dem Metallfragment eine entscheidende aktivierende Rolle zukommt.

## Ergebnisse

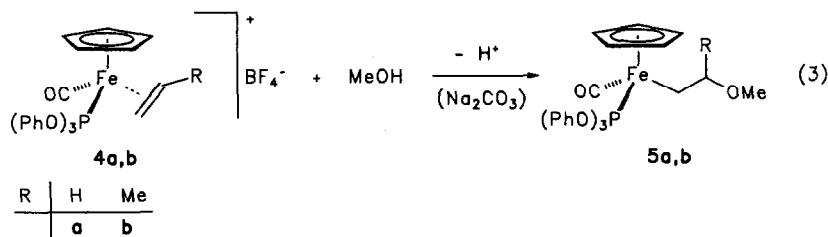
Setzt man die aus den Alkenkomplexen 1 leicht zugänglichen  $\beta$ -Methoxyalkylkomplexe 2 (Gl. 1) [6] bei Raumtemperatur in Benzol mit Schwefeldioxid im Überschuß um, so bilden sich in einer Gleichgewichtsreaktion unter Einschlebung des  $\text{SO}_2$  in die C-O-Einfachbindung die metallorganisch substituierten



Sulfonsäureester 3 (Gl. 2). Auch bei längerer Einwirkung tritt bemerkenswerterweise keine Insertion des  $\text{SO}_2$  in die Fe-C-Bindung ein. Während 3b nur in Lösung spektroskopisch identifiziert werden konnte, ließ sich 3a in befriedigender Ausbeute isolieren. Darüberhinaus kann 3a auch direkt durch Addition von  $\text{SO}_2\text{OMe}^-$  an den Alkenkomplex 1a erhalten werden.

3a ist eine orangefarbene kristalline Verbindung, die in Lösung in Umkehrung von Gl. 2 wieder zerfällt. Beweiskräftig für die Konstitution sind zum einen zwei intensive SO-Valenzschwingungen (Tab. 1) im für Sulfonsäureester üblichen Bereich [7], zum anderen die durch den  $\beta$ -Effekt der Sulfonylgruppe [8] stark hochfeldverschobene  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des metallgebundenen Kohlenstoffatoms (Tab. 2).

Um Informationen über den stereochemischen Verlauf dieser Insertionsreaktion zu erhalten, wurden auch die Alkenkomplexe 4 [9] zunächst in Anlehnung an die bekannte Methode [6] in die  $\beta$ -Methoxyalkylkomplexe 5 überführt (Gl. 3).



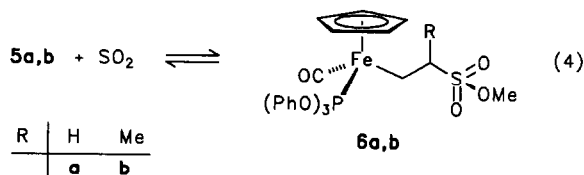
Diese inserieren ebenfalls Schwefeldioxid in einer Gleichgewichtsreaktion, die spektroskopisch gut zu verfolgen ist (Gl. 4). Bemerkenswert und für die mechanistische Interpretation wichtig ist der Befund, daß sich auf dem Weg von **4b** über **5b** nach **6b** das Diastereomerenverhältnis nicht verändert.

Tabelle 1

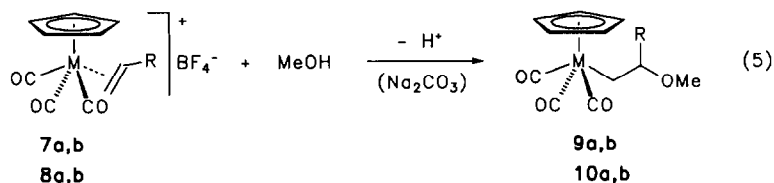
IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der β-Methoxyalkyl- und β-Methoxysulfonylalkyl-Komplexe

Verbindung	IR (cm <sup>-1</sup> )				<sup>1</sup> H-NMR (Kopplungskonstanten in Hz)				
	ν(CO)		ν(SO)		MCH <sub>2</sub>	CHR	CCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
<b>3a</b>	2010s <sup>a</sup>	1948s	1358m	1166m	1.57(m) <sup>b</sup>	3.09(m)		3.37(s)	3.83(s)
<b>3b</b>	2010s <sup>a</sup>	1950s	1334m	1162m	1.10(m) <sup>b</sup>	2.90(m)	1.50(d, 6.0)	3.50(s)	4.00(s)
<b>5a</b>	1940s <sup>a</sup>				1.65(m) <sup>b</sup>	3.72(m)		3.43(s)	3.87(s)
<b>5b</b>	1938s <sup>a</sup>				1.65(m) <sup>b</sup>	3.65(m)	1.30(d, 6.1)	3.09(s)	3.81(s)
<b>5b'</b>					1.65(m) <sup>b</sup>	3.65(m)	1.21(d, 6.1)	3.19(s)	3.70(s)
<b>6a</b>	1944s <sup>a</sup>		1336m	1162m	1.70(m) <sup>b</sup>	3.35(m)		3.44(s)	3.76(s)
<b>6b</b>	1942s <sup>a</sup>		1324m	1164m	1.35(m) <sup>b</sup>	3.35(m)	1.60(d, 6.7)	3.43(s)	3.72(s)
<b>6b'</b>							1.73(d, 6.7)	3.48(s)	3.90(s)
<b>9a</b>	2024s <sup>c</sup>	1936s			1.69(m) <sup>b</sup>	3.60(m)		3.25(s)	4.45(s)
<b>9b</b>	2020s <sup>c</sup>	1936s			1.36(dd) <sup>d,e</sup>	3.40(m)	1.19(d, 6.0)	3.27(s)	5.32(s)
					1.82(dd) <sup>f</sup>				
<b>10a</b>	2016s <sup>c</sup>	1916s			1.55(m) <sup>d</sup>	3.41(m)		3.26(s)	5.33(s)
<b>10b</b>	2016s <sup>c</sup>	1926s			1.47(dd) <sup>d,g</sup>	3.44(m)	1.17(d, 5.9)	3.27(s)	5.42(s)
					1.71(dd) <sup>h</sup>				
<b>11a</b>	2012s <sup>i</sup>	1928s	1344m	1164m	1.62(m) <sup>d</sup>	3.24(m)		3.84(s)	5.34(s)
<b>11b</b>	2020s <sup>k</sup>	1936s	1340m	1160m	1.25(m) <sup>d</sup>	3.40(m)	1.38(d, 6.9)	3.85(s)	5.36(s)
					2.23(m)				
<b>12a</b>	2008s <sup>i</sup>	1916s	1344m	1168m	1.68(m) <sup>d</sup>	3.22(m)		3.84(s)	5.44(s)
<b>12b</b>	2012s <sup>k</sup>	1916s	1340m	1164m	1.30(m) <sup>d</sup>	3.32(m)	1.38(d, 6.8)	3.85(s)	5.47(s)
					2.12(m)				
<b>13</b>	2130w <sup>i</sup>	2092s	1364m	1150m	2.15(m) <sup>l</sup>	3.83(m)		3.92(s)	6.46(s)
		2072s							
<b>14a</b>	1940s <sup>i</sup>	1860vs	1360m	1164m		3.30(m) <sup>l,m</sup>		3.78(s)	5.00(s)
		1608m							
<b>14b</b>	1940s <sup>i</sup>	1850vs	1352m	1164m	3.31(dd) <sup>d,n</sup>		1.29(d, 5.5)	3.80(s)	5.01(s)
		1612s			3.53(dd) <sup>n</sup>				

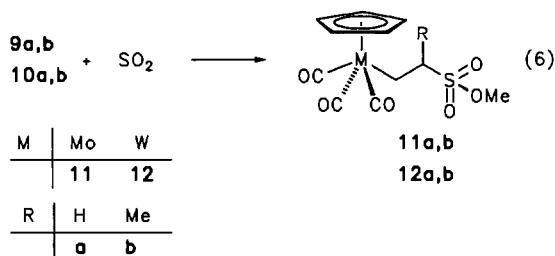
<sup>a</sup> Benzol. <sup>b</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>c</sup> Pentan. <sup>d</sup> CDCl<sub>3</sub>. <sup>e</sup> <sup>2</sup>J(H-H) 11.2, <sup>3</sup>J(H-H) 5.1 Hz. <sup>f</sup> <sup>2</sup>J(H-H) 11.2, <sup>3</sup>J(H-H) 7.5 Hz. <sup>g</sup> <sup>2</sup>J(H-H) 12.1, <sup>3</sup>J(H-H) 4.9 Hz. <sup>h</sup> <sup>2</sup>J(H-H) 12.1, <sup>3</sup>J(H-H) 7.8 Hz. <sup>i</sup> Nujol. <sup>j</sup> Film. <sup>k</sup> CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. <sup>l</sup> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. <sup>m</sup> <sup>2</sup>J(H-H) 17.0, <sup>3</sup>J(H-H) 9.0 Hz.



Nur sporadisch untersucht wurde bisher der nucleophile Angriff an kationischen Alkenkomplexen von Molybdän und Wolfram [10–13]. Wie wir fanden, bereitet die Addition von Methoxid an die Komplexe **7** und **8** keine Probleme (Gl. 5). Ebenso wie beim Eisen [14] werden auch hier Propenkomplexe regioselectiv am



höher substituierten Kohlenstoff angegriffen, da so das sterisch weniger belastete C-Atom am Metall verbleibt. Die  $\beta$ -Methoxypropyl-Komplexe **9b** und **10b** fallen als spektroskopisch reine gelbe bis orangefarbene Öle an, die Methoxyethyl-derivate **9a** und **10a** sind orangefarbene kristalline Festkörper. Die spektralen Daten dieser Verbindungen lehnen sich eng an die der entsprechenden Eisenkomplexe **2** bzw. einfacher Alkylderivate  $[\text{CpM}(\text{CO})_3\text{R}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) an und bedürfen keiner weiteren Diskussion. Auch an diesen Komplexen gelingt die  $\text{SO}_2$ -Insertion



in die zum Metall  $\beta$ -ständige C–O-Einfachbindung problemlos (Gl. 6). Die kettenverzweigten Produkte schmelzen unterhalb Raumtemperatur, **11a** und **12a** werden in Form ockerfarbener Kristallpulver erhalten. Zwei intensive SO-Valenzschwingungen im Infrarotspektrum und das charakteristisch hochfeld-verschobene  $^{13}\text{C}$ -Signal des Metall-gebundenen Kohlenstoffatoms weisen die Verbindungen **11** und **12** als Analoga der Eisenkomplexe **3** aus.

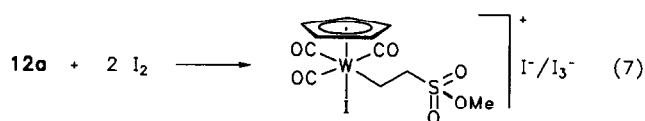
Mit einigen der hier vorgestellten neuen  $\beta$ -Methoxysulfonylalkyl-Komplexe wurden orientierende Versuche zur weiteren Derivatisierung durchgeführt. Die Oxidation von **12a** mit Iod in Benzol ergibt die ionische Verbindung **13**, die aus der Lösung sofort als braunes Pulver ausfällt (Gl. 7). Nach der Elementaranalyse

Tabelle 2

<sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der β-Methoxyalkyl- und β-Methoxysulfonylalkyl-Komplexe

Verbindung	δ( <sup>31</sup> C)						δ( <sup>31</sup> P)
	MCH <sub>2</sub>	CHR	CCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	CO	
3a <sup>a</sup>	-10.1	58.1		54.2	85.3	216.7	
5a <sup>a</sup>	-0.7 <sup>d</sup>	81.2		57.4	82.7	220.3 <sup>e</sup>	176.7
5b <sup>a</sup>	7.7 <sup>d</sup>	84.6	23.0	55.6	83.1	221.0 <sup>e</sup>	175.2
5b'	5.6 <sup>c</sup>	85.1	22.9	55.7	83.0	220.6 <sup>e</sup>	175.3
6a <sup>a</sup>	-11.9 <sup>f</sup>	58.8		54.3	83.1	<sup>b</sup>	175.7
6b <sup>a</sup>	-6.9 <sup>g</sup>	63.3	17.2	54.3	83.0	220.4 <sup>h</sup>	174.8
6b'	-2.5 <sup>f</sup>	65.9	17.4	54.1	83.5	220.8 <sup>h</sup>	175.9
9a <sup>i</sup>	-0.7	78.5		57.4	92.4	228.4 <sup>k</sup> 240.2 <sup>l</sup>	
9b <sup>i</sup>	6.5	82.0	22.8	55.8	92.6	<sup>b</sup>	
10a <sup>i</sup>	-13.6 <sup>m</sup>	79.6		57.3	91.1	217.4 <sup>k</sup> 228.2 <sup>l</sup>	
10b <sup>i</sup>	-5.2 <sup>n</sup>	82.3	23.0	55.8	91.3	218.1 <sup>k</sup> 229.3 <sup>l</sup>	
11a <sup>i</sup>	-12.4	56.2		55.2	93.0	227.6 <sup>k</sup> 237.6 <sup>l</sup>	
11b <sup>i</sup>	-6.2	62.7	17.0	55.0	95.8	224.2 <sup>k</sup> 233.5 <sup>l</sup>	
12a <sup>i</sup>	-25.5 <sup>o</sup>	57.1		55.2	91.7	217.5 <sup>k</sup> 226.4 <sup>l</sup>	
12b <sup>i</sup>	-19.4	63.2	17.2	54.9	91.8	218.2 <sup>k</sup> 227.1 <sup>l</sup>	
13 <sup>p</sup>	-4.4	58.0		57.2	95.2	179.4	
14a <sup>i</sup>	45.3 <sup>q</sup>	46.1		55.9	96.4	237.9 <sup>r</sup> 262.9 <sup>s</sup>	65.6
14b <sup>i</sup>	51.9 <sup>q</sup>	62.9	14.6	55.4	96.3	238.4 <sup>r</sup> 262.7 <sup>s</sup>	66.1

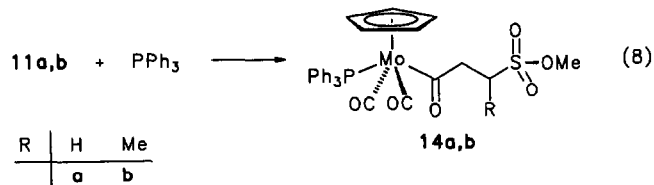
<sup>a</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>b</sup> Wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet. <sup>c</sup> d, 31 Hz. <sup>d</sup> d, 30 Hz. <sup>e</sup> d, 41 Hz. <sup>f</sup> d, 32 Hz. <sup>g</sup> d, 34 Hz. <sup>h</sup> d, 46 Hz. <sup>i</sup> CDCl<sub>3</sub>. <sup>k</sup> cis zu CH<sub>2</sub>. <sup>l</sup> trans zu CH<sub>2</sub>. <sup>m</sup> J(W-C) 32 Hz. <sup>n</sup> J(W-C) 34 Hz. <sup>o</sup> J(W-C) 36 Hz. <sup>p</sup> CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. <sup>q</sup> COCH<sub>2</sub>. <sup>r</sup> d, 24 Hz. <sup>s</sup> d, 11 Hz.



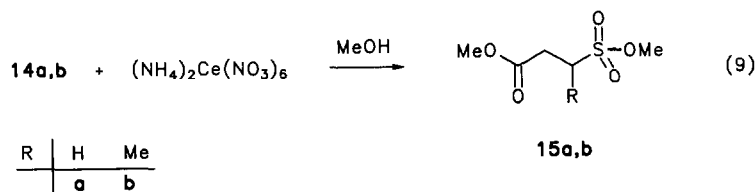
13

liegen im Gitter Iodid und Triiodid etwa im Verhältnis 1/1 nebeneinander vor, ein Austausch gegen PF<sub>6</sub><sup>-</sup> scheiterte an der zu geringen Stabilität dieser Verbindung. Im Einklang mit der hohen formalen Oxidationsstufe des Wolframs (+IV) — vergleichbare Komplexe wurden erst kürzlich durch Oxidation von [CpW(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>] erhalten [15] — besitzt **13** stark tieffeldverschobene <sup>1</sup>H-Signale für die Cp- und WCH<sub>2</sub>-Gruppe und außerordentlich hochfrequente CO-Valenzschwingungen. Das beobachtete Bandenmuster spricht für eine meridionale Anordnung der CO-Liganden, die aber in Lösung rasch ihre Position wechseln, so daß im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nur ein gemeinsames Signal beobachtet wird.

Aus den Molybdänkomplexen **11** erhält man mit Triphenylphosphin in glatter Reaktion die erwarteten CO-Insertionsprodukte **14** (Gl. 8), die in befriedigenden



Ausbeuten in Form ockerfarbener Kristallpulver isoliert werden. Deren Konstitution ergibt sich zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten, die im für Komplexe dieser Art üblichen Rahmen liegen. Oxidative Demetallierung mit  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  in Methanol (Gl. 9) schließlich liefert die  $\beta$ -Methoxysulfonylcarbonsäureester **15** [16].

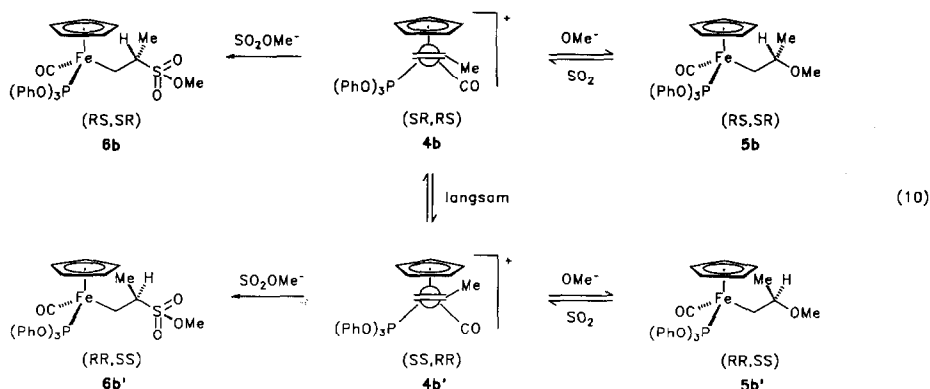


## Diskussion

Die Addition von Alkoxid an kationische Alkenkomplexe ist reversibel, electrophiler Angriff am Sauerstoff führt zur Rückbildung der Edukte [6]. Offenbar ist auch  $\text{SO}_2$  genügend electrophil, um die Methoxyethyl-Metallkomplexe **2** zu spalten. Die ionischen Fragmente  $1^+$  und  $\text{SO}_2\text{OMe}^-$  vereinigen sich anschließend zu den Insertionsprodukten **3**, wie durch ein separates Experiment belegt werden konnte [17].

Um diese Vorstellungen zu untermauern, haben wir die Stereochemie von  $\text{OMe}^-$ -Addition und  $\text{SO}_2$ -Insertion am Diastereomergemisch **4b/4b'** untersucht. In Alkenkomplexen dieser Art ist die (*RS,SR*)-Form thermodynamisch begünstigt, häufig allerdings nur um einen geringen Betrag [18–20]. NMR-Untersuchungen [18,20] und Röntgenstrukturbestimmungen [20] weisen das in Gl. 10 gezeigte Rotamer als das bevorzugte aus.

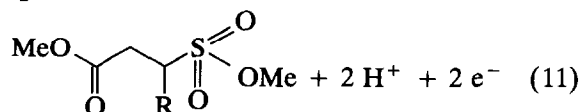
Die Zusammensetzung des bei der Synthese anfallenden Diastereomergemisches **4b:4b'** von 1.3:1 ließ sich weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  unter Propen-Überdruck verändern. Offenbar stellt sich hier, anders als bei den verwandten Rheniumkomplexen  $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})]^+$  [20], das Diastereomergleichgewicht infolge der leichten Dissoziation des Alkens [19] bereits bei Raumtemperatur langsam ein. Die Tatsache, daß sich das Diastereomerenverhältnis bei beiden Reaktionen nicht ändert, zeigt, daß sowohl  $\text{OMe}^-$ -Addition als auch  $\text{SO}_2$ -Insertion stereospezifisch verlaufen — für die nucleophile Addition ist dies bereits bestens dokumentiert [14]. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität muß dann sowohl die Rückspaltung zum Alkenkomplex als auch die Wiederanlagerung des Methoxysulfitions jeweils



unter Inversion am Kohlenstoff verlaufen. In summa ergibt sich somit eine Insertion in die C–O-Einfachbindung unter Retention am Kohlenstoff.

Eine nicht zu hohe Elektronendichte am Metallzentrum begünstigt die hier beschriebene Insertionsreaktion. Wie wir fanden, wird von den elektronenreicheren Komplexen  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OMe})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) nur noch  $\text{OMe}^-$  abstrahiert, eine Addition des verhältnismäßig schwachen Nucleophils  $\text{SO}_2\text{OMe}^-$  am koordinierten Alken erfolgt nicht mehr. Die  $d^4$ -Komplexe **9** und **10**, die noch elektronärmer sind als die  $d^6$ -Systeme **2** und **5**, insertieren dagegen  $\text{SO}_2$  wieder außerordentlich bereitwillig in die C–O-Bindung. In keinem Fall wird jedoch eine Einschlebung des Schwefeldioxids in die Metall–Kohlenstoff-Bindung beobachtet. Deren Reaktivität wird durch den elektronenziehenden Effekt der  $\text{SO}_2\text{OMe}$ -Gruppe so weit herabgesetzt, daß  $\text{SO}_2$  nicht mehr am Metall-gebundenen Kohlenstoff angreift. Aus dem gleichen Grunde kommt es bei der Oxidation mit Iod zumindest beim Wolframkomplex **12a** nicht zu einer electrophilen Spaltung der W–C-Bindung, sondern zu einer Oxidation zum  $d^2$ -Komplex **13**.

Alle Versuche, an den Wolframkomplexen **12a,b** mit CO unter Druck oder mit tertiären Phosphinen eine CO-Insertion zu erzielen, verliefen ohne Ergebnis. Dies dokumentiert erneut die hohe Stabilität der Wolfram–Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung in Komplexen dieser Art [21]. Die wesentlich reaktiveren Molybdänverbindungen **11a,b** werden von CO, wie das an einfachen Alkylkomplexen  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{R}]$  schon früher beobachtet worden war [22], zu  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  abgebaut. Problemlos gelingt dagegen die Verschiebung der Metall-gebundenen Alkylgruppe auf einen CO-Liganden bei der Umsetzung mit Triphenylphosphin. Im Einklang mit früheren Ergebnissen [23] entstehen dabei ausschließlich die *trans*-Isomere. Aus diesen erhält man durch oxidative Demetallierung mit  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  die Diester **15a,b**. Gleichung 11 faßt deren Bildung aus den einfachen Bausteinen Alken, Alkohol, CO und  $\text{SO}_2$



zusammen. Weitere Untersuchungen werden dem Ziel dienen, die hier beschriebene neuartige  $\text{SO}_2$ -Insertion in einen Katalysezyklus einzufügen.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: JEOL FX 90 Q ( $^{31}\text{P}$ ), Bruker AMX 400 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), chemische Verschiebungen in ppm gegen TMS bzw. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . IR-Spektren: Bruker IFS 25. Folgende Ausgangssubstanzen wurden nach Literaturangaben erhalten:  $\text{Na}[\text{SO}_2\text{OMe}]$  [24],  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{CHR})\text{BF}_4]$  (**1a,b**) [25],  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CHROME})]$  (**2a,b**) [6],  $[\text{CpFe}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{CH}_2\text{CHR})\text{BF}_4]$  (**4a,b**) [9],  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$  (**7a**) [26],  $[\text{CpW}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$  (**8a**) [10],  $[\text{CpM}(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{CHMe})\text{BF}_4]$  (**7b, 8b**) [27].

### $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{OMe})]$ (**3a**)

A. Eine Suspension von 0.41 g **1a** (1.40 mmol) und 0.33 g  $\text{Na}[\text{SO}_2\text{OMe}]$  (2.80 mmol) in 30 ml THF wird bei 20°C 2 h gerührt. Anschließend wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 20 ml Toluol extrahiert, filtriert, das Filtrat auf 5 ml eingengt und das Produkt mit 20 ml Petrolether gefällt. Ausbeute 0.093 g (22%), orangefarbenes Kristallpulver.

B. In eine Lösung von 0.11 g **2a** (0.45 mmol) in 5 ml Benzol wird bei 20°C kurz  $\text{SO}_2$  eingeleitet. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat auf 2 ml eingengt und das Produkt mit 5 ml Petrolether ausgefällt. Ausbeute 0.072 g (54%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 62°C. (Gef.: C, 40.68; H, 4.08; Fe, 18.00; S, 10.62.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FeO}_5\text{S}$  ber.: C, 40.02; H, 4.03; Fe 18.61; S, 10.68%).

### $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CHMeSO}_2\text{OMe})]$ (**3b**)

NMR-Versuch. In einem 5 mm-NMR-Rohr wurden 0.091 g **3b** (0.36 mmol) in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und mit  $\text{SO}_2$  behandelt. Ein sofort aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte die quantitative Bildung von **3b** an. Bei allen Versuchen, diese Substanz zu isolieren, wurden nur das Edukt **2b** bzw. Zersetzungsprodukte erhalten.

### $[\text{Cp}(\text{CO})\{\text{(PhO)}_3\text{P}\}\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OMe})]$ (**5a**)

Eine Lösung von 0.20 g **4a** (0.34 mmol) in 20 ml Methanol wird mit 0.05 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.43 mmol) versetzt und 30 min bei 20°C gerührt. Anschließend wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 20 ml Petrolether extrahiert, filtriert, und das Filtrat zur Trockne abgezogen. Ausbeute 0.16 g (89%), gelbes Kristallpulver, Zers.-P. 74°C. (Gef.: C, 62.65; H, 5.14; Fe, 11.29.  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{FeO}_5\text{P}$  ber.: C, 62.57; H, 5.25; Fe, 10.77%).

### $[\text{Cp}(\text{CO})\{\text{(PhO)}_3\text{P}\}\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CHMeOMe})]$ (**5b**)

Diese Substanz erhält man analog zu **5a** in 88% Ausbeute als gelbes Öl, laut NMR-Spektrum ein 1.3/1-Diastereomergemisch.

### $[\text{Cp}(\text{CO})\{\text{(PhO)}_3\text{P}\}\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CHRSO}_2\text{OMe})]$ (**6a,b**)

NMR-Versuch. 0.30 mmol **5a,b** wurden in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und mit  $\text{SO}_2$  behandelt. Sofort aufgenommene NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) zeigten die quantitative Bildung der Insertionsprodukte **6a** bzw. **6b** (1.3/1-Diastereomergemisch) an, die sich jedoch nicht isolieren ließen.



*[Cp(CO)<sub>3</sub>Mo(CH<sub>2</sub>CHROME)] (9a,b)*

Eine Lösung von 0.60 mmol Alkenkomplex **7a,b** in 20 ml Dichlormethan wird bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit dem entsprechenden Alken gesättigt, mit 4 ml Methanol und 0.08 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.75 mmol) versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wird bei  $-10^{\circ}\text{C}$  das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 ml Petrolether extrahiert, filtriert und zur Trockne abgezogen. **9a**: Ausbeute 74%, orangefarbenes Kristallpulver, Zers.-P.  $37^{\circ}\text{C}$ . (Gef.: C, 43.15; H, 3.74.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{MoO}_4$  ber.: C, 43.44; H, 3.98%). **9b**: Ausbeute 66%, orangefarbenes Öl.

*[Cp(CO)<sub>3</sub>W(CH<sub>2</sub>CHROME)] (10a,b)*

Eine Lösung von 1.00 mmol Alkenkomplex **8a,b** in 30 ml Dichlormethan wird mit 6 ml Methanol und 0.14 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1.35 mmol) versetzt und 30 min gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 10 ml Petrolether extrahiert, filtriert und zur Trockne abgezogen. **10a**: Ausbeute 80%, gelbes Kristallpulver, Schmp.  $42^{\circ}\text{C}$ . (Gef.: C, 34.07; H, 3.00.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{W}$  ber.: C, 33.70; H, 3.09%). **10b**: Ausbeute 79%, gelbes Öl.

*[Cp(CO)<sub>3</sub>Mo(CH<sub>2</sub>CHRSO<sub>2</sub>OMe)] (11a,b)*

Auf eine Lösung von 0.20 mmol **9a,b** in 5 ml Petrolether wird bei  $-40^{\circ}\text{C}$  1 ml  $\text{SO}_2$  kondensiert. Man läßt die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. **11a**: Ausbeute 90%, ockerfarbenes Kristallpulver, Zers.-P.  $91^{\circ}\text{C}$ . (Gef.: C, 35.31; H, 3.33; S, 7.43.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{MoO}_6\text{S}$  ber.: C, 35.88; H, 3.29; S, 8.71%). **11b**: Ausbeute 82%, orangefarbenes Öl.

*[Cp(CO)<sub>3</sub>W(CH<sub>2</sub>CHRSO<sub>2</sub>OMe)] (12a,b)*

Eine Lösung von 1.00 mmol **10a,b** in 2 ml Chloroform wird mit  $\text{SO}_2$  gesättigt und 20 min stehen gelassen. Anschließend engt man auf 0.5 ml ein und fällt mit 5 ml Petrolether. **12a**: Ausbeute 74%, ockerfarbenes Kristallpulver, Zers.-P.  $69^{\circ}\text{C}$ . (Gef.: C, 30.22; H, 2.61; S, 5.92.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{SW}$  ber.: C, 28.97; H, 2.65; S, 7.03%). **12b**: Ausbeute 67%, orangefarbenes Öl.

*[Cp(CO)<sub>3</sub>(I)W(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>OMe)]I / I<sub>3</sub> (13)*

Eine Lösung von 0.19 g **12a** (0.35 mmol) in 5 ml Benzol wird mit 0.27 g Iod (1.06 mmol) versetzt und 30 min gerührt. Der braune Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Petrolether gewaschen. Ausbeute 0.28 g (93%), braunes Kristallpulver, Schmp.  $61^{\circ}\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 15.83; H, 1.40; I, 41.04.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{I}_3\text{O}_6\text{SW}$  ber.: C, 15.79; H, 1.45; I, 45.49%).

*[Cp(CO)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Mo(C(O)CH<sub>2</sub>CHRSO<sub>2</sub>OMe)] (14a,b)*

Eine Lösung von 1.00 mmol **11a,b** und 1.31 g  $\text{PPh}_3$  (5.00 mmol) in 5 ml Acetonitril wird 15 h gerührt. Anschließend engt man im Vakuum auf 1 ml ein, bringt den gelösten Anteil auf eine Kieselgelsäule ( $20 \times 2$  cm) und eluiert mit Toluol. Die gelbe Zone wird aufgefangen, im Vakuum auf wenige ml eingengt und das Produkt mit Petrolether gefällt. **14a**: Ausbeute 56%, ockerfarbenes Kristallpulver, Zers.-P.  $83^{\circ}\text{C}$ . (Gef.: C, 55.52; H, 4.33; S, 4.41.  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{MoO}_6\text{PS}$  ber.: C, 55.24; H, 4.32; S, 5.09%). **14b**: Ausbeute 48%, ockerfarbenes Kristallpulver, Zers.-P.  $68^{\circ}\text{C}$ . (Gef.: C, 55.87; H, 4.64.  $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{MoO}_6\text{PS}$  ber.: C, 55.91; H, 4.54%).

*MeOC(O)CH<sub>2</sub>CHRSO<sub>2</sub>OMe (15a,b)*

Zu einer Lösung von 1.50 mmol Acylkomplex **14a,b** in 10 ml Methanol gibt man 1.64 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (3.00 mmol) und läßt 15 h rühren. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Petrolether extrahiert. Beim Eindampfen des Extrakts erhält man den spektroskopisch reinen Diester als farbloses Öl.

**15a:** Ausbeute 20%. IR (Film): 1740s ( $\nu(\text{CO})$ ), 1356s ( $\nu(\text{SO})$ ), 1148s ( $\nu(\text{SO})$ ). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.76 (t, <sup>3</sup>J(H-H) 7.5 Hz, CCH<sub>2</sub>); 3.34 (t, <sup>3</sup>J(H-H) 7.5 Hz, SCH<sub>2</sub>); 3.63 (s, COOCH<sub>3</sub>); 3.80 (s, SO<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  28.4 (CCH<sub>2</sub>); 44.7 (SCH<sub>2</sub>); 52.4 (COOCH<sub>3</sub>); 55.8 (SO<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>); 170.4 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**15b:** Ausbeute 16%. IR (Film): 1736s ( $\nu(\text{CO})$ ), 1352s ( $\nu(\text{SO})$ ), 1160s ( $\nu(\text{SO})$ ). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.46 (d, <sup>3</sup>J(H-H) 6.9 Hz, CCH<sub>3</sub>); 2.53 (dd, <sup>2</sup>J(H-H) 16.7, <sup>3</sup>J(H-H) 6.9 Hz, CCH); 3.03 (dd, <sup>2</sup>J(H-H) 16.7, <sup>3</sup>J(H-H) 4.7 Hz, CCH); 3.66 (m, SCH); 3.72 (s, COOCH<sub>3</sub>); 3.89 (s, SO<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  14.7 (CCH<sub>3</sub>); 35.6 (CCH<sub>2</sub>); 52.3 (SCH); 52.4 (COOCH<sub>3</sub>); 55.6 (SO<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>).

**Dank**

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im SFB 347 "Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle" und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert. Der BASF A.G. danken wir für Spenden von Mo(CO)<sub>6</sub> und Fe(CO)<sub>5</sub>.

**Literatur**

- 1 W.A. Schenk, E. Dombrowski, I. Reuther und T. Stur, Z. Naturforsch., Teil B, 47 (1992) 732.
- 2 S. Geyer und R. Mayer, Wiss. Zeitschr. der Techn. Univ. Dresden, 37 (1988) 125.
- 3 K. Weissermel und H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, S. 87.
- 4 W.A. Schenk, Angew. Chem., 99 (1987) 101; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 26 (1987) 98.
- 5 A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem., 12 (1974) 31; R.R. Ryan, G.J. Kubas, D.C. Moody und P.G. Eller, Struct. Bonding, 46 (1981) 47.
- 6 P. Lennon, M. Madhavarao, A. Rosan und M. Rosenblum, J. Organomet. Chem., 108 (1976) 93.
- 7 G.R. Pachler, F. Matlok und H.-U. Gremlich, Merck FT-IR-Atlas, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, S. 52.
- 8 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1984, S. 163.
- 9 D.L. Reger und C.J. Coleman, Inorg. Chem., 18 (1979) 3155.
- 10 W.H. Knoth, Inorg. Chem., 14 (1975) 1566.
- 11 B. Olgemöller und W. Beck, Chem. Ber., 114 (1981) 867.
- 12 W. Beck, Polyhedron, 7 (1988) 2255.
- 13 S. Kegley, D.T. Bergstrom, L.S. Crocker, E.P. Weiss, W.G. Berndt und A.L. Rheingold, Organometallics, 10 (1991) 567.
- 14 M. Rosenblum, J. Organomet. Chem., 300 (1986) 191.
- 15 V. Skagestad und M. Tilset, Organometallics, 10 (1991) 2110.
- 16 E. Bendel, B. Fell, A. Commichau, H. Hübner und W. Meltzow, J. Chromatogr., 19 (1965) 277; L.A. Bigelow, H.W. Sigmon und D.H. Wilcox, J. Am. Chem. Soc., 57 (1935) 2521.
- 17 Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die Insertion von SO<sub>2</sub> in die C-O-Bindung von [Cp(CO)(Ph<sub>3</sub>P)FeCH<sub>2</sub>OR] diskutiert: T.C. Flood, F.J. Di Santi und D.L. Miles, Inorg. Chem., 15 (1976) 1910.
- 18 A. Cutler, D. Ehntholt, P. Lennon, K. Nicholas, D.F. Marten, M. Madhavarao, S. Raghu, A. Rosan und M. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 3149.
- 19 M. Brookhart, J.R. Tucker und G.R. Husk, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 258.

- 20 G.S. Bodner, T.-S. Peng, A.M. Arif und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 9 (1990) 1191; T.-S. Peng, A.M. Arif und J.A. Gladysz, *Helv. Chim. Acta*, 75 (1992) 442.
- 21 F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 305; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 299.
- 22 R.B. King, A.D. King, M.Z. Iqbal und C.C. Frazier, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1687.
- 23 K.W. Barnett, D.L. Beach, S.P. Gaydos und T.G. Pollmann, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 121.
- 24 A. Simon und H. Kriegsmann, *J. Phys. Chem.*, 204 (1955) 369.
- 25 W.P. Giering und M. Rosenblum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 441.
- 26 M. Cousin und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963) 889.
- 27 W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch., Teil B*, 33 (1978) 1214.