

Ekkehard Lindner und Günter Vitzthum

Gezielte Synthese von *O*- und *S*-Sulfinato-Komplexen einiger Übergangsmetalle, II¹⁾

Das Verhalten von Bis(organosulfinato)-metall-Komplexen gegenüber zweizähligen Donorliganden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

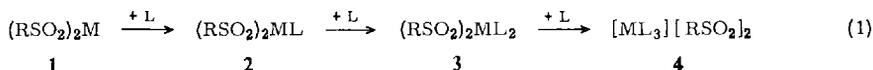
(Eingegangen am 3. Juli 1969)

Bei der Einwirkung von zweizähligen Donorliganden auf die Bis(organosulfinato)-metall-Komplexe **1a–1g** werden, entspr. Gl. (1), mit Ausnahme von **4**, neuartige Doppel- (**2a** bzw. **2b**) und Mono-*O*-Sulfinato-Komplexe (**3a–3c**) erhalten und charakterisiert. Die Additionsreaktionen sind abhängig von der Ionengröße der zweiwertigen Metalle und dem nucleophilen Charakter der RSO_2^- -Liganden. Durch IR-spektroskopische Untersuchungen kann in allen Fällen entschieden werden, ob *S*- oder *O*-Sulfinato-Komplexe vorliegen.

In vorstehender Arbeit¹⁾ wurden vor allem drei Parameter angegeben, die für die Bildung von *O*- oder *S*-Sulfinato-Komplexen verantwortlich sind. Durch Vergleiche charakteristischer IR-Daten von schon bekannten *S*-Sulfinato-Komplexen mit bereits beschriebenen und neuartigen *O*-Sulfinato-Derivaten, die Gegenstand dieser Untersuchungen sind, läßt sich nun in allen Fällen feststellen, ob ein *S*-, Mono-*O*- oder sogar Doppel-*O*-Sulfinato-Komplex vorliegt.

I. Umsetzung von $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**1a**), Fe (**1b**), Co (**1c**), Ni (**1d**)) bzw. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**1e**), Fe (**1f**), Ni (**1g**)) mit 2,2'-Bipyridyl (bipy)

Auch Verbindungen des Typs $(\text{RSO}_2)_2\text{M}$ ²⁾ sollten zweizählige Donorliganden (L) addieren. Jedoch muß hier schon im ersten Reaktionsschritt, entspr. Gl. (1),



eine Umorientierung der Bindung des RSO_2^- -Liganden erfolgen, da in den vermutlich polymer^{2,3)} gebauten $(\text{RSO}_2)_2\text{M}$ -Komplexen (**1**) die Lösungsmittelmoleküle in *trans*-Stellung angeordnet sind, bipy aber nur *cis*-Positionen besetzt. Verändern lassen sich prinzipiell die Liganden L, das Metall M und damit die Größe des Zentralions und der Substituenteneinfluß des Organoresstes R.

Diphosphine scheiden wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit als Liganden aus¹⁾, so daß sich besonders *N*-Heterocyclen als günstig erweisen.

¹⁾ I. Mitteil.: E. Lindner und G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4053 (1969), vorstehend.

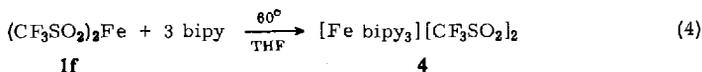
²⁾ E. Lindner, G. Vitzthum und H. Weber, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

³⁾ C. W. Dudley und C. Oldham, Inorg. Chim. Acta 2, 199 (1968).

Die pseudooktaedrische Konfiguration der Mangan-(**2a**) und Eisen-Verbindungen (**2b**) wird durch die Elektronenspektren bewiesen. **2a** zeigt das Reflexionsspektrum eines typischen high spin- d^5 -Systems. Bei idealer O_h -Symmetrie liegt nur ein einziger Sextett-Term (${}^6A_{1g}$) im Grundzustand vor, alle anderen höheren Energiezustände sind Quartett- und Dublett-Terme. Da Elektronenübergänge zwischen Energieniveaus verschiedener Multiplizität verboten sind, treten bei d^5 -Systemen nur wenig ausgeprägte Banden geringer Intensität auf.

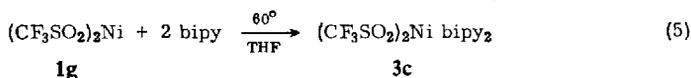
Das relativ schwache Maximum im Reflexionsspektrum von **2b** und dessen Lage bei $8606/\text{cm}$ entspricht bei Annahme einer quasioctaedrischen Mikrosymmetrie dem ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ -Elektronenübergang.

Während $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Mo}$ (**1e**) mit bipy unter Bildung von nicht identifizierten Zersetzungsprodukten reagiert und somit dem $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MoCl}^{1,2}$ an die Seite zu stellen ist, addiert $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe}$ (**1f**) in THF sofort 3 Mol bipy, wobei entspr. Gl. (4)



der ionische Komplex **4** in Form tiefbraunroter, glänzender Kristalle anfällt. Das IR-Spektrum zeigt neben den bipy-Banden die Absorptionen des freien CF_3SO_2^- -Anions¹⁾ (vgl. auch Tab. 3).

Unter gleichen Bedingungen entsteht bei der Umsetzung von $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Ni}$ (**1g**) mit bipy ein uneinheitliches Produkt, das aus einer rosa und einer weißgrauen Verbindung besteht. Durch Waschen des Reaktionsgemisches mit siedendem THF erhält man eine einheitlich weißgraue Substanz, die auf Grund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums als *Bis(trifluormethansulfinato)-bis(2,2'-bipyridyl)-nickel(II)* (**3c**) anzusehen ist:



Wahrscheinlich handelt es sich bei dem rosafarbenen Produkt, dessen Farbe für das Tris(2,2'-bipyridyl)-nickel(II)-Kation charakteristisch ist, um das ionische $[\text{Ni bipy}_3][\text{CF}_3\text{SO}_2]_2$. Durch Extraktion mit siedendem THF wird bipy thermisch abgespalten, und $[\text{Ni bipy}_3][\text{CF}_3\text{SO}_2]_2$ in **3c** übergeführt.

Überraschend ist die Tatsache, daß in THF überhaupt ein ionischer Komplex (**4**) auftritt. Anscheinend ist die Tendenz des elektronegativen CF_3SO_2^- -Liganden, als Anion zu fungieren, so groß, daß er in Gegenwart von überschüssigem bipy nicht mit diesem um die Koordinationsstellen am Metall konkurriert. Allerdings beeinflusst auch der Ionenradius des Metalles den Reaktionsablauf. Während **1f** mit bipy entspr. Gl. (4) sofort in **4** übergeht, bildet sich mit **1g** und dem gleichen Liganden das oben erwähnte Gemisch, d. h. mit abnehmendem Ionenradius des Metalles ($\text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$) steigt die Fähigkeit der CF_3SO_2^- -Gruppe, bipy aus dem $[\text{Mbipy}_3]^{2+}$ -Kation zu verdrängen.

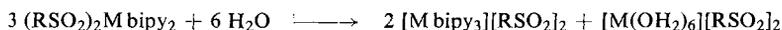
Die wichtigsten Eigenschaften der paramagnetischen Mono- und Bis(2,2'-bipyridyl)-Komplexe **2a** und **2b**, bzw. **3a**–**3c**, sowie von **4** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Eigenschaften von Verbindungen des Typs 2, 3 und 4 (R = *p*-CH₃C₆H₄)

Verbindung	Farbe	μ_{eff} [B. M.]	KZ	Bindungstyp
(RSO ₂) ₂ Mn bipy · H ₂ O (entspr. 2a)	hellgelb		6	Doppel-O-Sulfinato
(RSO ₂) ₂ Mn bipy (2a)	gelb	6.15	6	Doppel-O-Sulfinato
(RSO ₂) ₂ Fe bipy (2b)	blau	5.09	6	Doppel-O-Sulfinato
(RSO ₂) ₂ Co bipy ₂ (3a)	orange	5.21	6	Mono-O-Sulfinato
(RSO ₂) ₂ Ni bipy ₂ (3b)	hellgrün	3.04	6	Mono-O-Sulfinato
(CF ₃ SO ₂) ₂ Ni bipy ₂ (3c)	weißgrau		6	Mono-O-Sulfinato
[Fe bipy ₃][CF ₃ SO ₂] ₂ (4)	tiefbraunrot	diamagn.	6	Ionenpaar

Die Bis(2,2'-bipyridyl)-Derivate 3a–3c zeigen in CH₃NO₂ praktisch keine Leitfähigkeit. Ihre magnetischen Momente bestätigen, daß es sich durchweg um Metall(II)-Verbindungen handelt. Der hohe Wert von 3a resultiert aus erheblichen Bahnmomentbeiträgen, der reine Spinwert für 3 ungepaarte Elektronen bei einer $t_{2g}^5 e_g^2$ -Konfiguration beträgt nur 3.89 B. M. Die hohe Bahnbeteiligung kann der dreifachen Entartung des $^4T_{1g}$ -Grundzustandes zugeschrieben werden⁵⁾.

Molekulargewichtsbestimmungen und Messungen des Dipolmomentes vermögen zur Strukturaufklärung der beschriebenen Verbindungen 3a–3c nichts beizutragen, da diese schwer löslich sind bzw. in Solvenzien wie H₂O, CH₃OH, CH₃NO₂ schon nach einigen Minuten zur Ligandendisproportionierung neigen⁶⁾:



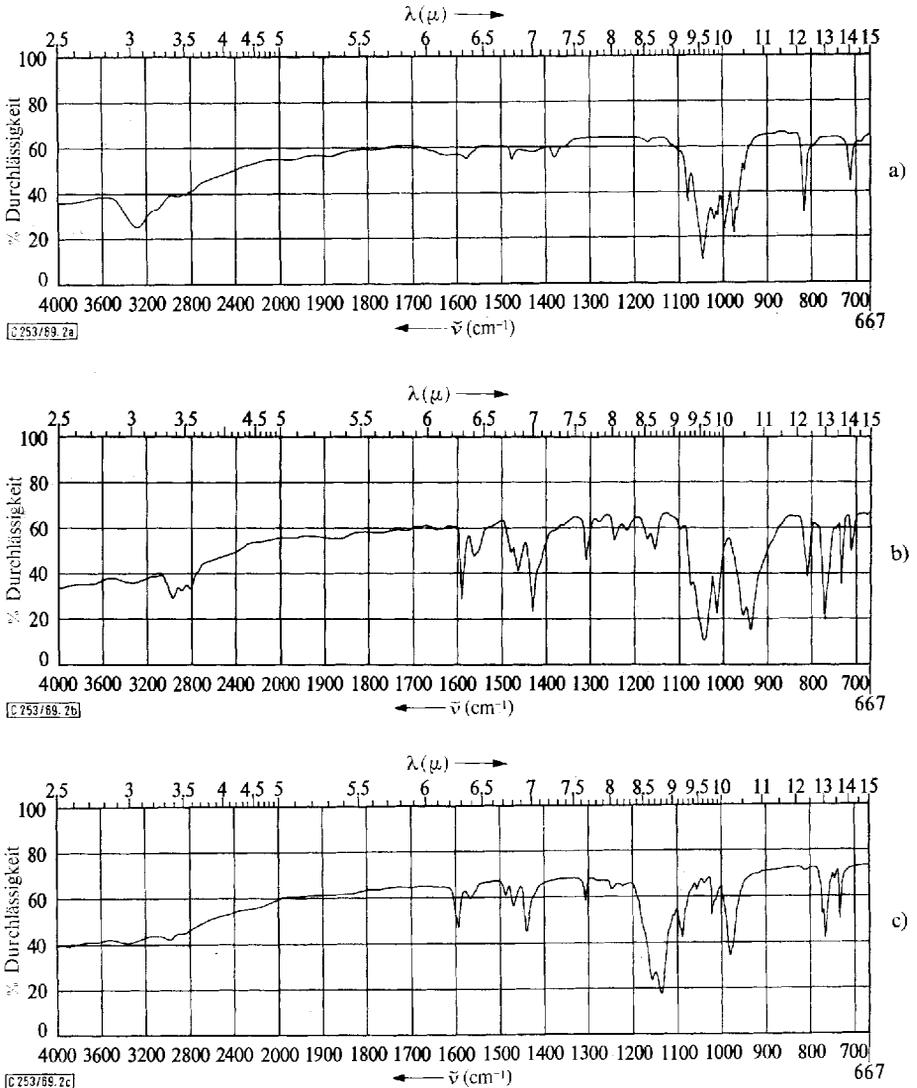
Auf Grund der IR-Spektren (vgl. Tab. 3 und Abbild. 2) sind die Bis(organo-sulfinato)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe 3a–3c eindeutig als Mono-O-Sulfinato-Derivate zu formulieren (Abbild. 3). Während die nicht koordinierte SO-Gruppe praktisch bei der gleichen Frequenz absorbiert wie $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ in den Sulfinat-Anionen *p*-CH₃C₆H₄SO₂⁻ und CF₃SO₂⁻, ist die asymmetrische S–O–M-Valenzschwingung gegenüber $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ in den entsprechenden freien Anionen langwellig verschoben.

Tab. 3. S–O-Valenzschwingungen (in cm⁻¹) von 3a–3c und 4 (R = *p*-CH₃C₆H₄; fest/KBr)

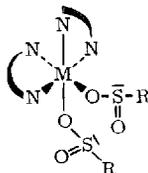
Verbindung	$\nu(\text{CF}_3)$ + $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{CF}_3)$ + $\nu(\text{SO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$
(RSO ₂) ₂ Co bipy ₂ (3a)			1081 m 1056 sst	944 m–st 920 st
(RSO ₂) ₂ Ni bipy ₂ (3b)			1080 m 1055 sst	958 m 943 m–st
(CF ₃ SO ₂) ₂ Ni bipy ₂ (3c)			1180 sch 1164 st–sst 1145 sst	985 m–st
[Fe bipy ₃][CF ₃ SO ₂] ₂ (4)	1158 sch 1146 sst 1125 sch	1019 m–st		

⁵⁾ loc. cit.⁴⁾, S. 812.

⁶⁾ K. Madeja, W. Wilke und S. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 306 (1966); E. König, Coordination Chem. Rev. **3**, 471 (1968), und die dort zit. Lit.



Abbild. 2. IR-Spektren (fest/KBr) im Bereich von 670—4000/cm von
a) $[p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]\text{Na}$, b) **3b** und c) **3c**



Abbild. 3. Strukturmodell von Verbindungen des Typs **3a—c** ($\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{CF}_3$;
 $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$)

II. Diskussion der IR-Spektren von S- und O-Sulfinato-Komplexen

In einem Sulfinato-Komplex der allgemeinen, vereinfachten Zusammensetzung RSO_2M (R = organischer Rest, M = Übergangsmetall) lassen sich insgesamt 4 Verknüpfungsmöglichkeiten des RSO_2^- -Liganden mit Koordinationszentren diskutieren.

1. *S-Sulfinato-Komplex*, das Metall ist direkt an den Schwefel gebunden:



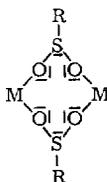
2. *Mono-O-Sulfinato-Komplex*, das Metall ist über ein O-Atom an die RSO_2^- -Gruppe gebunden:



3. *Doppel-O-Sulfinato-Komplex*, das Metall ist über beide O-Atome an den RSO_2^- -Liganden geknüpft:



intramolekular

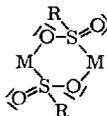


intermolekular

4. *O,S-Sulfinato-Komplex*, das Metall ist über Sauerstoff und Schwefel mit dem RSO_2^- -Liganden verknüpft:



intramolekular



intermolekular

Der Nachweis, welcher Typ vorliegt, erfolgt auf IR-spektroskopischem Weg. Während die Frequenzlage der symmetrischen und asymmetrischen SO_2 -Valenzschwingung dafür maßgebend ist, ob ein S- oder O-Sulfinato-Komplex vorliegt, gibt deren Frequenzdifferenz darüber Auskunft, ob ein oder zwei O-Atome an das Metall gebunden sind.

In einem *S-Sulfinato-Komplex* (1. Fall) absorbiert $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ im Bereich von ca. 1150–1250/cm und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ etwa zwischen 1000 und 1100/cm. Im 2. Fall (*mono-O-gebunden*) absorbiert die endständige S–O-Valenzschwingung etwa bei der gleichen Frequenz wie die kürzerwellige $\nu(\text{SO}_2)$ im freien Sulfinat, während $\nu_{\text{as}}(\text{S–O–M})$ gegenüber der längerwelligen $\nu(\text{SO}_2)$ im freien Sulfinatanion nach niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Die Frequenzdifferenz beträgt hier in der Regel 100–150 Wellenzahlen. Bei einem *Doppel-O-Sulfinato-Komplex* (3. Fall) sind $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ gegenüber den SO_2 -Valenzschwingungen des betreffenden freien Anions langwellig

verschoben, ihre Frequenzdifferenz liegt zwischen 30 und 80 Wellenzahlen. Intra- und intermolekulare Anordnung lassen sich im allgemeinen nicht unterscheiden. Am problematischsten verhält sich zweifelsohne die 4. Verknüpfungsmöglichkeit (*O,S-gebunden*), da sie relativ wenig vorkommt¹⁾ und somit kein großes Tatsachenmaterial vorliegt. Abgesehen davon dürfte die intramolekulare Anordnung infolge der zu großen Ringspannung ohnehin unwahrscheinlich sein.

Die Winkelabhängigkeit der Frequenzdifferenz von $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ und $\nu_s(\text{SO}_2)$ sei an folgendem Beispiel veranschaulicht: Bei dem in unserem Arbeitskreis erstmals dargestellten *p*-Dimethylamino-benzolsulfonylium-Kation⁷⁾ ist der Schwefel sicherlich sp^2 -hybridisiert, der O—S—O-Winkel also annähernd 120°. Während die Frequenzdifferenz hier 223/cm ($\nu_{as}(\text{SO}_2) = 1418/\text{cm}$; $\nu_s(\text{SO}_2) = 1195/\text{cm}$) beträgt, sinkt sie in dem Doppel-*O*-Sulfinato-Komplex [*p*-CH₃C₆H₄SO₂Ni phen₂]Cl¹⁾ auf nur 66/cm ($\nu_{as}(\text{SO}_2) = 1021/\text{cm}$; $\nu_s(\text{SO}_2) = 955/\text{cm}$) ab. Der Unterschied wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der O—S—O-Winkel in dem pseudooktaedrisch konfigurierten Nickelkomplex nicht viel von 90° abweichen dürfte.

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

Beschreibung der Versuche

Für die Additionsreaktionen wurden dickwandige Einschlußrohre von 100–150 cm Inhalt verwendet. Voraussetzung sind Ausschluß von Luftsauerstoff und getrocknete, N₂-gesättigte Lösungsmittel. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR7-Spektralphotometer, für den langwelligen Bereich diente eine CsJ-Austauschoptik. Die Elektronenspektren wurden mit einem Beckman DK 2A-Spektrophotometer registriert. Die Messung der magnetischen Momente erfolgte nach der Methode von Gouy.

Die nachstehenden Verbindungen werden nach folgender *allgemeiner Vorschrift* dargestellt: Nach dem Erhitzen des Einschlußrohres, das die entsprechende *Bis(organosulfinato)-metall-Verbindung* und *bipy* in 70–100 ccm THF enthält, wird das Reaktionsgemisch abfiltriert (G3) und der Rückstand, mit Ausnahme von **2a** und **4**, mit 100–150 ccm siedendem THF gewaschen.

1. (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Mn *bipy* · H₂O (entspr. **2a**): Einwaage 1.9 g (4.74 mMol) **1a** und 1.7 g (10.9 mMol) *bipy*. Reaktionszeit 68 Std. bei 60°. Ausb. ca. 91%.

(CH₃C₆H₄SO₂)₂Mn(C₁₀H₈N₂) · H₂O (539.5) Ber. Mn 10.18 C 53.43 H 4.48 N 5.19
Gef. Mn 10.01 C 53.47 H 3.75 N 5.03

2. (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Mn *bipy* (**2a**): Einwaage 900 mg (1.67 mMol) **2a** und 1.0 g (6.42 mMol) *bipy*. Reaktionszeit 143 Std. bei 120°. Ausb. ca. 97%.

(CH₃C₆H₄SO₂)₂Mn(C₁₀H₈N₂) (521.5) Ber. Mn 10.53 C 55.27 H 4.25 N 5.37
Gef. Mn 10.26 C 54.91 H 4.49 N 5.37

$\mu_{\text{eff}} = 6.15 \text{ B. M.}$

⁷⁾ E. Lindner und H. Weber, Chem. Ber. 101, 2832 (1968).

3. (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Fe *bipy* (**2b**): Einwaage 500 mg (1.19 mMol) **1b** und 500 mg (3.21 mMol) *bipy*. Reaktionszeit 65 Std. bei 60°. Ausb. ca. 95%.

(CH₃C₆H₄SO₂)₂Fe(C₁₀H₈N₂)₂ (522.4) Ber. Fe 10.69 C 55.18 H 4.24 N 5.36
Gef. Fe 10.79 C 55.13 H 4.25 N 5.15

μ_{eff} = 5.09 B. M.

4. (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Co *bipy*₂ (**3a**): Einwaage 550 mg (1.36 mMol) **1c** und 600 mg (3.85 mMol) *bipy*. Reaktionszeit 64 Std. bei 60°. Ausb. ca. 94%.

(CH₃C₆H₄SO₂)₂Co(C₁₀H₈N₂)₂ (681.7) Ber. Co 8.64 C 59.90 H 4.44 N 8.22
Gef. Co 8.87 C 59.96 H 4.79 N 7.95

μ_{eff} = 5.21 B. M.

5. (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Ni *bipy*₂ (**3b**): Einwaage 600 mg (1.48 mMol) **1d** und 600 mg (3.85 mMol) *bipy*. Reaktionszeit 48 Std. bei 60°. Ausb. ca. 97%.

(CH₃C₆H₄SO₂)₂Ni(C₁₀H₈N₂)₂ (681.5) Ber. Ni 8.62 C 59.93 H 4.44 N 8.22
Gef. Ni 8.71 C 60.41 H 5.22 N 8.05

μ_{eff} = 3.04 B. M.

6. [Fe *bipy*₃][CF₃SO₂]₂ (**4**): Einwaage 450 mg (1.02 mMol) (CF₃SO₂)₂Fe · 1.65 THF (entspr. **1f**) und 500 mg (3.21 mMol) *bipy*. Reaktionszeit 70 Std. bei 60°. Ausb. ca. 76%. Der Komplex ist bei Raumtemp. diamagnetisch.

[Fe(C₁₀H₈N₂)₃][CF₃SO₂]₂ (790.5) Ber. Fe 7.07 C 48.62 H 3.06 N 10.63
Gef. Fe 7.22 C 48.47 H 3.27 N 10.42

7. (CF₃SO₂)₂Ni *bipy*₂ (**3c**): Einwaage 250 mg (0.53 mMol) (CF₃SO₂)₂Ni · 2 THF (entspr. **1g**) und 300 mg (1.93 mMol) *bipy*. Reaktionszeit 48 Std. bei 60°. Ausb. ca. 68%.

(CF₃SO₂)₂Ni(C₁₀H₈N₂)₂ (637.2) Ber. Ni 9.21 C 41.47 H 2.53 N 8.79
Gef. Ni 9.05 C 41.49 H 2.58 N 9.34

[253/69]