

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

GEZIELTE REDUKTION DER SO₂KOMPLEXE (C₅H₄R)Rh(C₂H₄)(SO₂) MIT Si₂Cl₆ ZU DEN SO-KOMPLEXEN (C₅H₄R)Rh(SO) (R=H, CH₃)

O. Heyke^a; I. P. Lorenz^a

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Tübingen, Germany

To cite this Article Heyke, O. and Lorenz, I. P. (1992) 'GEZIELTE REDUKTION DER SO₂KOMPLEXE (C₅H₄R)Rh(C₂H₄)(SO₂) MIT Si₂Cl₆ ZU DEN SO-KOMPLEXEN (C₅H₄R)Rh(SO) (R=H, CH₃)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 71: 1, 139 — 142

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208034504

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208034504>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

GEZIELTE REDUKTION DER SO₂-KOMPLEXE (C₅H₄R)Rh(C₂H₄)(SO₂) MIT Si₂Cl₆ ZU DEN SO- KOMPLEXEN (C₅H₄R)Rh(SO) (R=H, CH₃)

O. HEYKE und I.-P. LORENZ†

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-7400 Tübingen, Germany*

(Received April 7, 1992; in final form May 12, 1992)

The substitution reaction of the bisethene complexes (C₅H₄R)Rh(C₂H₄)₂ (R=H, CH₃) (**1a,b**) with thiirane-S-oxide yields the SO complexes (C₅H₄R)Rh(SO) (R=H, CH₃) (**3a,b**), which can also be obtained by the directed reduction reaction of the SO₂ complexes (C₅H₄R)Rh(C₂H₄)(SO₂) (R=H, CH₃) (**2a,b**) with Si₂Cl₆.

Key words: SO and SO₂ complexes, reduction of SO₂ ligand, reducing agent Si₂Cl₆.

EINLEITUNG

Schon längere Zeit beschäftigen wir uns mit der Synthese von S-, SO- und SO₂-Komplexen von Übergangsmetallen und möchten hier eine neue Methode zur Darstellung von SO-Komplexen durch die gezielte Reduktion von SO₂-Komplexen vorstellen. Freies SO₂ konnte bisher nur an wenigen Beispielen auf reduktivem Wege in einen metallkoordinierten SO-Liganden übergeführt werden^{1,2}; andere Reduktionsversuche lieferten lediglich Disulfido-, Thiosulfato- und Dithionit-Komplexe.^{3–6}

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Bisethen-Komplexe (C₅H₄R)Rh(C₂H₄)₂ (R=H, CH₃) (**1a**^{7,8}, **b**⁹) reagieren bei Raumtemperatur in Toluol mit SO₂ schnell unter Substitution einer C₂H₄-Gruppe zu den gemischten Mono- η^2 -ethen- η^1 -S-schwefeldioxid-Komplexen (C₅H₄R)-Rh(C₂H₄)(SO₂) (R=H, CH₃) (**2a**,^{8,10} **b**) (vgl. Gleichung (1)). Mit Thiiran-S-Oxid reagieren die gleichen Edukte **1a,b** in Toluol sehr viel langsamer, und erst nach vier Tagen können die schwerlöslichen ethenfreien Schwefelmonoxid-Komplexe (C₅H₄R)Rh(SO) (R=H, CH₃) (**3a,b**) gemäß Gleichung (2) isoliert werden. Durch gezielte Reduktion der SO₂-Komplexe **2a,b** mit Si₂Cl₆ gemäß Gleichung (3) erhält man ebenfalls die ethenfreien SO-Komplexe **3a,b**, wobei selektiv die SO₂-Gruppe zur SO-Gruppe reduziert wird. Si₂Cl₆ hat sich bereits zur gezielten Reduktion von Phosphinoxiden bewährt.¹¹

†Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie, Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2, Germany.

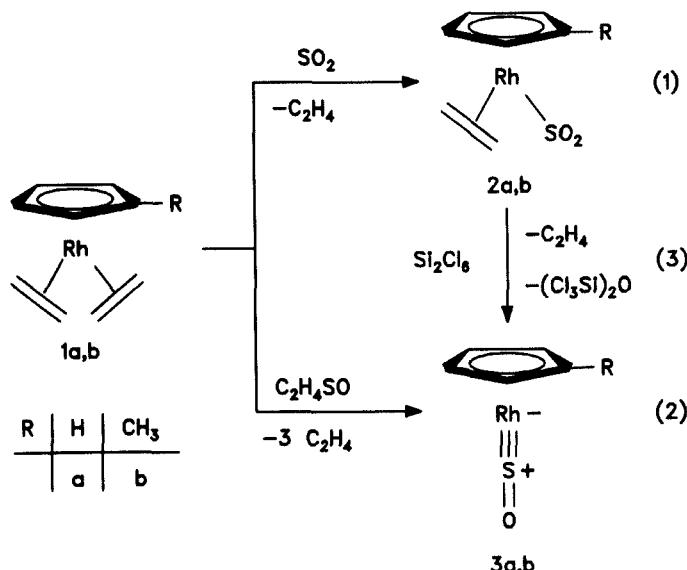


TABELLE I
IR-, ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und FD-MS-Daten von **2a,b** und **3a,b**

	IR [cm^{-1}] ^{a)} $\nu(\text{SO})$	^1H -NMR ^{b)} δ [ppm] (J_{RhH} [Hz])	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{b)} δ [ppm] (J_{RhC} [Hz])	FD-MS m/z
2a	1096 s 1257 s	C_2H_4 : 3.2 m C_5H_5 : 5.5 d (0.8)	C_2H_4 : 45.8 d (11.7) C_5H_5 : 89.2 d (4.5)	260 [M] ⁺
2b	1098 s 1260 s	CH_3 : 1.9 s C_2H_4 : 2.7 m ^{c)} C_5H_4 : 5.3 m 5.4 m	CH_3 : 12.5 s C_2H_4 : 47.7 d (11.8) C_5H_4 : 88.1 d (4.8) 89.9 d (4.5) 103.1 d (4.5)	275 [M] ⁺
3a	1044 s	C_5H_5 : 5.9 d (0.9) ^{d)}	C_5H_5 : 88.5 d (6.9)	234 [M+H ₂ O] ⁺
3b	1024 s	CH_3 : 1.8 s C_5H_4 : 5.76 m ^{d)} 5.83 m	CH_3 : 10.6 s C_5H_4 : 85.9 d (6) ^{e)} 87.9 d (8)	247 [M+H ₂ O] ⁺

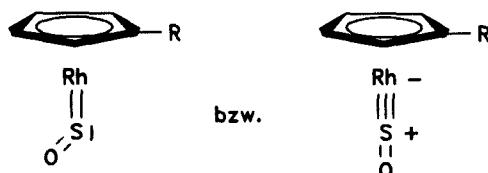
^{a)} KBR.^{b)} In CDCl_3 bei RT.

^{c)} In CDCl_3 bei -50°C : $\delta(\text{A}) = 224$, $\delta(\text{X}) = 193$, $J_{\text{AA}'} = 8.8$, $J_{\text{XX}'} = 8.8$, $J_{\text{AX}} = J_{\text{A}'\text{X}'} = 13.8$, $J_{\text{A}'\text{X}} = J_{\text{AX}'} = -0.02$, $J_{\text{AM}} = J_{\text{A}'\text{M}} = 1.9$, $J_{\text{XM}} = J_{\text{X}'\text{M}} = 2.3$.

^{d)} H_2O : 4.0 s.^{e)} Für das quart. C-Atom ist die Konzentration zu gering.

Die Charakterisierung der Komplexe erfolgt mittels IR-, ¹H-NMR, ¹³C{¹H}-NMR- und Massenspektroskopie (vgl. Tabelle I). Die $\nu(\text{SO}_2)$ im IR-Spektrum von **2a,b** liegen mit 1096 und 1257 cm⁻¹ im Bereich einer η^1 -S-planar gebundenen SO₂-Gruppe.¹² Die $\nu(\text{SO})$ in den SO-Komplexen **3a,b** liegt bei 1044 bzw. 1024 cm⁻¹, was für eine η^1 -S-gewinkelte SO-Funktion (2c2e-System) spricht, wobei aber eine η^1 -S-lineare SO-Ligandenfunktion (2c4e-System) nicht ausgeschlossen werden kann, da Vergleichswerte für diese Ligandenfunktion bisher fehlen.¹³ Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen deutlich die Cp-Protonen bzw. -Kohlenstoffatome bei ungefähr 5.5 bzw. 88 ppm. Sie erscheinen entweder als Dubletts (aufgespalten durch J_{RhH} bzw. J_{RhC}) im Falle von **2a** und **3a** oder als unaufgelöstes Multiplett⁹ bzw. als drei Dubletts im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **2b** und **3b**. Die Ethen-Protonen in **2a,b** zeigen im ¹H-NMR Spektrum bei ungefähr 3 ppm ein breites Singulett, das bei -50°C in ein AA'XX'M-System aufspaltet.⁸ Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wird für den Ethen-Liganden ein Dublett bei ungefähr 46 ppm beobachtet. **3a,b** zeigen dagegen erwartungsgemäß in diesem Bereich keinerlei Signale. In den FD-Massenspektren von **2a,b** werden deutlich die [M]⁺-Signale registriert, während **3a,b** sowohl in den FAB- wie auch FD-Massenspektren nur Signale für [M + H₂O]⁺ liefern; Signale höherer Massenzahlen werden nicht beobachtet.

Die Struktur und Eigenschaften von **3a,b** sollten noch etwas näher beleuchtet werden abschließende Aussagen sind trotz größter Anstrengungen wegen ungenügender Einkristallbildung von **3a,b** leider nicht möglich. Trotz schlechter Löslichkeitseigenschaften (nur DMSO) liegen **3a,b** monomer vor, koordinieren aber anscheinend leicht mit Spuren von Wasser. Beweise dafür sind die $\nu(\text{H}_2\text{O})$ im IR-Spektrum, das um 1 ppm hochfeldverschobene H₂O-Signal von DMSO-d₆ im ¹H-NMR-Spektrum und der [M + H₂O]⁺-Peak im FD- bzw. FAB-Massenspektrum. Ob die Rh-SO-Gruppe gewinkelt (2c2e-System, 16 VE-Komplex) oder sogar linear (2c4e-System, 18 VE-Komplex) als sogenannte Melkschemel-Verbindung vorliegt (vgl. Schema I), läßt sich nicht mit letzter Sicherheit beweisen. Die überaus leichte Koordination von H₂O an **3a,b** wird vermutlich nicht durch das Rh-Atom, sondern durch das elektrophile S-Atom im linearen Rh-SO-System verursacht; im gewinkelten Rh-SO-System bliebe dem H₂O-Molekül nur der weniger günstige Angriff am Rh-Atom. Die gezielte partielle S-Reduktion der SO₂-Komplexe mit Si₂Cl₆ zeigt aber, daß es möglich ist, einen metallkoordinierten SO₂-Liganden selektiv zum SO-Liganden zu reduzieren. Dies bedeutet nicht nur eine neue Variante zur Darstellung von SO-Komplexen, sondern liefert auch einen interessanten Aspekt für den Wirkungsmechanismus der Sulfitreduktase, die metallkatalysiert SO₂ bzw. HSO₃⁻ bis zu H₂S reduziert.¹⁴



SCHEMA I

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. ^1H - und $^{13}\text{C} (^1\text{H})$ -NMR: Bruker AC 80 (Meßfrequenz 80,1 bzw. 20,1 MHz) - Massenspektren: Varian MAT 711A - IR-Spektren: Bruker IFS 48 mit Rechner Aspect 1000 - Elementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo-Erba, Modell 1104.

1. $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}(\eta^2\text{-ethen})\text{schwefeldioxidrhodium(I)}$ und $\eta^5\text{-Methylcyclopentadienyl}(\eta^2\text{-ethen})\text{schwefeldioxidrhodium(I)}$ (**2a,b**): Durch eine Lösung von 100 mg (0,446 mmol) $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**1a**)⁷ bzw. 100 mg (0,42 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**1b**)⁷ in 5 ml Toluol wird bei Raumtemperatur SO_2 10 min geleitet. Nach 30 min Reaktionszeit wird mit 15 ml n-Hexan ein dunkelroter Niederschlag gefällt und i. Vak. getrocknet.

a) für **2a**: Ausb. 110 mg (90%), Zers.-P. 120°C.
 $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{RhS}$ (260); C 31,56 (ber. 32,31) H 3,16 (3,46) S 12,72 (12,31).

b) für **2b**: Ausb. 104 mg (90%), Zers.-P. 125°C.
 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{RhS}$ (274); C 35,84 (ber. 35,04) H 4,13 (4,01) S 11,48 (11,68).

2. $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl(schwefelmonoxid)rhodium(I)}$ und $\eta^5\text{-Methylcyclopentadienyl(schwefelmonoxid)rhodium(I)}$ (**3a,b**):

2.1 Aus **1a,b** durch Substitution: 100 mg (0,446 mmol) **1a** bzw. 100 mg (0,420 mmol) **1b** werden in 5 ml Toluol gelöst und mit 0,1 ml (1,39 mmol) Thiiran-S-oxid versetzt. Innerhalb von vier Tagen bildet sich ein brauner Niederschlag, der abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

a) für **3a**: Ausb. 67 mg (70%), Zers.-P. 175°C.
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{ORhS}$ (216); C 22,44 (ber. 23,15) H 2,57 (2,31) S 14,48 (14,81).

b) für **3b**: Ausb. 67 mg (70%), Zers.-P. 183°C.
 $\text{C}_6\text{H}_9\text{ORhS}$ (230); C 30,34 (ber. 31,30) H 3,35 (3,03) S 14,89 (13,91).

2.2 Aus **2a,b** durch Reduktion: 200 mg (0,77 mmol) **2a** bzw. 200 mg (0,73 mmol) **2b** werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 0,13 ml (0,77 mmol) bzw. 0,12 ml (0,73 mmol) Si_2Cl_6 versetzt. Aus der klaren dunkelroten Lösung fällt sofort ein rostbrauner Niederschlag aus, der nach weiterem einstündigem Rühren mit 15 ml n-Hexan gefällt und i. Vak. getrocknet wird.

a) für **3a**: Ausb. 150 mg (90%), Zers.-P. 175°C.
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{ORhS}$ (216); C 22,34 (ber. 23,15) H 2,53 (2,31) S 14,34 (14,81).

b) für **3b**: Ausb. 151 mg (90%), Zers.-P. 183°C.
 $\text{C}_6\text{H}_9\text{ORhS}$ (230); C 30,38 (ber. 31,30) H 3,25 (3,03) S 14,69 (13,91).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie, e.V., Fonds der Chemischen Industrie und der DEGUSSA AG für die finanzielle Förderung dieser Arbeit; O. H. dankt dem Fond der Chemischen Industrie für das Doktoranden- und Studienabschlußstipendium.

LITERATUR

1. A. Neher und I.-P. Lorenz, *Angew. Chem.*, **101**, 1389 (1989); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1341 (1989).
2. I.-P. Lorenz, G. Walter und W. Hiller, *Chem. Ber.*, **123**, 979 (1990).
3. C. R. Brulet, S. S. Isied und H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4758 (1973).
4. K. A. Kubat-Martin, G. J. Kubas und R. R. Ryan, *Organometallics*, **8**, 1919 (1989).
5. G. J. Kubas, R. R. Ryan und K. A. Kubat-Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7823 (1989).
6. G. J. Kubas, H. D. Wasserman und R. R. Ryan, *Organometallics*, **4**, 2013 (1985).
7. R. B. King, *Inorg. Chem.*, **2**, 528 (1963).
8. R. Cramer, J. B. Cline und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5377 (1967).
9. M. Arthurs, S. M. Nelson und M. G. B. Drews, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 779 (1977).
10. R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2519 (1969).
11. K. Naumann, G. Zon und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7012 (1969).
12. R. Ryan, G. K. Kubas, D. C. Moody und P. G. Eller, *Structure Bond. (Berlin)*, **46**, 47 (1981).
13. W. A. Schenk, *Angew. Chem.*, **99**, 101 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 98 (1987).
14. W. R. Scheidt, Y. Ja Lee und M. G. Finnegan, *Inorg. Chem.*, **27**, 4725 (1988).