

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 SO, S₂O und S₂O₂ 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.

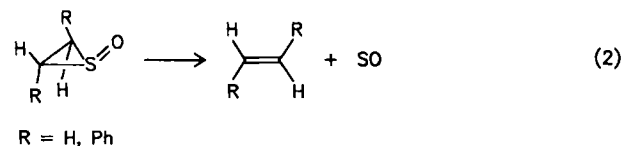
1. Einleitung

Die Herstellung der ersten Komplexe mit SO₂ wurde 1938 von *Gleu* et al. publiziert^[1,2]. Das Interesse an dieser Verbindungsklasse erwachte aber erst, nachdem man mit Hilfe spektroskopischer und strukturanalytischer Methoden die Vielseitigkeit des Liganden SO₂ erkannt hatte^[3,4]. Untersuchungen zur Reaktivität der Komplexe blieben im wesentlichen auf die Abspaltung von SO₂ und die Sulfat-Reaktion, d. h. die Oxidation mit O₂ zu Sulfatokomplexen, beschränkt^[4].

SO steht bei hohen Temperaturen mit SO₂ im Gleichgewicht, bei der Verbrennung schwefelhaltiger Verbindungen tritt es als Zwischenprodukt auf^[5]. Frühe Berichte über die Isolierung von SO^[6] und über seine Eigenschaften^[7] mußten nach Einführung der Massenspektrometrie revidiert werden^[8]: SO disproportioniert außerordentlich rasch, hauptsächlich gemäß Gleichung (1), wobei das Dimer S₂O₂

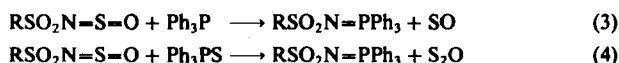


als ebenfalls äußerst instabiles Intermediat durchlaufen wird^[5,9]. Bei Drücken von einigen mbar polymerisiert S₂O unter Abgabe von SO₂ zu Polyschwefeloxiden wechselnder Zusammensetzung^[5]. Zahlreiche Sulfoxide zerfallen in thermischen^[10-21] oder photochemischen^[22] Reaktionen unter Eliminierung von SO, das spektroskopisch^[21] oder durch Abfangreaktionen^[10, 12, 13, 16, 18, 20] nachgewiesen werden konnte. Insbesondere die Thermolyse von Thiiran-1-



oxiden [Gl. (2)] hat sich zur Darstellung von SO in Lösung bewährt^[10, 11, 16, 19]. Als weitere Quellen für SO und S₂O kommen möglicherweise die Reaktionen (3) und (4) in Frage^[23]. Darüber hinaus werden SO und S₂O als kurzlebige Zwischenprodukte bei der elektrolytischen Reduktion von SO₂^[24] und in der Li/SOCl₂-Batterie^[25] diskutiert.

[*] Prof. Dr. W. A. Schenk
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg



Ebenfalls zu den niederen Schwefeloxiden zählen die Verbindungen S_nO (n=6–10) und S₇O₂, die durch Oxidation der entsprechenden Schwefelhomocyclen mit Persäuren erhalten werden. Zu diesem Gebiet liegen neuere Übersichten vor^[26].

2. Komplexe mit SO₂

2.1. Struktur und Bindungsverhältnisse

Faszinierend an der Koordinationschemie von SO₂ ist die ungewöhnliche Vielfalt der Bindungsmöglichkeiten, zu denen dieses kleine Molekül befähigt ist (Abb. 1). Dies

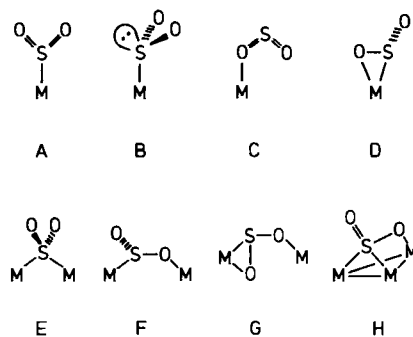


Abb. 1. Strukturtypen von SO₂-Komplexen.

läßt sich aus der Form der in Abbildung 2 skizzierten Grenzorbitale^[3-5] erklären. HOMO und LUMO sind symmetrieäquivalent zu den Grenzorbitalen eines Carbens;

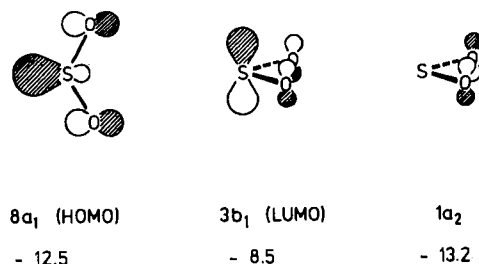


Abb. 2. Die Grenzorbitale von SO₂ und ihre Energie [eV].

Verbindungen vom Typ A (Abb. 1) sind daher mit Carbenkomplexen strukturell eng verwandt; repräsentative Beispiele zeigt Abbildung 3. Mit elektronenreichen Übergangsmetallfragmenten bildet SO₂ Komplexe vom Typ B (Abb. 1). Als Prototypen seien Vaskas SO₂-Komplex **4**^[31,32] und der Platinkomplex **5**^[33] angeführt (Abb. 4).

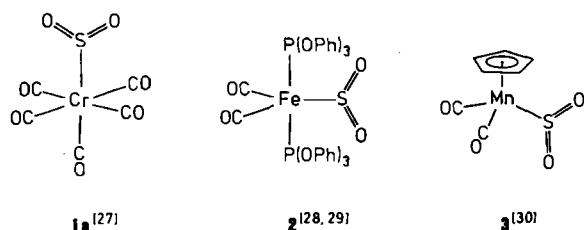


Abb. 3. η^1 -SO₂-Komplexe mit planar koordiniertem S (Typ A in Abb. 1).

Man kann Verbindungen wie **4** und **5** als Analoga der Amin-Addukte von SO₂ betrachten^[34,35], da das Bindungselektronenpaar formal vom Übergangsmetall gestellt wird. Eine eingehendere Analyse zeigt, daß ähnlich wie bei Nitrosylkomplexen eine Abwinkelung (A→B) immer dann zu

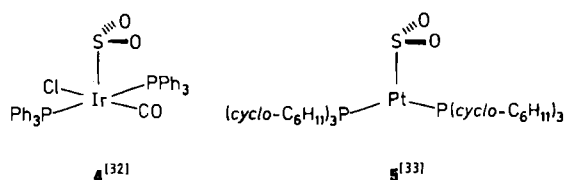


Abb. 4. η^1 -SO₂-Komplexe mit pyramidal koordiniertem S (Typ B in Abb. 1).

erwarten ist, wenn das bezüglich der M–S-Bindung anti-bindende σ^* -Orbital und das b_1 -Orbital von SO₂ ähnliche Energie haben und eines von ihnen mit Elektronen besetzt ist^[36]. Die Nickelkomplexe **6**^[37], **7**^[38] und **8**^[39] zeigen den Übergang von planarer zu pyramidaler Koordination am Schwefel besonders augenfällig (Abb. 5). **7** ist der bisher

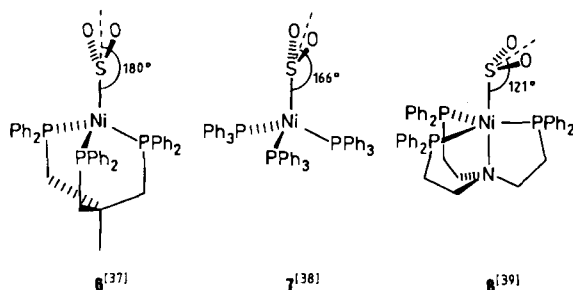


Abb. 5. Übergang von planar zu pyramidal koordiniertem S.

einzigste SO₂-Komplex, der strukturell den schwach gewinkelten Nitrosylkomplexen^[40] an die Seite zu stellen ist.

Harte Lewis-Säuren koordinieren bevorzugt am Sauerstoff (Typ C in Abb. 1). Prototyp ist hier das Addukt SO₂·SbF₅^[41]; in den letzten Jahren wurden aber auch einige Übergangsmetallkomplexe dieser Art isoliert^[42,43]. Da das LUMO von SO₂ auch relativ große Koeffizienten an den Sauerstoffatomen aufweist, kann sich SO₂ darüber hinaus side-on an ein Übergangsmetall anlagern (Typ D in

Abb. 1). Als Donororbital muß dann das energetisch ungünstige und schlecht polarisierbare a_2 -Orbital fungieren. Deshalb ist dieser Koordinationstyp auf elektronenreiche Komplexe, z. B. **9**^[44], **10**^[45] und **11**^[46], beschränkt (Abb. 6).

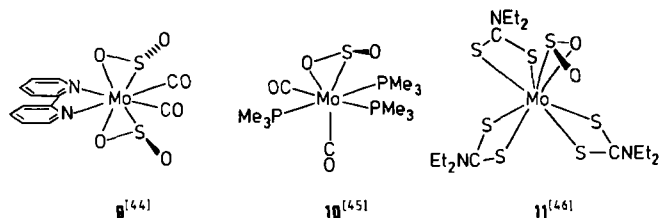


Abb. 6. η^2 -SO₂-Komplexe (Typ D in Abb. 1).

In mehrkernigen Komplexen tritt SO₂ fast ausnahmslos als carbenartiger 2e-Brückenligand auf (Typ E in Abb. 1). Die enge Analogie zwischen CR₂ und SO₂ wird belegt durch die Komplexe **12a** und **12b**^[47] (Abb. 7). Charakteristisch für SO₂-verbrückte Komplexe ist der im Gegensatz zu den entsprechenden Carbonylkomplexen stark eingeschränkte oder gänzlich unterbundene intramolekulare Austausch der CO-Gruppen^[47,48]. Dies hat seinen Grund in der hohen Präferenz des „single-faced“ π -Acceptors SO₂ für die Brückenposition. Tatsächlich ist bis heute kein mehrkerniger SO₂-Komplex mit terminal gebundenem SO₂ bekannt.

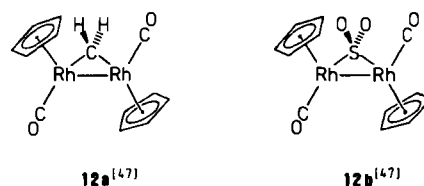


Abb. 7. Analogie zwischen μ -CH₂- und μ -SO₂-Komplexen.

Jeweils ein röntgenographisch belegtes Beispiel gibt es für die Strukturtypen F^[49], G^[50] und H^[51] (Abb. 1). Sie sind als Produkte des elektrophilen Angriffs an einem Sauerstoffatom von Komplexen des Typs B, D bzw. E aufzufassen; SO₂ fungiert in ihnen folglich als 4e-Donor.

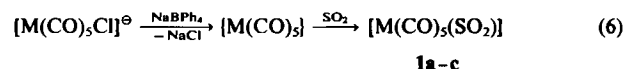
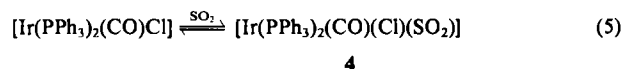
Die hier nur kurz skizzierte strukturelle Vielfalt macht SO₂-Komplexe zu einem idealen Modell für die Untersuchung von Zusammenhängen zwischen der Natur eines Komplexfragments L_nM, der Art, wie ein Ligand koordiniert, und der Reaktivität.

2.2. Synthese

2.2.1. Einkernige Verbindungen

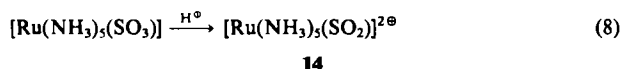
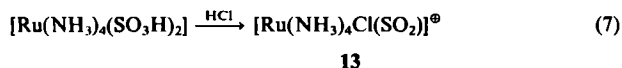
Wegen seiner leichten Zugänglichkeit und guten Handhabbarkeit gehen praktisch alle Synthesen von freiem SO₂ aus, das entweder an in Substanz isolierbare oder an in situ erzeugte, koordinativ ungesättigte Metallkomplexe addiert wird. Typische Beispiele sind die Reaktionen (5)^[31] und (6)^[52]. **1a** und **1c** waren schon von Strohmeier et al. in Lösung beobachtet worden^[53], aber erst Reaktion (6) machte diese extrem substitutionslabilen Pentacarbo-

nylkomplexe präparativ zugänglich. Analog wurden eine Reihe Phosphan-substituierter Verbindungen cis - $[M(CO)_4(PR_3)(SO_2)]^{[52]}$ ($M = Cr, Mo, W$) sowie die Kationen $[M(CO)_5(SO_2)]^+$ ($M = Mn, Re$)^[54], $[CpCr(NO)_2(SO_2)]^+$ und $[CpFe(CO)_2(SO_2)]^+$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) erhalten^[55]. 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_{2g} -Orbitale des Metalls energetisch anhebt und damit die Rückbindung in das b_1 -Orbital von SO_2 verstärkt.

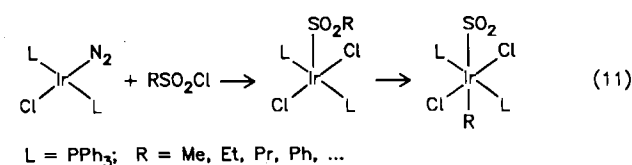
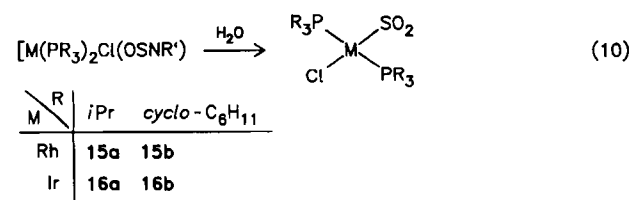
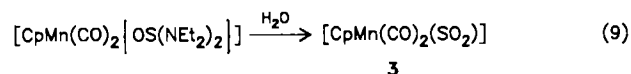


$M = Cr$ (**1a**), Mo (**1b**), W (**1c**)

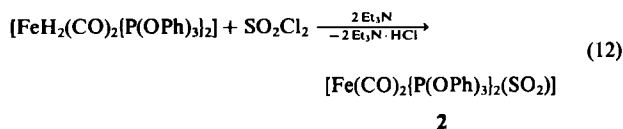
Vor allem von Elementen der Chromgruppe sind viele SO_2 -Komplexe unterschiedlichen Substitutionstyps bekannt, anhand derer Zusammenhänge zwischen der Anordnung von Donor- und Acceptorliganden im Komplex und bevorzugter Art der SO_2 -Koordination (planar η^1 oder η^2) aufgezeigt werden konnten. Zumeist wurden die Komplexe durch den Austausch labiler Neutralliganden wie Tetrahydrofuran, Aceton oder Acetonitril gegen SO_2 erhalten^[52, 56, 57]. Einen weiteren, interessanten Syntheseweg eröffnet schließlich die oxidierende Spaltung von $M-M$ -Bindungen mit AsF_5 in flüssigem SO_2 ^[58].



Die ersten SO_2 -Komplexe von *Gleu* et al. sind zugleich die ersten Beispiele einer Erzeugung von SO_2 am Komplex: Die beiden Rutheniumkomplexe **13** und **14** entstanden durch saure Hydrolyse [Gl. (7)^[1] bzw. (8)^[2]]. Später wurden ebenfalls durch Hydrolyse der Mangankomplex **3**^[59] und die quadratisch-planaren Verbindungen **15a, b** und **16a, b**^[60] synthetisiert [Gl. (9) bzw. (10)]. Über die thermisch induzierte Umlagerung von Sulfinatokomplexen berichten *Kubota* und *Loeffler* [Gl. (11)]^[61]. Die spektroskopi-



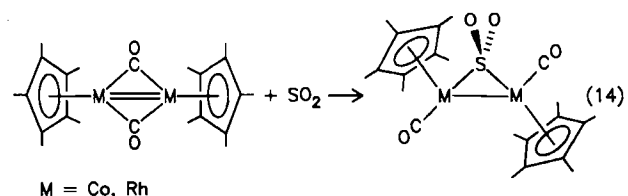
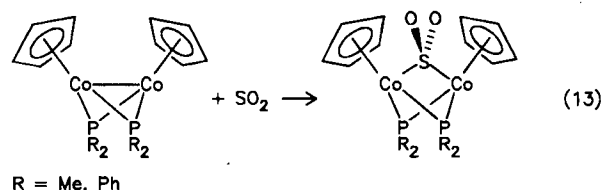
schen Daten, vor allem $\nu(SO)$, lassen sich aber mit der Formulierung der Endprodukte als oktaedrische Ir^{III} -Komplexe nicht vereinbaren. In überraschend guter Ausbeute bildet sich der Eisenkomplex **2** nach Gleichung (12)^[29]. **2**, **15a** und **16a** sind darüber hinaus durch Oxidation der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



Die Reaktionen (7) bis (12) sind für die Synthese von SO_2 -Komplexen von untergeordneter Bedeutung, belegen jedoch beispielhaft die vielfältige Reaktivität, zu der Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen im Zusammenwirken mit Übergangsmetallen befähigt sind.

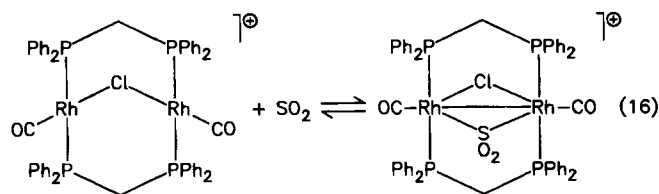
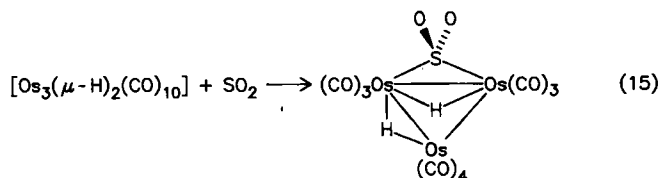
2.2.2. Mehrkernige Verbindungen

Die Isolobal-Beziehung zwischen SO_2 und CR_2 läßt erwarten, daß auch SO_2 an Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen unter Erniedrigung des $M-M$ -Bindungsgrades angelagert werden kann. Illustrative Beispiele sind die Reaktionen (13)^[62–64] und (14)^[65]. Auch die schon lange be-

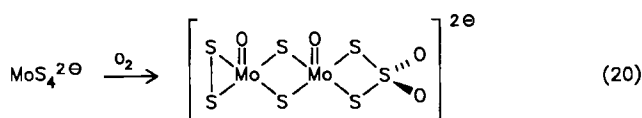
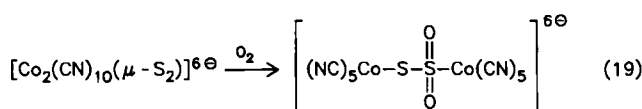
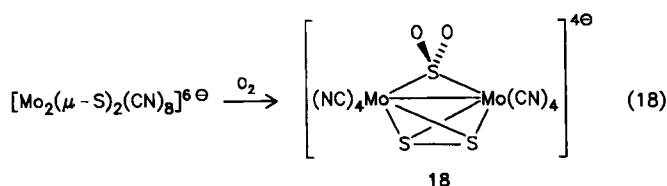
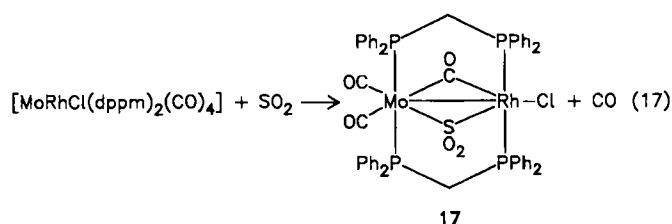


kannte Einschlebung von SO_2 in nicht verbrückte $M-M$ -Bindungen ist hier einzureihen^[66, 67]. Koordinativ ungesättigte, mehrkernige Komplexe nehmen bereitwillig SO_2 auf [Gl. (15)]^[68]. Für die – häufig reversible – Anlagerung von SO_2 an A-frame-Komplexe^[69–75] sei Gleichung (16)^[74, 75] als repräsentatives Beispiel angeführt. Zahlreiche weitere Reaktionstypen – Ligandenaustausch an μ - SO_2 -Komplexen^[70, 75–77], Einbau von SO_2 unter Brückenspaltung^[78, 79], Cluster-Aufbau aus kleineren Einheiten^[51, 80–84] und nicht zuletzt Ersatz labiler Liganden durch SO_2 ^[48] – lassen die enorme Vielfalt der Reaktivität mehrkerniger Systeme erkennen. Sogar CO wird häufig leicht gegen SO_2 ausgetauscht^[47, 51, 73, 76, 79, 85, 86]. Auf diesem Weg gelang beispielsweise die Synthese des SO_2 -verbrückten Heterometallkomplexes **17** [Gl. (17)]^[87, 154].

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



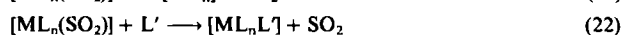
– mechanistisch noch ungeklärt – aus einem μ -Sulfido-Liganden eine SO_2 -Brücke entsteht^[88,89]. Hiermit eng verwandt ist die Bildung von Thiosulfito- und Dithiosulfato-komplexen durch Oxidation mit Luft [Gl. (19)^[90] bzw. (20)^[91]].



2.3. Reaktivität

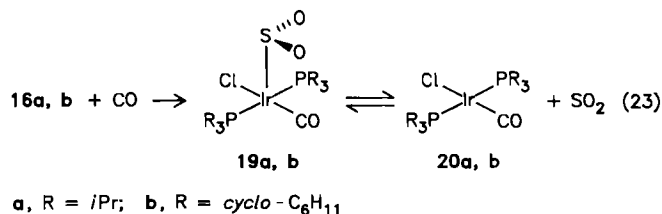
2.3.1. SO_2 -Abspaltung oder -Substitution

Die bis 1980 bekannten SO_2 -Komplexe vom Typ A oder D (Abb. 1) waren fast alle bezüglich SO_2 -Verlust beständig. Dies führte zu der Vermutung, daß Labilität des SO_2 -Liganden ein diagnostisches Charakteristikum für eine Koordination gemäß Typ B sei^[4,92]. Der Begriff „Labilität“ wurde dabei als leichte, reversible Abspaltung [Gl. (21)]^[92] und/oder als leichte Substituierbarkeit von SO_2 [Gl. (22)]^[4] interpretiert.



Reaktion (21) kann in präparativem Maßstab offensichtlich nur dann reversibel sein, wenn $[\text{ML}_n]$ eine stabile, isolierbare Verbindung ist. Die Reversibilität der SO_2 -Abgabe ist folglich an eine Eigenschaft des Teilchens $[\text{ML}_n]$ geknüpft und nicht notwendigerweise an eine des SO_2 -Komplexes. Daß Komplexe vom Typ B ihr SO_2 leicht abgeben, ist verständlich, da die Abwinkelung ja auf eine antibindende Wechselwirkung des a_1 -Orbitals von SO_2 mit einem besetzten Metallorbital zurückzuführen ist, das σ -Symmetrie aufweist. Inzwischen wurden aber auch einige SO_2 -Komplexe vom Typ A synthetisiert, die leicht, wenn auch nicht makroskopisch reversibel, SO_2 abgeben. Paradebeispiele sind die Pentacarbonyle **1a–c**, die sich selbst im festen Zustand schon bei 0°C unter SO_2 -Abspaltung zersetzen und die das koordinierte SO_2 binnen Sekunden auch gegen schwache Donoren austauschen^[52]. SO_2 dürfte hierbei nach einem dissoziativen Mechanismus abgespalten werden, dessen erster Schritt durch Gleichung (21) wiedergegeben wird.

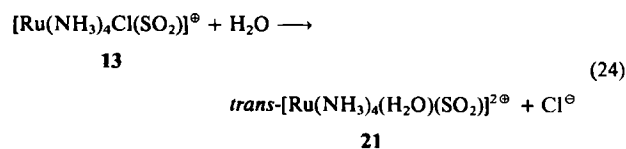
Da es für die SO_2 -Substitution aber noch weitere mechanistische Alternativen gibt, ist die Reaktivität als Kriterium für die Art der SO_2 -Koordination von fragwürdigem Wert. Beispielsweise reagieren die thermisch außerordentlich stabilen, quadratisch-planaren d^8 -Komplexe **15a,b** und **16a,b** mit CO glatt unter SO_2/CO -Austausch^[60]. Eine genauere Untersuchung ergab einen assoziativen Verlauf: Die fünffach-koordinierten Zwischenprodukte **19a,b** können bei tiefer Temperatur spektroskopisch nachgewiesen werden [Gl. (23)]^[93]. Hier hängt die Substituierbarkeit von SO_2 offensichtlich von der Natur des am Metall angreifenden Liganden ab.



Bei elektronenarmen Komplexen könnte die SO_2 -Substitution schließlich auch, ähnlich wie die CO-Substitution bei Metallcarbonylen^[94], 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 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 Aquisierung des Komplexes **13** [Gl. (24)]^[1]. Von den kationischen Rhodiumkomplexen $[\text{RhLL}'(\text{SO}_2)]^+$ (L = PEt_3 , PMe_2Ph ; L' = Bis(3-di-phenylphosphinopropyl)phenylphosphan) wird berichtet,

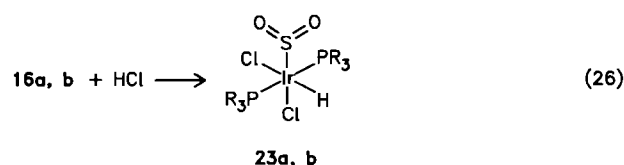
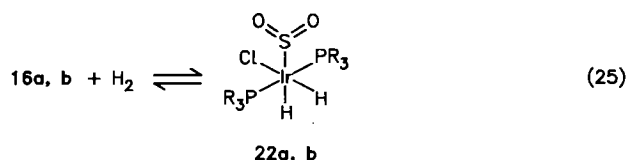


plexen $[\text{RhLL}'(\text{SO}_2)]^+$ (L = PEt_3 , PMe_2Ph ; L' = Bis(3-di-phenylphosphinopropyl)phenylphosphan) wird berichtet,

daß sie den einzähnigen Phosphan-Liganden L in Lösung reversibel abgeben^[95]. Die Substitution von Acetonitril und Triphenylphosphan 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^[45, 96]. Auch bei mehrkernigen Verbindungen ist ein Ligandenaustausch möglich. Beispiele gibt es bisher bei A-frame-Komplexen^[70, 74, 75] und dreikernigen Platinverbindungen des Typs $[\text{Pt}_3\text{L}_3(\mu\text{-SO}_2)_3]$ ^[77].

2.3.3. Koordinative und oxidative Addition

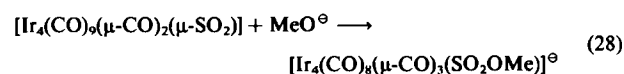
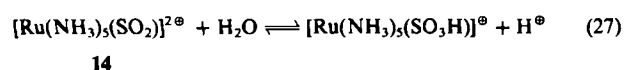
Koordinativ ungesättigte SO_2 -Komplexe, als deren Paradebeispiele die d^8 -Verbindungen **15a, b** und **16a, b** gelten können, sollten leicht Additionsreaktionen eingehen. Tatsächlich reagieren **16a, b** außer mit CO (Abschnitt 2.3.1) auch bereitwillig mit H_2 und HCl [Gl. (25) bzw. (26)]^[93]. Reaktion (25) ist reversibel: Die Dihydridoiridium(III)-Komplexe **22a, b** geben in Lösung bei Raumtemperatur langsam wieder H_2 ab. Aus **23a, b** wird HCl erst nach Basenzugabe eliminiert^[93]. Hierin ähneln **16a, b** den Verbindungen vom Vaska-Typ überraschend. Die somit erneut belegte enge Verwandtschaft zwischen CO- und SO_2 -Komplexen kann als Grundlage für künftige Reaktivitätsstudien dienen.



a, R = *i*Pr; b, R = *cyclo*- C_6H_{11}

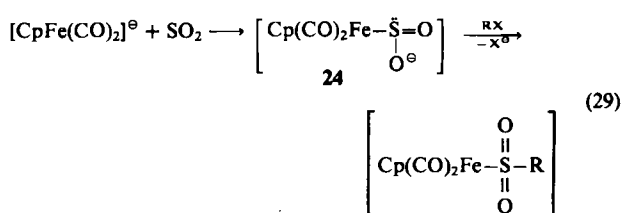
2.3.4. Reaktionen am koordinierten SO_2

Das erste Beispiel für einen nucleophilen Angriff am Schwefel stammt wiederum von Gleu et al.^[21]: Die reversible Umwandlung des 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 H_2O oder 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)]^[48].

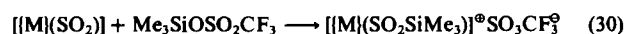


Im Prinzip sollten SO_2 -Komplexe des Typs B (Abb. 1) am Schwefel auch elektrophil angegriffen werden können.

Reaktionen von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SO}_2)]$ mit MeI und MeOSO_2F wurden zwar erwähnt^[3], Details sind aber nicht bekannt geworden. Der anionische Komplex **24**, der nach Gleichung (29) bei tiefer Temperatur zugänglich ist^[67] und als Kalium-Salz isoliert werden kann^[97], läßt sich mit vielen Reagentien RX glatt am Schwefel alkylieren^[67, 97, 98]. 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 SO_2 in die Fe-C-Bindung des entsprechenden Organoeisenkomplexes $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}]$ wegen konkurrierender Umlagerungsreaktionen nicht erhalten werden können^[98]. Der Verlust der optischen Aktivität bei der Umsetzung von **24** mit (*R*)-PhMeCHBr^[99] 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^[67].

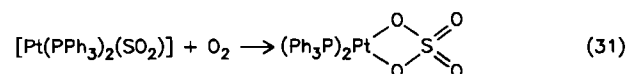


Zahlreicher sind die Beispiele für einen elektrophilen Angriff am Sauerstoff. So entsteht die Verbindung $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-SO}_2\cdot\text{SO}_2)]$ offensichtlich durch Anlagerung der Lewis-Säure SO_2 an den *exo*-Sauerstoff eines $\eta^2\text{-SO}_2$ -Liganden^[100]. Die Bildung des zweikernigen Komplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{py})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SO}_2)]_2$ (*py* = Pyridin) ist ebenfalls als Angriff eines koordinativ ungesättigten Metallfragments am *exo*-Sauerstoff zu verstehen^[50, 96]. Versuche zur Addition von BF_3 , Protonierung oder Methylierung blieben dagegen bisher erfolglos^[45, 96]. 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 η^2 -koordiniertes SO_2 wesentlich leichter silyliert wird als η^1 -koordiniertes^[57].



[M] = Metallfragment des Typs $\text{M}(\text{PR}_3)_n(\text{CO})_{5-n}$ mit M = Cr, Mo, W; n = 2, 3

Zahlreiche SO_2 -Komplexe der Platinmetalle reagieren mit molekularem Sauerstoff zu Sulfatokomplexen; ein Beispiel ist in Gleichung (31) gegeben^[101]. Diese Reaktion

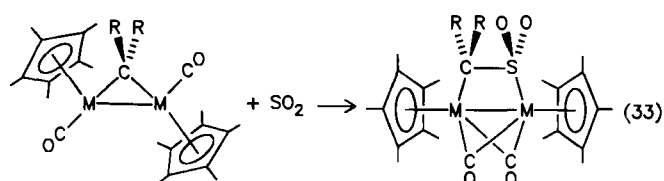
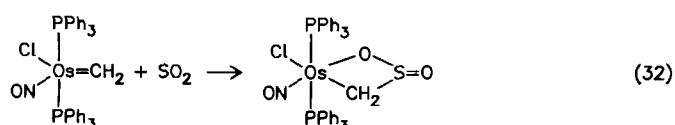


wird als diagnostisch für $\eta^1\text{-SO}_2$ mit pyramidal koordiniertem Schwefel angesehen^[4], einige Ausnahmen sind aber bekannt^[33, 95, 102]. Neuere Untersuchungen legen nahe, daß zunächst SO_2 gegen O_2 ausgetauscht wird^[33] und dann freies SO_2 am koordinierten O_2 elektrophil angreift^[103].

2.3.5. Reduktion, SO₂-Einschiebung und verwandte Reaktionen

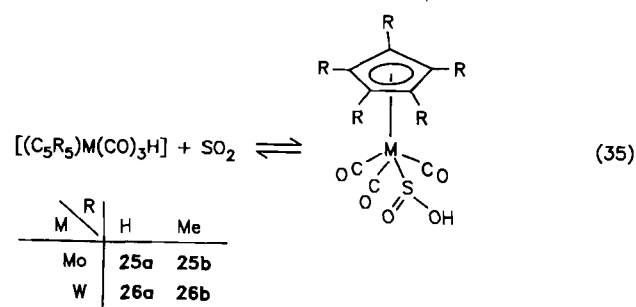
Dieser Abschnitt ist weiterhin, im Hinblick auf eine Übergangsmetall-vermittelte Umwandlung von SO₂ bedeutsamen Umsetzungen gewidmet. Die Reduktion von [Ru(NH₃)₅(SO₂)]²⁺ **14** mit Zinkamalgame ergibt [(NH₃)₅Ru-S-S-Ru(NH₃)₅]⁴⁺ [104]. Bei der Reduktion von [MoCl(S₂CNEt₂)₃] mit Zinkamalgame in CH₂Cl₂/SO₂ bildet sich neben dem Mo^{III}-Komplex [Mo(S₂CNEt₂)₃(SO₂)] **11** der analoge SOCl₂-Komplex [Mo(S₂CNEt₂)₃(SOCl₂)]^[46]. Ebenfalls mechanistisch ungeklärt sind die Reaktionen von [Pt(PPh₃)₂(SO₂)] mit CS₂ und von [Pt(PPh₃)₂(CS₂)] mit SO₂, die beide zum Dithiocarbonatkomplex [Pt(PPh₃)₂(S₂CO)] führen^[105]. Beim sterisch stärker abgeschirmten Komplex **5** und seinem Analogon mit CS₂ statt SO₂ als Ligand findet man dagegen nur noch den wechselseitigen Austausch von CS₂ und SO₂. Daraus ließe sich folgern, daß zur Bildung des Dithiocarbonatkomplexes CS₂ und SO₂ gleichzeitig am Platin koordiniert sein müssen^[33].

Die Einschiebung von SO₂ in Übergangsmetall-Kohlenstoff-σ-Bindungen ist vielfach untersucht worden^[4,5,106]. Mit terminalen und verbrückten Methylenkomplexen reagiert SO₂ unter [2+2]-Cycloaddition^[107] bzw. Einschiebung^[65] [Gl. (32) bzw. (33)].



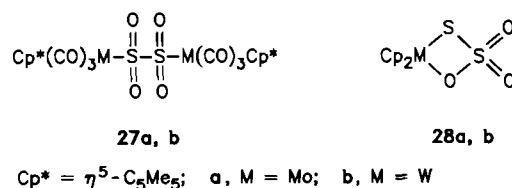
M = Co, Rh; R = H, Ph

Eine rasche Tautomerisierung der Hydrido-SO₂-Komplexe [MH(CO)(PPh₃)₂(SO₂)] (M = Rh, Ir) nach Gleichung (34)^[108] konnte nicht bestätigt werden^[109].

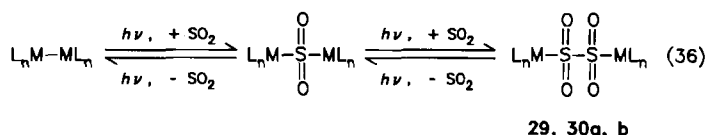


Das erste authentische Beispiel für die Einschiebung von SO₂ in eine Metall-Wasserstoff-Bindung zeigt Gleichung (35)^[110]. Die Röntgen-Strukturanalyse von **25a**,

bei der auch alle Wasserstoffatome lokalisiert wurden, belegt eindeutig die pyramidale Koordination des Schwefels. Beide S-O-Bindungen sind deutlich länger ($d(\text{S}=\text{O}) = 151.5(6)$, $d(\text{S}-\text{OH}) = 163.7(6)$ pm) als in SO₂-Komplexen. Reaktion (35) ist reversibel, nach längerer Zeit bilden sich aber Reduktionsprodukte wie **27a** (aus **25b**) oder **27b** (aus **26b**)^[110] und μ-Sulfidokomplexe^[111]. Ein μ-Sulfidokomplex, [Cp₂Mo₂(μ-S)₂(μ-S₂)], katalysiert auch die Reduktion von SO₂ mit H₂ zu Schwefel^[112]. Eine zu Gleichung (35) analoge Einschiebung ist möglicherweise der erste Schritt bei der Bildung der Thiosulfatkomplexe **28a, b** aus [Cp₂MH₂] und SO₂^[113].

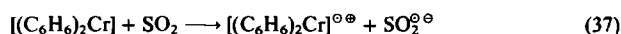


μ-Dithionitokomplexe wurden darüber hinaus durch lichtinduzierte SO₂-Einschiebung [Gl. (36)] erhalten^[114]. Reaktion (36) ist reversibel; Zwischenstufen sind wahrscheinlich die Radikale [L_nM][•] und [L_nMSO₂][•]. Vermutlich entsteht auch das neben **24** bei der Umsetzung von [CpFe(CO)₂][•] mit SO₂ (siehe Abschnitt 2.3.4) gebildete **29** über derartige Zwischenstufen^[67,114].



L_nM = CpFe(CO)₂ (**29**), Mn(CO)₅ (**30a**), Re(CO)₅ (**30b**)

Die bekannte Reduktion von SO₂ zum Radikalanion SO₂^{•-} ist auch mit Organometallverbindungen möglich. Beispielsweise entsteht mit Dibenzolchrom, ESR-spektroskopisch nachgewiesen, zunächst ein Radikalpaar [Gl. (37)]^[115]. In einer noch ungeklärten Disproportionierungsreaktion bildet sich daraus das Salz [(C₆H₅)₂Cr]₂(S₄O₁₀), dessen Anion nach einer Röntgen-Strukturanalyse ein Bis-SO₂-Addukt des Dithionats ist^[115].



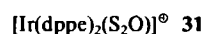
Die hier vorgestellten Beispiele belegen, zu welcher vielseitigen Reaktivität SO₂ im Zusammenwirken mit Übergangsmetallen befähigt ist. Weiteren systematischen Untersuchungen wird es vorbehalten sein, die bisher entdeckten Mosaiksteine zu einem einheitlichen Bild zusammenzufügen.

3. Komplexe mit SO

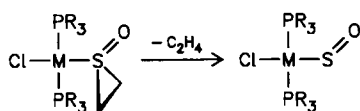
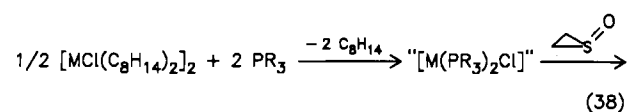
3.1. Synthese

Da SO außerordentlich rasch disproportioniert [Gl. (1)]^[9], 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 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{SO})(\mu\text{-X})]_2$ ergebe. Diese wurden jedoch nur anhand ihrer IR-Spektren und der Abbaureaktion mit PPh_3 identifiziert^[116]. Dagegen entsteht aus $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^\oplus$ der Komplex **31**

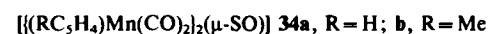


(DPPE = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan). Offenbar konkurriert die Disproportionierung von SO erfolgreich mit seiner Komplexbildung^[117]. Dieses Problem läßt sich umgehen, indem man Reaktion (2) in die Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls verlegt. Tatsächlich konnten so die ersten eindeutig charakterisierten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

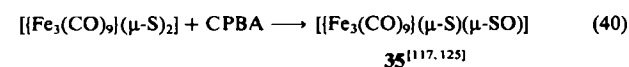
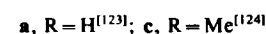
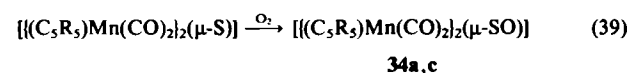


M \ R	i Pr	cyclo-C ₆ H ₁₁
Rh	32a	32b
Ir	33a	33b

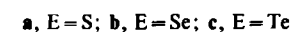
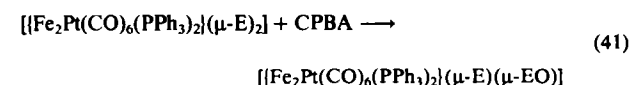
glatt, freies Thiiran-1-oxid zerfällt hingegen erst oberhalb 100°C in SO und C_2H_4 ^[11, 12, 16, 19]. Durch die Koordination an ein Übergangsmetall wird die Aktivierungsbarriere für die Ringspaltung offenbar beträchtlich gesenkt. Reaktion (38) ist auf andere Systeme nicht ohne weiteres übertragbar^[120] (siehe Abschnitt 4.1); die photochemische Umsetzung von $[(\text{RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ mit Thiiran-1-oxid ($\text{R} = \text{H}$ ^[121], Me ^[119]) bzw. Diphenylthiiren-1-oxid ($\text{R} = \text{Me}$ ^[122]) ergab in mäßigen Ausbeuten die SO-verbrückten Komplexe **34a, b**.



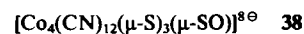
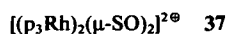
Mehrkernige Komplexe mit SO als Brückenligand sind gut durch Oxidation von Sulfidokomplexen zugänglich. Die bisher bekannten Beispiele sind in den Gleichungen (39)–(41) zusammengefaßt. Auf die Bildung der Komplexe **36b, c** gibt es allerdings nur spektroskopische Hinweise.



CPBA = 3-Chlorperbenzoesäure

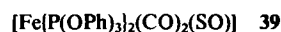


Im Prinzip wohl ähnlich, aber weniger übersichtlich verlaufen die Synthese von **35** aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]/\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ^[126] sowie die Bildung von **37** aus $[\text{p}_3\text{Rh}(\text{S}_2\text{CO})]^\oplus$ ^[127] ($\text{P}_3 = 1,1,1\text{-Tris(diphenylphosphino)ethan}$)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



Auch die Oxidation von Sulfidoliganden hat ihre Grenzen. So gelang es trotz mehrfacher Versuche nicht, auch das zweite Chalkogenatom von **35** zu oxidieren^[117, 125]. 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 $\mu\text{-SO}_2$ -Komplex oxidiert wird^[130].

In zwei Fällen gelang die Einführung eines SO-Liganden mit Hilfe von Thionylchlorid: bei der Darstellung von **35** aus $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-S}t\text{Bu})]^\oplus$ ^[131] und bei der zu Reaktion (12) analogen Synthese von **39**^[29]. Bei einer erneuten



Untersuchung der oxidativen Addition von SOCl_2 an den Vaska-Komplex^[132, 133] fanden *Vanderpool* und *Abrahamson*^[134], daß sich das erwartete Produkt $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl})]$ nur bildet, wenn SOCl_2 stets im Überschuß vorliegt. Andernfalls entsteht das SO_2 -Addukt **4** (Abb. 4), möglicherweise über einen zweiten Additionsschritt 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)^[119];

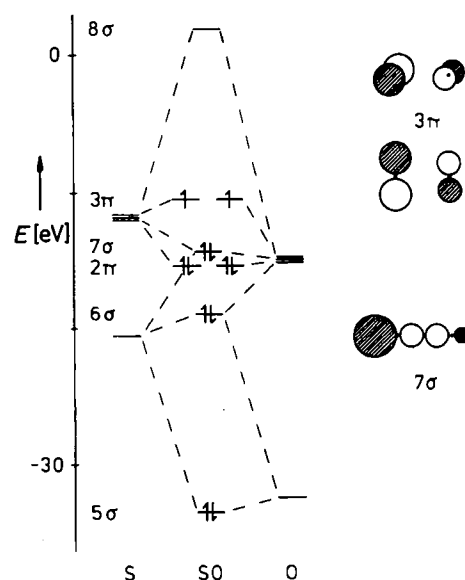


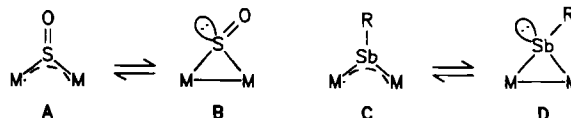
Abb. 8. MO-Schema und Grenzorbitale von SO [119].

die zwei zusätzlichen Valenzelektronen besetzen das anti-bindende 3π -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^[119]. Zur Art der Koordination zweiatomiger Moleküle – linear, gewinkelt oder side-on – gibt es von *Hoffmann* eine eingehende Analyse^[135]. Danach sollten die Verbindungen **32a,b** und **33a,b** wie $[Rh(PiPr_3)_2Cl(O_2)]$ ^[136] die η^2 -Koordination bevorzugen; durch die elektronische Asymmetrie des SO-Liganden wird die gewinkelte η^1 -Koordination jedoch günstiger. Um eine lineare Koordination zu verwirklichen, müßten elektronenärmere Systeme eingesetzt werden^[137].

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-Bindungs-länge in diesem Komplex nur grob zu 139 pm abschätzen^[119]. Sie ist damit 9 pm kleiner als in freiem SO^[9]. Die SO-Streckschwingungsfrequenzen von **32a,b** und **33a,b** sind mit ca. 1070 cm^{-1} jedoch deutlich kleiner als in freiem SO (1136.7 cm^{-1})^[15], 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 μ^2 -verbrückten Komplexen des Typs **34**. Der große Mn–Mn-Abstand von 386.2(1) pm bei **34a** schließt eine Metall-Metall-Bindung aus^[121]. 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(Stibandiyl-)komplexen auf (Schema 1, C und D) und ist dort Ursache für die amphotere Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren und Lewis-Ba-

sen^[138]. Die μ -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^[126]. **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^[127]. 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^[128]. Die sehr niedrige SO-Streckschwingungsfrequenz (995 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°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°C , im Festkörper erst bei Raumtemperatur unter Abgabe von SO, das massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann-

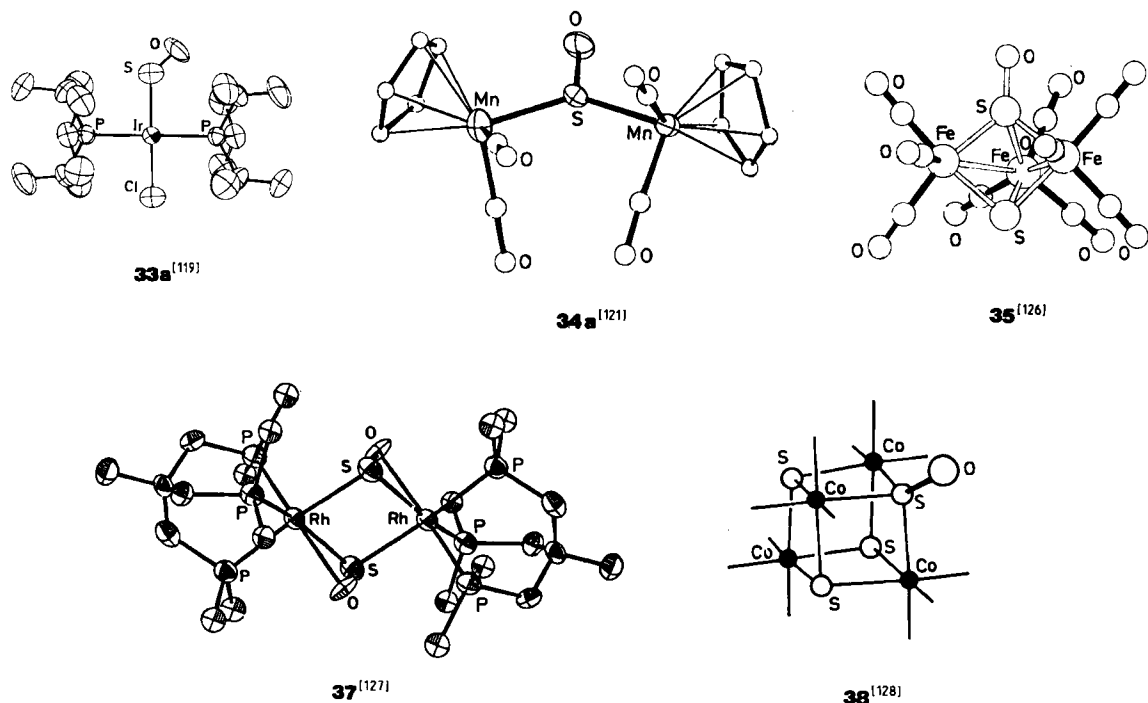
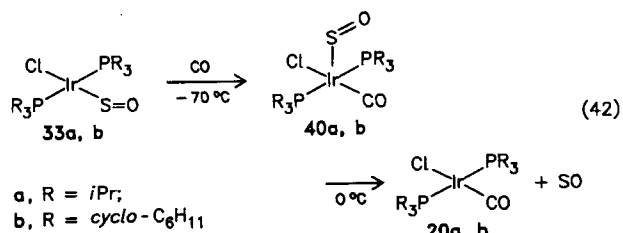
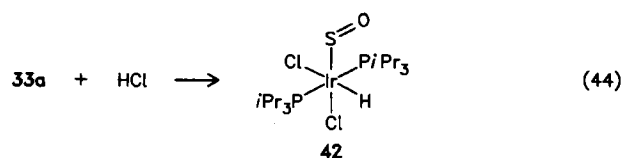
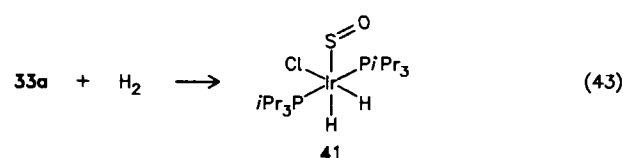


Abb. 9. Strukturen der SO-Komplexe **33a**, **34a**, **35**, **37** und **38** im Kristall. (Die nicht beschrifteten Atome sind Kohlenstoffatome.)



te^[119]. Die Komplexe **32a,b** und **33a,b** sind somit vielversprechende neue Reagentien, da aus ihnen SO unter wesentlich milderen Bedingungen als z. B. nach Gleichung (2) freigesetzt werden kann. Mit H₂ und HCl reagiert **33a** unter oxidativer Addition [Gl. (43) bzw. (44)]^[139]. Die Produkte **41** bzw. **42** entsprechen den Ir^{III}-SO₂-Komplexen **22a** bzw. **23a**. Die Reaktionen (42)–(44) belegen somit die enge Analogie zwischen SO- und SO₂-Komplexen.

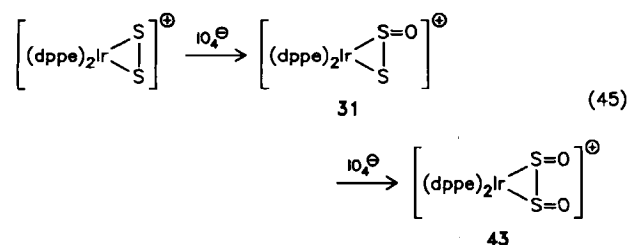


Typisch für η¹-gebundenes SO ist darüber hinaus die leichte Oxidierbarkeit. CPBA überführt z. B. **32a** und **33a** in die SO₂-Komplexe **15a** bzw. **16a**^[119]. Zur Oxidation des Eisenkomplexes **39** zu **2** (Abb. 3) genügt Luftsauerstoff^[29]. Dagegen ist verbrückendes SO im Einklang mit seiner Funktion als 4e-Donor nicht mehr ohne weiteres oxidierbar.

4. Komplexe mit S₂O und S₂O₂

4.1. Synthese

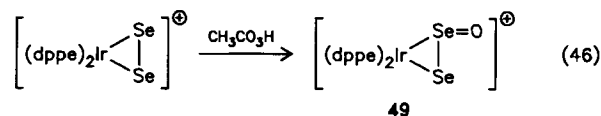
Fast alle bisher bekannten Synthesen für S₂O- und S₂O₂-Komplexe basieren auf der Oxidation von metallgebundenen S₂-Einheiten. Schmid et al. gelang so die Darstellung der ersten Komplexe instabiler Schwefeloxide [Gl. (45)]^[140, 141]. CPBA bewährt sich auch hier als elektrophiles



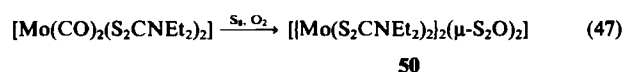
Sauerstoffübertragungsreagens. Außer **31** und **43** wurden mit ihm auch die einkernigen Komplexe **44–48** synthetisiert.



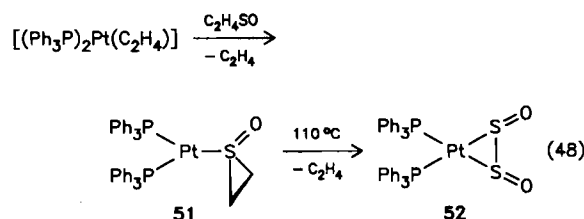
Besonders hervorzuheben ist die Synthese des ersten Se₂O-Komplexes durch Oxidation mit Peressigsäure [Gl. (46)]^[117]. Bisweilen genügt schon die oxidierende Wirkung



von Luftsauerstoff: Damit konnte nicht nur **45** hergestellt werden^[142], sondern auch die S₂O-verbrückte Verbindung **50** wurde so in geringer Ausbeute gewonnen [Gl. (47)]^[143].



Lorenz und Kull berichteten kürzlich über die Synthese des Thiiran-1-oxid-Platinkomplexes **51**, aus dem bei 110°C der S₂O₂-Komplex **52** entstehen soll [Gl. (48)]^[144]. Ungewöhnlich an **51** sind neben seiner Stabilität unter an-



derem die Nichtäquivalenz der beiden Phosphorkerne im ³¹P-NMR-Spektrum und die mit 953 cm⁻¹ weit außerhalb des für S-koordinierte Sulfoxide Üblichen^[145] liegende SO-Streckschwingungsfrequenz. Für **51** wird auch eine η²-SO-Koordination in Betracht gezogen, für die es allerdings keinen Präzedenzfall gibt^[145]. Elektronegativ substituierte Dreiringe reagieren mit Pt⁰-Komplexen gewöhnlich unter Einschiebung zu Platinacyclobutanen^[146]. Diese Struktur wird von den Autoren für **51** jedoch ausgeschlossen. Auch für **52** werden SO-Streckschwingungsfrequenzen angegeben, die fast 200 cm⁻¹ niedriger sind als die von **43**^[117], **46** und **48**^[124].

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*(CO)₂Mn]-Fragment wird vor allem die S–S-Bindung des S₂O-Moleküls (*d*(S–S)=188.2, *d*(S–O)=146.4 pm, *α*(SSO)=118.3°^[5]) beträchtlich gedehnt^[142]. Ursache ist die Ladungsübertragung vom HOMO des Metallfragments in das π*-Orbital von S₂O. Das hohe π-Acceptorvermögen des S₂O-Liganden manifestiert sich auch in der Kraftkonstante der C–O-Bindung von **45**, die mit 15.83 N cm⁻¹

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

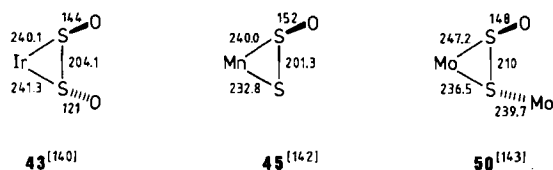


Abb. 10. Ausschnitte aus den Strukturen des S_2O_2 -Komplexes **43** und der S_2O -Komplexe **45** und **50** im Kristall. Bindungslängen in pm.

Die Geometrie des IrS_2 -Dreirings bleibt bei der Oxidation von $[\text{Ir}(\text{dppe})_2(\text{S}_2)]^\oplus$ zum S_2O_2 -Komplex **43** praktisch unverändert. Der S–S-Abstand, der auch in freiem S_2O_2 einer Einfachbindung (202.5 pm) entspricht^[5], wird nur unwesentlich aufgeweitet. Während das freie Molekül jedoch planar ist, weist es in **43** einen Diederwinkel von 68° auf^[140]. 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^[124].

4.3. Reaktivität

Charakteristisch für die S_2O_2 -Komplexe ist ihre leichte Reduzierbarkeit: Aus **46** und **48** entstehen in Lösung spontan wieder die S_2O -Komplexe **45** bzw. **47**^[124]; **43** kann mit PPh_3 gezielt zu **31** desoxygeniert werden^[141]. Noch reaktiver ist die Se_2O -Verbindung **49**, die z. B. Thiole zu Disulfiden oxidiert^[117].

Mit PPh_3 im Überschuß werden die S_2O - und die S_2O_2 -Komplexe zu unterschiedlichen Produkten reduziert: Aus **44** werden z. B. $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}]$ und Ph_3PS erhalten^[117]; **43** wird vollständig zu $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^\oplus$ abgebaut, wobei Ph_3PO und Ph_3PS im Verhältnis $1:1$ entstehen^[140].

Ohne ein konkretes Ergebnis verlief der Versuch, **31** in Analogie zur bekannten Entschwefelung von CS_2 -Komple-

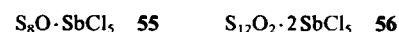
xen $[\text{Gl. (49)}]^{[147]}$ in einen $\eta^2\text{-SO}$ -Komplex zu überführen $[\text{Gl. (50)}]^{[117]}$. Der nucleophile Angriff am endocyclischen Schwefel gelingt jedoch nach vorangegangener Methylierung des Sauerstoffs $[\text{Gl. (51)}]^{[148]}$.

53 wurde röntgenographisch charakterisiert. Beim Vergleich mit dem S_2O -Komplex **45** fällt vor allem die um 10 pm längere S–O-Bindung auf. Das Endprodukt **54** ist als Ir^{III} -Komplex des *O*-Methylsulfenato-Liganden MeOS^\ominus aufzufassen.

5. Komplexe mit SO_3 und Cycloschwefeloxiden

SO_3 als starke Lewis-Säure bildet mit einer Vielzahl von Basen stabile Addukte mit vierfach koordiniertem Schwefel^[5]. (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 SbCl_3 und SbCl_5 ^[149], die aber an anderer Stelle als Chlorsulfate formuliert werden^[150]. Strukturuntersuchungen liegen bisher nicht vor.

Eindeutig als *O*-Addukte charakterisiert sind dagegen die Verbindungen **55**^[151] und **56**^[152]. Durch die Koordination ändert sich die Konformation des S_8O -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 S_8O . Ähnliche Bindungslängen werden im Addukt **56** gefunden, die OSbCl_5 -Gruppen sind dort jedoch axial. Bemerkenswert an **56** ist vor allem seine Bildung aus S_6O ^[152].

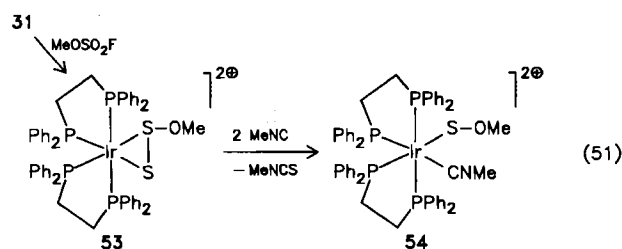
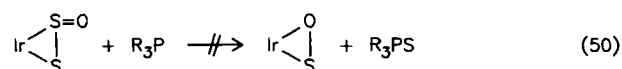
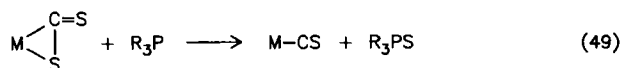


Schwefelringe werden von Übergangsmetallkomplexen leicht geöffnet und zu kleineren Einheiten abgebaut. Das einzige Beispiel für die Koordination eines intakten S_n -Moleküls ist die Verbindung $[\text{Ag}(\text{S}_8)_2]\text{AsF}_6$ ^[153]. Angesichts der Labilität der Cycloschwefeloxide^[26] dürfte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

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten von 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 Koordinations-sphäre eines Übergangsmetalls zu erzeugen.

Die instabilen, niederen Schwefeloxide SO , S_2O und S_2O_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_2 -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. Sauer, *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. Kellog, 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. 1* 1979, 1720.
- [21] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* 93 (1981) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 570.
- [22] L. A. Carpino, 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. Senning, *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. Dapporto, 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. Wülknitz, *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. Stufkens, 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. Wojcicki, *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. Angoletta, 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. Tatsuno, 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. lo 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. Leibner, *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. Chim. 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. Mehandru, 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. Leibner, C. Burschka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 806.
- [119] W. A. Schenk, J. Leibner, 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. Brannum, 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. Scheidsteger, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 289 (1985) 357; H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, I. Jibril, O. Orama, *Z. Naturforsch. B 41* (1986) 191; G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 585.
- [139] W. A. Schenk, J. Leibner, unveröffentlicht.
- [140] G. Schmid, G. Ritter, T. Debaerdemaeker, *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 SO₂-Brücke bekannt: P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 889.
- [155] SO₂-Komplexe von Ni und Pd: E. Wenschuh, T. Hoffmann, K. Handtke, *Z. Chem.* 26 (1986) 212; P. Zdunneke, A. Häusler, E. Wenschuh, *ibid.* 26 (1986) 302. Reaktionen von [(R₃P)₂MnX₂] (X = Cl, Br, I) mit SO₂: 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 SO₂-Brücken: C. E. Briant, D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 1535. SO₂-Abspaltung mit Me₃NO: M. F. Hallam, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) C35. Kinetik der Einschlebung von SO₂ in die Pt-Pt-Bindung: S. Muralidharan, J. H. Espenson, S. A. Ross, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2557. Pd-Pt-Heterometallkomplexe mit SO₂-Brücke: J. Fornies, F. Martinez, R. Navarro, A. Redondo, M. Tomas, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* 316 (1986) 351. Bildung von 37 aus [(p₃Rh)(μ-S)₂]²⁺: C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4617. Darstellung und Struktur von [(S₂O)₂SnCl₂]: R. Steudel, J. Steidel, T. Sandow, *Z. Naturforsch. B 41* (1986) 951.