Nukleophile Addition von Alkoxid an einen kationischen Ruthenium-Schwefeldioxid-Komplex [1]

Nucleophilic Addition of Alkoxide to a Cationic Ruthenium Sulfur Dioxide Complex [1]

Wolfdieter A. Schenk* und Ute Karl

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

Z. Naturforsch. **44b**, 993–995 (1989);
eingegangen am 25. April 1989

Ruthenium Complex, Sulfur Dioxide,
Nucleophilic Addition

The complex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{SO}_2)]^+$ is susceptible to nucleophilic attack at sulfur as shown by the reaction with $\text{ROH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $i\text{-Pr}$) which gives the metallsulfonic esters $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{SO}_2\text{OR})]$.

man statt des Chlorids **1a** das Hexafluorophosphat **1b**. Beides sind gelbe kristalline, luftstabile Substanzen, die sich in polaren organischen Solvenzien gut lösen. Die spektroskopischen Daten von **1a** (Tab. I) entsprechen völlig der Erwartung und bedürfen keines weiteren Kommentars. **1b** unterscheidet sich von **1a** nur durch die zusätzlichen IR- und ^{31}P -NMR-Signale des Anions PF_6^- ($\nu(\text{P}-\text{F})$ 835 cm^{-1} , $\delta(^{31}\text{P})$ $-144,4\text{ ppm}$, $^1J(\text{P}-\text{F})$ 709 Hz).

Bis heute fehlt es an einer systematischen Untersuchung der Reaktivität des Metall-gebundenen SO_2 [2], obwohl Komplexverbindungen des Schwefeldioxids schon seit mehr als 50 Jahren bekannt sind [3]. Der nukleophile Angriff an koordinierten Liganden wie Kohlenmonoxid, Isonitrilen, Alkenen oder Alkinen ist ein außerordentlich vielfältig nutzbares Reaktionsprinzip der metallorganischen Chemie [4]. Die bereits von Gleu und Mitarb. beschriebene reversible Umwandlung von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_2)]^{2+}$ in $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_3\text{H})]^+$ [3] zeigt, daß auch SO_2 -Komplexe einer solchen Reaktion zugänglich sein können. Dennoch gibt es bisher nur vereinzelte Beispiele für einen nukleophilen Angriff am koordinierten SO_2 . Hierzu gehören die Aminoxid-induzierte Abspaltung von Schwefeldioxid aus mehrkernigen Platinkomplexen [5], die Addition von OMe^- an einen Iridiumcluster [6] und die säurekatalysierte Umesterung der Metallsulfonsäureester $[\text{cpFe}(\text{CO})_2(\text{SO}_2\text{OR})]$ [7], die vermutlich über die kationische Zwischenstufe $[\text{cpFe}(\text{CO})_2(\text{SO}_2)]^+$ [8] verläuft. Wir zeigen hier, daß Alkoxide unter Bedingungen, die denen der detailliert untersuchten Reaktion kationischer Alkenkomplexe mit ROH/Base [9] ähneln, auch an den Halbsandwich-Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{SO}_2)]^+$ (**1**) addiert werden können.

1 ist leicht aus $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}]$ [10] und SO_2 zugänglich (Gl. (1)). Setzt man der Reaktionslösung einen geringen Überschuß NH_4PF_6 zu, dann erhält

Für die baseninduzierte Addition von Alkoholen (Gl. (2)) ist **1a** wegen der geringen Löslichkeit des dann als Nebenprodukt anfallenden NaCl besser geeignet. Die Reaktion, die am Verschwinden der gelben Farbe von **1** leicht zu verfolgen ist, ist mit Isopropanol deutlich langsamer als mit den sterisch weniger anspruchsvollen primären Alkoholen, *tert*-Butanol reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht mehr; mit $\text{KO}(t\text{-Bu})/t\text{-BuOH}$ konnte eine Umsetzung zum erwarteten Addukt zwar spektroskopisch nachgewiesen werden, eine Abtrennung von den entstehenden Nebenprodukten gelang jedoch nicht. **2–4** sind fast farblose kristalline, luftstabile Substanzen. An den Kernresonanzspektren fällt im Vergleich zu **1** vor allem eine Hochfeldverschiebung der Signale der Ring-Kohlenstoffatome um *ca.* 10 ppm auf, die den Anstieg der Elektronendichte am Metall dokumentiert. Die SO -Valenzschwingungsfrequenzen liegen deutlich niedriger als in den oben erwähnten Eisenkomplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SO}_2\text{OR})]$ ($\text{R} = \text{Me}$: $1214, 1095, 636\text{ cm}^{-1}$ [7]), was auf die guten Donoreigenschaften der übrigen Liganden zurückgeführt werden muß. Mit Protonensäuren kann der OR -Rest wieder abgespalten werden, wie in Gl. (3) exemplarisch gezeigt wird. Die Reaktion ist in wenigen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. A. Schenk.

Tab. I. Spektroskopische Daten der Komplexe **1–4**.

Ver- bin- dung Nr.	IR (Nujol) $\nu(\text{SO})(\text{cm}^{-1})$	NMR ^a $\delta(^1\text{H})$ $\text{CH}_3(\text{Ring})$	PCH_3^b	OR	$\delta(^{13}\text{C})$ $\text{C}(\text{Ring})$	$\text{CH}_3(\text{Ring})$	PCH_3^c	OR	$\delta(^{31}\text{P})$
1	1262 1104	1,96 (t, 1,5)	1,73 (vt, 10,1)		104,5 (s)	10,5 (s)	20,0 (vt, 35)		0,7 (s)
2	1173 1063 629	1,73 (t, 1,5)	1,49 (vt, 9,1)	3,30 (s)	95,2 (s)	11,0 (s)	21,3 (vt, 30)	49,5 (s)	5,4 (s)
3	1170 1061 626	1,73 (t, 1,4)	1,47 (vt, 8,8)	1,14 (t) ^d 3,90 (q) ^d	94,4 (s)	10,9 (s)	21,3 (vt, 30)	15,3 (s) 53,4 (s)	6,6 (s)
4	1166 1058 622	1,72 (t, 1,4)	1,46 (vt, 8,9)	1,16 (d) ^e 4,88 (sept) ^e	94,3 (s)	10,9 (s)	21,3 (vt, 29)	24,4 (s) 62,1 (s)	4,9 (s)

^a **1** in Aceton- d_6 , **2–4** in CDCl_3 , Kopplungen (in Hz) in Klammern; ^b virtuelles Triplett, als Kopplung ist $N = |^2J + ^4J|$ angegeben; ^c virtuelles Triplett, als Kopplung ist $N = |^1J + ^3J|$ angegeben; ^d $^3J(\text{H}-\text{H})$ 7,0 Hz; ^e $^3J(\text{H}-\text{H})$ 6,3 Hz.

Sekunden beendet, der SO_2 -Komplex **1** wird als Tetrafluoroborat in praktisch quantitativer Ausbeute zurückgewonnen.

Die glatte Reaktion nach Gl. (2) zeigt, daß **1** ein ähnlich gutes Elektrophil ist wie die Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Alken})]^+$ [9]. Wie diese sollten auch **1** und andere kationische SO_2 -Komplexe [11] zahlreichen weiteren Additionsreaktionen, vor allem mit C-Nukleophilen, zugänglich sein. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}]$ wurde nach Literaturangaben [10] erhalten. – IR: Perkin-Elmer 283, Bruker IFS 25. – NMR: Jeol FX 90Q.

$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{SO}_2)]\text{PF}_6$ (**1b**)

In eine Lösung von 0,10 g $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}]$ (0,24 mmol) in 10 ml Dichlormethan wird SO_2 eingeleitet, dabei beobachtet man einen Farbumschlag nach tiefrot. Man gibt 0,07 g NH_4PF_6 (0,43 mmol)

dazu, läßt 30 min rühren, filtriert ab, engt die Lösung auf 2 ml ein und fällt das Produkt mit Diethylether aus. Ausbeute 0,075 g (53%), gelbes Kristallpulver, Zers.-P. 185 °C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{RuS}$ (597,5)

Ber. C 32,16 H 5,57,

Gef. C 31,94 H 5,72.

Ohne Zusatz von NH_4PF_6 erhält man in ähnlicher Ausbeute das Chlorid **1a** als gelbes Kristallpulver, Zers.-P. 165 °C.

$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{SO}_2\text{OR})]$ (**2–4**)

Zu einer Lösung von 0,10 g **1a** (0,20 mmol) in 5 ml Dichlormethan gibt man 0,10 g Na_2CO_3 (0,94 mmol) und 1 ml des entsprechenden Alkohols. Man läßt 30 min rühren, filtriert die Salze ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert aus THF/Hexan um. **2–4** fallen dabei in nahezu quantitativer Ausbeute als fast farblose Kristallpulver an.

2: $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$ (483,6)

Ber. C 42,23 H 7,50,

Gef. C 41,92 H 7,67.

3: $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$ (497,6)

Ber. C 43,45 H 7,70,

Gef. C 43,16 H 7,83.

4: $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$ (511,6)

Ber. C 44,61 H 7,88,

Gef. C 44,38 H 8,03.

$[C_5Me_5Ru(PMe_3)_2(SO_2)]BF_4$ (**1c**)

Zu einer Lösung von 50 mg **4** (0,10 mmol) in 5 ml Diethylether gibt man einen Tropfen HBF_4/Et_2O . Dabei fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der durch Spektrenvergleich (IR, 1H -, ^{31}P -NMR) als **1c** identifiziert werden kann. Ausbeute quantitativ.

Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Hoechst AG, Werk Knapsack, danken wir für eine Spende von Trimethylphosphanhydrochlorid.

-
- [1] X. Mitteil. der Reihe „Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden“. IX. Mitteil.: W. A. Schenk und G. H. J. Hilpert, Chem. Ber., im Druck.
- [2] Übersicht hierzu: W. A. Schenk, Angew. Chem. **99**, 101 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 98 (1987).
- [3] K. Gleu, W. Breuel und K. Rehm, Z. Anorg. Allg. Chem. **235**, 201 (1938); K. Gleu und W. Breuel, ibid. **235**, 211 (1938).
- [4] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton und R. G. Finke, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, S. 401, University Science Books, Mill Valley (1987).
- [5] M. F. Hallam und D. M. P. Mingos, J. Organomet. Chem. **315**, C35 (1986); S. G. Bott, M. F. Hallam, O. J. Ezomo, D. M. P. Mingos und I. D. Williams, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1988**, 1461; C. S. Browning und D. H. Farrar, Organometallics **8**, 813 (1989).
- [6] D. Braga, R. Ros und R. Roulet, J. Organomet. Chem. **286**, C8 (1985).
- [7] C. A. Poffenberger und A. Wojcicki, Inorg. Chem. **19**, 3795 (1980).
- [8] Dieser Komplex wurde später isoliert und strukturell charakterisiert: G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch. **37b**, 1234 (1982).
- [9] M. Rosenblum, Acc. Chem. Res. **7**, 122 (1974); J. Organomet. Chem. **300**, 191 (1986).
- [10] T. D. Tilley, R. H. Grubbs und J. E. Bercaw, Organometallics **3**, 274 (1984).
- [11] W. A. Schenk und S. Müssig, J. Organomet. Chem. **320**, C23 (1987); W. A. Schenk, U. Karl und M. Horn, Veröffentlichung in Vorbereitung.