

Schwefeldioxid als Brückenligand in unsymmetrischen Zweikernkomplexen

Wolfdieter A. Schenk* und Georg H. J. Hilpert

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

Ein eingegangen am 9. Juli 1990

Key Words: Dinuclear complexes / Sulfur dioxide bridges

Sulfur(IV) Compounds as Ligands, XIII¹⁾. – Sulfur Dioxide as a Bridging Ligand in Unsymmetrical Dinuclear Complexes

A series of known or newly synthesized dinuclear complexes with the following combinations of elements: Mo/Ir, Mo/Pd, W/Pd, Mn/Pd, Fe/Rh, Rh/Pt, Ir/Pd, and Ir/Pt has been treated with sulfur dioxide. Only electron-rich systems are capable of taking up SO₂ into a bridging position. [Mo(CO)₃(η²-dppe)(η¹-dppm)] (2) reacts with [PdCl₂(C₈H₁₂)] to form [MoPdCl₂(CO)₃(dppe)(μ-dppm)] (3), which is unstable and does not take up SO₂. However, the complexes [FeRhCl(CO)₄(μ-SO₂)(μ-dppee)] (5), [MoIr(μ-Cl)(CO)₃(μ-SO₂)(μ-dppm)] (8), and [MnPdBr(CO)₂(μ-SO₂)(μ-dppm)] (14) have been obtained. Reactions of *fac*-{M(CO)₃(η²-dppm)(η¹-dppm)} (M = Mo: 6a, W: 6b) or the corresponding *mer*-isomers 10a, b with [PdCl₂(C₈H₁₂)] give the dinuclear complexes [MPdCl(μ-Cl)(CO)₂(μ-

CO)(μ-dppm)] (11a, b). From [Ir(CO)(dppm)]Cl and [Pd(dba)₂] in the presence of CO [IrPdCl(CO)₂(μ-dppm)] (16) is obtained, whereas in dichloromethane under an inert gas the oxidation product [IrPdCl₃(CO)(μ-dppm)] (17) is formed. 11a, b, 16, and 17 apparently are too electron-poor to form stable adducts with SO₂. However, from 17 and (Me₃Si)₂S the sulfur-bridged complex [IrPdCl(μ-S)(CO)(μ-dppm)] (18) is obtained. The alkynyl complexes [MPtCl(C≡CPh)₂(μ-dppm)] (M = Rh: 19, Ir: 21) readily add SO₂, reversibly in the case of 19. From [IrPtCl(C≡CPh)₂(μ-SO₂)(μ-dppm)] (22) the salt [IrPt(C≡CPh)₂(SO₂)(μ-dppm)]PF₆ (23) is formed by Cl abstraction. 23 is one of the rare examples of terminal coordination of SO₂ in a dinuclear complex.

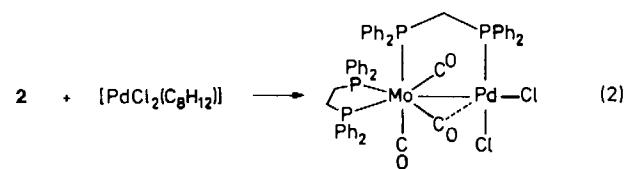
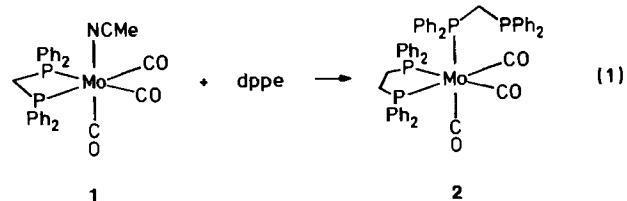
Synthese und Reaktivität heteronuklearer Zweikernkomplexe werden gegenwärtig intensiv bearbeitet. Im Zusammenwirken zweier unterschiedlicher Metallzentren sieht man neue Möglichkeiten zur Aktivierung ungesättigter, vorzugsweise polarer Moleküle^{2–4)}. Verbrückende Stützliganden haben die Aufgabe, die Integrität der untersuchten Systeme zu gewährleisten. Vor allem Bis(diphenylphosphino)methan (dppm)^{5,6)}, aber auch Bis(diphenylarsino)methan (daam)^{7–9)}, [(Diphenylarsino)methyl]diphenylphosphoran (dapm)^{10–13)}, 2-(Diphenylphosphino)pyridin^{14–16)} und ähnliche zwei- und mehrzählige Liganden^{17–25)} haben sich in dieser Rolle bewährt. Gegenüber anderen verbrückenden Baugruppen wie SR[–] oder PR₂[–] bieten sie den Vorteil, daß die Metallzentren für die Anlagerung von Substratmolekülen leicht zugänglich bleiben.

In mehrkernigen Komplexen und Clustern bevorzugt SO₂ gewöhnlich eine verbrückende Position zwischen zwei Metallatomen²⁶⁾. Triebkraft hierfür ist die dann besonders günstige Überlappung des HOMO des M₂-Fragments^{27,28)} mit dem tiefliegenden LUMO von SO₂²⁹⁾. Fast ausnahmslos handelt es sich dabei um homonukleare Systeme mit symmetrischer Koordination von SO₂ an die beiden Metallzentren. Erst in jüngster Zeit wurden vereinzelt auch heteronukleare Zweikernkomplexe mit SO₂-Brücke beschrieben^{30–35)}.

Kürzlich hatten wir eine Reihe von Mo-Rh-Zweikernkomplexen mit SO₂-Brücke vorgestellt, die durch zwei zweizähnige Liganden (dppm, dapm, daam) stabilisiert waren³⁶⁾. Uns interessierte nun, ob eine ausreichende Sta-

bilität solcher Systeme auch mit nur einem verbrückenden Diphosphan-Liganden gewährleistet würde.

Als elektronenreiche einkernige Vorstufe wählten wir die Molybdänverbindung 2, die aus 1³⁶⁾ und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) glatt zugänglich ist (Gl. 1). Ihre Konstitution folgt aus dem ³¹P-NMR-Spektrum (Tab. 1) mit Signalen für zweizähnig gebundenes dppe und einzähnig gebundenes dppm³⁷⁾. 2 reagiert mit Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium zum tiefgrünen, nur unterhalb –40°C stabilen Zweikernkomplex 3 (Gl. 2). Durch die Koordination des Palladiumfragments an das noch freie Phosphor-Atom wird dessen Resonanz um 52 ppm entschirmt, während sich die Kopplung ²J(P,P) zum Mo gebundenen Phos-



C₈H₁₂ = 1,5 - Cyclooctadien

3

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Vorstufe **2** und der Zweikernkomplexe **3**, **5** und **12**

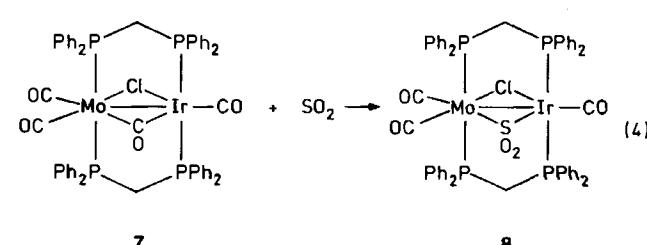
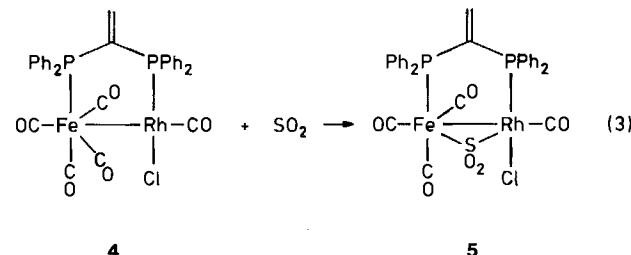
	$\nu(\text{CO}) (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [cm $^{-1}$]				
	2	3	5	12	
	1938 (s)	1952 (s)	2040 (s)	1966 (s)	1841 (s, br) 1880 (s) 1977 (s) 1900 (m, br)
					1811 (m) 1968 (s, br) 1817 (m)
	$\delta(^{31}\text{P}) (\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ ^{a)}				
	P _A	P _B	P _C	J [Hz] P _A P _B	J [Hz] P _A P _C
2	24.8	-26.3 ^{b)}	48.9	29	25
3	17.0	26.0	48.0	66	26
5	57.9	55.6		118 ^{d)}	
12	22.3	24.6	8.9	67	24 ^{e)}

^{a)} P_A, P_B: verbrückendes Diphosphan, P_A ist an das weiter links im Periodensystem stehende Metall gebunden; P_C: η^2 -gebundenes Diphosphan.
^{b)} Unkoordiniertes P-Atom. — ^{c)} Nujol; $\nu(\text{SO})$ 1197 (m), 1057 (s). — ^{d)} $J(\text{Rh}, \text{P}_A) = 5$, $J(\text{Rh}, \text{P}_B) = 162$ Hz. — ^{e)} $J(\text{P}_B, \text{P}_C) = 5$ Hz.

phoratom erhöht und die übrigen Parameter nahezu unverändert bleiben (Tab. 1). Im Infrarotspektrum deutet eine niederkursive Absorption bei 1811 cm $^{-1}$ auf die Anwesenheit einer semiverbrückenden CO-Gruppe hin. Die Verschiebung der Absorptionen der terminalen CO-Gruppen zu höheren Frequenzen zeigt an, daß durch eine dative Mo-Pd-Bindung Elektronendichte vom Molybdänatom abgezogen wird.

3 zerfällt schon bei -20°C in Lösung zu mehreren Produkten, Umsetzungen mit SO₂ bei tiefer Temperatur erbrachten ebenfalls kein eindeutiges Ergebnis. Glatt verläuft dagegen die Reaktion des bekannten Fe-Rh-Komplexes **4**²⁴⁾ mit SO₂ unter Eliminierung eines CO-Liganden (Gl. 3) zum orangefarbenen luftstabilen **5**, dessen Infrarotspektrum (Tab. 1) vor allem durch intensive SO₂-typischen Bereich³⁸⁾ auffällt. Ein strukturell mit **5** vergleichbarer Komplex, $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu$ -

dppm)($\mu\text{-SO}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)]$, wurde kürzlich von Shaw et al. erwähnt³⁵⁾. Insgesamt gesehen sind aber nach unseren Erfahrungen Zweikernkomplexe mit nur einer Diphosphan-Brücke nur bedingt zu einer stabilen Koordination des Schwefeldioxids geeignet.



Eine zu den Mo-Rh-Komplexen analoge Mo-Ir-Verbindung ist nach Gl. (4) zugänglich. Dazu wurde der aus *fac*-[Mo(CO)₃(dppm)(η^1 -dppm)] (**6a**) und [IrCl(CO)(PPh₃)₂] erhaltene Zweikernkomplex **7**³⁹⁾ mit Schwefeldioxid zu **8** umgesetzt. **8** ist ebenso wie die entsprechende Mo-Rh-Verbindung **9**^{31,36)} ein grüner, luftstabiler Feststoff. Sein ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das erwartete AA'XX'-System (Tab. 2), das sich von dem des Edukts **7** vor allem durch den größeren Wert von $N = |J(\text{P}_A, \text{P}_B) + J(\text{P}_A, \text{P}_B)|$ unterscheidet. An **9** und einer Reihe eng verwandter Verbindungen konnten wir zeigen, daß $J(\text{P}_A, \text{P}_B)$ und $J(\text{P}_A, \text{P}_B)$ mit abnehmendem Mo-Rh-Abstand anwachsen³⁶⁾. Offenbar wirkt auch bei **8** SO₂ als eine zusätzliche, den Metall-Metall-Abstand verringende Klammer. Wegen des größeren

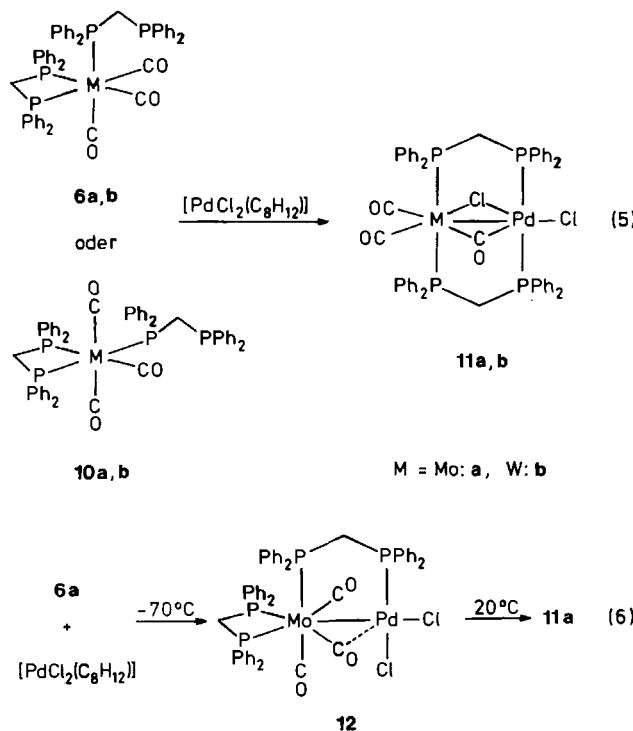
Tab. 2. Spektroskopische Daten der zweifach dppm-verbrückten Zweikernkomplexe

	$\nu(\text{CO})_i, \nu(\text{CC})$ (Nujol) [cm $^{-1}$]		$\nu(\text{SO})$ (Nujol) [cm $^{-1}$]	$\delta(^{31}\text{P})$ P _A , P _{A'}	(CD ₂ Cl ₂) ^{a)} P _B , P _{B'}	N [Hz]		
8	1980 (s)	1929 (s)	1896 (s)	1169 (s)	1034 (s)	35.2	7.2	98
9^{b)}	2008 (s)	1935 (vs)	1838 (s)	1180 (s)	1045 (s)	42.2	29.0	125 ^{c)}
11a	2025 (s)	1895 (s)	1740 (s)			29.4	19.4	91
11b	2016 (s)	1884 (s)	1728 (s)			6.6	14.3	86
14	1952 (s)	1870 (s)		1174 (m)	1036 (s)	70.3	23.3	113
16	1948 (m)	1900 (s) ^{d)}				8.0	-19.7	99
17	1997 (s) ^{d)}					1.5	-15.0	94
18	1936 (s) ^{d)}					5.8	4.0	22
20	2105 (m)	1942 (m) ^{e)}	1147 (m)	1024 (s)	4.0	8.2	15 ^{f)}	
22	2103 (m) ^{e)}		1188 (m)	1048 (m)	-4.1	21.7	83 ^{g)}	
23	2104 (m)	1957 (m) ^{e)}	1221 (m)	1070 (s)	5.5	11.1	66 ^{h)}	

^{a)} P_A, P_{A'} sind an das weiter links im Periodensystem stehende Metall gebunden. — ^{b)} **9** = **8** mit Rh statt Ir³⁶⁾. — ^{c)} $J(\text{Rh}, \text{P}) = 112$ Hz. — ^{d)} In CH₂Cl₂. — ^{e)} $\nu(\text{CC})$. — ^{f)} In CD₂Cl₂/SO₂; $J(\text{Rh}, \text{P}_A) = 138$, $J(\text{Pt}, \text{P}_B) = 2453$ Hz. — ^{g)} $J(\text{Pt}, \text{P}_B) = 2668$ Hz. — ^{h)} $J(\text{Pt}, \text{P}_B) = 2256$ Hz.

Kovalenzradius des Iridiums ist N bei **8** aber immer noch deutlich kleiner als bei **9**. Damit im Einklang steht, daß **8** auch keine verbrückende CO-Gruppe mehr enthält, deren Existenz bekanntlich in empfindlicher Weise vom Metall-Metall-Abstand abhängt⁴⁰⁾.

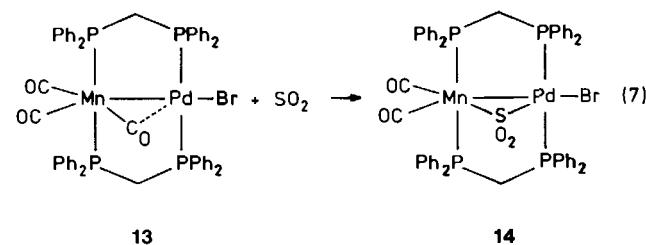
Die zum Aufbau zweifach dppm-verbrückter Zweikernkomplexe vielfach genutzten Verbindungen **6a, b** und **10a, b**^{39,41–44)} eignen sich hervorragend zur Synthese der neuen Palladium-Zweikernkomplexe **11a, b** (Gl. 5), die in guten Ausbeuten in roten Kristallen anfallen. An den ^{31}P -NMR-Spektren dieser Verbindungen bestätigt sich, daß N mit zunehmendem Kovalenzradius der Metallatome abnimmt (Tab. 2). Die verbrückende CO-Gruppe gibt sich im Infrarotspektrum durch eine sehr niederfrequente Bande zu erkennen. Die Absorptionen der terminalen CO-Liganden liegen dagegen für eine Tricarbonyl-Einheit außerordentlich hoch, etwa im Bereich von M(II)-Komplexen dieser Metalle⁴⁵⁾, und dokumentieren damit die geringe Elektronendichte in diesem System.



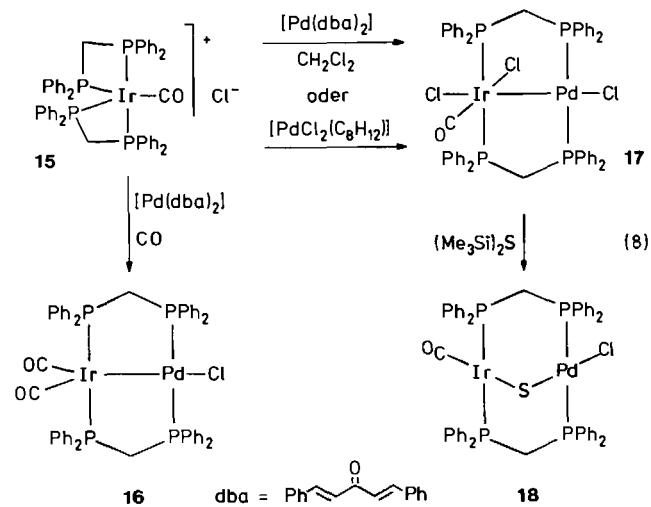
Einen Einblick in den Mechanismus der Bildung solcher Zweikernkomplexe bietet die Umsetzung von **6a** mit $[\text{PdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ bei tiefer Temperatur (Gl. 6): Man erhält zunächst ein grünes Produkt (**12**), dessen Infrarotspektrum es als Analogon zu **3** ausweist. Das auf den ersten Blick recht unübersichtliche ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein ABX₂-System, dessen Parameter sich sehr gut mit denen des Zweikernkomplexes **3** vergleichen lassen (Tab. 1). Bei Raumtemperatur in Lösung wandelt sich **12** quantitativ in **11a** um. Für diesen Schritt ist zunächst eine Umlagerung der Liganden am Molybdän-Atom nötig; das erklärt, warum bei der Umsetzung von **10a, b** mit dem Palladium-Cyclooctadien-Komplex kein entsprechendes Intermediat beobachtet werden kann. Auch der Wolframkomplex **6b** reagiert ohne

sichtbares Zwischenprodukt zu **11b**; dies deckt sich mit der allgemeinen Erfahrung, daß intramolekulare Umlagerungen an oktaedrischen W(0)-Komplexen wesentlich rascher verlaufen als an den entsprechenden Mo(0)-Systemen⁴⁶⁾.

11a, b addieren auch unter drastischen Bedingungen (20°C, 5 bar, 24 h) kein Schwefeldioxid. Für eine stabile Koordination von SO₂ in einkernigen Komplexen ist eine hohe Elektronendichte am Metall erforderlich, die eine gute Rückbindung zum π -Akzeptor-Liganden SO₂ gewährleistet^{47–49)}. Dies gilt offenbar auch für mehrkernige Systeme. Jedenfalls reagiert der nach Aussage seiner v(CO)-Daten wesentlich elektronenreichere Mn-Pd-Zweikernkomplex **13**⁵⁰⁾ wieder bereitwillig zum SO₂-verbrückten Derivat **14** (Gl. 7), dessen IR-spektroskopische Daten völlig der Erwartung entsprechen.



In der Verbindung **15**⁵¹⁾ sind beide Chelat-Phosphanliganden zweizählig koordiniert. Dennoch eignet sich dieses Ir(I)-Kation hervorragend zum Aufbau von Zweikernkomplexen^{39,41,52,53)}, z. B. von **16**. Dies gelingt jedoch nur, wenn man unter CO-Gas arbeitet (Gl. 8). **16** ist zwar formal ein 32-Elektronen-Komplex, aber offenbar doch koordinativ weitgehend abgesättigt, denn es reagiert nicht mehr mit Schwefeldioxid. Auch eine analoge Umsetzung in Gegenwart von SO₂ statt CO führt nur zu einer unübersichtlichen Zersetzung.



Einen unerwarteten Verlauf nahm dagegen die Umsetzung der gleichen Edukte in Dichlormethan unter Inertgas. Hierbei entsteht der Ir(II)-Pd(I)-Komplex **17**. Offenbar wird eine Zwischenstufe durchlaufen, die Cl-Atome aus dem Lösungsmittel abstrahiert. **17** ist auch aus **15** und der Pd(II)-

Verbindung $[\text{PdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ zugänglich. Seine Umsetzung mit Hexamethyldisilthian liefert unter Öffnung der Metall-Metall-Bindung den Schwefel-verbrückten Ir(I)-Pd(II)-Komplex **18**. Obwohl in der Literatur verschiedentlich über die Oxidation von brückenständigem Schwefel in symmetrischen Zweikernkomplexen berichtet wurde^{54–60}, gelang es uns bisher nicht, aus der Reaktion von **18** mit 3-Chlorperbenzoësäure definierte Produkte zu isolieren.

Die Konstitution der Komplexe **16**–**18** läßt sich aus den spektroskopischen Daten zweifelsfrei herleiten; sie wird zusätzlich durch bekannte Strukturen kristallographisch untersuchter Analoga untermauert. Die $\text{Ir}(\text{CO})_2$ -Einheit von **16** gibt sich durch zwei intensive CO-Valenzschwingungsabsorptionen zu erkennen (Tab. 2), die bei noch wesentlich niedrigerer Frequenz auftreten als im Ir(I)-Komplex $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ [$\nu(\text{CO}) = 1982, 1933 \text{ cm}^{-1}$]⁶¹. Die Elektronendichte am Iridium entspricht demnach eher der formalen Oxidationsstufe 0. Für **17** sind zwei Isomere mit *cis*- bzw. *trans*-Stellung der CO-Gruppe zur Ir-Pd-Bindung denkbar. In isoelektronischen Rh-Pt-¹³⁾ und Ir-Au-Verbindungen²⁵⁾ wurde die *cis*-Anordnung gefunden, die sehr ähnlichen CO-Valenzschwingungsfrequenzen legen einen solchen Bau auch für **17** nahe. Die mit **18** gut vergleichbaren symmetrischen Zweikernkomplexe $[\text{M}_2(\mu-\text{S})(\mu-\text{dppm})_2(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) besitzen ebenfalls $\nu(\text{Co})$ -Banden im Bereich von 1900 – 1950 cm^{-1} ^{62,63)}. Da in der analogen Rh₂-Verbindung keine Metall-Metall-Bindung vorliegt ($\text{Rh}-\text{Rh}: 315.4 \text{ pm}$)⁶²⁾ dürfte das gleiche auch für **18** zutreffen; dies läßt sich vor allem aus dem kleinen Wert von N im ³¹P-NMR-Spektrum ablesen.

In einer Arbeit über alkinylsubstituierte Rh-Pt-Zweikernkomplexe erwähnten Shaw et al.⁶⁴⁾ daß die Verbindung **19** mit SO₂ zwei Produkte ergeben soll, die aber nicht näher charakterisiert wurden. Wir konnten bei tiefer Temperatur das Addukt **20** in quantitativer Ausbeute gewinnen (Gl. 9). Wie für zahlreiche symmetrische A-frame-Komplexe bestens bekannt^{55,65–67)}, gibt auch **20** das Schwefeldioxid in Lösung rasch wieder ab, das ³¹P-NMR-Spektrum mußte daher bei tiefer Temperatur in Gegenwart eines SO₂-Überschusses aufgenommen werden (Tab. 2). Die große Ähnlichkeit der Kernresonanzdaten von **19** und **20** legt nahe, daß die beiden Komplexe strukturell verwandt sind. Durch die SO₂-Addition wird offenbar die Bindung des Rhodiums an die Alkinylgruppe geschwächt, aber nicht vollständig gelöst, wie man am Ansteigen von $\nu(\text{CC})$ um 40 cm^{-1} erkennen kann. Die SO-Valenzschwingungen liegen außerordentlich tief und in einem Bereich, der für SO₂-Brücken ohne Metall-Metall-Bindung typisch ist^{55,67–69)}. „Ketonische“ CO-Gruppen, d.h. solche, die nicht von einer Metall-Metall-Bin-

dung begleitet sind, haben ebenfalls sehr niedrige CO-Valenzschwingungsfrequenzen⁷⁰⁾. Auch der sehr kleine Wert von N spricht dafür, daß keine direkte Wechselwirkung zwischen beiden Metallatomen besteht.

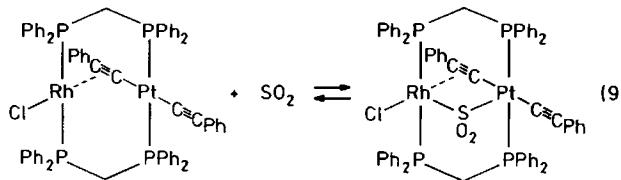
Eine Struktur analog zu **19**, d.h. ohne Metall-Metall-Bindung und mit einer Wechselwirkung zwischen Iridium und einer Alkinylgruppe, schlugen Shaw et al. auch für die Verbindung **21** vor⁷¹⁾. Speziell der hohe Wert von N (102 Hz) und das Auftreten einer Spin-Spin-Kopplung zwischen Platin und den am Iridium gebundenen Phosphor-Atomen, aber auch die geringe Differenz zwischen beiden CC-Valenzschwingungsfrequenzen deuten eher darauf hin, daß die Koordinationssphäre des Iridiums durch eine direkte Wechselwirkung mit dem benachbarten Platinatom vervollständigt wird. Tatsächlich kann man alle Komplexe dieser Art^{64,71)} in zwei Gruppen einteilen: Zum einen in solche mit $N < 70 \text{ Hz}$ und zwei weit getrennten CC-Valenzschwingungen, die folglich ohne Metall-Metall-Bindung zu formulieren sind; zum anderen in solche mit $N > 80 \text{ Hz}$ und nur einer (bzw. zwei eng benachbarten) CC-Valenzschwingungen, bei denen offenbar eine Metall-Metall-Bindung besteht. Eine Ausnahme hierzu schien die Verbindung $[\text{IrPt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{CO})(\mu-\text{dppm})_2]\text{BPh}_4$ zu sein, für die Shaw et al. $\nu(\text{CC}) 2125 \text{ cm}^{-1}$ und $N = 34 \text{ Hz}$ angeben⁷¹⁾. Wir haben diesen Komplex als PF₆-Salz neu vermessen und noch eine zweite IR-Absorption bei 1999 cm^{-1} gefunden, so daß auch diese Verbindung sich zwangsläufig in das angegebene Schema einordnen läßt. Da nur Iridiumkomplexe in dieser Reihe eine Metall-Metall-Bindung ausbilden, muß man annehmen, daß vor allem der größere Kovalenzradius und die leichtere Polarisierbarkeit des Iridium-Atoms für dieses unterschiedliche Verhalten verantwortlich sind.

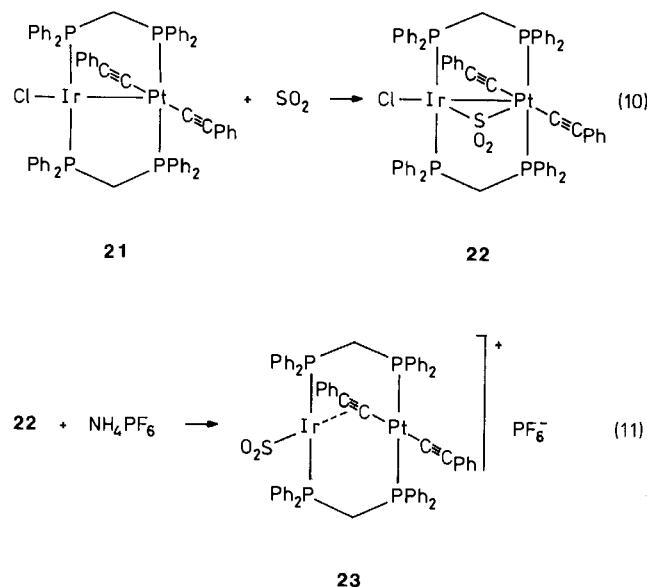
21 reagiert glatt mit Schwefeldioxid zu dunkelrotem **22** (Gl. 10). Dessen Infrarotspektrum zeigt erhebliche Unterschiede zu dem der isoelektronischen Verbindung **20**, nämlich wesentlich höhere SO-Valenzschwingungsfrequenzen und nur eine CC-Valenzschwingung (Tab. 2). Folglich ist auch **22** mit Ir-Pt-Bindung zu formulieren, was von den ³¹P-NMR-Daten bestätigt wird.

Aus **22** kann nach Gl. (11) leicht Cl[–] abgespalten werden, man erhält so den ionischen Zweikernkomplex **23**. Zwei weit getrennte CC-Valenzschwingungen und ein gegenüber **22** deutlich kleineres N (Tab. 2) zeigen wieder, daß das Iridium seine Koordinationssphäre nicht durch Wechselwirkung mit dem Platin-Atom, sondern wie im analogen Carbonylkomplex⁷¹⁾ mit einer der C≡C-Dreifachbindungen vervollständigt. Die in Gl. (11) gezeigte terminale Koordination des Schwefeldioxids geht aus der Lage von $\nu(\text{SO}_2)$ hervor³⁸⁾.

Beispiele für eine terminale Koordination von SO₂ in Mehrkernkomplexen wurden erst vor kurzem gefunden^{72,73)}. Alle enthalten nur Metalle der dritten Übergangsperiode (Ir, Pt, Au), die aufgrund ihrer Größe auch CO-Gruppen nur wenig bereitwillig in eine Brückenposition aufnehmen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Koordination von Schwefeldioxid an heterometallische Zweikernkomplexe dann problemlos möglich ist, wenn wie bei einkernigen Komplexen eine hohe Elektronendichte an den





Metallzentren vorliegt, die durch eine niedrige formale Oxidationsstufe und gute Donorliganden gewährleistet werden kann. Die Systeme sind noch übersichtlich genug, um auf der Basis spektroskopischer Untersuchungen sichere Aussagen über Struktur und Bindungsverhältnisse zu erlauben.

Der *Degussa AG* danken wir für wertvolle Chemikalienspenden, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten Sachmittel zur Verfügung.

Experimenteller Teil

NMR: Jeol FX 90 Q, Bruker WH 90, δ gegen H_3PO_4 , positiv nach tiefem Feld. — IR: Perkin-Elmer 283, Bruker IFS 25. Die Tieftemperatur-Küvette zur Aufnahme der IR-Spektren von **3** und **12** ist beschrieben⁷⁴. — Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie bzw. Malissa und Reuter, 5270 Gummersbach. — Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff-Schutz durchgeführt. Die Ausgangssubstanzen wurden nach den zitierten Literaturangaben synthetisiert.

*fac-[Mo(CO)₃(η^2 -dppe)(η^1 -dppm)] (**2**): Zu einer Suspension von 2.09 g (3.45 mmol) **1**³⁶ in 40 ml Acetonitril gibt man 1.37 g (3.45 mmol) dppe und lässt 24 h bei 20°C röhren. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Acetonitril und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.39 g (72%), farbloses Pulver, Schmp. 163–166°C (Zers.).*

$C_{54}H_{46}MoO_3P_4$ (962.8) Ber. C 67.37 H 4.82
Gef. C 67.63 H 4.78

*[MoPdCl₂(CO)₃(dppe)(μ -dppm)] (**3**): Zu einer Lösung von 0.15 g (0.16 mmol) **2** in 3 ml Dichlormethan gibt man bei –70°C eine gekühlte Lösung von 0.05 g (0.17 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)-palladium. Die Farbe der Lösung schlägt dabei sofort nach tiefgrün um, das Produkt wird daraus durch Fällen mit Hexan, Waschen und Trocknen i. Vak. bei –70°C isoliert. Da die Substanz sich ab –20°C zersetzt, konnten analytische Daten und Ausbeuten nicht bestimmt werden. Ein separat im NMR-Rohr ausgeführter Versuch deutet jedoch auf eine quantitative Umsetzung hin.*

*[FeRhCl(CO)₄(μ -SO₂)(μ -dppee)] (**5**): Eine Lösung von 0.22 g (0.30 mmol) **4**²⁴ in 10 ml Dichlormethan wird mit SO₂ gesättigt und 4 h bei 20°C stehengelassen. Dann setzt man 15 ml Benzol zu und entfernt Dichlormethan und SO₂ i. Vak. Aus der klaren Lösung*

kristallisiert das Produkt bei 5°C innerhalb einiger Tage. Ausb. 0.17 g (74%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 205–207°C (Zers.).

$C_{30}H_{22}ClFeO_6P_2RhS$ (766.7) Ber. C 47.00 H 2.89 S 4.18
Gef. C 47.29 H 3.17 S 4.32

*[MoIr(μ -Cl)(CO)₃(μ -SO₂)(μ -dppm)] (**8**): Eine Lösung von 0.65 g (0.54 mmol) **7**³⁹ in 40 ml Dichlormethan wird bei 20°C mit SO₂ gesättigt, wobei ihre Farbe von Hellrot nach Dunkelgrün umschlägt. Nach 1 h engt man auf 20 ml ein, setzt 30 ml Toluol zu und entfernt dann das Dichlormethan i. Vak. Das dabei ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 0.47 g (70%), olivgrünes Kristallpulver, Schmp. 203–207°C.*

$C_{53}H_{44}ClIrMoO_5P_4S$ (1240.5) Ber. C 51.32 H 3.57 S 2.58
Gef. C 51.03 H 3.75 S 2.76

*[MoPdCl(μ -Cl)(CO)₂(μ -CO)(μ -dppm)] (**11a**): Zu einer Lösung von 0.61 g (0.64 mmol) **6a**⁴³ in 5 ml Dichlormethan gibt man 0.18 g (0.64 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium und lässt 20 h bei 20°C röhren. Dann setzt man 5 ml Ether zu, filtriert ab und kristallisiert aus Dichlormethan/Pentan um. Ausb. 0.51 g (71%), rotes Kristallpulver, Schmp. 154–157°C.*

$C_{53}H_{44}Cl_2MoO_3P_4Pd$ (1126.1) Ber. C 56.53 H 3.94
Gef. C 56.63 H 4.19

Auf dem gleichen Weg erhält man **11a** aus **10a** mit 84% Ausb.

*[WPdCl(μ -Cl)(CO)₂(μ -CO)(μ -dppm)] (**11b**): Die Synthese erfolgt wie für **11a** beschrieben aus **6b** oder **10b**. Ausb. 70%, rotes Pulver, Schmp. 201–205°C (Zers.).*

$C_{53}H_{44}Cl_2O_3P_4PdW$ (1214.0) Ber. C 52.44 H 3.65
Gef. C 50.16 H 3.56

*[MoPdCl₂(CO)₃(dppm)(μ -dppm)] (**12**): 0.37 g (0.39 mmol) **6a** und 0.11 g (0.39 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium werden bei –70°C in 5 ml Aceton suspendiert. Beim langsamen Erwärmen auf 0°C bildet sich ein leuchtend grüner Niederschlag, der rasch abfiltriert, mit Aceton gewaschen und bei 0°C i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.23 g (52%), grünes Pulver.*

$C_{53}H_{44}Cl_2MoO_3P_4Pd$ (1126.1) Ber. C 56.53 H 3.94
Gef. C 56.01 H 3.80

*[MnPdBr(CO)₂(μ -SO₂)(μ -dppm)] (**14**): In einer Druckampulle mit Teflon-Schraubventil werden auf 0.30 g (0.27 mmol) **13**⁵⁰ bei –70°C 10 ml SO₂ kondensiert. Nach 2 d bei 20°C lässt man das freigesetzte CO und überschüssiges SO₂ ab und behandelt den Rückstand nochmals wie beschrieben mit SO₂. Anschließend wird das Produkt aus Dichlormethan/Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.24 g (78%), rotes Kristallpulver, Schmp. 202–204°C (Zers.).*

$C_{52}H_{44}BrMnO_4P_4PdS$ (1130.1) Ber. C 55.27 H 3.92 S 2.84
Gef. C 53.38 H 3.79 S 2.49

*[IrPdCl(CO)₂(μ -dppm)] (**16**): Eine Lösung von 0.49 g (0.48 mmol) **15**⁵¹ in 15 ml Dichlormethan wird unter CO-Gas mit 0.28 g (0.48 mmol) Bis(dibenzylidenacetone)palladium versetzt. Man leitet noch 3 h CO durch die Lösung und lässt anschließend weitere 20 h bei 20°C unter CO röhren. Dann engt man auf etwa die Hälfte ein, fällt mit Ether und kristallisiert aus Dichlormethan/Ether um. Ausb. 0.37 g (67%), orangegelbes Pulver. Laut ³¹P-NMR ist das Produkt mit ca. 10% **17** verunreinigt, das aber nicht abgetrennt werden konnte.*

*[IrPdCl₃(CO)(μ -dppm)] (**17**): Eine Lösung von 0.54 g (0.53 mmol) **15** und 0.15 g (0.53 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium in 20 ml Dichlormethan wird bei 20°C 18 h gerührt. Die eingeeigte Lösung wird auf eine Kieselgelsäule (2.5 × 20 cm) auf-*

gebracht. Man eluiert zunächst mit Dichlormethan eine gelbliche Verunreinigung und dann mit Aceton das orangefarbene Produkt, das durch Eindampfen und Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether isoliert wird. Ausb. 0.47 g (74%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 239°C (Zers.).

$C_{51}H_{44}Cl_3IrOP_4Pd$ (1201.8) Ber. C 50.97 H 3.69 Cl 8.85
Gef. C 51.05 H 3.45 Cl 9.12

Auf die gleiche Weise erhält man **17** auch aus **15** und Bis(dibenzylidenaceton)palladium mit 67% Ausb.

$[IrPdCl(\mu-S)(CO)(\mu-dppm)_2]J$ (**18**): Eine Lösung von 0.49 g (0.41 mmol) **17** in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.07 g (0.09 ml, 0.41 mmol) Hexamethyldisilthian versetzt und 14 h bei 20°C gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und bringt den Rückstand mit Dichlormethan auf eine Kieselgelsäule (2.5 × 15 cm). Man eluiert mit Aceton eine orangefarbene Fraktion, die eingedampft wird. Der Rückstand wird aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.33 g (69%), orangerotes Pulver, Schmp. 217–219°C (Zers.).

$C_{51}H_{44}ClIrOP_4PdS$ (1163.0) Ber. C 52.67 H 3.81 Cl 3.05 S 2.76
Gef. C 52.67 H 3.76 Cl 3.19 S 3.01

$[RhPtCl(C \equiv CPh)_2(\mu-SO_2)(\mu-dppm)_2]J$ (**20**): Eine Lösung von 50 mg (0.040 mmol) **19**⁶⁴⁾ in 1 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit SO_2 gesättigt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung zeigt eine fast vollständige Umsetzung zu **20** an. Bei allen Versuchen, das Produkt zu isolieren, wurde jedoch das SO_2 unter Rückbildung von **19** wieder abgespalten.

$[IrPtCl(C \equiv CPh)_2(\mu-SO_2)(\mu-dppm)_2]J$ (**22**): Eine Lösung von 0.31 g (0.22 mmol) **21**⁷¹⁾ in 5 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit SO_2 gesättigt. Dabei beobachtet man eine rasche Farbänderung von grün nach dunkelrot. Man entfernt Lösungsmittel und überschüssiges SO_2 i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan/Pentan um. Ausb. 0.23 g (72%), dunkelrotes Kristallpulver. Wegen einer hartnäckig anhaftenden braunen Verunreinigung ergab das Produkt nur unbefriedigende Werte bei der Elementaranalyse.

$[IrPt(C \equiv CPh)_2(SO_2)(\mu-dppm)_2]PF_6$ (**23**): Man setzt zunächst wie oben beschrieben **21** mit SO_2 um und gibt dann einen kleinen Überschuß NH_4PF_6 , gelöst in Aceton, zu. Es wird 2 h bei 20°C gerührt, dann filtriert, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Ausb. 68%, rotes Pulver, das aber auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht analysenrein erhalten werden konnte.

CAS-Registry-Nummern

1: 56009-06-4 / 2: 130146-68-8 / 3: 130146-69-9 / 4: 109005-59-6 / 5: 130167-87-2 / 6a: 56009-06-4 / 6b: 93401-93-5 / 7: 93555-58-9 / 8: 130167-88-3 / 10a: 56085-32-6 / 10b: 93453-38-4 / 11a: 130146-70-2 / 11b: 130146-71-3 / 12: 130146-72-4 / 13: 87211-49-2 / 14: 130167-89-4 / 15: 15024-82-5 / 16: 130146-73-5 / 17: 130146-74-6 / 18: 130146-75-7 / 19: 130146-76-8 / 20: 130167-90-7 / 21: 84556-57-0 / 22: 130167-91-9 / 23: 130167-93-0 / Mo: 7439-98-7 / Pd: 7440-05-3 / Fe: 7439-89-6 / Rh: 7440-16-6 / Mn: 7439-96-5 / Ir: 7439-88-5 / Pt: 7440-06-4 / Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium: 12107-56-1 / Bis(dibenzylidenaceton)palladium: 32005-36-0 / Hexamethyldisilthian: 3385-94-2

¹⁾ XII. Mitteilung: W. A. Schenk, A. Khadra, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **396** (1990) C 4.

²⁾ W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 207.

³⁾ R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 167.

⁴⁾ D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **95** (1989) 41.

⁵⁾ R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **12** (1983) 99.

- 6) B. Chaudret, B. Delavaux, R. Poilblanc, *Coord. Chem. Rev.* **86** (1988) 191.
- 7) T. Fukumoto, Y. Matsumura, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **69** (1974) 437.
- 8) R. Colton, C. J. Commons, *Aust. J. Chem.* **28** (1975) 1673.
- 9) G. B. Jacobsen, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 151.
- 10) P. D. Enlow, C. Woods, *Organometallics* **2** (1983) 64.
- 11) R. R. Guimerans, F. E. Wood, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1307.
- 12) A. L. Balch, R. R. Guimerans, L. Linehan, F. E. Wood, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2021.
- 13) A. L. Balch, R. R. Guimerans, J. Linehan, M. M. Olmstead, D. E. Oram, *Organometallics* **4** (1985) 1445.
- 14) J. P. Farr, M. M. Olmstead, N. M. Rutherford, F. E. Wood, A. L. Balch, *Organometallics* **2** (1983) 1758.
- 15) J. T. Mague, *Organometallics* **5** (1986) 918.
- 16) G. Bruno, S. LoSchiaivo, E. Rotondo, C. G. Arena, F. Faraone, *Organometallics* **8** (1989) 886.
- 17) G. M. Brown, J. E. Finholdt, R. B. King, J. W. Bibber, J. H. Kim, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3790.
- 18) A. A. Bahsoun, J. A. Osborn, P. H. Bird, D. Nucciarone, A. V. Peters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 72.
- 19) W. K. Wong, K. W. Chin, G. Wilkinson, M. Motavalli, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **4** (1985) 1231.
- 20) J. Ellermann, G. Szucsanyi, E. Wilhelm, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1588.
- 21) R. J. McNair, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4717.
- 22) J. Wu, M. K. Reinking, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 247.
- 23) H. Turpin, P. Dagnac, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 247.
- 24) R. H. Dawson, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 826.
- 25) A. L. Balch, D. E. Oram, P. E. Reedy, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1836.
- 26) W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **99** (1987) 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 98.
- 27) D. M. Hoffman, R. Hoffmann, R. C. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3858.
- 28) K. I. Goldberg, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3863.
- 29) D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3543.
- 30) P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 889.
- 31) W. A. Schenk, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 663.
- 32) J. Fornies, F. Martinez, R. Navarro, A. Redondo, M. Tomas, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) 351.
- 33) R. Uson, J. Fornies, F. Martinez, R. Navarro, M. Cruz Frias, *Inorg. Chim. Acta* **132** (1987) 217.
- 34) R. Hörllein, W. A. Herrmann, C. E. Barnes, C. Weber, C. Krüger, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **321** (1987) 257.
- 35) X. L. R. Fontaine, G. B. Jacobsen, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 741.
- 36) W. A. Schenk, G. H. J. Hilpert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1623.
- 37) P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.
- 38) R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. G. Eller, *Struct. Bonding* **46** (1981) 47.
- 39) A. Blagg, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1495. Der zu **7** analoge, durch $[(iPrO)_2P]_2NMe$ -Liganden überbrückte Komplex enthält je eine Cl- und CO-Brücke. Dies dürfte auch die für **7** zutreffende Struktur sein: J. T. Mague, M. P. Johnson, *Organometallics* **9** (1990) 1254.
- 40) R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 805.
- 41) A. Blagg, G. R. Cooper, P. G. Pringle, R. Robson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 933.
- 42) A. Blagg, A. T. Hutton, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *Inorg. Chim. Acta* **100** (1985) L 33.
- 43) A. Blagg, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 221.
- 44) G. B. Jacobsen, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1489.
- 45) P. Umland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3565.
- 46) W. A. Schenk, H. Müller, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3618.
- 47) W. A. Schenk, F. E. Baumann, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2615.
- 48) W. A. Schenk, F. E. Baumann, *J. Organomet. Chem.* **256** (1983) 261.
- 49) F. E. Baumann, C. Burschka, W. A. Schenk, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1211.
- 50) B. F. Hoskins, R. J. Steen, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1831.

- ⁵¹⁾ L. Vaska, D. L. Katone, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5324.
⁵²⁾ A. T. Hutton, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *Organometallics* **2** (1983) 1889.
⁵³⁾ C. R. Langrick, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 511.
⁵⁴⁾ M. Höfler, A. Baitz, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3147.
⁵⁵⁾ A. L. Balch, L. S. Benner, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2996.
⁵⁶⁾ C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4617.
⁵⁷⁾ A. Muralidharan, J. H. Espenson, S. A. Ross, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2557.
⁵⁸⁾ G. Besenyei, C. L. Lee, J. Gulinski, S. J. Rettig, B. R. James, D. A. Nelson, M. A. Lilga, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3622.
⁵⁹⁾ A. Neher, O. Hoyke, I. P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **578** (1989) 185.
⁶⁰⁾ C. S. Browning, D. H. Farrar, *Organometallics* **8** (1989) 813.
⁶¹⁾ L. Vaska, *Science* **152** (1966) 769.
⁶²⁾ C. P. Kubiak, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2726.
⁶³⁾ C. P. Kubiak, C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2733.
⁶⁴⁾ A. T. Hutton, C. R. Langrick, D. M. McEwen, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2121.
⁶⁵⁾ J. T. Mague, A. R. Sanger, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2060.
⁶⁶⁾ M. Cowie, S. K. Dwight, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 209.
⁶⁷⁾ M. Cowie, R. S. Dickson, B. W. Hames, *Organometallics* **3** (1984) 1879.
⁶⁸⁾ H. Werner, W. Hoffmann, R. Zolk, L. F. Dahl, J. Kocal, A. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **289** (1985) 173.
⁶⁹⁾ M. L. Kullberg, C. P. Kubiak, *Organometallics* **3** (1984) 632; *Inorg. Chem.* **25** (1986) 26.
⁷⁰⁾ M. Cowie, G. Vasapollo, B. R. Sutherland, J. P. Ennett, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2648, und dort zitierte Literatur.
⁷¹⁾ D. M. McEwan, D. P. Markham, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1809.
⁷²⁾ C. King, D. D. Heinrich, G. Garzon, J. C. Wang, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2300.
⁷³⁾ A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3148.
⁷⁴⁾ W. A. Schenk, in *Experimental Organometallic Chemistry* (A. L. Wayda, M. Y. Darcensbourg, Hrsg.), S. 249. American Chemical Society, Washington 1987.

[237/90]