

Ekkehard Lindner, Ingo-Peter Lorenz und Günter Vitzthum

Gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen einiger Übergangsmetalle, III¹⁾

Untersuchungen über die Metall-Ligand-Bindung in Tris- und Tetrakis(sulfinato)-Komplexen von Übergangsmetallen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 11. Juni 1970)

Die Tris- und Tetrakis(sulfinato)-Komplexe **1a–c** bis **3a–c** und **6** von Übergangsmetallen der 5., 6., 8. und 4. Nebengruppe entstehen bei der Umsetzung von Natriumsalzen der aliphatischen und aromatischen Sulfinensäuren mit löslichen Chloriden der entsprechenden Übergangsmetalle in Wasser oder Äthanol bei Temperaturen zwischen 20 und 100° gemäß Gl. (1) und (3). In Abhängigkeit vom Lösungsmittel bildet $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (**4**) mit $[\text{CH}_3\text{SO}_2]\text{Na}$ entweder **5** oder **6**. Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen, bei denen es sich durchwegs um Sulfinato-*O,O'*-Komplexe handelt, werden mit Hilfe von IR- und magnetochemischen Untersuchungen diskutiert.

Directed Synthesis of Sulfinato-*O*- and -*S*-Complexes of some Transition Metals, III¹⁾

Investigations on the Metal-ligand Bond in Tris- and Tetrakis(sulfinato) Complexes of Transition Metals

The tris- and tetrakis(sulfinato) complexes **1a–c** to **3a–c** and **6** of group V, VI, VIII and IV transition metals are obtained by the reaction of sodium salts of the aliphatic and aromatic sulfinic acids with soluble chlorides of the corresponding transition metals in water or ethanol at temperatures between 20 and 100°C according to equations (1) and (3). Depending on the solvent, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (**4**) reacts with $[\text{CH}_3\text{SO}_2]\text{Na}$ to form either **5** or **6**. The structures of the newly prepared compounds, all sulfinato-*O,O'* complexes, are discussed on the basis of i.r. and magnetochemical investigations.

Obwohl über zahlreiche Sulfinato-Komplexe von Elementen der dritten²⁾ und vierten^{3,4)} Hauptgruppe und von Organoubergangsmetallcarbonylen mit Metallen

¹⁾ II. Mitteil.: *E. Lindner* und *G. Vitzthum*, Chem. Ber. **102**, 4062 (1969).

²⁾ *E. B. Baker* und *H. H. Sisler*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5193 (1953); *K. Ziegler*, *K. Krupp*, *K. Weyer* und *W. Larbig*, Liebigs Ann. Chem. **629**, 251 (1960); *G. E. Coates* und *R. N. Mukherjee*, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1295; *A. G. Lee*, Chem. Commun. **1968**, 1614; *J. Weidlein*, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 22 (1969).

³⁾ *M. Pang* und *E. J. Becker*, J. org. Chemistry **29**, 1948 (1964); *W. Kitching*, *C. W. Fong* und *A. J. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 767 (1969); *C. W. Fong* und *W. Kitching*, J. organomet. Chem. **21**, 365 (1970).

⁴⁾ *G. Vitzthum*, *U. Kunze* und *E. Lindner*, J. organomet. Chem. **21**, P 38 (1970); *E. Lindner*, *U. Kunze*, *G. Ritter* und *A. Haag*, J. organomet. Chem. **24**, 119 (1970); *E. Lindner*, *U. Kunze*, *G. Ritter* und *A. Haag*, ebenda **24**, 131 (1970).

in niedrigen Oxydationsstufen⁵⁻⁸⁾ bereits mehrfach berichtet worden ist, sind Sulfinato-Verbindungen von Übergangsmetallen in ihren normalen Oxydationsstufen erst seit relativ kurzer Zeit bekannt. Während bei einwertigen Übergangsmetallen der ersten Nebengruppe bisher nur die Darstellung von Benzol- und *p*-Toluolsulfinitosilber(I)⁹⁾, RSO_2Ag ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, *p*- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$) gelang, konnten inzwischen von fast allen zweiwertigen Übergangsmetallen der ersten^{10, 11)}, zweiten^{7, 11-13)}, sechsten⁷⁾, siebten^{7, 11)} und achten^{1, 6, 7, 11, 14-17)} Nebengruppe Sulfinato-Komplexe isoliert werden. Dreiwertige Übergangsmetall-Sulfinato-Komplexe sind bisher nur vom Kobalt¹⁸⁾ beschrieben worden. Allerdings wurden bereits 1937 aromatische Sulfin-säuren und deren Salze von *Feigl*¹⁹⁾ und in neuerer Zeit auch von *Forrest* und *Ryan*²⁰⁾ zum qualitativ-analytischen Nachweis von Eisen(III)- und anderen Metall-Salzen verwendet. Nachdem aber bisher weder Untersuchungen über die Zusammensetzung noch über die Struktur dieser Tris(sulfinato)-Komplexe durchgeführt worden sind, schien es von Interesse, das systematische Verhalten von drei- und vierwertigen Übergangsmetall-Kationen gegenüber $[\text{RSO}_2]^-$ -Liganden zu studieren.

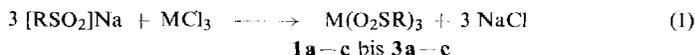
I. Das Verhalten von Metall(III)-Salzen des Titans, Vanadins, Chroms, Mangans, Eisens und Kobalts gegenüber Natriumorganosulfiniten

Lindner, *Vitzthum* und *Weber*⁷⁾ zeigten, daß das Verhalten von Organosulfonylchloriden gegenüber Metallcarbonylen von der Elektronnegativität des Restes R und dem Redoxpotential des verwendeten Metallcarbonyls abhängig ist. So reagiert $p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ bei Raumtemperatur mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Gegensatz zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ⁷⁾

- 5) *E. Lindner* und *H. Weber*, *Angew. Chem.* **78**, 752 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 727 (1966); *Z. Naturforsch.* **22b**, 1243 (1967).
- 6) *E. Lindner*, *H. Weber* und *G. Vitzthum*, *J. organomet. Chem.* **13**, 431 (1968).
- 7) *E. Lindner*, *G. Vitzthum* und *H. Weber*, *Z. anorg. allg. Chem.* **373**, 122 (1970).
- 8) *J. P. Collmann* und *W. R. Roper*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 180 (1966); *M. Graziani*, *J. P. Bibler*, *R. Montesano* und *A. Wojcicki*, *J. organomet. Chem.* **16**, 507 (1969), und die dort zit. Lit.
- 9) *E. Lindner* und *D. Langner*, noch unveröffentlicht; *Permachem Corp.* (Erf. *G. A. Lutz* und *R. E. Sharpe*) *Amer. Pat.* 2864 769 (16. 12. 1958), *C. A.* **53**, 12716 c (1959).
- 10) *D. A. Langs* und *C. R. Hare*, *Chem. Commun.* **1967**, 853.
- 11) *C. W. Dudley* und *C. Oldham*, *Inorg. chim. Acta* **2**, 199 (1968).
- 12) *G. B. Deacon* und *P. W. Felder*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 493 (1968); *P. J. Pollick*, *J. P. Bibler* und *A. Wojcicki*, *J. organomet. Chem.* **16**, 201 (1969); *G. B. Deacon* und *P. G. Cookson*, *Inorg. nuclear Chem. Letters* **5**, 607 (1969).
- 13) *E. Lindner*, *G. Vitzthum*, *D. Langner* und *I.-P. Lorenz*, *Angew. Chem.* **82**, 133 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 160 (1970).
- 14) *B. Chiswell* und *L. M. Venanzi*, *J. chem. Soc. [London] A* **1966**, 1246.
- 15) *J. Chatt* und *D. M. P. Mingos*, *J. chem. Soc. [London] A* **1969**, 1770.
- 16) *C. W. Dudley* und *C. Oldham*, *Inorg. chim. Acta* **3**, 3 (1969).
- 17) *E. Lindner* und *G. Vitzthum*, *Chem. Ber.* **102**, 4053 (1969).
- 18) *K. Yamamoto*, *T. Shono* und *K. Shinra*, *J. chem. Soc. Japan* **88**, 958 (1967); *K. S. Murray*, *R. J. Cozens*, *G. B. Deacon*, *P. W. Felder* und *B. O. West*, *Inorg. nuclear Chem. Letters* **4**, 705 (1968); *Y. Yamano*, *I. Masuda* und *K. Shinra*, *Inorg. nuclear Chem. Letters* **5**, 729 (1969); *R. J. Cozens*, *G. B. Deacon*, *P. W. Felder*, *K. S. Murray* und *B. O. West*, *Austral. J. Chem.* **23**, 481 (1970).
- 19) *F. Feigl*, *Österr. Chem.-Ztg.* **40**, 535 (1937).
- 20) *T. P. Forrest* und *D. E. Ryan*, *Canad. J. Chem.* **36**, 1674 (1958).

zum braunroten $p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{FeCl}_2$ mit dreiwertigem Eisen, das sich in THF mit $[p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]\text{Na}$ unmittelbar unter Bildung des gelben Tris(p -toluolsulfinato)-eisens(III)^{7,21)} weiter umsetzen läßt.

Tris(sulfinato)-Komplexe des Vanadins, Chroms und Eisens (**1a–c** bis **3a–c**) erhält man prinzipiell durch Reaktion von löslichen Metall(III)-chloriden mit den Natriumsalzen der Methan-, Benzol- und p -Toluolsulfinsäure in wäßriger oder äthanolischer Lösung:



	M		R
1	V	a	CH ₃
2	Cr	b	C ₆ H ₅
3	Fe	c	$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$

Während die aromatischen Tris(sulfinate) **3b** und **3c** des Eisens bei Raumtemperatur aus wäßriger Lösung als intensiv orangegelbe Verbindungen anfallen, setzt die Reaktion zwischen dem grünen, in wäßriger Lösung vorliegenden Dichloro-tetraquochrom(III)-chlorid-dihydrat, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2]\text{Na}$ bzw. $[p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]\text{Na}$ zu den tiefgrünen Tris(sulfinate) **2b** und **2c** des Chroms erst nach längerem Erhitzen allmählich ein. Dies mag in der erschwerten Hydrolyse des hydratisieren Komplexsalzes begründet sein. Infolge seiner leichten hydrolytischen Zersetzlichkeit in Wasser muß die Umsetzung von VCl_3 im Gegensatz zu derjenigen von CrCl_3 und FeCl_3 mit aromatischen Natriumsulfinate in äthanolischer Lösung erfolgen. Die gelblichgrünen Reaktionsprodukte **1b** und **1c** lassen sich mit Äther ausfällen.

Da die Tris(methansulfinato)-Derivate des Vanadins (**1a**), Chroms (**2a**) und Eisens (**3a**) in Wasser löslich sind und deshalb von NaCl nicht abgetrennt werden können, müssen die Umsetzungen von $[\text{CH}_3\text{SO}_2]\text{Na}$ mit VCl_3 , CrCl_3 und FeCl_3 in Äthanol vorgenommen werden. FeCl_3 reagiert bereits bei Raumtemperatur, VCl_3 und CrCl_3 dagegen erst bei höheren Temperaturen (vgl. Versuchsteil). Die in Äthanol löslichen Reaktionsprodukte **1a**, **2a** und **3a** können ebenfalls mit Äther ausgefällt werden.

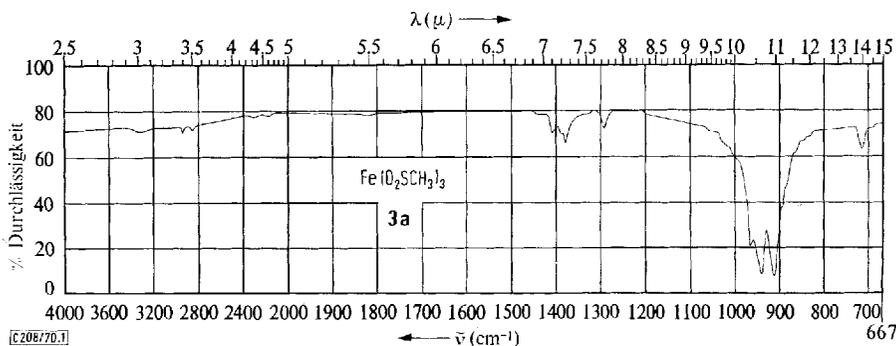
Bei allen nach Gl. (1) gebildeten Verbindungen **1a–c** bis **3a–c** fällt auf, daß sie frisch gefällt in Äthanol gut und sogar in THF etwas löslich sind. Diese Löslichkeit nimmt aber schon nach wenigen Stunden erheblich ab. Dies kann unter Umständen auf eine Polymerisation oder, was wahrscheinlicher ist, auf eine Teilchenvergrößerung zurückgeführt werden. Alle hier beschriebenen Tris(sulfinato)-Komplexe **1a–c** bis **3a–c** sind auch im frisch dargestellten Zustand in Aceton, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Äther, Benzol und Petroläther unlöslich. Während die Chrom- (**2a–2c**)- und Eisen- (**3a–3c**)-Verbindungen gegenüber Feuchtigkeit und Luft-sauerstoff relativ beständig sind, unterliegen die Tris(sulfinato)-Komplexe des Vanadins (**1a–1c**) einer allmählichen Zersetzung. Nicht isoliert werden konnten die Tris(sulfinato)-Verbindungen des Titans, Mangans und Kobalts, da entweder eine Disproportionierung des betreffenden Übergangsmetall-Ions eintrat oder sich die Komplexe als zu instabil erwiesen.

21) Vgl. auch G. Vitzthum, Dissertat., Universität Erlangen-Nürnberg 1969.

Lage und Frequenzdifferenz der symmetrischen und asymmetrischen SO_2 -Valenzschwingung ist bekanntlich ein Maß dafür, ob der $[\text{RSO}_2]^-$ -Ligand S-gebunden oder über ein bzw. zwei O-Atome an das Koordinationszentrum geknüpft ist^{1, 17)}. Die hier beschriebenen Tris(sulfinato)-Komplexe des Vanadins, Chroms und Eisens (**1a–c** bis **3a–c**) sind insbesondere durch die intensiven SO -Valenzschwingungen im Bereich von 900–1000/cm charakterisiert (vgl. Tab. 1 und Abbild. 1). Aus ihrer geringen Frequenzdifferenz geht hervor, daß die $[\text{RSO}_2]^-$ -Liganden ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$) über beide O-Atome an die Zentral-Ionen $\text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ und Fe^{3+} koordiniert sind. In zahlreichen Fällen werden 3 SO -Banden beobachtet, die sich nach den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = \text{A}_2 + 2\text{E}$ transformieren (vgl. Tab. 1 und Abbild. 1). Bei den Verbindungen **1b**, **1c**, **3b** und **3c** ist die A_2 -Schwingung infolge der Breite der entarteten SO -Absorptionen verdeckt.

Tab. 1. SO -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Tris(sulfinato)-Komplexe **1a–c** bis **3a–c**

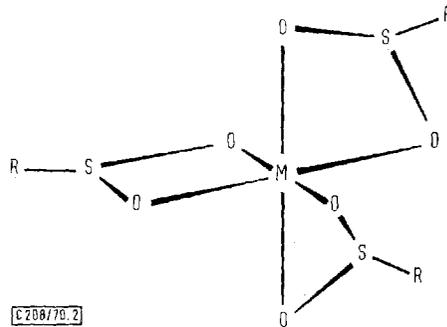
	a		b		c	
1	970 sch	(A_2)	(A_2) verdeckt		(A_2) verdeckt	
	957 sst	(E)	943 sst	(E)	950 sst, b nicht	
	920 sst	(E)	925 sst	(E)	aufgespalten (2 E)	
2	964 sch	(A_2)	967 sch	(A_2)	972 sch	(A_2)
	947 sst	(E)	945 sst	(E)	940 sst	(E)
	925 sst	(E)	925 sst	(E)	927 sst	(E)
3	967 sst, sch	(A_2)	(A_2) verdeckt		(A_2) verdeckt	
	946 sst	(E)	948 sst	(E)	952 sst	(E)
	919 sst	(E)	938 sst	(E)	942 sst	(E)



Abbild. 1. IR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$ (**3a**) im Bereich von 670–4000/cm (fest/KBr)

Aus den IR-Spektren kann man für die hier beschriebenen Tris(sulfinato)-Komplexe **1a–c** bis **3a–c** eine oktaedrische Konfiguration mit D_3 -Symmetrie herleiten, wofür unter anderem auch die Elektronenspektren sprechen, worüber demnächst an anderer Stelle berichtet wird. Auch ihr Löslichkeitsverhalten, zumindest im frisch dargestellten Zustand, deutet auf den monomeren Bau der Verbindungen hin.

Ebenso weist das durchwegs normale magnetische Verhalten (high-spin) von **1a–c** bis **3a–c** auf Metall-Sauerstoff-Bindung hin. In der spektrochemischen Serie

Abbild. 2. Strukturmodell der Tris(sulfonato)-Komplexe **1a–c** bis **3a–c**

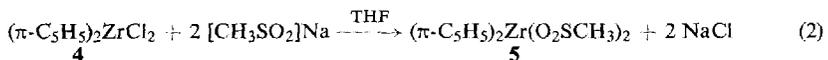
finden sich nämlich alle O-haltigen Donorverbindungen auf der Seite der Liganden, die nur eine schwache Aufspaltung der Terme der freien Ionen im oktaedrischen Feld bewirken. Die für die Vanadin-Komplexe **1a–1c** gemessenen Werte liegen gegenüber denjenigen nach der „Nur-Spin-Formel“ berechneten zu tief, was mit der allgemeinen Erfahrung bei zahlreichen Vanadin-Komplexen übereinstimmt²²⁾. In Tab. 2 sind einige charakteristische Eigenschaften sowie die gefundenen magnetischen Momente von **1a–c** bis **3a–c** vergleichend zusammengefaßt.

Tab. 2. Einige charakteristische Eigenschaften der Tris(sulfonato)-Komplexe **1a–c** bis **3a–c**

Verbindung	Farbe	Löslichkeit		μ_{eff} (B. M.)
		löslich	unlöslich	
1a	gelblichgrün	H ₂ O, Äthanol, THF	Aceton, Äther, Benzol, CCl ₄ , Petroläther	2.56
1b		Äthanol, THF		2.68
1c		Äthanol, THF		2.92
2a	tiefgrün	H ₂ O, Äthanol, THF	Aceton, Äther, Benzol, CCl ₄ , Petroläther	3.69
2b		Äthanol, THF		3.63
2c		Äthanol, THF		3.73
3a	orange-gelb	H ₂ O, Äthanol, THF	Aceton, Äther, Benzol, CCl ₄ , Petroläther	5.77
3b		Äthanol, THF		5.63
3c		Äthanol, THF		5.72

II. Das Verhalten von Verbindungen des Zirkoniums(IV) gegenüber Natrium-methansulfinat

Bei der Vereinigung stöchiometrischer Mengen von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (**4**) mit $[\text{CH}_3\text{SO}_2]\text{Na}$ in THF unter Rückfluß werden beide Cl^- -Anionen durch die $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^-$ -Liganden substituiert:

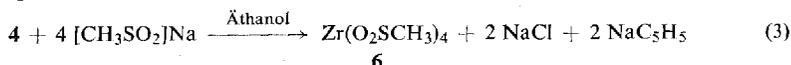


Aufgrund des IR-Spektrums liegt im Bis(π -cyclopentadienyl)-zirkonium(IV)-bis(methansulfinat) (**5**) keine S-Verknüpfung vor, obwohl dies wegen des relativ weichen

²²⁾ F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, S. 594, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967.

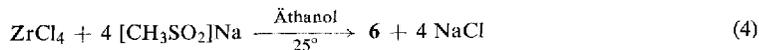
Charakters des $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$ -Restes erwartet werden sollte. Die geringe Frequenzdifferenz der im IR-Spektrum zwischen 900–1000/cm auftretenden SO-Absorptionen spricht für einen Sulfinato-*O,O'*-Komplex, in dem die $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^-$ -Liganden intra- oder intermolekular gebunden sein können (vgl. Tab. 3). Zwischen diesen beiden Spezies läßt das IR-Spektrum keine Entscheidung zu. Die Zusammensetzung der schwach ockerfarbenen Verbindung **5** wurde außerdem durch Elementaranalyse gesichert.

Die Reaktion von **4** mit $[\text{CH}_3\text{SO}_2]\text{Na}$ in siedendem Äthanol führt unabhängig vom Molverhältnis der Ausgangsprodukte und im Gegensatz zu derjenigen in THF zur Abspaltung beider $\pi\text{-C}_5\text{H}_5^-$ -Gruppen. Aus der äthanolischen Lösung läßt sich mit Äther reines Tetrakis(methansulfinato)-zirkonium(IV) (**6**) ausfällen, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse und IR-Spektrum gesichert wurde.



Die Reaktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (**4**) mit $[\text{CH}_3\text{SO}_2]\text{Na}$ ist also lösungsmittelabhängig. Die bisher noch unbekannt farblose Verbindung **6** ist in Wasser und Äthanol gut löslich, dagegen unlöslich in Aceton, Äther, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Benzol und Petroläther.

6 bildet sich auch bei der Umsetzung von ZrCl_4 mit $[\text{CH}_3\text{SO}_2]\text{Na}$ in Äthanol bei Raumtemperatur. Das gebildete $\text{Zr}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_4$ kann mit Aceton/Äther ausgefällt werden:



Das infolge Fehlens von d-Elektronen diamagnetische **6** weist im IR-Spektrum 3 starke SO-Valenzabsorptionen auf (vgl. Tab. 3), die sich nach den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = \text{B}_2 + 2\text{E}$ transformieren. Aufgrund der geringen Frequenzdifferenz liegt auch hier ein Sulfinato-*O,O'*-Komplex vor. Wir stellen damit für **6** eine kubische Konfiguration mit D_{2d} -Symmetrie zur Diskussion. Dies steht im Einklang mit bisher bekannten, über O-Atome gebundenen Komplexen des Zirkoniums(IV)²³⁾.

Tab. 3. SO-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Methansulfinato-Komplexe **5** und **6** des Zirkoniums(IV)

Verbindung	S—O-Valenzfrequenz
5	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
	1009 sst, 1020 sst, 972 sst, 943 sch 936 sst $\rho(\text{CH}_3)$?
6	$\nu(\text{SO})$
	997 sst (E)
	958 sst (E)
	931 sst (B_2)

Herrn Prof. Dr.-Ing. *H. Behrens* danken wir sehr herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt auch der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

23) I. c.²²⁾, S. 126 und S. 857.

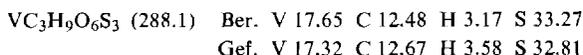
Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen der Metall(III)- und (IV)-chloride mit Natriumorganosulfonaten werden in Schlenk-Rohren mit aufgesetztem Tropftrichter durchgeführt. Voraussetzung für alle Versuche ist der Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit. Die verwendeten organischen Lösungsmittel müssen vollständig wasserfrei und N_2 -gesättigt sein. Zur Aufnahme der IR-Spektren (KBr) diente ein Beckman IR-7-Doppelstrahl-Spektralphotometer mit NaCl-Gitteroptik. Die magnetischen Messungen wurden nach *Gouy* durchgeführt.

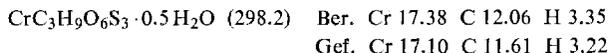
I. Umsetzung von MCl_3 mit Natriummethansulfinat ($M = V, Cr, Fe$) zu **1a–3a**

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung der *Metall(III)-chloride* in Äthanol versetzt man mit der stöchiometrischen Menge $[CH_3SO_2]Na$ im gleichen Solvens, wobei NaCl ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Std. gerührt und dann filtriert (G 3). Nach Einengen des Filtrats fällt man mit Äther die Verbindungen **1a–3a** aus. Zur Abtrennung von NaCl wird mindestens zweimal aus Äthanol mit Äther umgefällt, dann i. Hochvak. getrocknet.

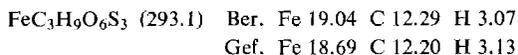
1. *Tris(methansulfinato)-vanadin(III)*, $V(O_2SCH_3)_3$ (**1a**): Einwaage 1.57 g (10.00 mMol) VCl_3 und 3.06 g (30.00 mMol) $[CH_3SO_2]Na$ in 100 ccm Äthanol. Reaktionszeit 5 Std. bei 50° , Ausb. 73%.



2. *Tris(methansulfinato)-chrom(III)*, $Cr(O_2SCH_3)_3$ (**2a**): Einwaage 2.66 g (10.00 mMol) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ und 3.06 g (30.00 mMol) $[CH_3SO_2]Na$ in 100 ccm Äthanol. Reaktionszeit 24 Std. bei 78° , Ausb. 75%.



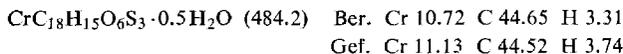
3. *Tris(methansulfinato)-eisen(III)*, $Fe(O_2SCH_3)_3$ (**3a**): Einwaage 2.70 g (10.00 mMol) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ und 3.06 g (30.00 mMol) $[CH_3SO_2]Na$ in 100 ccm Äthanol. Reaktionszeit 3 Std. bei $20-25^\circ$, Ausb. 89%.



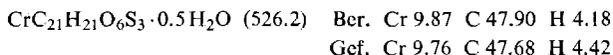
II. Umsetzung von MCl_3 mit aromatischen Sulfonaten ($M = Cr, Fe$) (**2b, 2c, 3b, 3c**)

Zur Lösung der *Metall(III)-chloride* in Wasser gibt man unter Rühren die entsprechende Menge des aromatischen *Natriumsulfonats*. Man rührt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt, filtriert (G 3) und wäscht den Rückstand so lange mit dest. Wasser, bis im Filtrat keine Cl^- -Ionen mehr nachzuweisen sind. Schließlich wird mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

1. *Tris(benzolsulfinato)-chrom(III)*, $Cr(O_2SC_6H_5)_3$ (**2b**): Einwaage 2.66 g (10.00 mMol) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ und 4.92 g (30.00 mMol) $[C_6H_5SO_2]Na$ in 100 ccm Wasser. Reaktionszeit 24 Std. bei 100° , Ausb. 76%.



2. *Tris(p-toluolsulfinato)-chrom(III)*, $Cr(O_2SC_6H_4CH_3)_3$ (**2c**): Einwaage 2.66 g (10.00 mMol) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ und 5.34 g (30.00 mMol) $[p-H_3C-C_6H_4SO_2]Na$ in 100 ccm Wasser. Reaktionszeit 24 Std. bei 100° , Ausb. 78%.



3. *Tris(benzolsulfinato)-eisen(III)*, $Fe(O_2SC_6H_5)_3$ (**3b**): Einwaage 2.70 g (10.00 mMol) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ und 4.92 g (30.00 mMol) $[C_6H_5SO_2]Na$ in 100 ccm Wasser. Reaktionszeit 3 Stdn. bei 20–25°, Ausb. 89%.

$FeC_{18}H_{15}O_6S_3$ (479.0) Ber. Fe 11.64 C 45.10 H 3.13
Gef. Fe 11.38 C 44.80 H 3.12

4. *Tris(p-toluolsulfinato)-eisen(III)*, $Fe(O_2SC_6H_4CH_3)_3$ (**3c**): Einwaage 2.70 g (10.00 mMol) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ und 5.34 g (30.00 mMol) $[p-H_3C-C_6H_4SO_2]Na$ in 100 ccm Wasser. Reaktionszeit 3 Stdn. bei 20–25°, Ausb. 91%.

$FeC_{21}H_{21}O_6S_3$ (521.0) Ber. Fe 10.71 C 48.40 H 4.03
Gef. Fe 10.48 C 48.30 H 4.25

III. Umsetzung von VCl_3 mit aromatischen Sulfinaten zu **1b**, **1c**

Zu VCl_3 in Äthanol gibt man bei ca. 50° unter Rühren das aromatische *Natriumsulfinat*. Nachdem im Verlaufe von 5 Stdn. alles NaCl ausgefallen ist, wird filtriert (G 3). Nun engt man das äthanolische Filtrat stark ein und fällt mit Äther den betreffenden *Tris(sulfinato)-Komplex 1b* bzw. **1c** aus. Nach Filtrieren (G 3) wird der Rückstand mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

1. *Tris(benzolsulfinato)-vanadin(III)*, $V(O_2SC_6H_5)_3$ (**1b**): Einwaage 1.57 g (10.00 mMol) VCl_3 und 4.92 g (30.00 mMol) $[C_6H_5SO_2]Na$ in 100 ccm Äthanol. Reaktionszeit 5 Stdn. bei 50°, Ausb. 76%.

$VC_{18}H_{15}O_6S_3$ (474.1) Ber. V 10.75 C 45.50 H 3.17 S 20.23
Gef. V 10.51 C 45.15 H 3.42 S 19.87

2. *Tris(p-toluolsulfinato)-vanadin(III)*, $V(O_2SC_6H_4CH_3)_3$ (**1c**): Einwaage 1.57 g (10.00 mMol) VCl_3 und 5.34 g (30.00 mMol) $[p-H_3C-C_6H_4SO_2]Na$ in 100 ccm Äthanol. Reaktionszeit 5 Stdn. bei 50°, Ausb. 74%.

$VC_{21}H_{21}O_6S_3$ (516.1) Ber. V 9.87 C 48.88 H 4.07 S 18.61
Gef. V 9.49 C 48.60 H 4.27 S 18.30

IV. Sulfinato-Komplexe des Zirkoniums(IV)

1. *Bis(π -cyclopentadienyl)-zirkonium(IV)-bis(methansulfinat)*, $(\pi-C_5H_5)_2Zr(O_2SCH_3)_2$ (**5**): 2.92 g (10.00 mMol) **4** in 75 ccm THF werden mit 2.04 g (20.00 mMol) $[CH_3SO_2]Na$ in 75 ccm THF über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt sich ein feiner heller Niederschlag in der gelblichen Lösung ab, der filtriert wird (G 3). Den Rückstand wäscht man zuerst mit insgesamt 200 ccm Wasser, um mitgefälltes NaCl zu entfernen, dann mit 100 ccm Äther. Schließlich wird i. Hochvak. getrocknet. Das ockerfarbene **5** wird auch erhalten, wenn man das Filtrat einengt und mit 150 ccm Äther fällt. Ausb. 61%.

$ZrC_{12}H_{16}O_4S_2$ (379.3) Ber. Zr 24.02 C 37.99 H 4.22
Gef. Zr 23.75 C 37.68 H 4.01

2. *Tetrakis(methansulfinato)-zirkonium(IV)*, $Zr(O_2SCH_3)_4$ (**6**): 2.33 g (10.00 mMol) $ZrCl_4$ bzw. 2.92 g (10.00 mMol) *Bis(π -cyclopentadienyl)-zirkonium(IV)-dichlorid* (**4**) und 4.08 g (40.00 mMol) $[CH_3SO_2]Na$ in 100 ccm Äthanol werden bei Raumtemp. bzw. in der Siedehitze 12 Stdn. gerührt, wobei sich NaCl abscheidet. Nach Filtrieren (G 3) fällt man mit 200 ccm Aceton/Äther farbloses **6** aus, das aus Äthanol umgefällt und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 56 bzw. 51%.

$ZrC_4H_{12}O_8S_4 \cdot 2H_2O$ (443.5) Ber. Zr 20.55 C 10.83 H 3.61 S 28.95
Gef. Zr 20.31 C 10.56 H 3.38 S 28.60