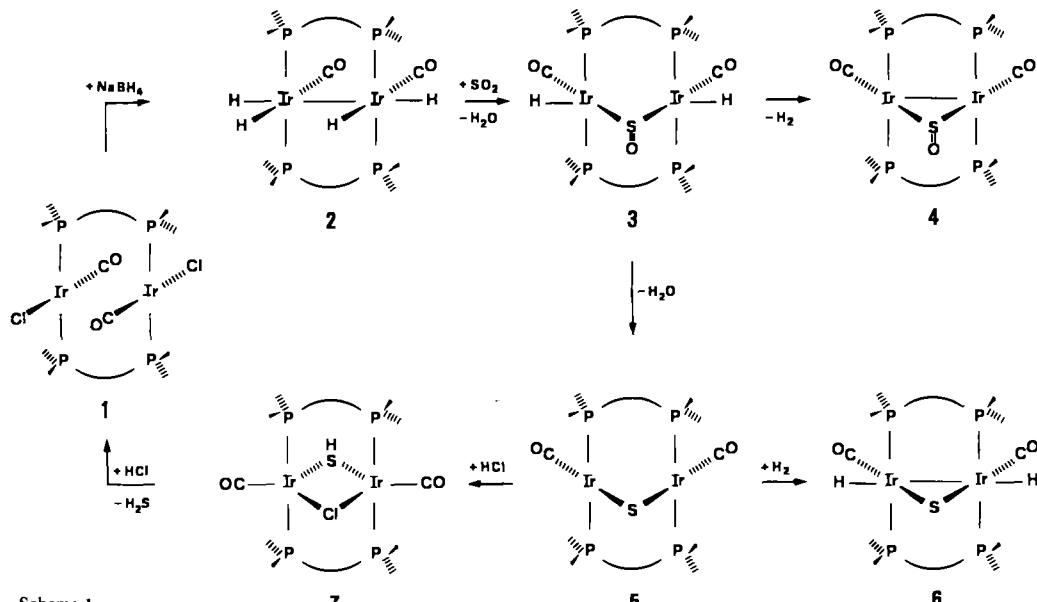


Metallinduzierte Reduktion von Schwefeldioxid zu Schwefelmonoxid und Schwefel **

Von Armin Neher und Ingo-Peter Lorenz*

Schwefeldioxid ist ein wichtiges und vielseitiges Reagens in der Komplexchemie von Übergangsmetallen. Freies SO₂ kann addiert und inseriert werden, koordiniertes SO₂ lässt sich eliminieren, substituieren, addieren, oxidieren und reduzieren. Von besonderem Interesse ist die Reduktion von SO₂, speziell im Hinblick auf Modellsysteme für die reduktive

Im Hinblick auf eine katalytische Reaktionsführung wurde versucht, **5** gezielt weiter zu reduzieren, um möglicherweise den μ_2 -Schwefel als H_2S freizusetzen. Wir erhielten weder beim bloßen Einleiten von Wasserstoff durch Lösungen von **5** (vgl.^[7]) noch beim Behandeln von **5** mit Wasserstoff im Autoklaven (80 bar, 60 °C) den erhofften Hydridokomplex **2**, sondern stets das bereits bekannte^[6] Isomerengemisch **6** mit einem Iridium:Hydrid-Verhältnis von 1:1, das auch bei der gezielten Reduktion von **5** mit $NaBH_4$ in Ethanol entsteht (Schema 1).



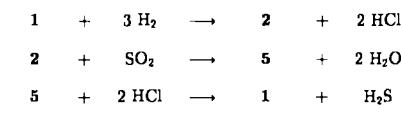
Schema 1.

Variante der SO₂-Entsorgung (Rauchgasentschwefelung) und für das aktive Zentrum der Sulfit-Reduktase in der Bioanorganischen Chemie. Bei übergangsmetallvermittelten Reduktionen von SO₂ wurden bislang Disulfido-[¹¹], Thiosulfato-[¹²] und Dithionito-Komplexe[¹³] erhalten – letztere über die Stufe von Metallosulfinsäuren.

Bei unseren Untersuchungen über Schwefelmonoxid als Komplexligand gelang uns die Desoxygenierung von freiem SO₂ zu komplexgebundenem Schwefelmonoxid und Schwefel. Zur Reduktion von SO₂ verwendeten wir den Tetrahydrido-Komplex [Ir(CO)(dppm)H₂]₂ **2** (dppm = Ph₂PCH₂PPh₂), der aus dem Dichloro-Komplex **1**^[4] und NaBH₄ in siedendem Ethanol einfacher zugänglich ist als in^[5] beschrieben.

Leitet man SO_2 in eine Lösung von **2** in Toluol, so bildet sich zunächst der sehr instabile μ -SO-Komplex **3** mit zwei Hydridoliganden, der beim Chromatographieren an Kieselgel zwei Zerfallsprodukte liefert: unter Abspaltung von H_2 oder H_2O entstehen der μ -SO-Komplex **4** bzw. der μ -S-Komplex **5**. Nach mindestens dreißigminütigem Einleiten von SO_2 in eine Lösung von **2** in Toluol erhält man eine rote Lösung, die neben wenig **4** vor allem **5** enthält. Der μ -S-Komplex **5** wurde durch analytischen und spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe eindeutig nachgewiesen, die durch Umsetzung von **1** mit Natriumsulfid zugänglich ist^[6]. Analoge Umsetzungen in CH_2Cl_2 oder THF lieferten geringere Ausbeuten an **5**.

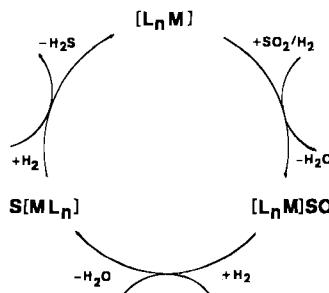
Als weitere Möglichkeit, H₂S aus **5** freizusetzen, untersuchten wir die schrittweise Protonierung des μ_2 -Schwefel liganden. Beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von **5** in THF bildet sich bereits nach wenigen Minuten der gemischt verbrückte Komplex **7**. Erst nach 5 d Röhren ist die SH-Brücke verschwunden; es lässt sich das purpurfarbene Edukt **1** nachweisen. Der Cyclus gemäß Schema 1 ist damit geschlossen. Diese stöchiometrisch geführten Reaktionen deuten die mögliche Katalysatorwirkung von **1** für die Reduktion von SO₂ an (vgl. Schema 2). Sollte die Reduktion



Schema 2.



von 1 nach 2 mit Wasserstoff anstelle von NaBH_4 gelingen, wäre auch eine katalytische Reaktionsführung im Sinne von Schema 3 denkbar; entsprechende Versuche sind im Gange.



Schema 3.

[*] Prof. Dr. I.-P. Lorenz, Dipl.-Chem. A. Neher
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert; *A.N.* dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Die Komplexe **1–7** wurden IR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch sowie FAB-massenspektrometrisch charakterisiert (Tabelle 1). Die *trans*-konfigurierten CO-Komplexe **1** und **7** zeigen nur eine $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbande im IR-Spek-

Tabelle 1. Wichtige spektroskopische Daten der Komplexe **1–7**.

Verb.	IR, ν [cm $^{-1}$] [a]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [b]	FAB-MS m/z	Farbe
	$\nu(\text{CO})/\nu(\text{SO})$	δ		
1	1953 sst	2.3, s	—	purpur [4]
2	1890 sst, 1933 st	—4.8, s —	1210, ($M - 4$) $^\oplus$	orange [5]
3	1950 m, 2020 sst/1135	—1.4, m —20.2, m	1258, ($M - 2$) $^\oplus$	gelb
4	1962 sst, 1990 st/1150	—9.0, s	1258, (M) $^\oplus$	rot
5	1905 sst, 1920 st	3.6, s —	1242, (M) $^\oplus$	rot [6]
6	1921 st, 1980 sst	—6.6, m —18.8, m	1242, ($M - 2$) $^\oplus$	gelb [7]
7	2030 sst	—12.6, s	1278, (M) $^\oplus$	grau

[a] Fest, KBr. [b] In CH_2Cl_2 bei -40°C .

trum, dagegen weisen die beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Komplexe **2–6** auf eine *cis*-Anordnung der CO-Liganden hin. Die $\nu(\text{SO})$ -Banden der beiden SO-Komplexe **3** und **4** bei relativ hohen Wellenzahlen deuten auf eine 4e-Donor-Funktion des SO-Brückenliganden hin, die eine Polarisierung der $\text{S}^{\delta\ominus} = \text{O}^{\delta\oplus}$ -Bindung verhindert und die SO-Bindungsordnung verstärkt; **3** und **4** sind folglich 18e-Verbindungen. Die sehr ähnlichen ^1H -NMR-Spektren sämtlicher Komplexe sind wenig aussagekräftig; die der Hydrido-Komplexe **2**, **3** und **6** haben Multiplets von $\delta = -10$ bis -12 . Eine Auflösung und Isomerzuordnung wie in [7] gelang noch nicht. Wie die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen, liegen im Falle der Hydrido-Spezies **3** und **6** Isomerengemische vor (im Schema 1 ist jeweils nur ein Isomer gezeichnet, vgl. [7]), weshalb man je nach Koordination der Hydrid-Liganden sowohl Singulett- als auch Multiplett-Signale für die Phosphoratom des dppm-Liganden findet, während die übrigen symmetrisch verbrückten Komplexe **2**, **4**, **5** und **7** jeweils nur Singulett-Signale zeigen; ähnliche Verbindungen von Rhodium liefern dagegen kompliziertere Aufspaltungsmuster [8]. Im FAB-Massenspektrum werden außer bei den Hydrido-Komplexen **2**, **3** und **6** stets die Molekül-Ionen registriert.

Die Reaktion von **2** mit SO_2 bestätigt, daß eine direkte Übergangsmetallvermittelte Reduktion von Schwefeldioxid über Schwefelmonoxid zu Schwefel möglich ist, wobei die für die Reduktion notwendigen vier Wasserstoffatome am Reaktionszentrum vorhanden sind, und daß die einzelnen Zwischenstufen nachweisbar sind. Wie auch die Ergebnisse am Palladium-[9] und Rhodium-System [8] zeigen, kommt dabei den relativ stabilen A-frame-Komplexen eine besondere Bedeutung zu. Zugleich wurde eine neue Synthesevariante für SO-Komplexe entdeckt [10].

Experimentelles

2: Eine Suspension aus 200 mg (0.156 mmol) **1** und 48 mg (1.25 mmol) NaBH_4 in 15 mL Ethanol wird 15 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe von Purpur nach Orange ändert. Nach Abkühlen wird filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 134 mg (71%).

3: Durch eine Lösung von 92 mg (0.076 mmol) **2** in 15 mL Toluol wird 3 min lang ein schwacher SO_2 -Strom geleitet; der sich dabei bildende gelbe Niederschlag von **3** wird mit *n*-Hexan vollständig ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 76 mg (78%).

4, 5: a) Wird **3** mit THF als Elutionsmittel an Kieselgel chromatographiert, lassen sich die beiden roten Fraktionen von **4** und **5** (R_f -Werte 0.65 bzw. 0.79) trennen. Ausbeute 29 mg (38%) **4** bzw. 33 mg (44%) **5**. b) In eine Lösung von

85 mg (0.07 mmol) **2** in 15 mL Toluol wird 30 min SO_2 eingeleitet; nach Einen gen auf etwa 2 mL und Chromatographieren an Kieselgel läßt sich **5** als erste Fraktion isolieren, Ausbeute 70 mg (80%).

6: Hydrierungsreaktionen: a) 30 min Einleiten von H_2 in eine Lösung von **5** in CH_2Cl_2 . b) 3 h unter H_2 im Autoklaven bei 60°C und 80 bar. c) 30 mg (0.024 mmol) **5** werden mit 38 mg (0.173 mmol) NaBH_4 in 5 mL Ethanol 2 h gerührt. Es bildet sich jeweils ein Isomerengemisch von **6**.

7: Nach 10 min Einleiten von HCl in eine Lösung von 60 mg (0.048 mmol) **5** in 10 mL THF tritt eine deutliche Farbänderung von Rot nach Gelb ein. Durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan wird **7** als graues Pulver ausgefällt, anschließend filtriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 58 mg (95%). Wird die gelbe Lösung von **7** durch 30 min Einleiten mit HCl gesättigt, so wird die Lösung allmählich rot; nach 5 d Röhren haben sich 30 mg (50%) **1** gebildet.

Eingegangen am 28. April 1989 [Z 3311]

- [1] C. R. Brulet, S. S. Isied, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4758.
- [2] G. J. Kubas, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3181.
- [3] G. J. Kubas, H. J. Wassermann, R. R. Ryan, *Organometallics* 4 (1985) 2012.
- [4] B. R. Sutherland, M. Cowie, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2324.
- [5] R. McDonald, B. R. Sutherland, M. Cowie, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3333.
- [6] C. P. Kubiak, C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2733.
- [7] B. A. Vaarstra, K. N. O'Brien, R. Eisenberg, M. Cowie, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3668.
- [8] A. Neher, O. Heyke, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck; A. Neher, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1989.
- [9] G. Besenyi, C.-L. Lee, J. Gulinski, S. J. Rettig, B. R. James, D. A. Nelson, M. A. Lilga, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3622.
- [10] W. A. Schenk, *Angew. Chem.* 99 (1987) 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 98.

Diels-Alder-Addukte an die Seite *b* von Naphthalin; schnell zerfallende *o*-Chinodimethane **

Von Wolfram Grimme*, Peter Höner,
Heinz Theo Kämmerling, Robert Waldraff und Jakob Wirz*

Cycloreversionen sind ein für den mechanistisch wie auch für den präparativ arbeitenden Chemiker faszinierender Reaktionstyp, denn ihre Geschwindigkeit läßt sich durch Strukturveränderungen über einen Bereich von 18 Zehnerpotenzen variieren, und ihr Ablauf nach erster Ordnung macht sie in der Gasphase wie in Glas-Matrizes einsetzbar.

Die Cycloreversion von Benzol-Aren-Addukten ist von einer beträchtlichen Zunahme an Resonanzenergie begleitet: Bei Addukten vom Typ **1b, c** wird in beiden Spaltprodukten ein isolierter oder kondensierter Benzolring neu gebildet. Wir fanden, daß die aus kinetischen Daten ermittelten Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger einer linearen Beziehung mit dem nach *Dewar* und *de Llano*^[1] berechneten Gewinn an Resonanzenergie ΔE gehorchen^[2]. Die schnellste Cycloreversion in einer Reihe aus sechs solchen Addukten^[2] erfährt daher *o,p*-Dibenzol **1b**, aus dem zwei isolierte Benzolringe entstehen. Es lassen sich jedoch auch Diels-Alder-Addukte von Arenen konzipieren, bei deren Rückspaltung die gesamte Resonanzenergie eines kondensierten aromatischen Systems gewonnen wird, z. B. Verbindungen vom Typ **2**, bei deren Synthese formal die Seite *b* von Naphthalin das Dienophil ist. Die Cycloreversion dieser Addukte

[*] Prof. Dr. W. Grimme, P. Höner, Dr. H. T. Kämmerling, Dr. R. Waldraff
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

Prof. Dr. J. Wirz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG, Ludwigshafen, und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.