

Ekkehard Lindner und Günter Vitzthum

Gezielte Synthese von *O*- und *S*-Sulfinato-Komplexen einiger Übergangsmetalle, I

Das Verhalten von Organosulfinato-metallchloriden gegenüber zweizähligen Donorliganden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 3. Juli 1969)

Durch Umsetzung der Organosulfinato-metallchloride **1a–1f** mit zweizähligen Donorliganden, gemäß Gl. (1), werden eine Reihe neuartiger *O*-Sulfinato-Komplexe (**2** und **3a–3f**) erhalten und deren Eigenschaften beschrieben. Die Additionsfähigkeit der Organosulfinato-metallchloride **1a–1f** und die Strukturen der Additionsverbindungen **3a–3f** sind dabei in der Hauptsache von der Wahl des Liganden, der Ionengröße der zweiwertigen Metalle und dem nucleophilen Charakter der RSO_2^- -Liganden abhängig. Es werden die maßgebenden Parameter diskutiert, die dafür verantwortlich sind, ob ein *O*- oder *S*-Sulfinato-Komplex entsteht.

Sulfinato-Komplexen ist in den letzten Jahren in einer Reihe von Arbeiten^{1–11)} besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden. Dies hängt nicht zuletzt mit der Vielfalt der Bindungsmöglichkeiten des RSO_2^- -Liganden an Koordinationszentren und den damit verbundenen besonderen Eigenschaften der gebildeten Komplexe zusammen. Die Sulfinato-Gruppe kann grundsätzlich einzähnig *S*- oder *O*-gebunden oder auch zweizähnig intra- oder intermolekular über beide *O*-Atome an Metall-Ionen geknüpft sein. Schließlich vermag sie ihre Koordinationsfähigkeit gleichzeitig über Schwefel und Sauerstoff intra- oder intermolekular zu entfalten.

Über *S*-Sulfinato-Derivate ist im wesentlichen im eigenen Arbeitskreis^{9–11)} und von Wojcicki und Mitarbeitern¹⁾ in mehreren Publikationen eingehend berichtet worden.

- 1) F. A. Hartman und A. Wojcicki, Inorg. chim. Acta **2**, 351 (1968), und die dort zit. Lit.
- 2) G. E. Coates und S. N. Mukherjee, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1295.
- 3) F. Huber und F.-J. Padberg, Z. anorg. allg. Chem. **351**, 1 (1967); R. Gelius, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 22 (1967).
- 4) B. Chiswell und L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1246.
- 5) G. B. Deacon und P. W. Felder, J. Amer. chem. Soc. **90**, 493 (1968); N. A. D. Carey und H. C. Clark, Canad. J. Chem. **46**, 649 (1968).
- 6) C. W. Dudley und C. Oldham, Inorg. chim. Acta **2**, 199 (1968).
- 7) K. Yamamoto, T. Shono und K. Shinra, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **88**, 958 (1967).
- 8) J. Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 22 (1969).
- 9) E. Lindner und H. Weber, Angew. Chem. **78**, 752 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 727 (1966); Z. Naturforsch. **22b**, 1243 (1967).
- 10) E. Lindner, H. Weber und G. Vitzthum, J. organomet. Chem. **13**, 431 (1968).
- 11) E. Lindner, G. Vitzthum und H. Weber, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Man erhält sie

a) durch Umsetzung von Sulfonylchloriden oder Sulfonsäureanhydriden mit metallorganischen Lewis-Basen oder

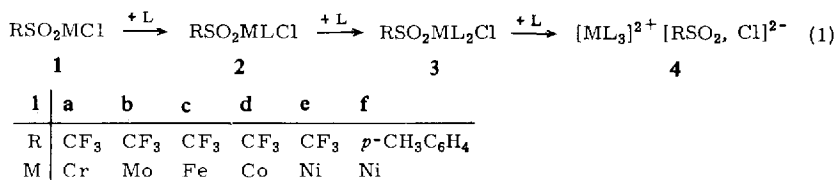
b) durch die SO₂-Einschiebungsreaktion („insertion reaction“).

a) und b) sind nicht allgemein anwendbar, ergänzen sich jedoch in sinnvoller Weise.

Mit Hilfe einer Reihe neu dargestellter *O*-Sulfinato-Komplexe haben wir nun Parameter gefunden, die dafür bestimmend sind, ob ein *S*- oder *O*-Sulfinato-Komplex entsteht, bzw. welcher Typ von *O*-Sulfinato-Komplex sich bildet. Von besonderem Interesse erwiesen sich hierbei Untersuchungen über das Verhalten von Organosulfinato-metallchloriden^{10,11)} gegenüber zweizähligen Donorliganden.

I. Umsetzung von CF₃SO₂MCl (M = Cr (1a), Mo (1b), Fe (1c), Co (1d), Ni (1e)) bzw. *p*-CH₃C₆H₄SO₂NiCl (1f) mit 2.2'-Bipyridyl (bipy) und 1.10-Phenanthrolin (phen)

Läßt man auf Verbindungen des Typs RSO₂MCl (1a–1f)^{10,11)}, die in Lösung die volle Koordinationszahl (hier im allgemeinen 6) nur durch Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen erreichen, gemäß Gl. (1) zweizählige, chelatbildende Liganden (L) einwirken, so werden im ersten Reaktionsschritt nur die Solvensmoleküle verdrängt.

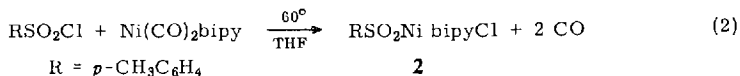


Bei einer weiteren Addition von Donorliganden muß entweder eine Umorientierung in der Bindung der RSO₂⁻-Gruppe an das Metall oder eine Abspaltung eines RSO₂⁻- bzw. Cl⁻-Restes erfolgen.

Variieren lassen sich insbesondere die Liganden L, das Metall, wodurch sich die Ionengröße ändert, und der Rest R in Abhängigkeit von seiner Elektronegativität.

Als Liganden eignen sich vor allem die zweizähligen *N*-Heterocyklen Bipyridyl (bipy) oder Phenanthrolin (phen). Grundsätzlich sollten aber auch Diphosphine, wie 1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan verwendbar sein, doch treten im Verlaufe der Ligandenaddition erhebliche Schwierigkeiten auf. So nehmen CF₃SO₂FeCl (1c) und CF₃SO₂NiCl (1e) zwar 1 Mol dieses Phosphins auf, in weiteren Reaktionsfolgen wird jedoch überschüssiger Ligand zunächst oxydiert und dann erst addiert. Die hierbei gebildeten Komplexe bedürfen indessen noch einer weiteren Aufklärung. Derartige Schwierigkeiten haben auch *Hartman* und *Wojcicki*¹¹⁾ bei SO₂-Einschiebungsreaktionen in phosphinsubstituierte Organometallcarbonyle festgestellt.

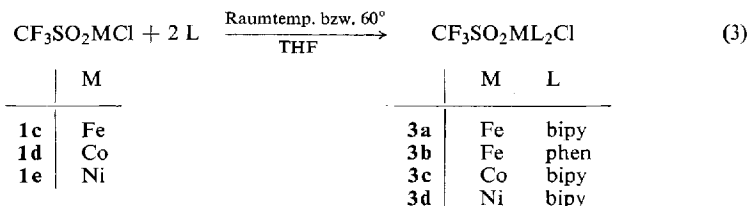
Die bisher bekannten Organosulfinato-metallchloride 1a–1f^{10,11)} addieren, wenn überhaupt, stets mehr als 1 Mol bipy oder phen. Will man dennoch zu Komplexen der Zusammensetzung RSO₂MLCl (2) gelangen, so muß man Sulfonylchloride mit substituierten Metallcarbonylen, wie Ni(CO)₂bipy, umsetzen, in denen das Verhältnis von Metall : Donorligand (1 : 1) schon vorgegeben ist.



Das hellgrüne, luftbeständige *p*-Toluolsulfinato-chloro-2,2'-bipyridyl-nickel(II) (**2**) ist unlöslich in THF und zersetzt sich in Wasser und Aceton. Das gefundene magnetische Moment von 3.67 B.M. steht in Übereinstimmung mit der Theorie, wonach für Ni²⁺ als d⁸-Ion zum Nur-Spin-Wert von 2.83 B.M. im verzerrt oktaedrischen Ligandenfeld noch hohe Bahnmomentbeiträge zu erwarten sind. Auf Grund des Elektronenspektrums und der magnetischen Messung darf eine dem Ni bipyCl₂^{12,13}) ähnliche polymere Struktur für **2** als wahrscheinlich angesehen werden. Die bei 7082/cm bzw. 14 285/cm auftretenden Banden relativ geringer Intensität entsprechen den ³A_{2g} → ³T_{2g}- bzw. ³A_{2g} → a³T_{1g}-Übergängen. Das dritte Maximum (³A_{2g} → b³T_{1g}) ist von einer intensiven Charge transfer-Bande überdeckt.

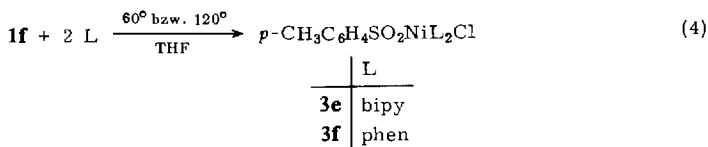
Daß das IR-Spektrum (fest/KBr) von **2** einerseits bei 1249/cm eine Absorption mittlerer Intensität zeigt, die auf eine endständige S—O-Valenzschwingung hinweist, andererseits aber bei 1148/cm (m—st) und 1160/cm (st) zwei weitere Banden (ν_{as}(SONi)) auftreten, spricht dafür, daß die RSO₂⁻-Gruppen vermutlich als Brücken sowohl über Schwefel als auch Sauerstoff an die Ni²⁺-Ionen koordiniert sind. Auch die Unlöslichkeit von **2** in THF erhärtet eine polymere Anordnung.

Während die beiden Cr- (**1a**) und Mo-Komplexe (**1b**) mit bipy oder phen entweder gar nicht oder nur sehr unübersichtlich reagieren, addieren die Trifluormethansulfinato-metallchloride des Eisens (**1c**), Kobalts (**1d**) und Nickels (**1e**) in einem Zuge 2 Mol der genannten Liganden:



Bei der Umsetzung von **1e** mit bipy erfolgt die Ligandenaddition in 2 Schritten. Zunächst fällt ein hellgrüner Niederschlag (CF₃SO₂Ni bipyCl?) aus, der sich jedoch alsbald aufhellt und farblos wird; eine Isolierung dieses Zwischenproduktes gelang indessen nicht.

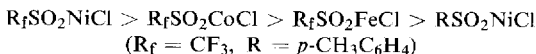
Bei der Anlagerung der beiden *N*-Heterocyclen an *p*-CH₃C₆H₄SO₂NiCl (**1f**) bleibt die Reaktion ebenfalls bei **3** stehen:



¹² R. H. Lee, E. Griswold und J. Kleinberg, Inorg. Chem. **3**, 1278 (1964).

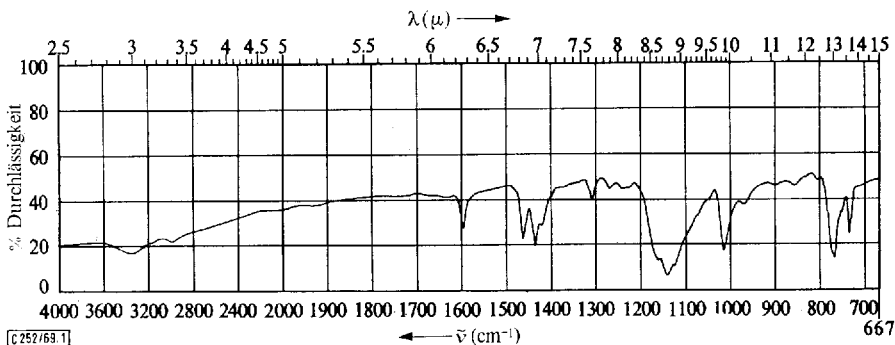
¹³ J. D. Dunitz, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 307 (1957); E. Ferroni und E. Bondi, J. inorg. nuclear Chem. **8**, 458 (1958).

In der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte **1a**–**1f** mit bipy und phen zeigen sich ganz charakteristische Unterschiede. So nimmt die Additionsfreudigkeit in der Reihe



erheblich ab. Mit zunehmendem Ionenradius der zweiwertigen Metall-Ionen erfolgt somit der Einbau der Donatorliganden offensichtlich schwieriger.

Besonders stark bemerkbar macht sich der induktive Einfluß des Organorestes R der Sulfinatogruppe. Während z. B. CF_3SO_2NiCl (**1e**) schon bei Raumtemperatur bipy aufnimmt, reagiert $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiCl$ (**1f**) erst bei 60°. Dieser Unterschied kommt dadurch zustande, daß die $CF_3SO_2^-$ -Gruppe infolge ihrer gegenüber dem p -Toluolsulfinat-Rest geringeren Nucleophilie als Anion abgespalten wird, wodurch Koordinationsstellen frei werden. Es erscheint somit einleuchtend, wenn die $CF_3SO_2ML_2Cl$ -Komplexe des Eisens (**3a** und **3b**), Kobalts (**3c**) und Nickels (**3d**) generell anders strukturiert sind wie die entsprechenden p -Toluolsulfinato-Derivate **3e** und **3f**. Im Gegensatz zu letzteren weisen jene nämlich durchwegs einen erniedrigten Magnetismus (vgl. Tab. 1) auf, was nur mit einer Metall-Metall-Wechselwirkung in Einklang gebracht werden kann. Überraschenderweise stimmen die IR-Spektren von **3a**, **3b** und **3d** im Bereich der CF_3 - bzw. SO_2 -Valenzschwingungen mit demjenigen des freien $CF_3SO_2^-$ -Anions überein (Abbild. 1 und Tab. 2).



Abbild. 1. IR-Spektrum von $[(Febipy_2Cl_2)][CF_3SO_2]_2$ (**3a**) im Bereich von 670–4000/cm (fest/KBr)

Tab. 1. Charakteristische Eigenschaften von Verbindungen der Bruttozusammensetzung $CF_3SO_2ML_2Cl$ (**3**) ($R_f = CF_3$)

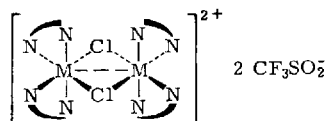
Verbindung	Farbe	μ_{eff} [B.M.]	μ_{ber} [B.M.] (Nur-Spin)	Äquivalentleitf. [$cm^2\Omega^{-1}Mol^{-1}$]
$[(FeL_2Cl_2)] [R_fSO_2]_2$ (3a) (L = bipy)	dunkelrot-violett	1.97	4.90	310.8
$[(FeL_2Cl_2)] [R_fSO_2]_2$ (3b) (L = phen)	ziegelrot		4.90	
$[Co_2L_4Cl(R_fSO_2)] [Cl, R_fSO_2]$ (3c) (L = bipy)	rosa	0.08	3.87	
$[(NiL_2Cl_2)] [R_fSO_2]_2$ (3d) (L = bipy)	grauweiß-rosa	2.46	2.83	281.4

Außerdem treten in den Spektren von **3a**, **3b** und **3d** zwischen 200 und 300/cm meist intensive Absorptionsbanden auf, die Metall-Chlor-Schwingungen zugeordnet werden können (vgl. Tab. 2). Berücksichtigt man noch, daß **3a** und **3d** Äquivalentleitfähigkeiten (Tab. 1) in der Größenordnung von ternären Elektrolyten zeigen, so wird das Auftreten von CF_3SO_2^- -Anionen verständlich.

Tab. 2. Einige charakteristische IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von CF_3SO_2^- und Verbindungen der Bruttozusammensetzung $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{ML}_2\text{Cl}$ (**3**) (fest/KBr)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ + $\nu(\text{CF}_3)$	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{Cl})$
CF_3SO_2^-	1158 sch 1146 sst 1125 sch	1019 m-st		
$[(\text{FeL}_2\text{Cl})_2][\text{CF}_3\text{SO}_2]_2$ (3a) (L = bipy)	1161 sch 1145 sst 1128 sch	1018 m-st	364 s?	210 st?
$[(\text{FeL}_2\text{Cl})_2][\text{CF}_3\text{SO}_2]_2$ (3b) (L = phen)	1157 sch 1150 sst 1140 st 1126 sch	1021 m		
$[\text{Co}_2\text{L}_4\text{Cl}(\text{CF}_3\text{SO}_2)][\text{Cl}, \text{CF}_3\text{SO}_2]$ (3c) (L = bipy)	1159 sst 1147 sch	1020 m-st 987 st	374 ss? 358 ss?	246 st
$[(\text{NiL}_2\text{Cl})_2][\text{CF}_3\text{SO}_2]_2$ (3d) (L = bipy)	1157 sch 1146 sst	1022 m-st	360 s?	284 st

Auf Grund der Löslichkeit von **3a**–**3d** in CH_3NO_2 sollte eine polymere Struktur nicht in Frage kommen. Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so deutet alles darauf hin, daß hier Zweikernkomplexe mit gemeinsamen Chlorbrücken vorliegen, welche als *p*-Dichloro-tetrakis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-bis(trifluormethansulfinat) angesehen werden können, denen folgendes Strukturmodell zugrunde liegt (Abbild. 2).



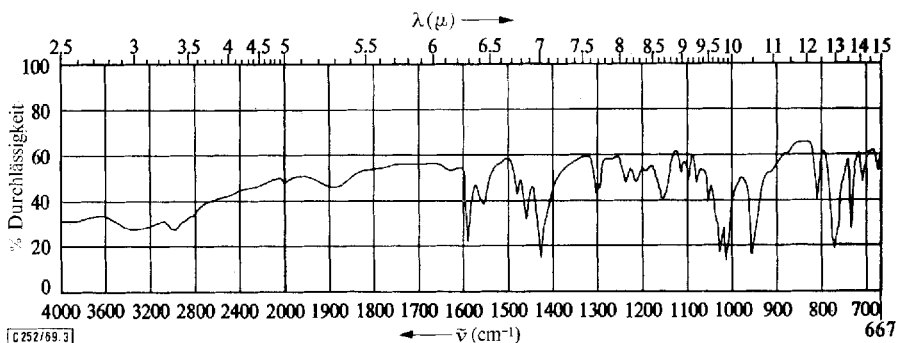
Abbild. 2. Strukturmodell für Verbindungen des Typs $[(\text{ML}_2\text{Cl})_2][\text{CF}_3\text{SO}_2]_2$ (**3**) (M = Fe, L = bipy (**3a**), phen (**3b**); M = Ni, L = bipy (**3d**))

Nach dem IR-Spektrum (Tab. 2) besteht beim $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co bipy}_2\text{Cl}$ (**3c**) insofern eine Ausnahme als hier der CF_3SO_2^- -Rest vermutlich einmal als Brückenligand und einmal als Anion fungiert.

In keinem Falle gelingt die Abtrennung des *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ -Restes wegen seines gegenüber der CF_3SO_2^- -Gruppe erhöhten nucleophilen Charakters. Äquivalentleitfähigkeitsmessungen bei $[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Ni bipy}_2]\text{Cl}$ (**3e**) in CH_3NO_2 ($\mu = 72.1 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{Mol}^{-1}$) weisen auf einen binären Elektrolyten hin. In Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum (vgl. Tab. 3 und Abbild. 3) liegt somit ein ionischer Doppel-O-Sulfinato-Komplex vor, d. h. *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ ist über beide O-Atome an das Ni^{2+} -Ion gebunden (Abbild. 4).

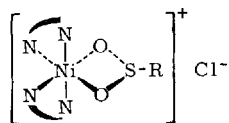
Tab. 3. SO_2 - und Ni-N-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs $[\text{RSO}_2\text{NiL}_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{L} = \text{bipy}$ (**3e**), phen (**3f**))

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{Ni-N})$
$[\text{RSO}_2\text{Ni bipy}_2]\text{Cl}$ (3e)	1032 st 1019 st	957 m	360 s?
$[\text{RSO}_2\text{Ni phen}_2]\text{Cl}$ (3f)	1021 st	955 m	



Abbild. 3. IR-Spektrum von $[p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Ni bipy}_2]\text{Cl}$ (**3e**) im Bereich von $670\text{--}4000/\text{cm}$ (fest/KBr)

Im übrigen sind die magnetischen Momente von **3e** und **3f** normal und weisen auf eine pseudooktaedrische Umgebung der Ni^{2+} -Ionen hin. Nachdem auch die IR-Spektren von **3e** und **3f** identisch sind, kommt für beide Verbindungen folgender Strukturvorschlag in Frage:



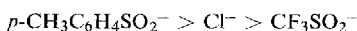
Abbild. 4. Strukturmodell für Verbindungen des Typs $[\text{RSO}_2\text{NiL}_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{L} = \text{bipy}$ (**3e**), phen (**3f**))

Die Eigenschaften der beiden Nickelkomplexe gehen aus Tab. 4 hervor.

Tab. 4. Eigenschaften von $[\text{RSO}_2\text{NiL}_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{L} = \text{bipy}$ (**3e**), phen (**3f**))

Verbindung	Farbe	μ_{eff} [B.M.]	KZ	Bindungstyp
$[\text{RSO}_2\text{Ni bipy}_2]\text{Cl}$ (3e)	hellgrün		6	Doppel-O-Sulfinato
$[\text{RSO}_2\text{Ni phen}_2]\text{Cl}$ (3f)	gelbgrün	3.61	6	Doppel-O-Sulfinato

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse läßt sich folgende Reihe mit abnehmendem nucleophilen Charakter aufstellen:



d. h. abnehmende Nucleophilie vermindert die Konkurrenzfähigkeit der genannten Liganden um die Koordinationsstellen am Metall-Ion gegenüber den Donatoren bipy und phen.

Ionische Verbindungen vom Typ **4** können entsprechend Gl. (1) deshalb nicht isoliert werden, weil $[ML_3]^{2-}$ -Kationen in Gegenwart koordinierbarer Anionen, besonders Cl^- und $p-CH_3C_6H_4SO_2^-$, in THF unbeständig sind. Eine Erklärung dieses Verhaltens ergibt sich aus der Tatsache, daß in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante die Kation-Anion-Wechselwirkung zunimmt, Ionenpaarbildung eintritt und die Anionen dann mit den komplex fixierten Liganden um die Koordinationsstellen konkurrieren können. Dabei werden im allgemeinen in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante Nichtelektrolyte begünstigt¹⁴⁾.

II. Diskussion der Ergebnisse

Unter Zugrundelegung früherer Ergebnisse^{1,7,9-11)} über S-Sulfinato-Komplexe können wir nun generell Aussagen darüber machen, wann S- oder O-Sulfinato-Komplexe entstehen. Von Bedeutung sind vor allem die Oxydationszahl und die damit zusammenhängende Elektronegativität des Metalls, die Art der Liganden und der Organorest R der Sulfinatogruppe.

Will man einen S-Sulfinato-Komplex darstellen, so muß das Metall in einer möglichst niedrigen Oxydationsstufe vorliegen, und es müssen die außer RSO_2^- an das Metall gebundenen Liganden starke π -Acceptoreigenschaften besitzen. Gerade der Schwefel eignet sich infolge seines Acceptorvermögens dafür, die negative Ladung des betreffenden Metalls über eine (d \rightarrow d) π -Bindung aufzunehmen.

Um einen O-Sulfinato-Komplex zu erhalten, soll das Metall in einer höheren Oxydationsstufe vorliegen, die neben RSO_2^- noch vorhandenen Liganden müssen vor allem starke Donoreigenschaften aufweisen.

Die Elektronegativität des Restes R beeinflusst schließlich den nucleophilen Charakter des RSO_2^- -Liganden. Bei sehr stark elektronenziehenden Gruppen (z. B. CF_3) kann RSO_2^- sogar durch Cl^- ersetzt werden und als freies Anion auftreten.

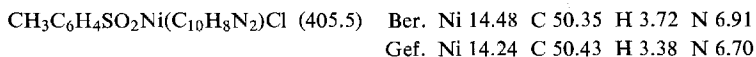
Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir sehr herzlich für die Förderung unserer Untersuchungen. Unser Dank gilt weiterhin der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten sowie die Bereitstellung des IR-Gerätes und der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Überlassung eines Beckman DK 2A-Spektrophotometers. Schließlich sind wir auch dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Förderung der Untersuchung und die Gewährung eines Liebig-Stipendiums zu Dank verpflichtet.

¹⁴⁾ K. Madeja, W. Wilke und S. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 306 (1966); L. I. Katzin, J. inorg. nuclear Chem. **4**, 187 (1957); R. S. Drager und K. F. Purcell, Progr. Inorg. Chem. **6**, 271 (1964).

Beschreibung der Versuche

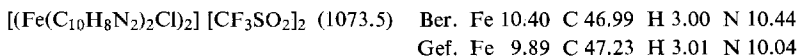
Für die Additionsreaktionen bei höheren Temperaturen sind dickwandige Einschlußrohre von 100–150 ccm Inhalt erforderlich. Voraussetzung ist auch der Ausschluß von Luft-sauerstoff und Feuchtigkeit, die verwendeten Lösungsmittel müssen getrocknet und N₂-gesättigt sein. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR 7-Spekttral-photometer; für den langwelligen Bereich diente eine CsJ-Austauschoptik. Die Elektronen-spektren wurden mit einem Beckman DK 2A-Spektrometer registriert.

1. [*p*-CH₃C₆H₄SO₂Ni*bipy*Cl]_n (**2**): Eine Lösung von 450 mg (2.36 mMol) *p*-CH₃C₆H₄SO₂Cl und 600 mg (2.21 mMol) Ni(CO)₂*bipy* in ca. 100 ccm THF wird im Einschlußrohr 90 Stdn. auf 60° erhitzt. Nach dem Filtrieren (G 3) der Reaktionsmischung und Waschen des Rückstandes mit 100 ccm siedendem THF trocknet man **2** i. Hochvak. Ausb. 87%. **2** ist hellgrün, unlöslich in THF und zersetzt sich in H₂O und Aceton.



$$\mu_{\text{eff}} = 3.67 \text{ B.M.}$$

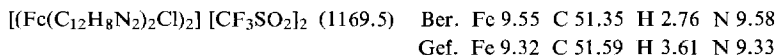
2. [(*Febipy*₂Cl)₂] [CF₃SO₂]₂ (**3a**): Diese Vorschrift gilt auch für die Darstellung von **3b–3f**. 1.00 g (2.98 mMol) CF₃SO₂Fe(CO)₄Cl wird in 60 ccm THF gelöst, wobei es in **1e**⁽¹⁰⁾ übergeht, und mit 1.00 g (6.42 mMol) *bipy* versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 Stdn. bei 25° gerührt, filtriert (G 3) und der rote Rückstand mit 150 ccm siedendem THF gewaschen. Ausb. 77%. **3a** ist dunkelrot, unlöslich in THF, Äther und Benzol, löslich in CH₃NO₂ und unter Zersetzung in H₂O.



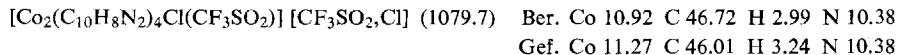
$$\mu_{\text{eff}} = 1.97 \text{ B.M.}$$

Äquivalentleitfähigkeit: 12.50 mg **3a** in 20 ccm CH₃NO₂; $V = 1717.56 \text{ l Mol}^{-1}$; $\mu = 310.88 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

3. [(*Fe phen*₂Cl)₂] [CF₃SO₂]₂ (**3b**): Einwaage 1.80 g (5.36 mMol) CF₃SO₂Fe(CO)₄Cl und 2.50 g (13.94 mMol) *phen* in 70 ccm THF. Reaktionszeit 68 Stdn. bei 60°. Ausb. 84%.

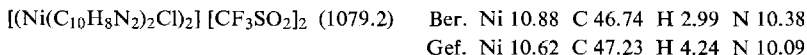


4. [Co₂*bipy*₄Cl(CF₃SO₂)] [CF₃SO₂,Cl] (**3c**): Einwaage 200 mg (0.54 mMol) CF₃SO₂CoCl(*THF*)₂ (entspr. **1d**) und 200 mg (1.28 mMol) *bipy* in 50 ccm THF. Reaktionszeit 10 Stdn. bei 25°. Ausb. 71%.



$$\mu_{\text{eff}} = 0.08 \text{ B.M.}$$

5. [(*Nibipy*₂Cl)₂] [CF₃SO₂]₂ (**3d**): Einwaage 150 mg (0.66 mMol) CF₃SO₂NiCl(*THF*)₂ (entspr. **1e**) und 1.10 g (7.06 mMol) *bipy* in 50 ccm THF. Reaktionszeit 2 Stdn. bei 25°. Ausb. 81%.



$$\mu_{\text{eff}} = 2.46 \text{ B.M.}$$

Äquivalentleitfähigkeit: 11.39 mg **3d** in 20 ccm CH₃NO₂; $V = 1895.00 \text{ l Mol}^{-1}$; $\mu = 281.40 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

6. [*p*-CH₃C₆H₄SO₂Ni**bipy**]*Cl* (**3e**): Einwaage 1.1 g (3.87 mMol) *p*-CH₃C₆H₄SO₂NiCl·0.5 THF (entspr. **1f**) und 1.5 g (9.63 mMol) *bipy* in 70 ccm THF. Reaktionszeit 48 Stdn. bei 60°. Ausb. 89%.

[CH₃C₆H₄SO₂Ni(C₁₀H₈N₂)₂]Cl (561.7) Ber. Ni 9.98 C 57.73 H 4.13 N 9.97
Gef. Ni 9.79 C 57.29 H 4.37 N 9.71

Äquivalentleitfähigkeit: 10.74 mg **3e** in 20 ccm CH₃NO₂; $\nu = 1045.2 / \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 72.1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

7. [*p*-CH₃C₆H₄SO₂Ni**phen**]*Cl* (**3f**): Einwaage 600 mg (2.1 mMol) *p*-CH₃C₆H₄SO₂NiCl·0.5 THF (entspr. **1f**) und 800 mg (9.63 mMol) *phen* in 70 ccm THF. Reaktionszeit 69 Stdn. bei 120°. Ausb. 86%.

[CH₃C₆H₄SO₂Ni(C₁₂H₈N₂)₂]Cl (609.8) Ber. Ni 9.63 C 61.06 H 3.80 N 9.19
Gef. Ni 9.23 C 61.35 H 3.95 N 8.93

$\mu_{\text{eff}} = 3.61 \text{ B.M.}$

[252/69]