

# Schwefeloxide als Liganden in Koordinationsverbindungen

Von Wolfdieter A. Schenk\*

Durch Koordination an Übergangsmetalle können sich die chemischen Eigenschaften von Donormolekülen drastisch ändern: Hochreaktive Spezies lassen sich stabilisieren und in komplexierter Form untersuchen, stabile Verbindungen können zu neuartigen Reaktionen aktiviert werden. Schwefeldioxidkomplexe wurden bisher vor allem im Hinblick auf strukturelle Aspekte untersucht, während das Studium ihrer Reaktivität vernachlässigt wurde. Die instabilen Schwefeloxide  $\text{SO}$ ,  $\text{S}_2\text{O}$  und  $\text{S}_2\text{O}_2$  haben bis heute den Charakter von Laboratoriumskuriositäten. Ihre erfolgreiche Stabilisierung in Übergangsmetallkomplexen macht sie nunmehr einer eingehenden Untersuchung zugänglich. Dabei ergeben sich zahlreiche Verknüpfungspunkte mit der Chemie der Schwefeldioxidkomplexe.

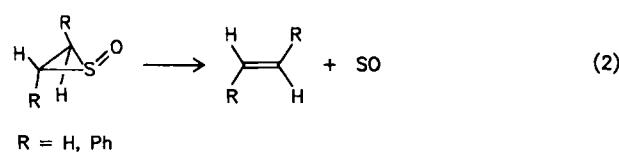
## 1. Einleitung

Die Herstellung der ersten Komplexe mit  $\text{SO}_2$  wurde 1938 von Gleu et al. publiziert<sup>[1,2]</sup>. Das Interesse an dieser Verbindungsklasse erwachte aber erst, nachdem man mit Hilfe spektroskopischer und strukturanalytischer Methoden die Vielseitigkeit des Liganden  $\text{SO}_2$  erkannt hatte<sup>[3,4]</sup>. Untersuchungen zur Reaktivität der Komplexe blieben im wesentlichen auf die Abspaltung von  $\text{SO}_2$  und die Sulfat-Reaktion, d.h. die Oxidation mit  $\text{O}_2$  zu Sulfatokomplexen, beschränkt<sup>[4]</sup>.

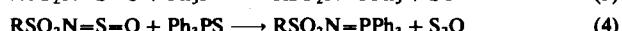
$\text{SO}$  steht bei hohen Temperaturen mit  $\text{SO}_2$  im Gleichgewicht, bei der Verbrennung schwefelhaltiger Verbindungen tritt es als Zwischenprodukt auf<sup>[5]</sup>. Frühe Berichte über die Isolierung von  $\text{SO}$ <sup>[6]</sup> und über seine Eigenschaften<sup>[7]</sup> mußten nach Einführung der Massenspektrometrie revidiert werden<sup>[8]</sup>:  $\text{SO}$  disproportioniert außerordentlich rasch, hauptsächlich gemäß Gleichung (1), wobei das Dimer  $\text{S}_2\text{O}_2$



als ebenfalls äußerst instabiles Intermediat durchlaufen wird<sup>[5,9]</sup>. Bei Drücken von einigen mbar polymerisiert  $\text{S}_2\text{O}$  unter Abgabe von  $\text{SO}_2$  zu Polyschwefeloxiden wechselnder Zusammensetzung<sup>[5]</sup>. Zahlreiche Sulfoxide zerfallen in thermischen<sup>[10-21]</sup> oder photochemischen<sup>[22]</sup> Reaktionen unter Eliminierung von  $\text{SO}$ , das spektroskopisch<sup>[21]</sup> oder durch Abfangreaktionen<sup>[10,12,13,16,18,20]</sup> nachgewiesen werden kann. Insbesondere die Thermolyse von Thiiran-1-



oxiden [Gl. (2)] hat sich zur Darstellung von  $\text{SO}$  in Lösung bewährt<sup>[10,11,16,19]</sup>. Als weitere Quellen für  $\text{SO}$  und  $\text{S}_2\text{O}$  kommen möglicherweise die Reaktionen (3) und (4) in Frage<sup>[23]</sup>. Darüber hinaus werden  $\text{SO}$  und  $\text{S}_2\text{O}$  als kurzlebige Zwischenprodukte bei der elektrolytischen Reduktion von  $\text{SO}_2$ <sup>[24]</sup> und in der  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$ -Batterie<sup>[25]</sup> diskutiert.



Ebenfalls zu den niederen Schwefeloxiden zählen die Verbindungen  $\text{S}_n\text{O}$  ( $n=6-10$ ) und  $\text{S}_2\text{O}_2$ , die durch Oxidation der entsprechenden Schwefelhomocyclen mit Persäuren erhalten werden. Zu diesem Gebiet liegen neuere Übersichten vor<sup>[26]</sup>.

## 2. Komplexe mit $\text{SO}_2$

### 2.1. Struktur und Bindungsverhältnisse

Faszinierend an der Koordinationschemie von  $\text{SO}_2$  ist die ungewöhnliche Vielfalt der Bindungsmöglichkeiten, zu denen dieses kleine Molekül befähigt ist (Abb. 1). Dies

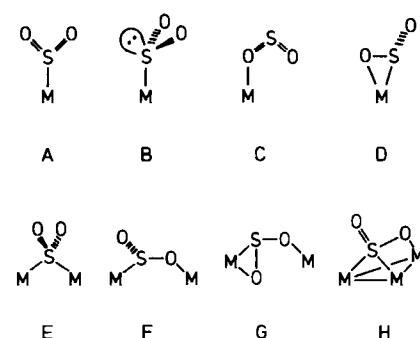


Abb. 1. Strukturtypen von  $\text{SO}_2$ -Komplexen.

läßt sich aus der Form der in Abbildung 2 skizzierten Grenzorbitale<sup>[3-5]</sup> erklären. HOMO und LUMO sind symmetriekäquivalent zu den Grenzorbitalen eines Carbens;



Abb. 2. Die Grenzorbitale von  $\text{SO}_2$  und ihre Energie [eV].

\* Prof. Dr. W. A. Schenk

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Verbindungen vom Typ A (Abb. 1) sind daher mit Carbenkomplexen strukturell eng verwandt; repräsentative Beispiele zeigt Abbildung 3. Mit elektronenreichen Übergangsmetallfragmenten bildet SO<sub>2</sub> Komplexe vom Typ B (Abb. 1). Als Prototypen seien Vaskas SO<sub>2</sub>-Komplex 4<sup>[31,32]</sup> und der Platinkomplex 5<sup>[33]</sup> angeführt (Abb. 4).

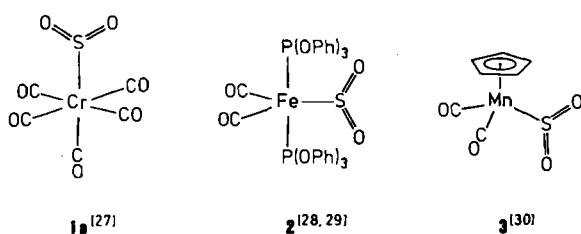


Abb. 3. η<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>-Komplexe mit planar koordiniertem S (Typ A in Abb. 1).

Man kann Verbindungen wie 4 und 5 als Analoga der Amin-Addukte von SO<sub>2</sub> betrachten<sup>[34,35]</sup>, da das Bindungselektronenpaar formal vom Übergangsmetall gestellt wird. Eine eingehendere Analyse zeigt, daß ähnlich wie bei Nitrosylkomplexen eine Abwinkelung (A→B) immer dann zu

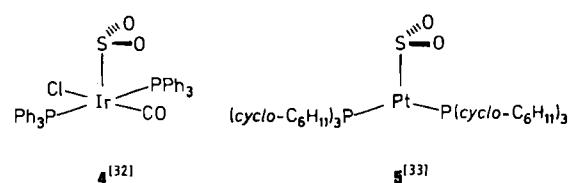


Abb. 4. η<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>-Komplexe mit pyramidal koordiniertem S (Typ B in Abb. 1).

erwartet ist, wenn das bezüglich der M–S-Bindung antibindende σ\*-Orbital und das b<sub>1</sub>-Orbital von SO<sub>2</sub> ähnliche Energie haben und eines von ihnen mit Elektronen besetzt ist<sup>[36]</sup>. Die Nickelkomplexe 6<sup>[37]</sup>, 7<sup>[38]</sup> und 8<sup>[39]</sup> zeigen den Übergang von planarer zu pyramidaler Koordination am Schwefel besonders augenfällig (Abb. 5). 7 ist der bisher

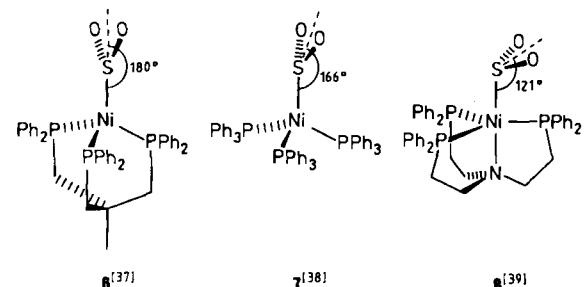


Abb. 5. Übergang von planar zu pyramidal koordiniertem S.

einige SO<sub>2</sub>-Komplex, der strukturell den schwach gewinkelten Nitrosylkomplexen<sup>[40]</sup> an die Seite zu stellen ist.

Harte Lewis-Säuren koordinieren bevorzugt am Sauerstoff (Typ C in Abb. 1). Prototyp ist hier das Addukt SO<sub>2</sub>·SbF<sub>5</sub><sup>[41]</sup>; in den letzten Jahren wurden aber auch einige Übergangsmetallkomplexe dieser Art isoliert<sup>[42,43]</sup>. Da das LUMO von SO<sub>2</sub> auch relativ große Koeffizienten an den Sauerstoffatomen aufweist, kann sich SO<sub>2</sub> darüber hinaus side-on an ein Übergangsmetall anlagern (Typ D in

Abb. 1). Als Donororbital muß dann das energetisch ungünstige und schlecht polarisierbare a<sub>2</sub>-Orbital fungieren. Deshalb ist dieser Koordinationstyp auf elektronenreiche Komplexe, z.B. 9<sup>[44]</sup>, 10<sup>[45]</sup> und 11<sup>[46]</sup>, beschränkt (Abb. 6).

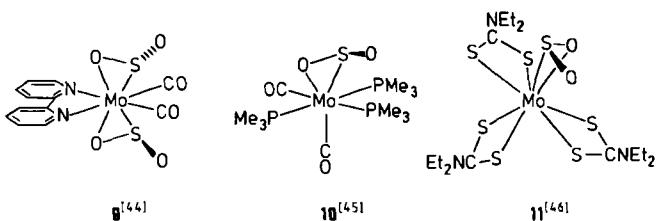


Abb. 6. η<sup>2</sup>-SO<sub>2</sub>-Komplexe (Typ D in Abb. 1).

In mehrkernigen Komplexen tritt SO<sub>2</sub> fast ausnahmslos als carbenartiger 2e-Brückenligand auf (Typ E in Abb. 1). Die enge Analogie zwischen CR<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> wird belegt durch die Komplexe 12a und 12b<sup>[47]</sup> (Abb. 7). Charakteristisch für SO<sub>2</sub>-verbrückte Komplexe ist der im Gegensatz zu den entsprechenden Carbonylkomplexen stark eingeschränkte oder gänzlich unterbundene intramolekulare Austausch der CO-Gruppen<sup>[47,48]</sup>. Dies hat seinen Grund in der hohen Präferenz des „single-faced“ π-Acceptors SO<sub>2</sub> für die Brückenposition. Tatsächlich ist bis heute kein mehrkerniger SO<sub>2</sub>-Komplex mit terminal gebundenem SO<sub>2</sub> bekannt.

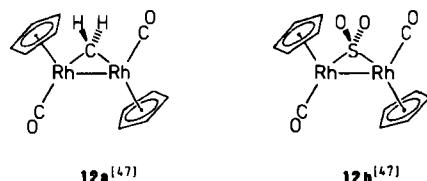


Abb. 7. Analogie zwischen μ-CH<sub>2</sub>- und μ-SO<sub>2</sub>-Komplexen.

Jeweils ein röntgenographisch belegtes Beispiel gibt es für die Strukturtypen F<sup>[49]</sup>, G<sup>[50]</sup> und H<sup>[51]</sup> (Abb. 1). Sie sind als Produkte des elektrophilen Angriffs an einem Sauerstoffatom von Komplexen des Typs B, D bzw. E aufzufassen; SO<sub>2</sub> fungiert in ihnen folglich als 4e-Donor.

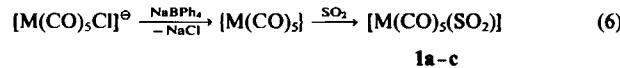
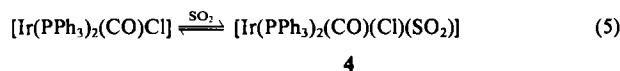
Die hier nur kurz skizzierte strukturelle Vielfalt macht SO<sub>2</sub>-Komplexe zu einem idealen Modell für die Untersuchung von Zusammenhängen zwischen der Natur eines Komplexfragments L<sub>n</sub>M, der Art, wie ein Ligand koordiniert, und der Reaktivität.

## 2.2. Synthese

### 2.2.1. Einkernige Verbindungen

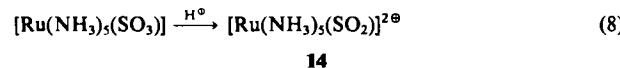
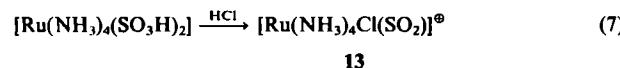
Wegen seiner leichten Zugänglichkeit und guten Handhabbarkeit gehen praktisch alle Synthesen von freiem SO<sub>2</sub> aus, das entweder an in Substanz isolierbare oder an *in situ* erzeugte, koordinativ ungesättigte Metallkomplexe addiert wird. Typische Beispiele sind die Reaktionen (5)<sup>[31]</sup> und (6)<sup>[32]</sup>. 1a und 1c waren schon von Strohmeier et al. in Lösung beobachtet worden<sup>[53]</sup>, aber erst Reaktion (6) machte diese extrem substitutionslabilen Pentacarbo-

nylkomplexe präparativ zugänglich. Analog wurden eine Reihe Phosphan-substituierter Verbindungen *cis*-[M(CO)<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>)(SO<sub>2</sub>)]<sup>52</sup> (M = Cr, Mo, W) sowie die Kationen [M(CO)<sub>5</sub>(SO<sub>2</sub>)]<sup>6</sup> (M = Mn, Re)<sup>54</sup>, [CpCr(NO)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)]<sup>6</sup> und [CpFe(CO)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)]<sup>6</sup> (Cp = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) erhalten<sup>55</sup>. Die Phosphan-substituierten Komplexe sind deutlich stabiler als die Stammverbindungen **1a–c**, da der Ersatz einer CO-Gruppe durch einen reinen Donorliganden eines der drei t<sub>2g</sub>-Orbitale des Metalls energetisch anhebt und damit die Rückbindung in das b<sub>1</sub>-Orbital von SO<sub>2</sub> verstärkt.

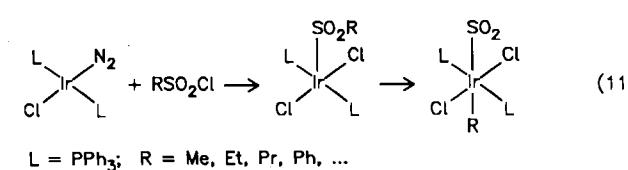
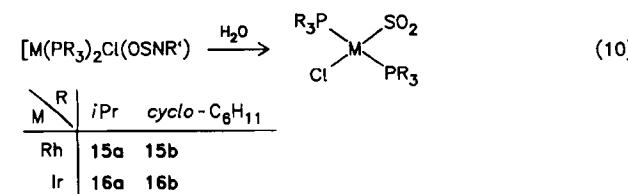
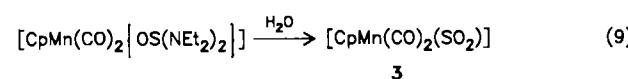


M = Cr (**1a**), Mo (**1b**), W (**1c**)

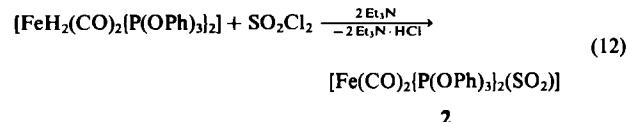
Vor allem von Elementen der Chromgruppe sind viele SO<sub>2</sub>-Komplexe unterschiedlichen Substitutionstyps bekannt, anhand derer Zusammenhänge zwischen der Anordnung von Donor- und Acceptorliganden im Komplex und bevorzugter Art der SO<sub>2</sub>-Koordination (planar η<sup>1</sup> oder η<sup>2</sup>) aufgezeigt werden konnten. Zumeist wurden die Komplexe durch den Austausch labiler Neutralliganden wie Tetrahydrofuran, Aceton oder Acetonitril gegen SO<sub>2</sub> erhalten<sup>52, 56, 57</sup>. Einen weiteren, interessanten Syntheseweg eröffnet schließlich die oxidierende Spaltung von M–M-Bindungen mit AsF<sub>5</sub> in flüssigem SO<sub>2</sub><sup>58</sup>.



Die ersten SO<sub>2</sub>-Komplexe von Gleu et al. sind zugleich die ersten Beispiele einer Erzeugung von SO<sub>2</sub> am Komplex: Die beiden Rutheniumkomplexe **13** und **14** entstanden durch saure Hydrolyse [Gl. (7)<sup>11</sup> bzw. (8)<sup>21</sup>]. Später wurden ebenfalls durch Hydrolyse der Mangankomplex **3**<sup>59</sup> und die quadratisch-planaren Verbindungen **15a, b** und **16a, b**<sup>60</sup> synthetisiert [Gl. (9) bzw. (10)]. Über die thermisch induzierte Umlagerung von Sulfinatkomplexen berichten Kubota und Loeffler [Gl. (11)]<sup>61</sup>. Die spektroskopische



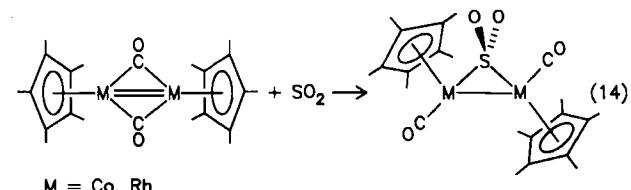
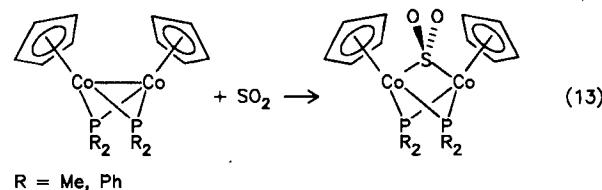
schen Daten, vor allem  $\nu(\text{SO})$ , lassen sich aber mit der Formulierung der Endprodukte als oktaedrische Ir<sup>III</sup>-Komplexe nicht vereinbaren. In überraschend guter Ausbeute bildet sich der Eisenkomplex **2** nach Gleichung (12)<sup>29</sup>. **2**, **15a** und **16a** sind darüber hinaus durch Oxidation der entsprechenden SO-Komplexe zugänglich (siehe Abschnitt 3.3).



Die Reaktionen (7) bis (12) sind für die Synthese von SO<sub>2</sub>-Komplexen von untergeordneter Bedeutung, belegen jedoch beispielhaft die vielfältige Reaktivität, zu der Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen im Zusammenwirken mit Übergangsmetallen befähigt sind.

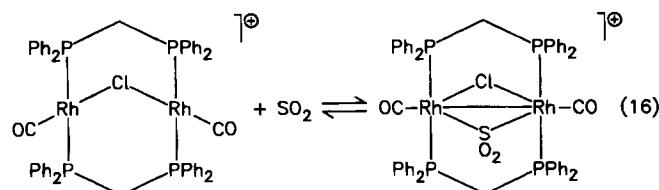
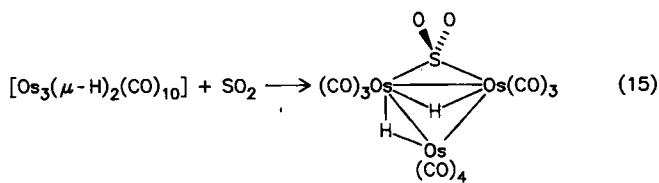
## 2.2.2. Mehrkernige Verbindungen

Die Isolobal-Beziehung zwischen SO<sub>2</sub> und CR<sub>2</sub> lässt erwarten, daß auch SO<sub>2</sub> an Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen unter Erniedrigung des M–M-Bindungsgrades angelagert werden kann. Illustrative Beispiele sind die Reaktionen (13)<sup>62–64</sup> und (14)<sup>65</sup>. Auch die schon lange be-

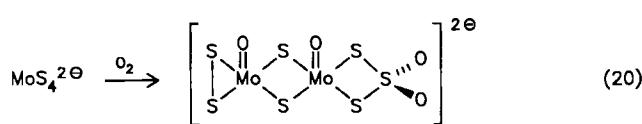
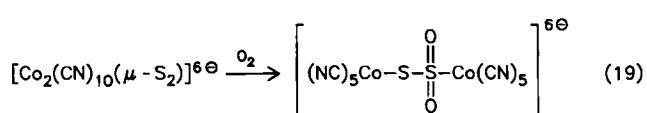
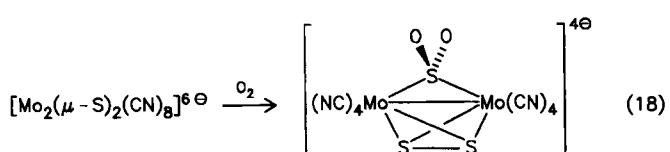
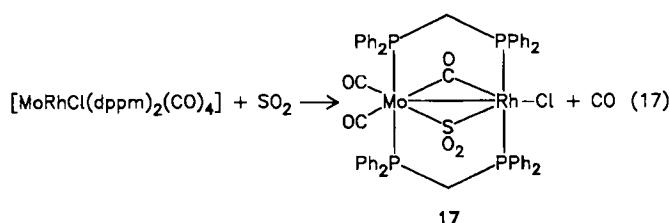


kannte Einschiebung von SO<sub>2</sub> in nicht verbrückte M–M-Bindungen ist hier einzuriehen<sup>66, 67</sup>. Koordinativ ungesättigte, mehrkernige Komplexe nehmen bereitwillig SO<sub>2</sub> auf [Gl. (15)]<sup>68</sup>. Für die – häufig reversible – Anlagerung von SO<sub>2</sub> an A-frame-Komplexe<sup>69–75</sup> sei Gleichung (16)<sup>74, 75</sup> als repräsentatives Beispiel angeführt. Zahlreiche weitere Reaktionstypen – Ligandenaustausch an μ-SO<sub>2</sub>-Komplexen<sup>70, 75–77</sup>, Einbau von SO<sub>2</sub> unter Brückenspaltung<sup>78, 79</sup>, Cluster-Aufbau aus kleineren Einheiten<sup>51, 80–84</sup> und nicht zuletzt Ersatz labiler Liganden durch SO<sub>2</sub><sup>48</sup> – lassen die enorme Vielfalt der Reaktivität mehrkerniger Systeme erkennen. Sogar CO wird häufig leicht gegen SO<sub>2</sub> ausgetauscht<sup>47, 51, 73, 76, 79, 85, 86</sup>. Auf diesem Weg gelang beispielsweise die Synthese des SO<sub>2</sub>-verbrückten Heterometallkomplexes **17** [Gl. (17)]<sup>87, 154</sup>.

Erwähnenswert im Hinblick auf die Oxidation von Schwefel durch Mikroorganismen ist Reaktion (18), in der



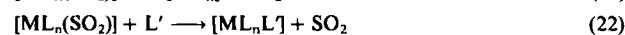
- mechanistisch noch ungeklärt - aus einem  $\mu$ -Sulfido-Liganden eine  $\text{SO}_2$ -Brücke entsteht<sup>[88, 89]</sup>. Hiermit eng verwandt ist die Bildung von Thiosulfito- und Dithiosulfato-komplexen durch Oxidation mit Luft [Gl. (19)<sup>[90]</sup> bzw. (20)<sup>[91]</sup>].



### 2.3. Reaktivität

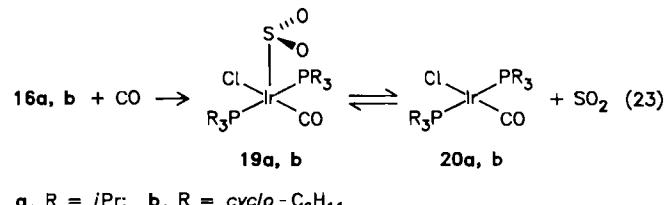
#### 2.3.1. $\text{SO}_2$ -Abspaltung oder -Substitution

Die bis 1980 bekannten  $\text{SO}_2$ -Komplexe vom Typ A oder D (Abb. 1) waren fast alle bezüglich  $\text{SO}_2$ -Verlust beständig. Dies führte zu der Vermutung, daß Labilität des  $\text{SO}_2$ -Liganden ein diagnostisches Charakteristikum für eine Koordination gemäß Typ B sei<sup>[4, 92]</sup>. Der Begriff „Labilität“ wurde dabei als leichte, reversible Abspaltung [Gl. (21)]<sup>[92]</sup> und/oder als leichte Substituierbarkeit von  $\text{SO}_2$  [Gl. (22)]<sup>[4]</sup> interpretiert.



Reaktion (21) kann in präparativem Maßstab offensichtlich nur dann reversibel sein, wenn  $[\text{ML}_n]$  eine stabile, isolierbare Verbindung ist. Die Reversibilität der  $\text{SO}_2$ -Abgabe ist folglich an eine Eigenschaft des Teilchens  $[\text{ML}_n]$  geknüpft und nicht notwendigerweise an eine des  $\text{SO}_2$ -Komplexes. Daß Komplexe vom Typ B ihr  $\text{SO}_2$  leicht abgeben, ist verständlich, da die Abwinkelung ja auf eine antibindende Wechselwirkung des  $a_1$ -Orbitals von  $\text{SO}_2$  mit einem besetzten Metallorbital zurückzuführen ist, das  $\sigma$ -Symmetrie aufweist. Inzwischen wurden aber auch einige  $\text{SO}_2$ -Komplexe vom Typ A synthetisiert, die leicht, wenn auch nicht makroskopisch reversibel,  $\text{SO}_2$  abgeben. Paradebeispiele sind die Pentacarbonyle 1a–c, die sich selbst im festen Zustand schon bei  $0^\circ\text{C}$  unter  $\text{SO}_2$ -Abspaltung zersetzen und die das koordinierte  $\text{SO}_2$  binnen Sekunden auch gegen schwache Donoren austauschen<sup>[52]</sup>.  $\text{SO}_2$  dürfte hierbei nach einem dissoziativen Mechanismus abgespalten werden, dessen erster Schritt durch Gleichung (21) wiedergegeben wird.

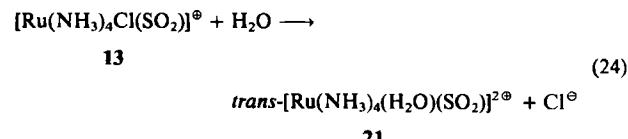
Da es für die  $\text{SO}_2$ -Substitution aber noch weitere mechanistische Alternativen gibt, ist die Reaktivität als Kriterium für die Art der  $\text{SO}_2$ -Koordination von fragwürdigem Wert. Beispielsweise reagieren die thermisch außerordentlich stabilen, quadratisch-planaren  $d^8$ -Komplexe 15a,b und 16a,b mit CO glatt unter  $\text{SO}_2/\text{CO}$ -Austausch<sup>[60]</sup>. Eine genauere Untersuchung ergab einen assoziativen Verlauf: Die fünffach-koordinierten Zwischenprodukte 19a,b können bei tiefer Temperatur spektroskopisch nachgewiesen werden [Gl. (23)]<sup>[93]</sup>. Hier hängt die Substituierbarkeit von  $\text{SO}_2$  offensichtlich von der Natur des am Metall angreifenden Liganden ab.



Bei elektronenarmen Komplexen könnte die  $\text{SO}_2$ -Substitution schließlich auch, ähnlich wie die CO-Substitution bei Metallcarbonylen<sup>[94]</sup>, durch einen nucleophilen Angriff am Schwefel eingeleitet werden. Einige Beispiele für diesen Reaktionstyp sind tatsächlich bekannt (siehe Abschnitt 2.3.4).

#### 2.3.2. Substitution anderer Liganden im Komplex

Bei elektronenreichen  $\text{SO}_2$ -Komplexen, deren M–S-Bindung nicht mehr substitutionslabil ist, können bisweilen andere Liganden ausgetauscht werden. Schon Gleu et al. berichteten über die reversible Aquatisierung des Komplexes 13 [Gl. (24)]<sup>[11]</sup>. Von den kationischen Rhodiumkom-

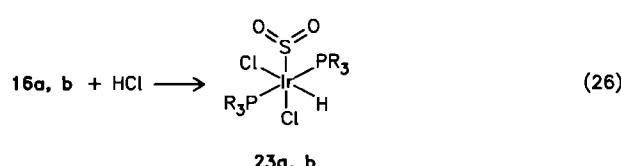
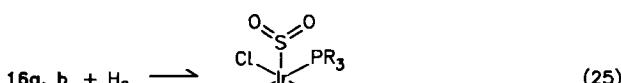


plexen  $[\text{RhLL}'(\text{SO}_2)]^+$  ( $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}; \text{L}' = \text{Bis}(3\text{-di-phenylphosphinopropyl)phenylphosphan}$ ) wird berichtet,

daß sie den einzähnigen Phosphan-Liganden L in Lösung reversibel abgeben<sup>[95]</sup>. Die Substitution von Acetonitril und Triphenylphosphoran in  $[\text{Mo}(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})(\text{CO})_2(\text{SO}_2)]$  machte eine Reihe Dicarbonylmolybdänkomplexe vom Typ A und D (Abb. 1) zugänglich<sup>[45, 96]</sup>. Auch bei mehrkernigen Verbindungen ist ein Ligandenaustausch möglich. Beispiele gibt es bisher bei A-frame-Komplexen<sup>[70, 74, 75]</sup> und dreikernigen Platinverbindungen des Typs  $[\text{Pt}_3\text{L}_3(\mu\text{-SO}_2)_3]$ <sup>[77]</sup>.

### 2.3.3. Koordinative und oxidative Addition

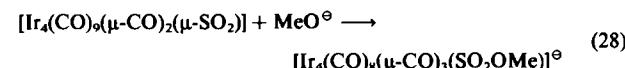
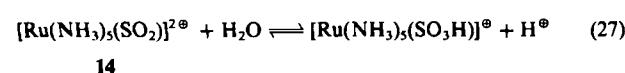
Koordinativ ungesättigte  $\text{SO}_2$ -Komplexe, als deren Paradebeispiele die  $d^8$ -Verbindungen **15a, b** und **16a, b** gelten können, sollten leicht Additionsreaktionen eingehen. Tatsächlich reagieren **16a, b** außer mit CO (Abschnitt 2.3.1) auch bereitwillig mit  $\text{H}_2$  und  $\text{HCl}$  [Gl. (25) bzw. (26)]<sup>[93]</sup>. Reaktion (25) ist reversibel: Die Dihydridoiridium(III)-Komplexe **22a, b** geben in Lösung bei Raumtemperatur langsam wieder  $\text{H}_2$  ab. Aus **23a, b** wird  $\text{HCl}$  erst nach Basenzugabe eliminiert<sup>[93]</sup>. Hierin ähneln **16a, b** den Verbindungen vom Vaska-Typ überraschend. Die somit erneut belegte enge Verwandtschaft zwischen CO- und  $\text{SO}_2$ -Komplexen kann als Grundlage für künftige Reaktivitätsstudien dienen.



a, R = iPr; b, R = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

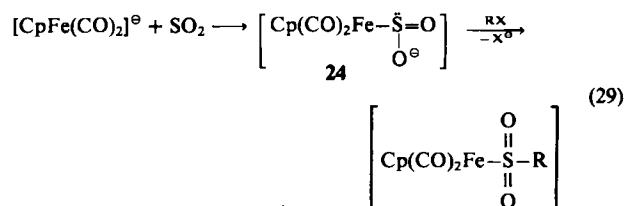
### 2.3.4. Reaktionen am koordinierten $\text{SO}_2$

Das erste Beispiel für einen nucleophilen Angriff am Schwefel stammt wiederum von Gleu et al.<sup>[2]</sup>: Die reversible Umwandlung des  $\text{SO}_2$ - in einen  $\text{SO}_3\text{H}^\ominus$ -Liganden [Gl. (27)] verläuft offenbar über einen durch die positive Ladung des Komplexes erleichterten Angriff von  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{OH}^\ominus$ . Unseres Wissens gibt es bis heute erst ein weiteres Beispiel für einen nucleophilen Angriff am Schwefel. Dabei wird ein  $\mu\text{-SO}_2$ -Ligand in einen terminalen  $\text{SO}_3\text{R}^\ominus$ -Liganden überführt [Gl. (28)]<sup>[48]</sup>.

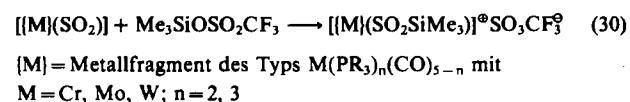


Im Prinzip sollten  $\text{SO}_2$ -Komplexe des Typs B (Abb. 1) am Schwefel auch elektrophil angegriffen werden können.

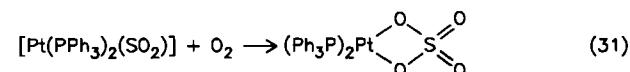
Reaktionen von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SO}_2)]$  mit  $\text{MeI}$  und  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  wurden zwar erwähnt<sup>[3]</sup>, Details sind aber nicht bekannt geworden. Der anionische Komplex **24**, der nach Gleichung (29) bei tiefer Temperatur zugänglich ist<sup>[67]</sup> und als Kalium-Salz isoliert werden kann<sup>[97]</sup>, läßt sich mit vielen Reagentien RX glatt am Schwefel alkylieren<sup>[67, 97, 98]</sup>. Auf diesem Wege sind auch Sulfinatokomplexe mit ungesättigten Substituenten R ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CMe}$ ) zugänglich, die durch Einschiebung von  $\text{SO}_2$  in die Fe-C-Bindung des entsprechenden Organoeisenkomplexes  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}]$  wegen konkurrierender Umlagerungsreaktionen nicht erhalten werden können<sup>[98]</sup>. Der Verlust der optischen Aktivität bei der Umsetzung von **24** mit (R)-PhMeCHBr<sup>[99]</sup> sowie das Auftreten von Nebenprodukten wie  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$  und  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}]$  deuten auf eine Beteiligung radikalischer Zwischenstufen an Reaktion (29) hin<sup>[67]</sup>.



Zahlreicher sind die Beispiele für einen elektrophilen Angriff am Sauerstoff. So entsteht die Verbindung  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-SO}_2, \text{SO}_2)]$  offensichtlich durch Anlagerung der Lewis-Säure  $\text{SO}_2$  an den exo-Sauerstoff eines  $\eta^2\text{-SO}_2$ -Liganden<sup>[100]</sup>. Die Bildung des zweikernigen Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{py})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SO}_2)]_2$  ( $\text{py} = \text{Pyridin}$ ) ist ebenfalls als Angriff eines koordinativ ungesättigten Metallfragments am exo-Sauerstoff zu verstehen<sup>[50, 96]</sup>. Versuche zur Addition von  $\text{BF}_3$ , Protonierung oder Methylierung blieben dagegen bisher erfolglos<sup>[45, 96]</sup>. Nutzt man jedoch die hohe Si-O-Bindungsenergie, dann gelingt der elektrophile Angriff am Sauerstoff in vielen Fällen problemlos [Gl. (30)]. Konkurrenzexperimente weisen darauf hin, daß  $\eta^2$ -koordiniertes  $\text{SO}_2$  wesentlich leichter silyliert wird als  $\eta^1$ -koordiniertes<sup>[57]</sup>.



Zahlreiche  $\text{SO}_2$ -Komplexe der Platinmetalle reagieren mit molekularem Sauerstoff zu Sulfatokomplexen; ein Beispiel ist in Gleichung (31) gegeben<sup>[101]</sup>. Diese Reaktion

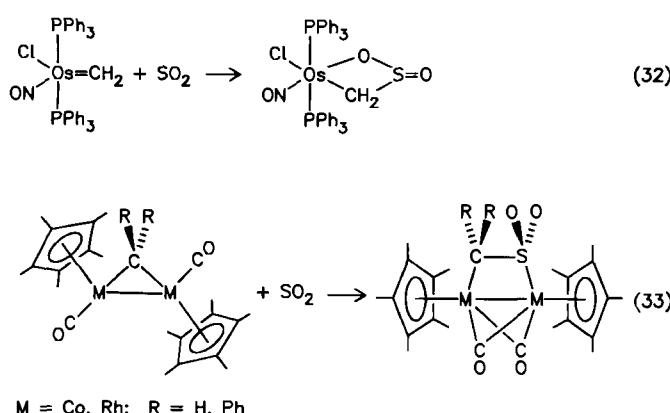


wird als diagnostisch für  $\eta^1\text{-SO}_2$  mit pyramidal koordiniertem Schwefel angesehen<sup>[4]</sup>, einige Ausnahmen sind aber bekannt<sup>[33, 95, 102]</sup>. Neuere Untersuchungen legen nahe, daß zunächst  $\text{SO}_2$  gegen  $\text{O}_2$  ausgetauscht wird<sup>[33]</sup> und dann freies  $\text{SO}_2$  am koordinierten  $\text{O}_2$  elektrophil angreift<sup>[103]</sup>.

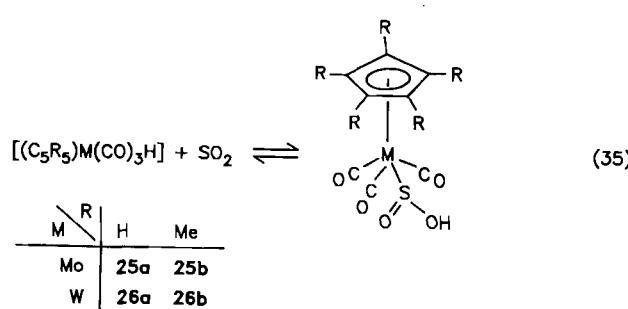
### 2.3.5. Reduktion, $\text{SO}_2$ -Einschiebung und verwandte Reaktionen

Dieser Abschnitt ist weiteren, im Hinblick auf eine Übergangsmetall-vermittelte Umwandlung von  $\text{SO}_2$  bedeutsamen Umsetzungen gewidmet. Die Reduktion von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_2)]^{2+}$  14 mit Zinkamalgam ergibt  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{S}-\text{S}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ <sup>[104]</sup>. Bei der Reduktion von  $[\text{MoCl}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$  mit Zinkamalgam in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_2$  bildet sich neben dem  $\text{Mo}^{III}$ -Komplex  $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{SO}_2)]$  11 der analoge  $\text{SOCl}_2$ -Komplex  $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{SOCl}_2)]$ <sup>[146]</sup>. Ebenfalls mechanistisch ungeklärt sind die Reaktionen von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SO}_2)]$  mit  $\text{CS}_2$  und von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CS}_2)]$  mit  $\text{SO}_2$ , die beide zum Dithiocarbonatokomplex  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{S}_2\text{CO})]$  führen<sup>[105]</sup>. Beim sterisch stärker abgeschirmten Komplex 5 und seinem Analogon mit  $\text{CS}_2$  statt  $\text{SO}_2$  als Ligand findet man dagegen nur noch den wechselseitigen Austausch von  $\text{CS}_2$  und  $\text{SO}_2$ . Daraus ließe sich folgern, daß zur Bildung des Dithiocarbonatokomplexes  $\text{CS}_2$  und  $\text{SO}_2$  gleichzeitig am Platin koordiniert sein müssen<sup>[33]</sup>.

Die Einschiebung von  $\text{SO}_2$  in Übergangsmetall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen ist vielfach untersucht worden<sup>[4, 5, 106]</sup>. Mit terminalen und verbrückten Methylenkomplexen reagiert  $\text{SO}_2$  unter [2+2]-Cycloaddition<sup>[107]</sup> bzw. Einschiebung<sup>[65]</sup> [Gl. (32) bzw. (33)].

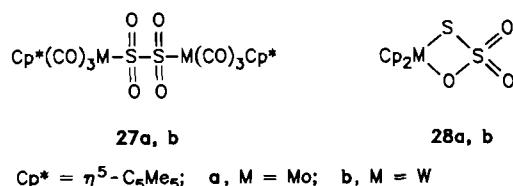


Eine rasche Tautomerisierung der Hydrido- $\text{SO}_2$ -Komplexe  $[\text{MH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{SO}_2)]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) nach Gleichung (34)<sup>[108]</sup> konnte nicht bestätigt werden<sup>[109]</sup>.

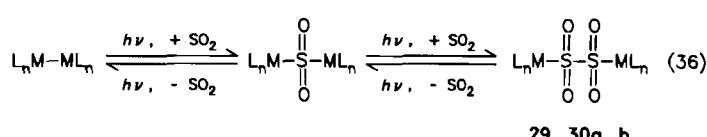


Das erste authentische Beispiel für die Einschiebung von  $\text{SO}_2$  in eine Metall-Wasserstoff-Bindung zeigt Gleichung (35)<sup>[110]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse von 25a,

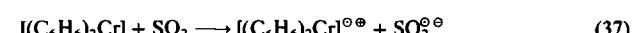
bei der auch alle Wasserstoffatome lokalisiert wurden, belegt eindeutig die pyramidale Koordination des Schwefels. Beide S-O-Bindungen sind deutlich länger ( $d(\text{S=O}) = 151.5(6)$ ,  $d(\text{S-OH}) = 163.7(6)$  pm) als in  $\text{SO}_2$ -Komplexen. Reaktion (35) ist reversibel, nach längerer Zeit bilden sich aber Reduktionsprodukte wie 27a (aus 25b) oder 27b (aus 26b)<sup>[110]</sup> und  $\mu$ -Sulfidokomplexe<sup>[111]</sup>. Ein  $\mu$ -Sulfidokomplex,  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\mu-\text{S})(\mu-\text{S}_2)]$ , katalysiert auch die Reduktion von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{H}_2$  zu Schwefel<sup>[112]</sup>. Eine zu Gleichung (35) analoge Einschiebung ist möglicherweise der erste Schritt bei der Bildung der Thiosulfatokomplexe 28a, b aus  $[\text{Cp}_2\text{MH}_2]$  und  $\text{SO}_2$ <sup>[113]</sup>.



$\mu$ -Dithionitokomplexe wurden darüber hinaus durch lichtinduzierte  $\text{SO}_2$ -Einschiebung [Gl. (36)] erhalten<sup>[114]</sup>. Reaktion (36) ist reversibel; Zwischenstufen sind wahrscheinlich die Radikale  $[\text{L}_n\text{M}]^\circ$  und  $[\text{L}_n\text{MSO}_2]^\circ$ . Vermutlich entsteht auch das neben 24 bei der Umsetzung von  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$  mit  $\text{SO}_2$  (siehe Abschnitt 2.3.4) gebildete 29 über derartige Zwischenstufen<sup>[67, 114]</sup>.



Die bekannte Reduktion von  $\text{SO}_2$  zum Radikal anion  $\text{SO}_2^{\bullet\bullet}$  ist auch mit Organometallverbindungen möglich. Beispielsweise entsteht mit Dibenzolchrom, ESR-spektroskopisch nachgewiesen, zunächst ein Radikalpaar [Gl. (37)]<sup>[115]</sup>. In einer noch ungeklärten Disproportionierungsreaktion bildet sich daraus das Salz  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2(\text{S}_4\text{O}_{10})$ , dessen Anion nach einer Röntgen-Strukturanalyse ein Bis- $\text{SO}_2$ -Addukt des Dithionats ist<sup>[115]</sup>.



Die hier vorgestellten Beispiele belegen, zu welch vielseitiger Reaktivität  $\text{SO}_2$  im Zusammenwirken mit Übergangsmetallen befähigt ist. Weiteren systematischen Untersuchungen wird es vorbehalten sein, die bisher entdeckten Mosaiksteine zu einem einheitlichen Bild zusammenzufügen.

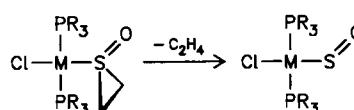
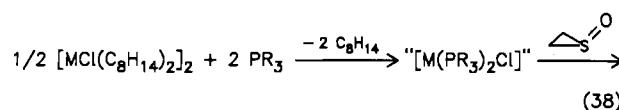
## 3. Komplexe mit $\text{SO}$

### 3.1. Synthese

Da  $\text{SO}$  außerordentlich rasch disproportioniert [Gl. (1)]<sup>[9]</sup>, sind Versuche, dieses Teilchen mit einem reaktiven Übergangsmetallkomplex abzufangen, wenig erfolgver-

sprechend. Agarwala et al. berichten, daß die Thermolyse von *trans*-2,3-Diphenylthiiran-1-oxid in Gegenwart von  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) die Produkte  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{SO})(\mu-\text{X})]_2$  ergeben. Diese wurden jedoch nur anhand ihrer IR-Spektren und der Abbaureaktion mit  $\text{PPh}_3$  identifiziert<sup>[116]</sup>. Dagegen entsteht aus  $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$  der Komplex 31  $[\text{Ir}(\text{dppe})_2(\text{S}_2\text{O})]^+$  31

(DPPE = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan). Offenbar konkurriert die Disproportionierung von SO erfolgreich mit seiner Komplexierung<sup>[117]</sup>. Dieses Problem läßt sich umgehen, indem man Reaktion (2) in die Koordinationsphäre eines Übergangsmetalls verlegt. Tatsächlich konnten so die ersten eindeutig charakterisierten Komplexe mit terminal gebundenem SO erhalten werden [Gl. (38)]<sup>[118, 119]</sup>. Reaktion (38) verläuft schon bei Temperaturen unter 0°C

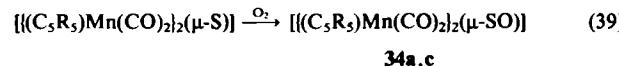


M	R	iPr	cyclo-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>
Rh		32a	32b
Ir		33a	33b

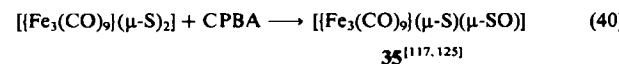
glatt, freies Thiiran-1-oxid zerfällt hingegen erst oberhalb 100°C in SO und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>[11, 12, 16, 19]</sup>. Durch die Koordination an ein Übergangsmetall wird die Aktivierungsbarriere für die Ringspaltung offenbar beträchtlich gesenkt. Reaktion (38) ist auf andere Systeme nicht ohne weiteres übertragbar<sup>[120]</sup> (siehe Abschnitt 4.1); die photochemische Umsetzung von  $[(\text{RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  mit Thiiran-1-oxid ( $\text{R} = \text{H}$ <sup>[121]</sup>, Me<sup>[119]</sup>) bzw. Diphenylthiiren-1-oxid ( $\text{R} = \text{Me}$ <sup>[122]</sup>) ergab in mäßigen Ausbeuten die SO-verbrückten Komplexe 34a, b.



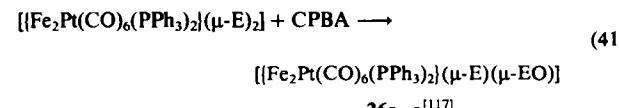
Mehrkernige Komplexe mit SO als Brückenligand sind gut durch Oxidation von Sulfidokomplexen zugänglich. Die bisher bekannten Beispiele sind in den Gleichungen (39)–(41) zusammengefaßt. Auf die Bildung der Komplexe 36b, c gibt es allerdings nur spektroskopische Hinweise.



a,  $\text{R} = \text{H}$ <sup>[123]</sup>; c,  $\text{R} = \text{Me}$ <sup>[124]</sup>



CPBA = 3-Chlorperbenzoësäure



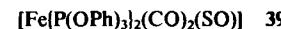
a, E = S; b, E = Se; c, E = Te

Im Prinzip wohl ähnlich, aber weniger übersichtlich verlaufen die Synthese von 35 aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]/\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[126]</sup> sowie die Bildung von 37 aus  $[\text{p}_3\text{Rh}(\text{S}_2\text{CO})]^{8+}$ <sup>[127]</sup> ( $\text{P}_3 = 1,1,1\text{-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan}$ ) und von 38 aus Cobaltsulfid und Cyanid durch Oxidation mit Luft<sup>[128]</sup>. Der Versuch, den zu 37 analogen  $\mu\text{-SeO-Komplex}$  darzustellen, führte dagegen zum  $\mu\text{-Se}_2\text{-Komplex}$ <sup>[129]</sup>.



Auch die Oxidation von Sulfidoliganden hat ihre Grenzen. So gelang es trotz mehrfacher Versuche nicht, auch das zweite Chalkogenatom von 35 zu oxidieren<sup>[117, 125]</sup>. Der elektronenziehende SO-Ligand erschwert offenbar einen zweiten elektrophilen Angriff. Balch et al. berichten, daß der A-frame-Komplex  $[(\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2](\mu-\text{S})]$  (DPPM = Bis(diphenylphosphino)methan) selbst mit nur einem Äquivalent CPBA zum  $\mu\text{-SO}_2\text{-Komplex}$  oxidiert wird<sup>[130]</sup>.

In zwei Fällen gelang die Einführung eines SO-Liganden mit Hilfe von Thionylchlorid: bei der Darstellung von 35 aus  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9](\mu\text{-StBu})_2$ <sup>[9]</sup><sup>[131]</sup> und bei der zu Reaktion (12) analogen Synthese von 39<sup>[29]</sup>. Bei einer erneuten



Untersuchung der oxidativen Addition von  $\text{SOCl}_2$  an den Vaska-Komplex<sup>[132, 133]</sup> fanden Vanderpool und Abrahamson<sup>[134]</sup>, daß sich das erwartete Produkt  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl})]$  nur bildet, wenn  $\text{SOCl}_2$  stets im Überschuß vorliegt. Andernfalls entsteht das  $\text{SO}_2$ -Addukt 4 (Abb. 4), möglicherweise über einen zweiten Additions schritt mit anschließendem Zerfall des intermediären  $\mu\text{-SO-Komplexes}$ .

### 3.2. Struktur und Bindungsverhältnisse

Die Grenzorbitale von SO ähneln in Energie und räumlicher Ausdehnung weitgehend denen von CO (Abb. 8)<sup>[119]</sup>:

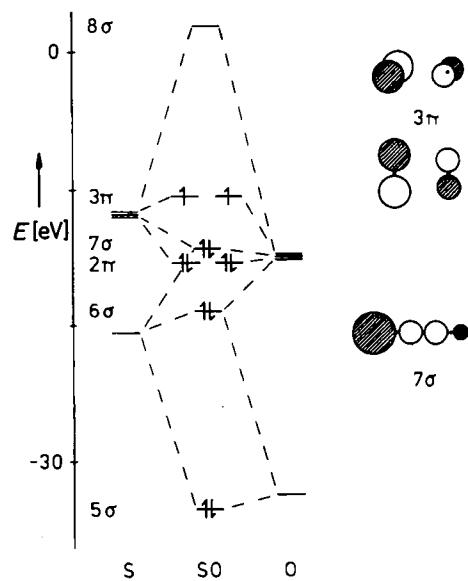


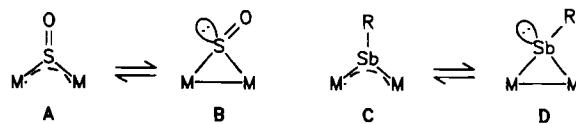
Abb. 8. MO-Schema und Grenzorbitale von SO [119].

die zwei zusätzlichen Valenzelektronen besetzen das anti-bindende  $3\pi$ -Orbital. Dies führt zu einem  $^3\Sigma^-$ -Grundzustand von SO. Bei der Koordination an ein  $[M(PR_3)_2Cl]$ -Fragment ( $M = Rh, Ir$ ) bewirken diese beiden Elektronen letztlich die Abwinkelung der M-S-O-Einheit, wobei sich unter Spinpaarung ein am Schwefel lokalisiertes freies Elektronenpaar bilden kann<sup>[119]</sup>. Zur Art der Koordination zweiatomiger Moleküle – linear, gewinkelt oder side-on – gibt es von Hoffmann eine eingehende Analyse<sup>[135]</sup>. Danach sollten die Verbindungen **32a,b** und **33a,b** wie  $[Rh(PiPr_3)_2Cl(O_2)]$ <sup>[136]</sup> die  $\eta^2$ -Koordination bevorzugen; durch die elektronische Asymmetrie des SO-Liganden wird die gewinkelte  $\eta^1$ -Koordination jedoch günstiger. Um eine lineare Koordination zu verwirklichen, müßten elektronenärmere Systeme eingesetzt werden<sup>[137]</sup>.

Die bisher bekannten Koordinationsweisen von SO sind jeweils durch eine Röntgen-Strukturanalyse belegt (Abb. 9). Wegen einer Fehlordnung von Cl und SO im Kristall von **33a** läßt sich die S-O-Bindungslänge in diesem Komplex nur grob zu 139 pm abschätzen<sup>[119]</sup>. Sie ist damit 9 pm kleiner als in freiem SO<sup>[5]</sup>. Die SO-Streckschwingungsfrequenzen von **32a,b** und **33a,b** sind mit ca.  $1070\text{ cm}^{-1}$  jedoch deutlich kleiner als in freiem SO ( $1136.7\text{ cm}^{-1}$ ), was eindeutig für eine Schwächung der S–O-Bindung bei Koordination an ein Metall spricht.

Anlagerung eines weiteren Metallfragments am freien Elektronenpaar einer gewinkelten M–SO-Gruppe führt zu  $\mu^2$ -verbrückten Komplexen des Typs **34**. Der große Mn-Mn-Abstand von  $386.2(1)$  pm bei **34a** schließt eine Metall-Metall-Bindung aus<sup>[121]</sup>. Hier ist SO also ein 4e-Donor (Schema 1, A). Alternativ wäre auch ein Valenztautomer **B** mit Mn-Mn-Bindung und einer abgewinkelten SO-Einheit als 2e-Donor denkbar. Diese Tautomerie tritt bei den isoelektronischen Stibiniden(Stibandiy)-komplexen auf (Schema 1, C und D) und ist dort Ursache für die amphoter Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren und Lewis-Ba-

sen<sup>[138]</sup>. Die  $\mu$ -SO-Komplexe **34a–c** sollten ähnliches chemisches Verhalten zeigen. Ebenfalls vier Elektronen trägt SO zur Bindung im *nido*-Cluster **35** und im zweikernigen Komplex **37** bei. Bemerkenswert an der Struktur von **35** ist der S-S-Abstand von 272 pm, der eine schwach bindende S-S-Wechselwirkung andeuten könnte<sup>[126]</sup>. **37** ist das bisher einzige Beispiel einer side-on-Koordination von SO.



Schema 1.

Die S–O-Bindung ist hier auf  $168(1)$  pm aufgeweitet<sup>[127]</sup>. Dieser Wert unterscheidet sich nicht sehr von der Summe der Einfachbindungsradien von S und O (175 pm). Der Cobalt-Cluster **38** läßt sich dagegen besser mit  $S^{2-}$ - und  $SO^{2-}$ -Liganden beschreiben, die jeweils als 6e-Donoren fungieren<sup>[128]</sup>. Die sehr niedrige SO-Streckschwingungsfrequenz ( $995\text{ cm}^{-1}$ ) stützt diese Vorstellung.

### 3.3. Reaktivität

Am eingehendsten untersucht wurde bisher die Chemie der quadratisch-planaren  $d^8$ -Verbindungen **32a,b** und **33a,b**. Während die Rhodiumkomplexe **32a,b** mit CO auch bei  $-70^\circ\text{C}$  sofort unter Verdrängung des SO-Liganden reagieren, lassen sich bei den Iridiumkomplexen **33a,b** die fünffach koordinierten Intermediate **40a,b** fassen [Gl. (42)]. Sie zersetzen sich in Lösung bei  $0^\circ\text{C}$ , im Festkörper erst bei Raumtemperatur unter Abgabe von SO, das massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann-

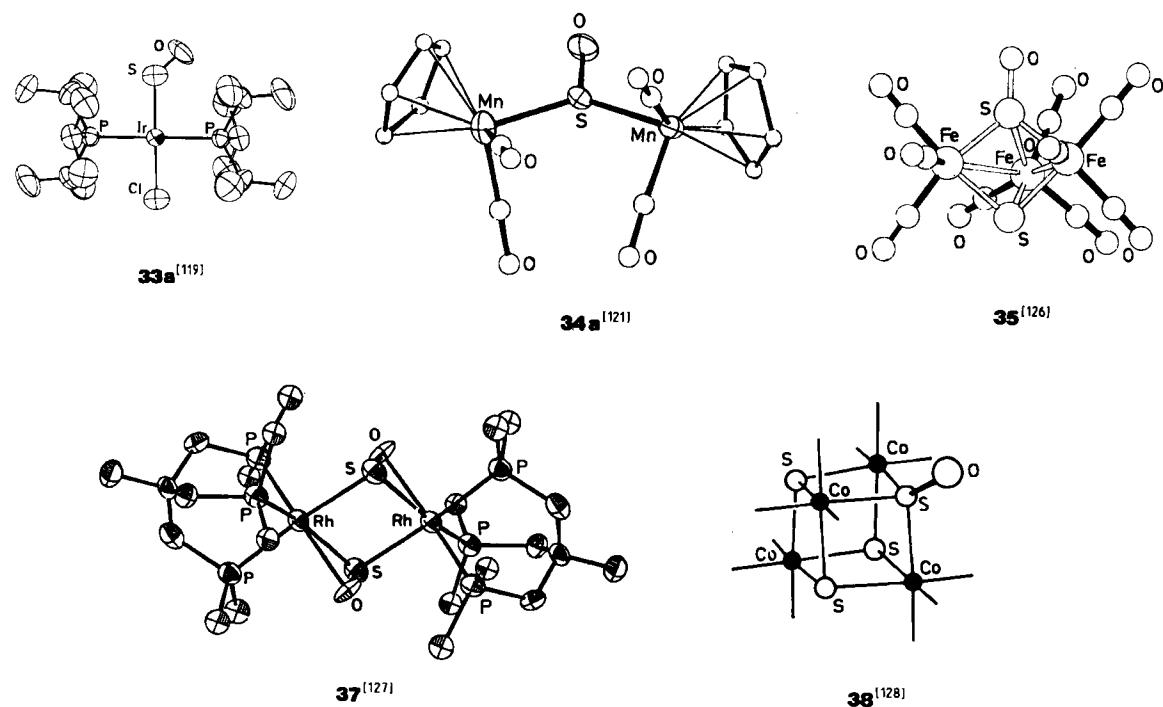
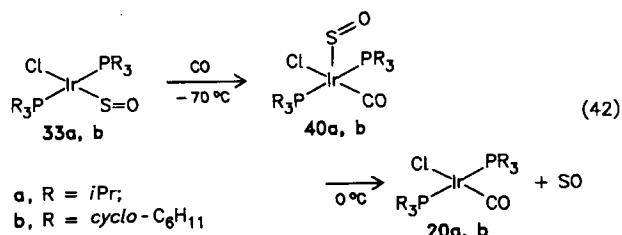
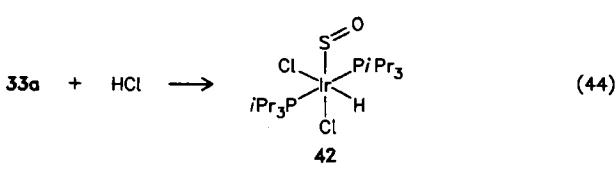
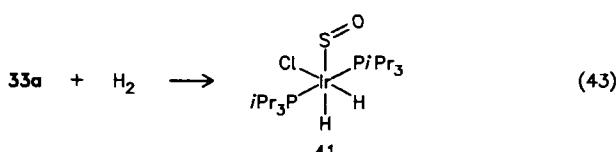


Abb. 9. Strukturen der SO-Komplexe **33a**, **34a**, **35**, **37** und **38** im Kristall. (Die nicht beschrifteten Atome sind Kohlenstoffatome.)



te<sup>[119]</sup>. Die Komplexe 32a,b und 33a,b sind somit vielversprechende neue Reagenzien, da aus ihnen SO unter wesentlich mildereren Bedingungen als z. B. nach Gleichung (2) freigesetzt werden kann. Mit H<sub>2</sub> und HCl reagiert 33a unter oxidativer Addition [Gl. (43) bzw. (44)]<sup>[139]</sup>. Die Produkte 41 bzw. 42 entsprechen den Ir<sup>III</sup>-SO<sub>2</sub>-Komplexen 22a bzw. 23a. Die Reaktionen (42)–(44) belegen somit die enge Analogie zwischen SO- und SO<sub>2</sub>-Komplexen.

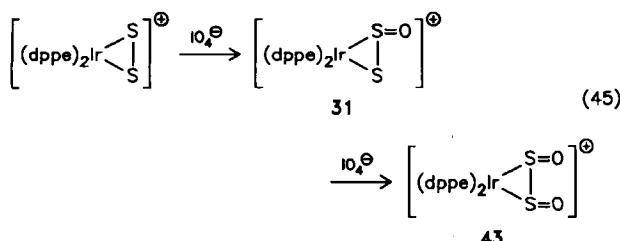


Typisch für  $\eta^1$ -gebundenes SO ist darüber hinaus die leichte Oxidierbarkeit. CPBA überführt z. B. 32a und 33a in die SO<sub>2</sub>-Komplexe 15a bzw. 16a<sup>[119]</sup>. Zur Oxidation des Eisenkomplexes 39 zu 2 (Abb. 3) genügt Luftsauerstoff<sup>[29]</sup>. Dagegen ist verbrückendes SO im Einklang mit seiner Funktion als 4e-Donor nicht mehr ohne weiteres oxidierbar.

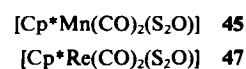
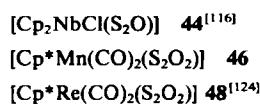
#### 4. Komplexe mit S<sub>2</sub>O und S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

##### 4.1. Synthese

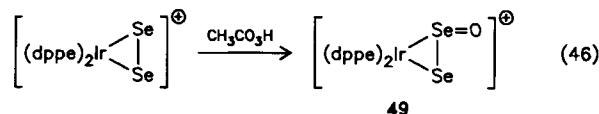
Fast alle bisher bekannten Synthesen für S<sub>2</sub>O- und S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Komplexe basieren auf der Oxidation von metallgebundenen S<sub>2</sub>-Einheiten. Schmid et al. gelang so die Darstellung der ersten Komplexe instabiler Schwefeloxide [Gl. (45)]<sup>[140, 141]</sup>. CPBA bewährt sich auch hier als elektrophiles



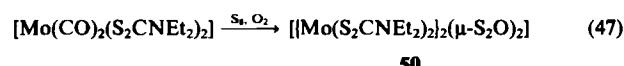
Sauerstoffübertragungsreagens. Außer 31 und 43 wurden mit ihm auch die einkernigen Komplexe 44–48 synthetisiert.



Besonders hervorzuheben ist die Synthese des ersten S<sub>2</sub>O-Komplexes durch Oxidation mit Peressigsäure [Gl. (46)]<sup>[117]</sup>. Bisweilen genügt schon die oxidierende Wirkung

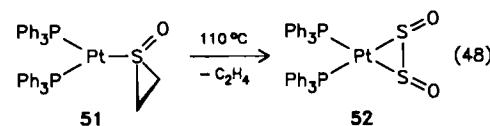
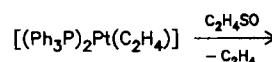


von Luftsauerstoff: Damit konnte nicht nur 45 hergestellt werden<sup>[142]</sup>, sondern auch die S<sub>2</sub>O-verbrückte Verbindung 50 wurde so in geringer Ausbeute gewonnen [Gl. (47)]<sup>[143]</sup>.



50

Lorenz und Kull berichteten kürzlich über die Synthese des Thiiran-1-oxid-Platinkomplexes 51, aus dem bei 110°C der S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Komplex 52 entstehen soll [Gl. (48)]<sup>[144]</sup>. Ungewöhnlich an 51 sind neben seiner Stabilität unter an-



derem die Nichtäquivalenz der beiden Phosphorkerne im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum und die mit 953 cm<sup>-1</sup> weit außerhalb des für S-koordinierte Sulfoxide üblichen<sup>[145]</sup> liegende SO-Streckschwingungsfrequenz. Für 51 wird auch eine  $\eta^2$ -SO-Koordination in Betracht gezogen, für die es allerdings keinen Präzedenzfall gibt<sup>[145]</sup>. Elektronegativ substituierte Dreiringe reagieren mit Pt<sup>0</sup>-Komplexen gewöhnlich unter Einschiebung zu Platinacyclobutanen<sup>[146]</sup>. Diese Struktur wird von den Autoren für 51 jedoch ausgeschlossen. Auch für 52 werden SO-Streckschwingungsfrequenzen angegeben, die fast 200 cm<sup>-1</sup> niedriger sind als die von 43<sup>[117]</sup>, 46 und 48<sup>[124]</sup>.

#### 4.2. Strukturen

Von drei Verbindungen gibt es bisher Röntgen-Strukturanalysen, deren wichtigste Details in Abbildung 10 zusammengefaßt sind. Bei der Koordination an ein [Cp<sup>\*</sup>(CO)<sub>2</sub>Mn]-Fragment wird vor allem die S–S-Bindung des S<sub>2</sub>O-Moleküls ( $d(\text{S–S}) = 188.2$ ,  $d(\text{S–O}) = 146.4$  pm,  $\alpha(\text{SSO}) = 118.3^\circ$ <sup>[51]</sup>) beträchtlich gedehnt<sup>[142]</sup>. Ursache ist die Ladungsübertragung vom HOMO des Metallfragments in das  $\pi^*$ -Orbital von S<sub>2</sub>O. Das hohe  $\pi$ -Acceptorvermögen des S<sub>2</sub>O-Liganden manifestiert sich auch in der Kraftkonstante der C–O-Bindung von 45, die mit 15.83 N cm<sup>-1</sup>

wesentlich größer ist als im Edukt  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (15.30 N cm<sup>-1</sup>)<sup>[124]</sup>. Auch die S–O-Bindung wird bei Koordination geschwächt, erkennbar an der längeren Bindung und der von 1156 auf 1056 cm<sup>-1</sup> erniedrigten Schwingungsfrequenz<sup>[142]</sup>. Im zweikernigen Komplex **50** ist der S–S-Abstand bereits größer als eine Einfachbindungsstrecke<sup>[143]</sup>. Hier kündigt sich wohl schon die Spaltung der S–S-Bindung an, die im Cluster **35** (Abb. 9) vollzogen ist.

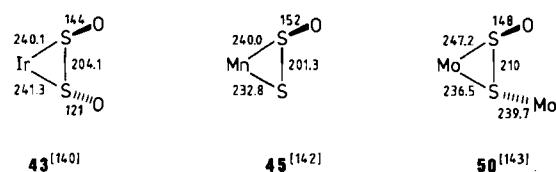


Abb. 10. Ausschnitte aus den Strukturen des  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Komplexes **43** und der  $\text{S}_2\text{O}$ -Komplexe **45** und **50** im Kristall. Bindungslängen in pm.

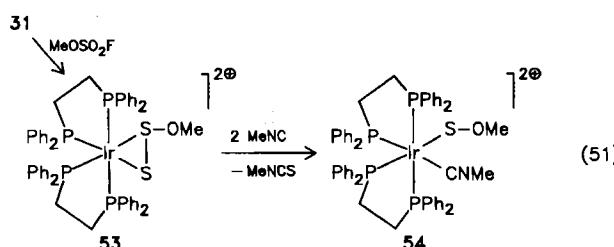
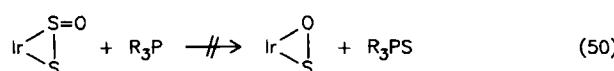
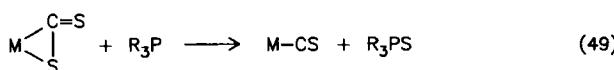
Die Geometrie des  $\text{IrS}_2$ -Dreirings bleibt bei der Oxidation von  $[\text{Ir}(\text{dppe})_2(\text{S}_2)]^\oplus$  zum  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Komplex **43** praktisch unverändert. Der S–S-Abstand, der auch in freiem  $\text{S}_2\text{O}_2$  einer Einfachbindung (202.5 pm) entspricht<sup>[5]</sup>, wird nur unwesentlich aufgeweitet. Während das freie Molekül jedoch planar ist, weist es in **43** einen Diederwinkel von 68° auf<sup>[140]</sup>. Die Komplexe **46** und **48** werden dagegen jeweils als Gemisch zweier Isomere gebildet, von denen vermutlich eines das **43** entsprechende *anti*-Isomer, das andere das *syn*-Isomer ist<sup>[124]</sup>.

#### 4.3. Reaktivität

Charakteristisch für die  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Komplexe ist ihre leichte Reduzierbarkeit: Aus **46** und **48** entstehen in Lösung spontan wieder die  $\text{S}_2\text{O}$ -Komplexe **45** bzw. **47**<sup>[124]</sup>; **43** kann mit  $\text{PPh}_3$  gezielt zu **31** desoxyginiert werden<sup>[141]</sup>. Noch reaktiver ist die  $\text{Se}_2\text{O}$ -Verbindung **49**, die z. B. Thiole zu Disulfiden oxidiert<sup>[117]</sup>.

Mit  $\text{PPh}_3$  im Überschuß werden die  $\text{S}_2\text{O}$ - und die  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Komplexe zu unterschiedlichen Produkten reduziert: Aus **44** werden z. B.  $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}]$  und  $\text{Ph}_3\text{PS}$  erhalten<sup>[117]</sup>; **43** wird vollständig zu  $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^\oplus$  abgebaut, wobei  $\text{Ph}_3\text{PO}$  und  $\text{Ph}_3\text{PS}$  im Verhältnis 1:1 entstehen<sup>[140]</sup>.

Ohne ein konkretes Ergebnis verlief der Versuch, **31** in Analogie zur bekannten Entschwefelung von  $\text{CS}_2$ -Komple-



zen [Gl. (49)]<sup>[147]</sup> in einen  $\eta^2\text{-SO}$ -Komplex zu überführen [Gl. (50)]<sup>[117]</sup>. Der nucleophile Angriff am endocyclischen Schwefel gelingt jedoch nach vorangegangener Methylierung des Sauerstoffs [Gl. (51)]<sup>[148]</sup>.

**53** wurde röntgenographisch charakterisiert. Beim Vergleich mit dem  $\text{S}_2\text{O}$ -Komplex **45** fällt vor allem die um 10 pm längere S–O-Bindung auf. Das Endprodukt **54** ist als  $\text{Ir}^{III}$ -Komplex des *O*-Methylsulfenato-Liganden  $\text{MeOS}^\ominus$  aufzufassen.

#### 5. Komplexe mit $\text{SO}_3$ und Cycloschwefeloxiden

$\text{SO}_3$  als starke Lewis-Säure bildet mit einer Vielzahl von Basen stabile Addukte mit vierfach koordiniertem Schwefel<sup>[5]</sup>. (Übergangsmetallkomplexe vom Typ  $[\text{L}_n\text{M}(\text{SO}_3)]$  sind in Einklang mit ihren chemischen Eigenschaften als Sulfito-Komplexe zu bezeichnen, d. h. das Bindungselektronenpaar wird wie üblich als vom Liganden stammend angesehen.) Nur mit stärksten Lewis-Säuren ist eine Koordination am Sauerstoff denkbar. Als Beispiele dafür gelten die Addukte mit  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$ <sup>[149]</sup>, die aber an anderer Stelle als Chlorosulfate formuliert werden<sup>[150]</sup>. Strukturuntersuchungen liegen bisher nicht vor.

Eindeutig als *O*-Addukte charakterisiert sind dagegen die Verbindungen **55**<sup>[151]</sup> und **56**<sup>[152]</sup>. Durch die Koordination ändert sich die Konformation des  $\text{S}_8\text{O}$ -Rings reversibel: Das Sauerstoffatom nimmt nun die äquatoriale Position ein. Die S–O-Bindung in **55** ist 7 pm länger, die benachbarten S–S-Bindungen sind 9 pm kürzer als in freiem  $\text{S}_8\text{O}$ . Ähnliche Bindungslängen werden im Addukt **56** gefunden, die  $\text{OSbCl}_5$ -Gruppen sind dort jedoch axial. Bemerkenswert an **56** ist vor allem seine Bildung aus  $\text{S}_6\text{O}$ <sup>[152]</sup>.



Schwefelringe werden von Übergangsmetallkomplexen leicht geöffnet und zu kleineren Einheiten abgebaut. Das einzige Beispiel für die Koordination eines intakten  $\text{S}_n$ -Moleküls ist die Verbindung  $[\text{Ag}(\text{S}_8)_2]\text{AsF}_6$ <sup>[153]</sup>. Angesichts der Labilität der Cycloschwefeloxide<sup>[26]</sup> dürfte es schwierig sein, Übergangsmetallkomplexe mit ihnen als Liganden zu erhalten. Als Quellen für kleinere  $\text{S}_n\text{O}$ -Einheiten könnten sie sich dagegen durchaus eignen.

#### 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten von  $\text{SO}_2$  sind durch eine große Zahl präparativer und struktureller Untersuchungen gut belegt. Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität beginnen sich abzuzeichnen. Künftigen Arbeiten wird es vorbehalten sein, auf diesen Erkenntnissen aufzubauen und eine Chemie des koordinierten Schwefeldioxids zu entwickeln. Besonders vielversprechend ist dabei die Möglichkeit, im freien Zustand instabile Intermediate in der schützenden Koordinationsphäre eines Übergangsmetalls zu erzeugen.

Die instabilen, niederen Schwefeloxide  $\text{SO}$ ,  $\text{S}_2\text{O}$  und  $\text{S}_2\text{O}_2$  können in ein- und mehrkernigen Metallkomplexen stabilisiert werden. Erste Ergebnisse zeigen, daß auch analoge Selen- und Tellurverbindungen zugänglich sind.

Die Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungen stehen noch ganz am Anfang. An SO<sub>2</sub>-Komplexen gewonnene Erfahrungen sollten sich auf diese Systeme übertragen lassen und damit helfen, die niederen Schwefeloxide als Synthesebausteine nutzbar zu machen.

Nach Fertigstellung des Manuskripts erschienene Arbeiten sind in [155] zusammengefaßt.

**Prof. Dr. M. Herberhold und Prof. Dr. E. Weiß danke ich für die Überlassung noch unveröffentlichter Ergebnisse. Für die hier vorgestellten eigenen Arbeiten bin ich meinen Mitarbeitern, insbesondere Dr. Franz-Erich Baumann und Dipl.-Chem. Johanna Leißner sowie Dr. Christian Burschka (Röntgen-Strukturanalysen), zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Unsere Arbeiten wurden in großzügiger Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert.**

Eingegangen am 9. April,  
veränderte Fassung am 24. Juli 1986 [A 607]

- [1] K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 235 (1938) 201.
- [2] K. Gleu, W. Breuel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 235 (1938) 211.
- [3] D. M. P. Mingos, *Transition Met. Chem. (Weinheim Ger.)* 3 (1978) 1.
- [4] R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. G. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)* 46 (1981) 47.
- [5] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl. (Schwefel, Ergänzungsband 3), Springer, Berlin 1980.
- [6] P. W. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 211 (1933) 150.
- [7] P. W. Schenk, R. Steudel, *Angew. Chem.* 77 (1965) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 402.
- [8] D. J. Meschi, R. J. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 6220.
- [9] J. T. Herron, R. E. Huie, *Chem. Phys. Lett.* 76 (1980) 322.
- [10] G. Maccagnani, *Org. Sulfur Chem. Invited Lect. Int. Symp. 9th 1980 (1981)* 123.
- [11] G. E. Hartzell, J. N. Paige, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2616.
- [12] R. M. Dodson, R. F. Sauers, *Chem. Commun.* 1967, 1189.
- [13] Y. L. Chow, J. N. S. Tam, J. E. Blier, H. H. Szmant, *Chem. Commun.* 1970, 1604.
- [14] J. E. Baldwin, G. Höfle, S. C. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2810.
- [15] D. C. de Jongh, R. Y. van Fossen, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1129.
- [16] P. Chao, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 920; D. M. Lemal, P. Chao, *ibid.* 95 (1973) 922.
- [17] K. Torssell, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 30 (1976) 353; R. H. Kellogg, W. L. Prins, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2366; C. L. Gajurel, S. R. Vaidya, K. B. Shrestha, *Indian J. Chem. Sect. B* 18 (1979) 361.
- [18] B. F. Bonini, G. Maccagnani, G. Mazzanti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 431.
- [19] W. G. L. Aalbersberg, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2792.
- [20] B. F. Bonini, G. Maccagnani, G. Mazzanti, P. Pedrini, P. Picinelli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 1720.
- [21] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* 93 (1981) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 570.
- [22] L. A. Carpiño, H. W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 390; S. Ito, J. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 3403; F. H. Dorer, K. E. Salomon, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3024.
- [23] A. Sennig, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 1755.
- [24] D. Knittel, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 195 (1985) 345.
- [25] W. K. Istone, R. J. Brodd, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1853; 131 (1984) 2467.
- [26] R. Steudel, *Comments Inorg. Chem.* 1 (1982) 313; in A. Müller, B. Krebs (Hrsg.): *Studies in Inorganic Chemistry: Sulfur*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 3; *Phosphorus Sulfur* 23 (1985) 33.
- [27] C. Burschka, F. E. Baumann, W. A. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 502 (1983) 191.
- [28] P. Conway, S. M. Grant, A. R. Manning, F. S. Stephens, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3714.
- [29] I. P. Lorenz, W. Hiller, M. Conrad, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1383.
- [30] C. Barbeau, R. J. Dubey, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 3684.
- [31] L. Vaska, S. S. Bath, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1333.
- [32] S. J. la Placa, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 405.
- [33] J. M. Ritchey, D. C. Moody, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2276.
- [34] D. van der Helm, J. D. Childs, S. D. Christian, *Chem. Commun.* 1969, 887.
- [35] J. D. Childs, D. van der Helm, S. D. Christian, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1386.
- [36] R. R. Ryan, P. G. Eller, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 494.
- [37] P. Dappoort, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2773.
- [38] D. C. Moody, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 223.
- [39] C. Mealli, A. Orlandini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3020.
- [40] J. E. Huheey: *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 2. Aufl., Harper & Row, New York 1978, S. 534; F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York 1980, S. 90; *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 93.
- [41] J. W. Moore, H. W. Baird, H. B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1358.
- [42] R. Hoppenheit, W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1116.
- [43] G. A. Gott, J. Fawcett, C. A. McAuliffe, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1283.
- [44] G. J. Kubas, R. R. Ryan, V. McCarty, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3003.
- [45] F. E. Baumann, *Dissertation*, Universität Würzburg 1985; F. E. Baumann, C. Burschka, W. A. Schenk, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1211.
- [46] J. A. Broomhead, N. S. Gill, B. C. Hammer, M. Sterns, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1234.
- [47] W. A. Herrmann, J. Planck, M. L. Ziegler, P. Wülnitz, *Chem. Ber.* 114 (1981) 716.
- [48] D. Braga, R. Ros, R. Roulet, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) C8.
- [49] C. E. Briant, G. R. Hughes, P. C. Minshall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) C21.
- [50] G. D. Jarvinen, G. J. Kubas, R. R. Ryan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 305.
- [51] C. E. Briant, B. R. C. Theobald, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 963.
- [52] W. A. Schenk, F. E. Baumann, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2615.
- [53] W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, G. Popp, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2248.
- [54] R. Mews, *Angew. Chem.* 87 (1975) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 640.
- [55] G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1234.
- [56] W. A. Schenk, F. E. Baumann, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) 261.
- [57] W. A. Schenk, F. E. Baumann, *J. Organomet. Chem.* 260 (1984) C6.
- [58] G. Hartmann, R. Mews, *Chem. Ber.* 119 (1986) 374.
- [59] M. Höfler, A. Baitz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3147.
- [60] R. Meij, D. J. Stukens, K. Vrieze, W. van Gerresheim, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* 164 (1979) 353.
- [61] M. Kubota, B. M. Loeffler, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 469.
- [62] W. Hofmann, H. Werner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1014.
- [63] H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L. F. Dahl, J. Kocal, A. Kühn, *J. Organomet. Chem.* 289 (1985) 173.
- [64] L. Chen, D. J. Kountz, D. W. Meek, *Organometallics* 4 (1985) 598.
- [65] W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1271.
- [66] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2080.
- [67] P. Reich-Rohrwig, A. C. Clark, R. L. Downs, A. Wojciechowski, *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 57.
- [68] G. D. Jarvinen, R. R. Ryan, *Organometallics* 3 (1984) 1434.
- [69] J. T. Mague, A. R. Sanger, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2060.
- [70] M. Cowie, S. K. Dwight, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2500.
- [71] M. Cowie, R. S. Dickson, B. W. Hames, *Organometallics* 3 (1984) 1879.
- [72] M. L. Kullberg, C. P. Kubiak, *Organometallics* 3 (1984) 632; *Inorg. Chem.* 25 (1986) 26.
- [73] J. Ellermann, G. Szucsányi, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1868.
- [74] M. Cowie, S. K. Dwight, A. R. Sanger, *Inorg. Chim. Acta* 31 (1978) L407.
- [75] M. Cowie, S. K. Dwight, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 209.
- [76] M. Angloetta, L. Malatesta, G. Caglio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2131.
- [77] M. F. Hallam, N. D. Howells, D. M. P. Mingos, R. W. M. Wardle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 845.
- [78] T. W. Turney, *Inorg. Chim. Acta* 64 (1982) L141.
- [79] P. Thometzek, K. Zenkert, H. Werner, *Angew. Chem.* 97 (1985) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 516.
- [80] J. M. Ritchey, D. C. Moody, *Inorg. Chim. Acta* 74 (1983) 271.
- [81] C. S. Browning, D. H. Farrar, R. R. Gukathasan, S. A. Morris, *Organometallics* 4 (1985) 1750.
- [82] D. G. Evans, G. R. Hughes, D. M. P. Mingos, J. M. Bassett, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1255.
- [83] S. Otsuka, Y. Tatuno, M. Miki, T. Aoki, M. Matsumoto, H. Yoshioka, K. Nakatsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 445.
- [84] D. M. P. Mingos, R. W. M. Wardle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 73.

- [85] F. Faraone, G. Bruno, S. Io Schiavo, G. Bombieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 533.
- [86] D. M. P. Mingos, R. W. M. Wardle, *Transition Met. Chem. (Weinheim Ger.)* 10 (1985) 441.
- [87] W. A. Schenk, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 663.
- [88] C. Potvin, J. M. Brégault, J. M. Manoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 664.
- [89] J. M. Manoli, J. M. Brégault, C. Potvin, G. Chottard, *Inorg. Chim. Acta* 88 (1984) 75.
- [90] F. R. Fronczek, R. E. Marsh, W. P. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3382.
- [91] A. Müller, U. Reinsch-Vogell, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* 94 (1982) 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 790.
- [92] G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 182.
- [93] W. A. Schenk, J. Leißner, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) C27.
- [94] F. Basolo, *Inorg. Chim. Acta* 100 (1985) 33.
- [95] P. R. Blum, D. W. Meek, *Inorg. Chim. Acta* 24 (1977) L75.
- [96] G. J. Kubas, G. D. Jarvinen, R. R. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1883.
- [97] C. R. Jablonski, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) C25.
- [98] J. E. Thomasson, P. W. Robinson, D. A. Ross, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2130; R. L. Downs, A. Wojcicki, *Inorg. Chem. Acta* 27 (1978) 91.
- [99] J. J. Alexander, A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta* 5 (1971) 655.
- [100] D. C. Moody, R. R. Ryan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1230.
- [101] D. C. Moody, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1052.
- [102] T. E. Nappier, D. W. Meek, R. M. Kirchner, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4194; J. Terheijden, G. van Koten, W. P. Mul, D. J. Stufkens, F. Muller, C. H. Stam, *Organometallics* 5 (1986) 519.
- [103] J. Valentine, D. Valentine, J. P. Collman, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 219; S. P. Mehndru, A. B. Anderson, *ibid.* 24 (1985) 2570.
- [104] C. R. Brulet, S. S. Isied, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4758; R. C. Elder, M. Trkula, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1048.
- [105] I. Ghatak, D. M. P. Mingos, M. B. Hursthouse, P. R. Raithby, *Transition Met. Chem. (Weinheim Ger.)* 1 (1976) 119.
- [106] A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* 12 (1974) 31; T. C. Flood, *Top. Stereochem.* 12 (1981) 37; J. J. Alexander in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 2, Wiley, New York 1985, S. 339.
- [107] W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) C13.
- [108] J. J. Levison, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2013.
- [109] L. K. Bell, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 673.
- [110] G. J. Kubas, H. J. Wasserman, R. R. Ryan, *Organometallics* 4 (1985) 2012.
- [111] G. J. Kubas, H. J. Wasserman, R. R. Ryan, *Organometallics* 4 (1985) 419.
- [112] G. J. Kubas, R. R. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6138.
- [113] G. J. Kubas, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3181.
- [114] C. A. Poffenberger, N. H. Tennent, A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 107.
- [115] C. Elschenbroich, R. Gondrum, W. Massa, *Angew. Chem.* 97 (1985) 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 967.
- [116] K. S. Arulsamy, K. K. Pandey, U. C. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L51.
- [117] J. E. Hoots, D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3130.
- [118] W. A. Schenk, J. Leißner, C. Burschka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 806.
- [119] W. A. Schenk, J. Leißner, C. Burschka, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1264.
- [120] J. Messelhäuser, I.-P. Lorenz, K. Haug, W. Hiller, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1064.
- [121] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, *Angew. Chem.* 97 (1985) 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 228.
- [122] E. Weiß (Hamburg), persönliche Mitteilung; K.-J. Jens, *Dissertation*, Universität Hamburg 1983.
- [123] M. Höfler, A. Baitz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3147.
- [124] M. Herberhold, B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 35.
- [125] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 403.
- [126] L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 92 (1980) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 226.
- [127] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1024.
- [128] A. Müller, E. Krickemeyer, R. Jostes, H. Bögge, E. Diemann, U. Bergmann, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1715.
- [129] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5317.
- [130] A. L. Balch, L. S. Benner, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2996.
- [131] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) 337.
- [132] G. Schmid, G. Ritter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 415 (1975) 97.
- [133] S. J. Markham, Y. L. Chung, G. D. Branum, D. M. Blake, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 121.
- [134] R. A. Vanderpool, H. B. Abrahamson, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2985.
- [135] R. Hoffmann, M. M.-L. Chen, D. L. Thorn, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 503.
- [136] C. Busetto, A. d'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1828.
- [137] Zu analogen Betrachtungen für Phosphiniden-Komplexe siehe G. Trinquier, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3842.
- [138] U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteiger, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 289 (1985) 357; H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, I. Jibril, O. Orama, Z. Naturforsch. B41 (1986) 191; G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 585.
- [139] W. A. Schenk, J. Leißner, unveröffentlicht.
- [140] G. Schmid, G. Ritter, T. Debaerdemaecker, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3008.
- [141] G. Schmid, G. Ritter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 645.
- [142] M. Herberhold, B. Schmidkonz, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 515.
- [143] J. Dirand-Colin, M. Schappacher, L. Ricard, R. Weiss, *J. Less-Common Met.* 54 (1977) 91.
- [144] I.-P. Lorenz, J. Kull, *Angew. Chem.* 98 (1986) 276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 261.
- [145] J. A. Davies, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 24 (1981) 115.
- [146] J. K. Stille in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 2, Wiley, New York 1985, S. 625.
- [147] I. S. Butler, A. E. Fenster, *J. Organomet. Chem.* 66 (1974) 161; P. V. Yanoff, *Coord. Chem. Rev.* 23 (1977) 183; I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 359; J. A. Ibers, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 57; H. Werner, *Coord. Chem. Rev.* 43 (1982) 165; P. V. Broadhurst, *Polyhedron* 4 (1985) 1801.
- [148] J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1226.
- [149] H. A. Lehmann, L. Riesel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 371 (1969) 274, 281; L. Riesel, *Z. Chem.* 9 (1969) 129.
- [150] C. L. Arora, R. Kumar, B. B. Sandhir, *Ann. Chim. (Paris)* 2 (1977) 219; R. C. Paul, R. C. Kumar, R. D. Verma, *Indian J. Chem. Sect. A* 16 (1978) 695.
- [151] R. Steudel, T. Sandow, J. Steidel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 180.
- [152] R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 325.
- [153] H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 895.
- [154] Außer 17 ist noch ein Pd-Pt-Heterometallkomplex mit SO<sub>2</sub>-Brücke bekannt: P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 889.
- [155] SO<sub>2</sub>-Komplexe von Ni und Pd: E. Wenschuh, T. Hoffmann, K. Handke, *Z. Chem.* 26 (1986) 212; P. Zdunneck, A. Häusler, E. Wenschuh, *ibid.* 26 (1986) 302. Reaktionen von [(R<sub>3</sub>P)MnX<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I) mit SO<sub>2</sub>: D. S. Barratt, C. G. Benson, G. A. Gott, C. A. McAuliffe, S. P. Tanner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2661; W. E. Hill, S. D. Worley, D. K. Paul, V. F. Newberry, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4429; V. F. Newberry, W. E. Hill, S. D. Worley, *Phosphorus Sulfur* 27 (1986) 253. Pt-Cluster mit SO<sub>2</sub>-Brücken: C. E. Briant, D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 1535. SO<sub>2</sub>-Abspaltung mit Me<sub>3</sub>NO: M. F. Hallam, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) C35. Kinetik der Einschiebung von SO<sub>2</sub> in die Pt-Pt-Bindung: S. Muralidharan, J. H. Espenson, S. A. Ross, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2557. Pd-Pt-Heterometallkomplexe mit SO<sub>2</sub>-Brücke: J. Fornies, F. Martinez, R. Navarro, A. Redondo, M. Tomas, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* 316 (1986) 351. Bildung von 37 aus [(p<sub>3</sub>Rh)<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>: C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4617. Darstellung und Struktur von [(S<sub>8</sub>O)<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub>]: R. Steudel, J. Steidel, T. Sandow, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 951.