

### Preliminary communication

## DER ERSTE METALLKOMPLEX DES UNSUBSTITUIERTEN SULFINS, $\text{CH}_2\text{SO}$

MAX HERBERHOLD \* und ANTHONY F. HILL

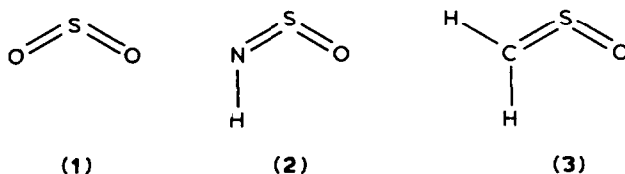
*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, 8580 Bayreuth  
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 25. April 1986)

### Summary

The electron-rich thioformaldehyde complex,  $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{CH}_2\text{S})(\text{PPh}_3)_2$ , is oxidized by 3-chloroperbenzoic acid at the sulphur atom to give the first example of a complex containing an unsubstituted sulfine,  $\text{CH}_2\text{SO}$ . Spectroscopic data for  $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{CH}_2\text{SO})(\text{PPh}_3)_2$  are compared with those of the isolobally related  $\text{SO}_2$  complex,  $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{SO}_2)(\text{PPh}_3)_2$ , prepared from  $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$  and  $\text{SO}_2$ .

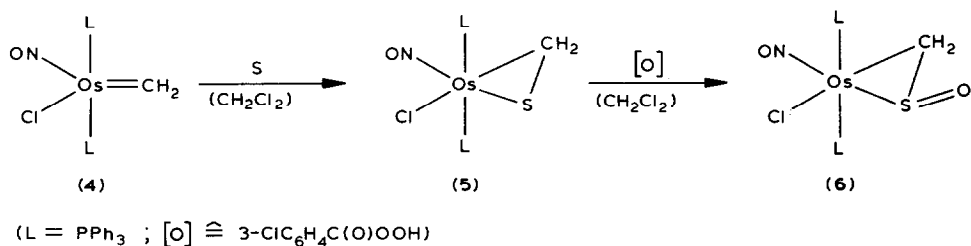
Nach der Isolobal-Analogie [1] ist zu erwarten, dass neben den zahlreichen Übergangsmetallkomplexen des Schwefeldioxids **1** [2] strukturanaloge Komplexe des Sulfinylamins **2** und des Sulfins **3** existieren [3].



Während **2** aus Ammoniak und Thionylchlorid synthetisiert werden kann [4], lässt sich das unsubstituierte Sulfins **3** bisher nur durch Pyrolysereaktionen [5–7] als kurzlebige Spezies in der Gasphase erzeugen [8]. Aufgrund des Mikrowellen- [5] und Photoelektronen-Spektrums [6] sowie einer IR-Untersuchung (in Argon-Matrix) [7] sind die räumliche und elektronische Struktur des Sulfins  $\text{CH}_2\text{SO}$  (**3**) jedoch gut bekannt; MO-Berechnungen liegen ebenfalls vor [9]. Es gibt Hinweise, dass **3** als kurzlebige Zwischenstufe bei verschiedenen Umsetzungen auftritt [10,11].

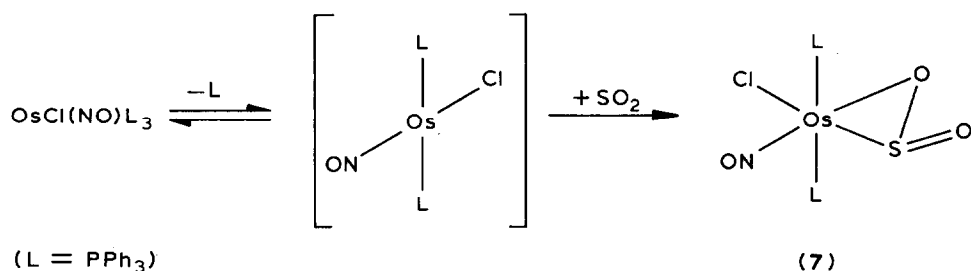
Additionsverbindungen substituierter Sulfine mit Metallkomplexen des Rhodiums [12] und Platins [13] konnten durch die direkte Reaktion des vorgefertigten Sulfins mit koordinativ ungesättigten Komplexfragmenten dargestellt werden. Nachdem die unsubstituierte Stammverbindung  $\text{CH}_2\text{SO}$  (**3**) jedoch nicht in freier Form als Ligand zur Verfügung steht, haben wir das Molekül in der schützenden Koor-

dinationssphäre eines Metallkomplexes aus seinen Bestandteilen  $\text{CH}_2$ , S und O zusammengefügt. Ausgehend von dem elektronenreichen Methylen-Komplex  $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2$  (**4**) [14], der mit Schwefel in bekannter Weise in den Thioformaldehyd-Komplex **5** übergeht [14], lässt sich durch anschließende Oxidation mit 3-Chlor-perbenzoesäure der gelbe Sulfin-Komplex **6** erhalten. Die Oxidation von Schwefel-Liganden durch Persäuren ist eine inzwischen wohl etablierte Methode (vgl. [15]).



Das IR-Spektrum von **6** zeigt eine starke Absorption bei  $1035\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{S}=\text{O})$ ), wie es für  $\eta^2\text{-(CS)}$ -gebundene Sulfinliganden zu erwarten ist; eine  $\eta^1\text{-(S)}$ -Koordinations des Liganden  $\text{CH}_2\text{SO}$  würde zwei starke Banden ( $\nu(\text{S}=\text{O})$  und  $\nu(\text{S}=\text{C})$ , gekoppelt) ergeben [12,13]. Nach dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum enthält **6** zwei unterschiedliche Phosphoratome (XY-System), und nach den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind auch die beiden Methylenprotonen ( $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{B}$ ) verschieden. Das im  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtete AB-System spaltet unter dem Einfluss der beiden unterschiedlichen Phosphoratome in ein 16-Linien ABXY-System auf. Diese Befunde (Fig. 1 und Tabelle 1) belegen eine Struktur, in der das Sulfin **3** über die  $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung  $\pi$ -koordiniert ist und der Schwefel pyramidale Konfiguration (mit einem freien Elektronenpaar) besitzt.

Um die koordinativen Eigenschaften von  $\text{CH}_2\text{SO}$  (**3**) mit denen des analogen Liganden  $\text{SO}_2$  (**1**) vergleichen zu können, haben wir den **6** entsprechenden gelben Komplex **7** dargestellt. Er entsteht durch Substitution eines labilen  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Liganden in  $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$  [14] in guten Ausbeuten.



Der zu **7** analoge Ruthenium-Komplex enthält nach der Röntgenstrukturanalyse [16] einen  $\eta^2\text{-(SO)}$ -gebundenen Schwefeldioxid-Liganden. Da die IR-Spektren nahezu deckungsgleich sind, kann für **7** eine gleichartige Struktur angenommen werden.

In Tabelle 1 sind die spektroskopischen Daten der Osmiumkomplexe **4**–**7** zusammengestellt. Die sehr ähnlichen  $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen in **5**–**7** zeigen, dass die Liganden Thioformaldehyd und Sulfin ebenso wie Schwefeldioxid hohen Akzeptorcharakter besitzen. Eine ausführliche Arbeit über  $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ -Komplexe mit schwe-

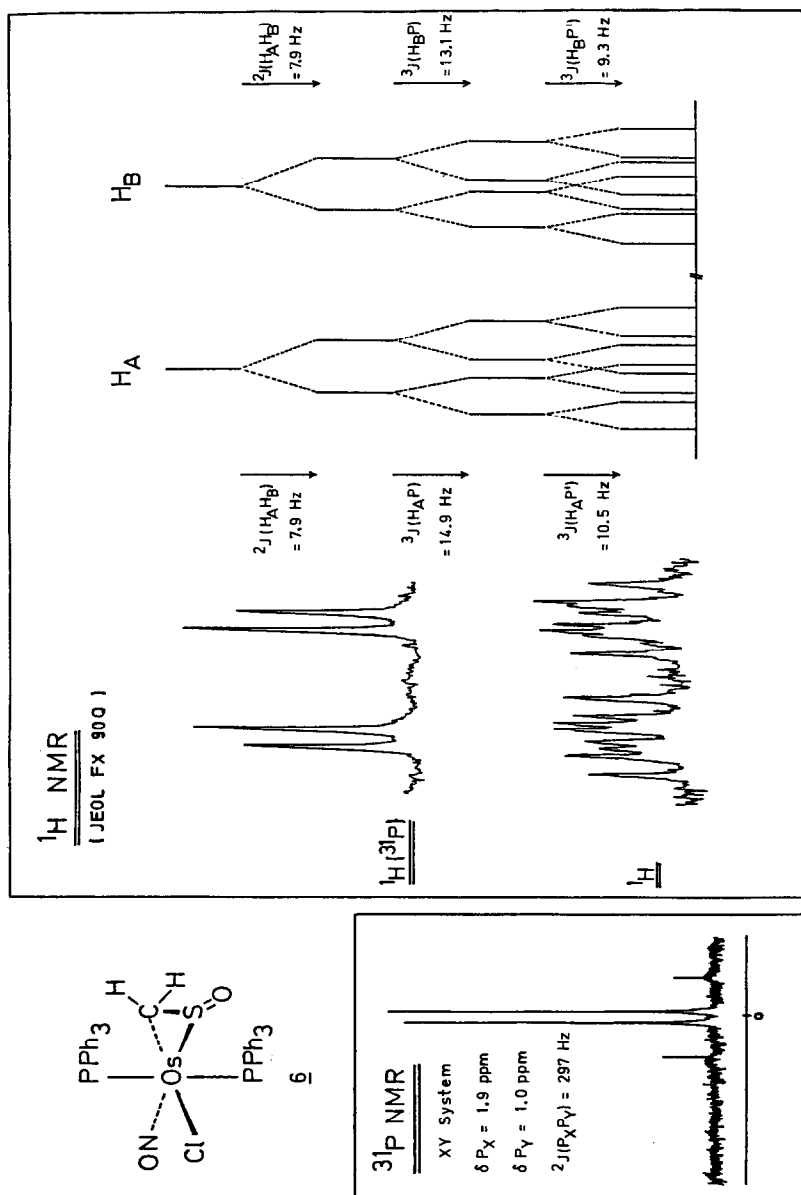
Fig. 1. NMR-Spektren des Sulfin-Komplexes  $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{CH}_2\text{SO})(\text{PPh}_3)_2$  (6).

TABELLE 1  
SPEKTROSKOPISCHE DATEN

| Verbindung                              | Ref.             | Infrarot <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> ) |                    |                                                                           | NMR (ppm (Hz)) <sup>b</sup>          |                                        |
|-----------------------------------------|------------------|-------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
|                                         |                  | $\nu(\text{NO})$                          | $\nu(\text{OsCl})$ | $\nu(\text{SO})$                                                          | <sup>1</sup> H( <sup>3</sup> J(P,H)) | <sup>31</sup> P( <sup>2</sup> J(P,P')) |
| 1 SO <sub>2</sub> (Gas)                 | [18]             |                                           |                    | 1362 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$<br>1151 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ |                                      |                                        |
| 3 CH <sub>2</sub> SO (Ar-Matrix)        | [7]              |                                           |                    | 1357 $\nu_{\text{as}}(\text{CSO})$<br>1165 $\nu_{\text{s}}(\text{CSO})$   |                                      |                                        |
| 4 L <sub>n</sub> Os(CH <sub>2</sub> )   | [14]             | 1630                                      | 285                | —                                                                         | 13.81 (19.4)                         | —0.3                                   |
| 5 L <sub>n</sub> Os(CH <sub>2</sub> S)  | [14]             | 1728                                      | 280                | —                                                                         | 3.55 (2.0)                           | —9.3                                   |
| 6 L <sub>n</sub> Os(CH <sub>2</sub> SO) | [ <sup>c</sup> ] | 1719                                      | 282                | 1035                                                                      | 2.67 (10.5; 14.9)                    | 1.9                                    |
|                                         |                  |                                           |                    |                                                                           |                                      | <sup>d</sup> (297)                     |
|                                         |                  |                                           |                    |                                                                           | 2.11 (9.3; 13.1)                     | —1.0                                   |
| 7 L <sub>n</sub> Os(SO <sub>2</sub> )   | [ <sup>c</sup> ] | 1737                                      | 278                | 1133<br>846                                                               | —                                    | 3.6                                    |

<sup>a</sup> Nujol (4000–400 cm<sup>-1</sup>), CsI (400–200 cm<sup>-1</sup>). <sup>b</sup> Gesättigte Lösungen in CDCl<sub>3</sub>, 25°C, bezogen auf int. Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (<sup>1</sup>H) bzw. ext. D<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O (<sup>31</sup>P). <sup>c</sup> Diese Arbeit. <sup>d</sup> <sup>2</sup>J(H,H) 7.9 Hz.

felhaltigen Liganden (einschliesslich der aus OsCl(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [14] zugänglichen Dischwefel-Verbindung OsCl(NO)(S<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und ihres Oxidationsprodukts OsCl(NO)(S<sub>2</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ist in Vorbereitung [17].

#### Präparative Vorschriften

*OsCl(NO)(CH<sub>2</sub>SO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (6).* Eine Lösung von 0.16 g (0.18 mmol) 5 · 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [14] in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –78°C unter starkem Rühren mit 0.04 g (0.19 mmol) käuflicher 3-Chlor-perbenzoesäure versetzt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens abgezogen und der Rückstand über Dünnschichtplatten chromatographiert (Merck Silicagel GF 254, Elution mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH ergab 0.10 g (65%) gelbe Kristalle von 6, Fp 228°C.

*OsCl(NO)(SO<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7).* Zur Darstellung von OsCl(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wird eine Suspension von 0.30 g (0.36 mmol) OsCl(CO<sub>3</sub>)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [19] und 0.20 g (0.76 mmol) PPh<sub>3</sub> in 4 ml N<sub>2</sub>-gesättigtem Toluol 5 min am Rückfluss erhitzt. Dann wird 10 s lang SO<sub>2</sub> über die heisse Lösung geleitet. Beim Abkühlen beginnt 7 auszukristallisieren. Nach Zugabe von 5 ml Pentan wird das Gemisch über Nacht auf Trockeneis gestellt. Die gelben Kristalle werden mit Pentan gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und im Dunkeln unter N<sub>2</sub>-Schutz aufbewahrt. Ausbeute 0.25 g (83%), Fp 201°C.

**Dank.** Die beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Stipendium an A.F. Hill (1985/86).

#### Literatur

- 1 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 2 Übersichten: (a) D.M.P. Mingos, *Trans. Met. Chem.*, 3 (1978) 1; (b) G.J. Kubas, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 182; (c) R.R. Ryan, G.J. Kubas, D.C. Moody und P.G. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)*, 46 (1981) 47.

- 3 Folgende Bezeichnungen für  $\text{CH}_2\text{SO}$  (3) sind in Gebrauch: Sulfin, Methylen-oxosulfuran, Thioformaldehyd-S-oxid und Methanthial-S-oxid; letztere wird von Chem. Abstr. verwendet.
- 4 P.W. Schenk, E. Krone und H. Kartono-Soeratman, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 710.
- 5 (a) E. Block, R.E. Penn, R.J. Olsen und P.F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1264; (b) R.E. Penn und R.J. Olsen, *J. Mol. Spectr.*, 61 (1976) 21.
- 6 (a) E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus und B. Solouki, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 383; (b) H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block und L.K. Reville, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 287.
- 7 D.E. Powers, C.A. Arrington, W.C. Harris, E. Block und V.F. Kalasinsky, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 1890.
- 8 Als Vorläufer-Verbindungen für 3 kommen Dimethylsulfoxid [5], 1,3-Dithietan-1-oxid [5–7], Methansulfinylchlorid [6] oder Allyl-methylsulfoxid [7] in Betracht.
- 9 (a) J. van Lierop, A. van der Avoird und B. Zwanenburg, *Tetrahedron*, 33 (1977) 539; (b) G. Karlström, B.O. Roos und L. Carlsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1557.
- 10 I.-P. Lorenz, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 285.
- 11 F. Freeman und M.C. Keindl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 138.
- 12 J.W. Gosselink, A.M.F. Brouwers, G. van Koten und K. Vrieze, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 397 und dort zitierte Literatur.
- 13 J.W. Gosselink, H. Bulthuis und G. van Koten, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 1342 und dort zitierte Literatur.
- 14 (a) A.F. Hill, W.R. Roper, J.M. Waters und A.H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5939; (b) A.H. Wright, Ph.D. Thesis, Univ. Auckland (N.Z.), 1983.
- 15 (a) J.E. Hoots, D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3130; (b) M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, (1986) im Druck, und dort zitierte Literatur.
- 16 R.D. Wilson und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2134.
- 17 M. Herberhold und A.F. Hill, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 18 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1966, S. 48.
- 19 K.R. Laing und W.R. Roper, *Chem. Commun.*, (1968) 1568.