

Preliminary communication

SCHWEFEL(IV)-VERBINDUNGEN ALS LIGANDEN

VI *. KOORDINATIVE UND OXIDATIVE ADDITION AN QUADRATISCH-PLANARE IRIDIUM-SCHWEFELDIOXID-KOMPLEXE

WOLFDIETER A. SCHENK * und JOHANNA LEISSNER

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

(Eingegangen den 10. Juni 1986)

Summary

The sulfur dioxide complexes $\text{Ir}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{SO}_2)$ ($\text{R} = i\text{-Pr}$, cyclohexyl) react with CO to give the corresponding carbonyls $\text{Ir}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})$ via the unstable intermediates $\text{Ir}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{SO}_2)$. With H_2 and HCl they form the oxidative-addition products $\text{IrH}_2(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{SO}_2)$ and $\text{IrH}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2(\text{SO}_2)$, respectively.

Übergangsmetallkomplexe des Schwefeldioxids wurden bisher vor allem im Hinblick auf ihre erstaunliche strukturelle Vielfalt untersucht. Das Studium ihrer Reaktionen blieb im wesentlichen auf die SO_2 -Dissoziation und die sogenannte "Sulfatreaktion", die Oxidation mit O_2 zu SO_4 -Komplexen, beschränkt [2]. Einzelne Beispiele belegen jedoch eine durchaus vielfältige Reaktivität, z.B. Substitution anderer Liganden als SO_2 [3], nukleophiler Angriff am Schwefel [4], oder elektrophiler Angriff am Sauerstoff [5]. Im folgenden berichten wir über einige typische Reaktionen der koordinativ ungesättigten quadratisch planaren [6] Komplexe **1a,1b** und **2a,2b** [7]. Insbesondere interessierte uns der Vergleich mit den

$\begin{array}{c} \text{PR}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{M}-\text{SO}_2 \\ \\ \text{PR}_3 \end{array}$	M/R	iPr	cHx
	Rh	1a	1b
	Ir	2a	2b

analogen Schwefelmonoxid-Komplexen, über die wir kürzlich in anderem Zusammenhang berichtet hatten [8,9].

* V. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ADDITIONSPRODUKTE **6a,6b** UND **7a,7b**

Verb.	$\nu(\text{Ir-H})^a$ (cm^{-1})	$\nu(\text{S-O})^a$ (cm^{-1})	$\delta(^1\text{H})^b$ (ppm)	$J(\text{P-H})$ (Hz)	$J(\text{H-H})$ (Hz)	$\delta(^{31}\text{P})^c$ (ppm)
6a	2225	1290	-11.9	16	6	33.8
	2165	1120	-20.5	12		
6b	2221	1290	-11.4	15	6	24.5
	2172	1121	-20.3	12		
7a	2237	1320	-16.1	11		17.3
		1144				
7b	2245	1317	-18.7	12		-3.5
		1143				

^a In Nujol. ^b In CD_2Cl_2 . ^c In Toluol- d_8 .

äquivalenten Phosphinliganden her, im ^1H -NMR beobachtet man im Hydridbereich zwei Dubletts von Triplets für die beiden Protonen, von denen jedes mit zwei äquivalenten Phosphorkernen und dem anderen Proton koppelt. Charakteristisch sind im Infrarotspektrum vor allem die SO-Streckschwingungen, die im für η^1 -planar gebundenes SO_2 typischen Bereich [2] zu finden sind, sowie zwei schwache, aber deutlich zu lokalisierende Ir-H-Streckschwingungsabsorptionen.

Die analoge Umsetzung mit HCl ergibt die Monohydridokomplexe **7a,7b** (Gl. 4). Auch diese Reaktion ist reversibel, bei Basenzusatz erhält man die vierfach koordinierten Edukte **2a,2b** zurück. Die in Gl. 4 gezeigte Konstitution mit *trans*-Anordnung der Phosphinliganden und *cis*-ständigen Cl-Atomen wird wiederum spektroskopisch belegt. Vor allem die hohe Ir-H-Streckschwingungsfrequenz zeigt, dass der Hydridligand *trans* zu Cl steht.

Die hier vorgestellten Reaktionen demonstrieren die grosse Ähnlichkeit zwischen den Schwefeldioxid-Komplexen $\text{M}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{SO}_2)$ und den Vaska-Verbindungen $\text{M}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})$, die für weitere Untersuchungen als Leitfaden dienen sollte.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: ^1H : Bruker WM 400, ^{31}P : Bruker WH 90, IR-Spektren: Perkin-Elmer 283. Die Ausgangsverbindungen **1a,1b** und **2a,2b** wurden nach bekannten Methoden erhalten [7].

1. Reaktion von $\text{Rh}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{SO}_2)$ (**1a,1b**) mit CO. In eine Lösung von 0.5 mmol **1a,1b** in 10 ml Toluol wurde bei -70°C ein schwacher Strom CO eingeleitet. Ein rascher Farbwechsel von rotbraun nach gelb und das Auftreten einer intensiven CO-Bande im IR-Spektrum zeigten die quantitative Umsetzung zu den Carbonylen **3a,3b** [7,10] an, die zusätzlich noch anhand ihrer ^{31}P -NMR-Daten [7] identifiziert wurden.

2. Reaktion von $\text{Ir}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{SO}_2)$ (**2a,2b**) mit CO. Die Reaktion wurde wie oben, jedoch bei -40°C durchgeführt. Dabei wurden leuchtend grüne Lösungen erhalten, aus denen sich bei -70°C nach längerer Zeit hellgrüne Kristalle abschieden. Alle Versuche, diese Substanzen zu isolieren, führten zu einem sofortigen Farbwechsel nach gelb, die Endprodukte wurden spektroskopisch (IR, ^{31}P -NMR) als die Carbonylkomplexe **5a,5b** identifiziert [7,11].

3. $\text{IrH}_2(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{SO}_2)$ (**6a, 6b**). In eine Lösung von 0.1 mmol **2a, 2b** in 5 ml Toluol wird bei 0°C H_2 eingeleitet, dabei färbt sich die Lösung binnen weniger Minuten gelb. Man engt auf 2 ml ein, setzt unter H_2 -Atmosphäre 5 ml Hexan zu und lässt das Produkt bei -70°C kristallisieren. **6a**: Ausbeute 44 mg (71%), gelbes luftstables Kristallpulver, Zers. P. 169°C (Gef. C, 35.25; H, 7.18. $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{ClIrO}_2\text{P}_2\text{S}$ ber.: C, 35.20; H, 7.22%). **6b**: Ausbeute 67 mg (78%), gelbes luftstables Pulver, Zers. P. 178°C (Gef. C, 50.80; H, 8.00. $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{ClIrO}_2\text{P}_2\text{S}$ ber.: C, 50.59; H, 8.02%).

4. $\text{IrH}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2(\text{SO}_2)$ (**7a, 7b**). Eine Lösung von 0.2 mmol **2a, 2b** in 5 ml THF wird bei -10°C einer HCl -Atmosphäre ausgesetzt, dabei schlägt die Farbe sofort nach gelb um. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan gewaschen und getrocknet. **7a**: Ausbeute 84 mg (65%), gelber luftstabiler Feststoff, Zers. P. 181°C (Gef. C, 33.29; H, 6.85. $\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{IrO}_2\text{P}_2\text{S}$ ber.: C, 33.33; H, 6.68%). **7b**: Ausbeute 123 mg (69%), gelber luftstabiler Feststoff, Zers. P. 193°C (Gef. C, 48.75; H, 7.31. $\text{C}_{36}\text{H}_{67}\text{Cl}_2\text{IrO}_2\text{P}_2\text{S}$ ber.: C, 48.64; H, 7.60%).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der DEGUSSA AG, Hanau, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.A. Schenk, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 663.
- 2 D.M.P. Mingos, Transition Met. Chem., 3 (1978) 1; R.R. Ryan, G.J. Kubas, D.C. Moody und P.G. Eller, Structure and Bonding, Bd. 46, S. 47, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- 3 G.J. Kubas, G.D. Jarvinen und R.R. Ryan, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1883.
- 4 D. Braga, R. Ros und R. Roulet, J. Organomet. Chem., 286 (1985) C8.
- 5 W.A. Schenk und F.-E. Baumann, J. Organomet. Chem., 260 (1984) C6.
- 6 G.J. Kubas und R.R. Ryan, Inorg. Chim. Acta, 47 (1981) 131.
- 7 R. Meij, D.J. Stufkens, K. Vrieze, W. van Gerresheim und C.H. Stam, J. Organomet. Chem., 164 (1979) 353.
- 8 W.A. Schenk, J. Leissner und C. Burschka, Angew. Chem., 96 (1984) 787; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 806.
- 9 W.A. Schenk, J. Leissner und C. Burschka, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1264.
- 10 W. Strohmeier und W. Rehder-Stirnweiss, Z. Naturforsch. B, 25 (1970) 549; F.G. Moers, J.A.M. de Jong und P.M.H. Beaumont, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 1915.
- 11 W. Strohmeier und T. Onoda, Z. Naturforsch. B, 23 (1968) 1377; H. Werner und A. Höhn, ibid., 39 (1984) 1505.
- 12 K.D. Schramm, T.H. Tulip und J.A. Ibers, Inorg. Chem., 19 (1980) 3183.
- 13 L. Vaska und S.S. Bath, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 1333; S.J. La Placa und J.A. Ibers, Inorg. Chem., 5 (1966) 405.