

Ekkehard Lindner und Ingo-Peter Lorenz

Gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen einiger Übergangsmetalle, IV¹⁾

Bindungsisomerie bei Sulfinato-Komplexen von Eisen(II), Kobalt(II) und Nickel(II)

Aus dem Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen
(Eingegangen am 29. Oktober 1971)

Durch Einwirkung von 2,2'-Bipyridyl auf die Sulfinato-*O,O'*-Komplexe **1a–c** erhält man gemäß Gl. (4) die ionogenen Tris-Komplexe **4a–c**. Mit Aceton läßt sich daraus gezielt 1 Mol 2,2'-Bipyridyl abspalten, wodurch entsprechend Gl. (5) die bindungsisomeren Sulfinato-Komplexe des Eisens, Kobalts und Nickels **3aO–cO** und **3aS–cS** zugänglich sind. **3aS** bildet sich auch bei der Umsetzung von **1a** oder **2a** mit 2,2'-Bipyridyl gemäß Gl. (2) und (3) in Pyridin. Die *O*-Isomeren **3aO** und **3cO** werden in Pyridin bei 115° entsprechend Gl. (6) irreversibel in die *S*-Isomeren **3aS** und **3cS** übergeführt. Speziell **4a** geht bei längerer Einwirkung von Aceton über **3aO** in den Sulfinato-*O,O'*-Komplex **2a** über. Gl. (1) läßt sich demnach für $M = \text{Fe}$ von **2a** über **3aO** zu **4a** reversibel formulieren. Die Bindungsisomeren **3aO–cO** und **3aS–cS** werden an Hand ihrer IR-, Elektronen- und Mössbauer-Spektren sowie durch magnetochemische Untersuchungen charakterisiert.

Directed Synthesis of Sulfinato-*O* and -*S* Complexes of some Transition Metals, IV¹⁾

Linkage Isomerism in Sulfinato Complexes of Iron(II), Cobalt(II) and Nickel(II)

Treatment of the sulfinato-*O,O'* complexes **1a–c** with 2,2'-bipyridyl produces the ionic tris complexes **4a–c** according to equation (4). The action of acetone results in the elimination of only 1 mole of 2,2'-bipyridyl from **4a–c** to yield the linkage-isomeric sulfinato complexes of iron, cobalt, and nickel (**3aO–cO** and **3aS–cS**) according to equation (5). **3aS** can also be prepared in pyridine solution by the reaction of **1a** or **2a** with 2,2'-bipyridyl according to equations (2) and (3). In pyridine at 115° the *O*-isomers **3aO** and **3cO** are converted irreversibly into the *S*-isomers **3aS** and **3cS** according to equation (6). **4a** is transformed via **3aO** to the sulfinato-*O,O'* complex **2a** if it is treated with acetone for a longer time. According to this result equation (1) is reversible from **2a** via **3aO** to **4a** for $M = \text{Fe}$. The linkage isomers **3aO–cO** and **3aS–cS** are characterized on the basis of their i.r., electronic and Mössbauer spectra as well as by magnetochemical investigations.

Über den ersten Fall von Bindungsisomerie des Sulfinato-Liganden berichteten bereits 1968 Deacon und Felder²⁾ am Beispiel des Phenylquecksilberbenzolsulfinats. Strukturelle und experimentelle Einzelheiten hierüber folgten in zwei weiteren Ver-

¹⁾ III. Mitteil.: E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, Chem. Ber. 103, 3182 (1970).

²⁾ G. B. Deacon und P. W. Felder, J. Amer. chem. Soc. 90, 493 (1968).

öffentlichungen^{3,4}). Zur gleichen Zeit stellten *Wojcicki* und Mitarbb.⁵) unabhängig davon die Existenz von Bindungsisomeren bei Phenylquecksilberbenzolsulfinat und Äthylquecksilberäthansulfinat fest. In heterocyclischen Ringverbindungen, welche Schwefel als SO₂ und Platin als Übergangsmetall enthalten, fanden schließlich *Cook* und *Jauhal*⁶) ebenso Pt—O- wie Pt—S-Verknüpfung. Allerdings wurden bisher Bindungsisomere mit dem Sulfinat-Liganden bei 3d-Übergangsmetallen noch *nicht* beschrieben.

In früheren Arbeiten^{7,8}) haben wir ausführlich über verschiedene Parameter diskutiert, deren Variation eine gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen gestattet. Bei diesen Parametern handelt es sich um

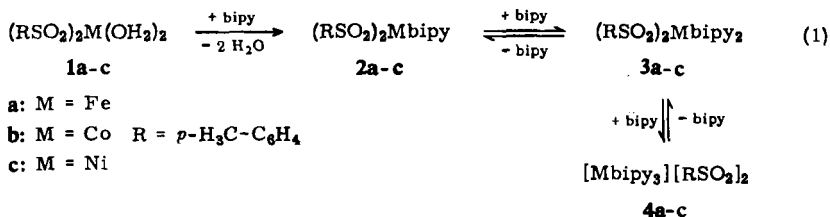
1. den induktiven Einfluß des an die Sulfinato-Gruppe gebundenen Organorestes R,
2. die Ionengröße des Übergangsmetalls,
3. den verwendeten Liganden bei Liganden-Additions- und Abspaltungsprozessen und

4. das Lösungsmittel, welches die Reaktion durch seine Dielektrizitäts- und Solvatationseigenschaften bzw. durch seinen harten oder weichen Charakter beeinflusst.

Über den Lösungsmiteleinfluß, dem bei der Darstellung von bindungsisomeren Komplexen große Bedeutung zukommt, war bisher in diesem Zusammenhang noch recht wenig bekannt. Aus der vorliegenden Arbeit geht im einzelnen hervor, welche Rolle diesem Einfluß hierbei zukommt.

Kürzlich konnten wir zeigen, daß sich Sulfinato-Komplexe besonders gut als Modellverbindungen zum Nachweis von Isomerieerscheinungen eignen^{9,10}). Im folgenden sei nun auf einen neuen Weg hingewiesen, der sich zur Darstellung von bindungsisomeren Sulfinato-Komplexen von 3d-Metallen der VIII. Nebengruppe als erfolgreich erweist.

Läßt man den zweizähligen Stickstoffliganden 2,2'-Bipyridyl (= bipy) auf die Bis(organosulfinato-*O,O'*)-diaquo-Komplexe des Eisens (1a), Kobalts (1b) und Nickels (1c)¹¹) einwirken, so läßt sich in Abhängigkeit vom Lösungsmittel folgende Umsetzungsreihe formulieren:



³) G. B. Deacon und P. W. Felder, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6895 (1968).

⁴) G. B. Deacon und P. W. Felder, Austral. J. Chem. **22**, 549 (1969).

⁵) P. J. Pollick, J. P. Bibler und A. Wojcicki, J. organomet. Chem. **16**, 201 (1969).

⁶) C. D. Cook und G. S. Jauhal, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1464 (1968).

⁷) E. Lindner und G. Vitzthum, Chem. Ber. **102**, 4053 (1969).

⁸) E. Lindner und G. Vitzthum, Chem. Ber. **102**, 4062 (1969).

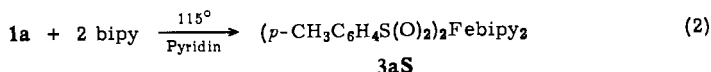
⁹) E. Lindner und G. Vitzthum, Angew. Chem. **82**, 322 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 308 (1970).

¹⁰) E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, Angew. Chem. **83**, 213 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 193 (1971).

¹¹) E. Lindner, G. Vitzthum und H. Weber, Z. anorg. allg. Chem. **373**, 122 (1970).

So konnten Lindner und Vitzthum⁸⁾ nachweisen, daß die Ionengröße des zweiwertigen Metalls bei der Addition von bipy an $(\text{RSO}_2)_2\text{Mn}(\text{OH}_2)_2$ und **1a–c** eine Rolle spielt. Während die Manganverbindung und der Eisen-Komplex **1a** in THF nur 1 Mol bipy aufnehmen, addieren die Kobalt- und Nickel-Derivate **1b** und **1c** 2 Mol des genannten Liganden. Dabei entstehen im Falle von Mangan und Eisen die sechsfach koordinierten Sulfinato-*O,O'*-Komplexe $(\text{RSO}_2)_2\text{Mnbipy}$ und $(\text{RSO}_2)_2\text{Febipy}$ (**2a**) und bei Kobalt und Nickel die ebenfalls pseudooktaedrischen Sulfinato-*O*-Komplexe $(\text{RSO}_2)_2\text{Cobipy}_2$ (**3bO**) und $(\text{RSO}_2)_2\text{Nibipy}_2$ (**3cO**).

Verwendet man als Lösungsmittel statt THF Pyridin mit seiner gegenüber THF größeren Dielektrizitätskonstanten, so gelingt schließlich sogar bei **1a** die Addition von bipy zum Bis(*p*-toluolsulfinato-*S*)-bis(2,2'-bipyridyl)-eisen(II) (**3aS**) gemäß



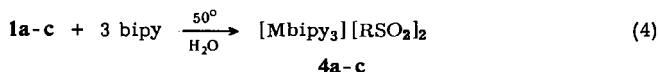
in welchem der $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ -Rest über Schwefel an das Eisen gebunden ist¹⁰⁾, während der gleiche Ligand im Gegensatz dazu bei **3b–c** nach wie vor über ein Sauerstoff-Atom an die Zentral-Ionen Kobalt und Nickel koordiniert ist. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man den nach der *Chatt-Ahrland*-Klassifikation¹²⁾ gegenüber Co^{2+} und Ni^{2+} weicheren b-Charakter des Fe^{2+} -Ions berücksichtigt. Das Lösungsmittel Pyridin macht sich hier zusätzlich durch seinen im Vergleich zum THF weicheren Charakter bemerkbar.

3aS erhält man in 50proz. Ausbeute auch bei der Einwirkung von bipy auf **2a** in Pyridin bei 115° :



Der aus **1a** und **2a** dargestellte Komplex **3aS** enthält kein Kristallwasser, ist aber sehr hygroskopisch.

Wählt man bei der Reaktion von **1a–c** mit bipy als Reaktionsmedium schließlich Wasser mit seiner sehr hohen Dielektrizitätskonstanten, so erhält man in allen drei Fällen nunmehr die entsprechenden Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexe **4a–c** mit dem Sulfinat-Liganden als Anion, wobei **4a** auch nach Trocknen im Hochvakuum mit 2 Mol Wasser anfällt.



Die besonders leichte Bildung von **4a–c** beruht auf den außerordentlich günstigen Bildungskonstanten¹³⁾ von $[\text{Febipy}_3]^{2+}$, $[\text{Cobipy}_3]^{2+}$ und $[\text{Nibipy}_3]^{2+}$ und der in Wasser aufgrund seiner großen Dielektrizitätskonstanten noch überwindbaren Kation-Anion-Wechselwirkung $[\text{Mbipy}_3]^{2+}[\text{RSO}_2]_2^{2-}$. Kürzlich durchgeführte Unter-

¹²⁾ S. Ahrland, J. Chatt und N. R. Davies, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **12**, 265 (1958); S. Ahrland, Structure and Bonding [Berlin] **1**, 207 (1968).

¹³⁾ Ch. K. Jørgensen, Inorganic Complexes, 1. Aufl., S. 72, Academic Press Inc., London und New York 1963.

suchungen¹⁴⁾ weisen darauf hin, daß bei Mn^{2+} und Cu^{2+} keine ionogenen Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexe mit dem $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ -Rest als Anion gebildet werden, da einerseits die Bildungskonstanten der Kationen um einige Zehnerpotenzen geringer sind als diejenigen von Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} ¹³⁾, andererseits aber auch die Kation-Anion-Wechselwirkung zu stark ist. Die charakteristischen Eigenschaften der erstmals dargestellten Tris-Komplexe **4a–c** gehen aus Tab. 1 hervor.

Tab. 1. Charakteristische Eigenschaften der Komplexe $[M\text{bipy}_3][\text{RSO}_2]_2$
($R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)

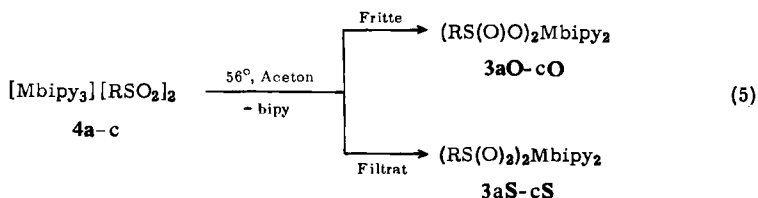
Verbindung	Farbe	Schmp.	Löslichkeit löslich	Löslichkeit unlöslich	$\mu_{\text{eff}}[\text{B. M.}]$ von $[M\text{bipy}_3]^{2+}$
4a	Fe	rotviolett	88°	} H_2O CH_3OH	} Aceton Äther Benzol
4b	Co	orange	223°		
4c	Ni	rosa	204°		
					1.0 ^{a)} 4.7–5.0 ^{b)} 2.9–3.3 ^{b)}

^{a)} E. König, *Coord. Chem. Rev.* 3, 471 (1968).

^{b)} B. N. Figgis und J. Lewis, *Progress inorg. Chem.* 6, 37 (1964).

Die vorstehenden Versuche zeigen also, daß sich 2,2'-Bipyridyl an die Aquo-Komplexe **1a–c** schrittweise addieren läßt, was speziell im Falle der Eisenverbindungen gemäß Gl. (1) lückenlos über die Stufen **2a**, **3a** und **4a** gelingt. Umgekehrt befaßten wir uns mit der Frage, inwieweit bei **4a–c** eine reversible Abspaltung von bipy möglich ist, wie dies auch schon Madeja und Mitarbb.¹⁵⁾ an Verbindungen des Typs $[\text{Fephen}_3]\text{X}_2$ ($\text{phen} = 1.10\text{-Phenanthrolin}$, $\text{X} = \text{NCS}$, NCSe , OCN , N_3 , HCO_2 und Cl) gelang.

Behandelt man zu diesem Zweck **4a–c** mit siedendem wasserfreiem Aceton unter Stickstoff in einer Durchflußextraktionsfritte so lange, bis das Aceton farblos abläuft, so bleiben auf der Fritte in z. Tl. guten Ausbeuten die Bis(*p*-toluolsulfinato-*O*)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe des Eisens (**3aO**), Kobalts (**3bO**) und Nickels (**3cO**) zurück. Im Filtrat lassen sich die bindungsisomeren Bis(*p*-toluolsulfinato-*S*)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe von Eisen (**3aS**), Kobalt (**3bS**) und Nickel (**3cS**) nachweisen, wobei **3aS** mit 2 Mol Wasser kristallisiert:



Die Anreicherung der bindungsisomeren *S*-Komplexe **3aS–cS** im Extraktionsfiltrat hängt vermutlich damit zusammen, daß neben Aceton mit seinen harten Eigenschaften im Filtrat jetzt auch das gemäß Gl. (5) abgespaltene und in Aceton lösliche bipy mit seinem sehr weichen Charakter vorliegt. Dadurch wird die *S*-Verknüpfung („weiche Bindung“) begünstigt. Bemerkenswerterweise bilden sich im Falle von **3b–c** ebenfalls bindungsisomere Komplexe vom *S*-Typ, obwohl den Co^{2+} - und

¹⁴⁾ E. Lindner und I.-P. Lorenz, Publikation in Vorbereitung.

¹⁵⁾ K. Madeja, W. Wilke und S. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* 346, 306 (1966).

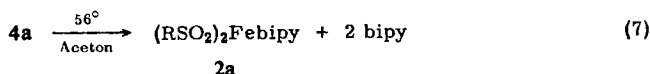
Messungen bei tieferen Temperaturen, wird demnächst an anderer Stelle berichtet¹⁶⁾. Magnetische Momente in der Größenordnung, wie sie bei **3aS** gefunden worden sind, erhält man auch auf rechnerischem Wege für den ¹A₁-Grundzustand bei d⁶-Systemen, wenn man die vollständige Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt¹⁷⁾.

Das Vorliegen von zwei verschiedenen Grundzuständen bei **3aO** und **3aS** wird weiterhin durch ⁵⁷Fe-Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen gestützt (vgl. Tab. 3). Die Werte für die Isomerieverschiebung δ und die Quadrupolaufspaltung ΔE sind für beide Isomere charakteristisch.

Tab. 3. ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren von **3aO** und **3aS**

Verbindung	T [°K]	δ [mm/sec]	ΔE [mm/sec]
<i>(p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ S(O)O) ₂ Febipy ₂ (3aO)	295	+0.99	2.65
	77	+0.98	3.37
<i>(p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ S(O) ₂) ₂ Febipy ₂ · 2H ₂ O (3aS)	295	+0.31	0.31
	77	+0.25	0.33

Werden die Verbindungen **4a–c** längere Zeit mit Aceton in einer Durchfluß-extraktionsfritte behandelt, so gelingt schließlich nur bei **4a** die Abspaltung von 2 Mol bipy unter reversibler Bildung von blauvioletttem **2a**⁸⁾.



Die in Gl. (1) angedeutete Reversibilität des Überganges **2** \rightleftharpoons **3** bezieht sich also nur auf **2a** und **3a**. Eine weitere Abspaltung von bipy zu **1a** ist auch im Falle des Eisens selbst nach mehrtägigen Extraktionszeiten nicht möglich.

Diskussion der IR- und Elektronenspektren

Die Tris-Komplexe **4a–c** mit dem *p*-Toluolsulfinat-Liganden als Anion sind im Bereich von 1045–960/cm durch drei bzw. fünf intensive Absorptionsbanden gekennzeichnet (vgl. Tab. 4), welche vorwiegend SO₂-Valenzschwingungen entsprechen dürften. Allerdings ist nicht auszuschließen, daß einige dieser Banden entweder von bipy oder vom Organorest des Sulfinat-Liganden herrühren. Jedenfalls handelt es sich bei der Absorption bei 972/cm in allen drei Fällen **4a–c** einwandfrei um die symmetrische SO₂-Valenzschwingung des freien Sulfinat-Liganden⁹⁾.

Tab. 4. SO₂-Valenzschwingungen (in cm⁻¹) von **4a–c** (R = *p*-CH₃C₆H₄)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
[Febipy ₃][RSO ₂] ₂ (4a)	1045 sst	972 st
[Cobipy ₃][RSO ₂] ₂ (4b)	[1049 m–st	[972 sch
	1035 m–st	
	1016 sst	
[Nibipy ₃][RSO ₂] ₂ (4c)	1045 sst	972 st

¹⁶⁾ E. König, E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Ritter, Inorg. chim. Acta [Padova], im Druck.

¹⁷⁾ E. König und S. Kremer, Theoret. chim. Acta [Berlin] **22**, 45 (1971).

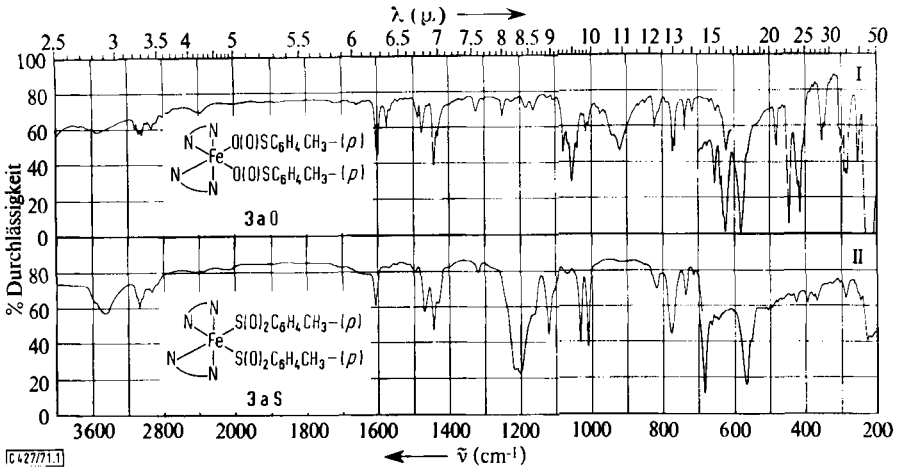
In früheren Arbeiten wiesen wir auf Kriterien hin, die in vielen Fällen eine Unterscheidung von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen gestatten^{8,18}). Danach läßt sich aus der Lage der symmetrischen und asymmetrischen SO₂-Absorptionen unterscheiden, ob ein Sulfinato-*O*- oder -*S*-Typ vorliegt, während ihre Frequenzdifferenz dafür maßgebend ist, ob ein oder zwei O-Atome an das Koordinationszentrum gebunden sind. Im Falle der *S*-verknüpften Komplexe **3aS** – **cS** erscheinen je zwei Absorptionen zwischen 1220 und 1200/cm für $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ bzw. 1035 und 1012/cm für $\nu_s(\text{SO}_2)$, die auf *cis*-ständige Sulfinat-Liganden hinweisen (vgl. Tab. 5). Versuchsweise sind in Tab. 5 auch die Metall-*O*- und -*S*-Valenzschwingungen zugeordnet. Für die *O*-Verknüpfung in den Komplexen **3aO** – **cO** sprechen vor allem die endständige $\nu(\text{SO})$ -Bande bei ca. 1055/cm sowie die gegenüber der $\nu_s(\text{SO}_2)$ des freien *p*-CH₃C₆H₄SO₂⁻-Anions langwellig verschobene $\nu_{as}(\text{SOM})$. Auffallend ist, daß die Spektren der *O*-verknüpften Komplexe **3aO** – **cO** untereinander sehr ähnlich sind, was im übrigen auch für die betreffenden *S*-Isomeren **3aS** – **cS** gilt. Von Eisen (**3aO**) über Kobalt (**3bO**) zu Nickel (**3cO**) stellt man lediglich eine kurzweilige Verschiebung von $\nu_s(\text{SO}_2)$ fest. Zur Veranschaulichung der IR-spektroskopischen Unterschiede beider bindungs-isomerer Verbindungen dienen die in der Abbild. wiedergegebenen Spektren von **3aO** und **3aS**.

Tab. 5. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm⁻¹) der bindungsisomeren Eisen-, Kobalt- und Nickel-Komplexe **3aO** – **cO** und **3aS** – **cS** (R = *p*-CH₃C₆H₄)

Verbindung	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ oder $\nu(\text{SO})$	$\nu_s(\text{SO}_2)$ oder $\nu_{as}(\text{SOM})$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{MO}_2)$	$\nu(\text{MS}_2)$	Phase
(RS(O)O) ₂ Febipy ₂ (3aO)	1054 sst	918 st	580 st	448 st 354 m		fest/KBr Nujol
(RS(O) ₂) ₂ Febipy ₂ · 2 H ₂ O (3aS)	1219 sst 1202 sst	1034 m 1012 m	569 st		368 s 290 s	fest/KBr Nujol
(RS(O)O) ₂ Cobipy ₂ (3bO)	1056 sst	944 m 920 st	575 st	460 st 360 m		fest/KBr Nujol
(RS(O) ₂) ₂ Cobipy ₂ (3bS)	1215 sst 1205 sst	1034 m 1012 m	568 st		370 s 290 s	fest/KBr Nujol
(RS(O)O) ₂ Nibipy ₂ (3cO)	1055 sst	958 m 943 m...st	580 st	447 st 353 m		fest/KBr Nujol
(RS(O) ₂) ₂ Nibipy ₂ (3cS)	1219 sst 1204 sst	1035 m 1013 m	569 st		370 ss 289 s	fest/KBr Nujol

Das d→d-Spektrum der *O*-isomeren Eisen-Verbindung **3aO** besteht aus einer einzigen breiten Bande bei 10800/cm (vgl. Tab. 6), die wir dem ⁵T₂ → ⁵E-Übergang des high-spin-Fe²⁺-Ions zuordnen. Dagegen beobachtet man keine d→d-Übergänge im *S*-verknüpften Isomeren **3aS**, da sie von einer intensiven CT-Bande verdeckt werden.

¹⁸) G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. **83**, 315 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 315 (1971).



IR-Spektren der bindungsisomeren Eisen-Komplexe **3aO** (I) und **3aS** (II) (4000–600/ cm^{-1} : fest/KBr; 700–200/ cm^{-1} : Nujol-Suspension)

Tab. 6. Elektronenspektren (in cm^{-1}) der bindungsisomeren Komplexe **3aO**–**cO** und **3aS**–**cS** (gemessen in Reflexion)

Verbindung	Zuordnung	Verbindung
3aO 10800	$5T_2 \rightarrow 5E$	3aS
		d→d-Übergänge verdeckt von CT-Banden
3bO 9800	$a^4T_1 \rightarrow 4T_2$	11000
—	$a^4T_1 \rightarrow 4A_2$	—
20830	$a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$	—
3cO 10200	$3A_2 \rightarrow 3T_2$	11600
12800	$3A_2 \rightarrow 1E$	12800
16000	$3A_2 \rightarrow a^3T_1$	18800
17200		
verdeckt von CT-Banden	$3A_2 \rightarrow b^3T_1$	verdeckt von CT-Banden

Im Falle des *O*-Isomeren **3bO** von Kobalt zeigt das Elektronenspektrum zwei Banden bei 9800 und 20830/ cm^{-1} , die dem $a^4T_1 \rightarrow 4T_2$ - bzw. $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$ -Übergang entsprechen. Aus diesen Daten lassen sich die Werte für $10 Dq$ und B_{35} berechnen^{16,19)} (vgl. Tab. 7). Hieraus folgt, daß die zweite spinerlaubte Bande $a^4T_1 \rightarrow 4A_2$ bei ca. 20825/ cm^{-1} auftreten sollte. Da dies nahezu genau die Energie des $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$ -Übergangs ist, erscheint es nicht verwunderlich, daß diese meist schwache Bande nicht beobachtet wird. Im *S*-Isomeren **3bS** ist die $a^4T_1 \rightarrow a^4T_2$ -Bande um ca. 1200/ cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Allerdings tritt im Bereich, in dem man den $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$ -Übergang erwartet, nur eine sehr schwache Bande auf. Diese scheint auf noch nicht identifizierte Zersetzungsprodukte zurückzuführen zu sein. **3bS** ist lichtempfindlich und verändert seine Farbe durch den Monochromatorstrahl von gelb nach braun. Nimmt man jedoch für den $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$ -Übergang eine Verschie-

¹⁹⁾ E. König, Structure and Bonding [Berlin] **9**, 175 (1971).

bung um ca. 1200/cm an, so resultieren die in Tab. 7 angegebenen Parameter. In diesem Falle ergibt sich der $a^4T_1 \rightarrow ^4A_2$ -Übergang rechnerisch zu 23 300/cm und würde damit wiederum durch CT-Banden verdeckt sein¹⁶⁾.

Das Elektronenspektrum der *O*-isomeren Nickel-Verbindung **3cO** ist durch zwei Banden mittlerer Intensität charakterisiert. Die im Bereich von 10000–12000/cm erscheinende ordnen wir dem $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ -, die zweite zwischen 17000–19000/cm dem $^3A_2 \rightarrow a^3T_1$ -Übergang zu. Letztere weist eine Schulter bei 16000/cm auf, welche aus der Aufspaltung gemäß $^3T_1 \rightarrow ^3A_2 + ^3E$ herrührt. Der Schwerpunkt der Bande liegt bei 16900/cm. In dem *S*-Isomeren **3cS** sind die beiden Banden wiederum um ca. 1500/cm nach höheren Frequenzen verschoben im Vergleich zu **3cO**. Der $^3A_2 \rightarrow ^1E$ -Übergang wird in beiden Isomeren **3cO** und **3cS** bei 12800/cm beobachtet. Der Übergang $^3A_2 \rightarrow b^3T_1$ ist bei **3cS** durch eine ziemlich intensive CT-Bande bei 26000/cm verdeckt.

Die Werte für $10 Dq$, B_{35} und β_{35} , die aus diesen Daten resultieren, sind in Tab. 7 zusammengefaßt¹⁶⁾. B_{33} ergibt sich aus der Energie der $^3A_2 \rightarrow ^1E$ -Bande²⁰⁾. β_{35} und β_{33} sind die entsprechenden nephelauxetischen Werte $B_{35\text{Komplex}}/B_{\text{freies Ion}}$ bzw. $B_{33\text{Komplex}}/B_{\text{freies Ion}}$.

Tab. 7. Spektrale Parameter des durchschnittlichen Feldes in den bindungsisomeren Ni- und Co-Komplexen **3bO**–**cO** und **3bS**–**cS**

Verbindung	$10 Dq[\text{cm}^{-1}]$	$B_{35}[\text{cm}^{-1}]$	β_{35}	$B_{33}[\text{cm}^{-1}]$	β_{33}
3bO	11025	817	0.84		
3bS	12300	820	0.85		
3cO	10200	1070.8	1.03	825	0.79
3cS	11600	1015.4	0.97	821.8	0.79

$B(\text{Ni}^{2+}) = 1041/\text{cm}$; $B(\text{Co}^{2+}) = 971/\text{cm}$

Schätzt man die Dq -Werte für die hypothetischen *O*-gebundenen $[\text{M}(\text{RS}(\text{O})\text{O})_6]^{4-}$ -Anionen ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) nach einer von Jørgensen²¹⁾ angegebenen Formel mit

$$(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2 = 2/3A[\text{Mbipy}_3]^{2+} + 1/3A[\text{M}(\text{RSO}_2)_6]^{4-}$$

und $10 Dq = 12670/\text{cm}$ für $[\text{Co}(\text{bipy}_3)_2]^{2+}$ ²²⁾ bzw. $10 Dq = 12200/\text{cm}$ für $[\text{Ni}(\text{bipy}_3)_2]^{2+}$ ²³⁾ ab, so erhält man aus den $10 Dq$ -Werten der in Tab. 7 angegebenen *O*-Isomeren **3bO** und **3cO** für $10 Dq[\text{Co}, \text{Sulf-O}] = 7735/\text{cm}$ und $10 Dq[\text{Ni}, \text{Sulf-O}] = 6200/\text{cm}$ ¹⁶⁾. Speziell aus dem Wert für die hypothetische Kobalt-Verbindung [$g(\text{Co}^{2+}) = 9.3$; $f = 0.83$ ^{16, 23)}] läßt sich der über ein *O*-Atom gebundene *p*-Toluolsulfinat-Ligand in der spektrochemischen Serie in die Nähe des Cl^- -Ions einordnen und erzeugt damit erwartungsgemäß ein schwaches Ligandenfeld. Entsprechend ergibt sich der $10 Dq$ -Wert für das hypothetische *S*-gebundene $[\text{Ni}(\text{RS}(\text{O})_2)_6]^{4-}$ -Anion zu 10400/cm¹⁶⁾,

²⁰⁾ Ch. K. Jørgensen, *Advances in Chemical Physics* **5**, 33 (1963).

²¹⁾ Ch. K. Jørgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, London 1962.

²²⁾ R. A. Palmer und T. S. Piper, *Inorg. Chem.* **5**, 864 (1966).

²³⁾ Ch. K. Jørgensen, *Structure and Bonding* [Berlin] **1**, 3 (1966).

womit der *S*-gebundene *p*-Toluolsulfonat-Ligand in seiner Feldstärke mit Triäthylamin ($10 Dq = 10500/\text{cm}$) im $[\text{Ni}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_6]^{2+}$ -Kation¹⁹⁾ vergleichbar ist [$g(\text{Ni}^{2+}) = 8.9$; $f = 1.17^{16, 21}$].

Nachdem es kürzlich König, Lindner, Lorenz, Ritter und Gausmann²⁴⁾ gelungen ist, auch das über zwei *O*-Atome gebundene *p*-Toluolsulfonat-Anion (Sulfinato-*O*.*O'*) in die spektrochemische Serie einzuordnen (es besitzt ähnliche Ligandenfeldstärke wie DMSO), sind nunmehr die Ligandenfeldparameter aller drei Verknüpfungsarten bei Sulfinato-Komplexen bekannt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Für die magnetischen Messungen sowie die Aufnahme und Diskussion der Elektronenspektren danken wir Herrn Dozent Dr. E. König.

Beschreibung der Versuche

Für sämtliche Additions- und Extraktionsreaktionen wurden dickwandige Einschlußrohre von 100–150 ccm Inhalt bzw. Schlenk-Rohre mit aufgesetzter Durchflußextraktionsfritte verwendet; alle Filtrationen erfolgten über G3-Fritten. Ausschluß von Luftsauerstoff und getrocknete, N_2 -gesättigte Lösungsmittel sind Voraussetzung. Elementaranalysen und osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen wurden im hiesigen Institut selbst und von Dr. F. Pascher, Mikroanalytisches Laboratorium, Bonn, durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR 7 Doppelstrahl-Spektralphotometer, für den langwelligen Bereich diente eine CsJ-Austauschoptik. Die magnetischen Suszeptibilitäten der Festsubstanzen sind nach der Methode von Faraday bestimmt worden. Die Eichung der Waage erfolgte mit $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$. Als diamagnetische Korrekturwerte wurden verwendet: $\text{Fe}^{2+} = -13$; $\text{Co}^{2+} = -12$; $\text{Ni}^{2+} = -11$; *bipy* = -105 ; *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2 = -88$; $\text{H}_2\text{O} = -13$ (alle Werte in 10^{-6} cgs/Mol). Die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren wurden mit einem Frieseko und Höpfner-THT800A-Spektrometer aufgenommen, wobei ^{57}Co in Kupfer als Quelle diente. Die Isomerieverschiebung wurde entsprechend der Quellentemperatur korrigiert und gegen den Schwerpunkt des Spektrums von natürlichem Eisen (Eisenfolie) gemessen. Die Bewegung der Quelle zum Absorber hin entspricht positiven Geschwindigkeiten. Die Aufnahme der Elektronenspektren erfolgte in Reflexion mit einem Cary 14 Spektrophotometer.

1) *Bis(p-toluolsulfinato-S)-bis(2,2'-bipyridyl)-eisen(II)* (**3aS**) (vgl. Tab. 2)

a) Aus (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$)₂ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (**1a**) und *bipy*: 2.60 g (6.46 mMol) **1a** und 2.10 g (13.50 mMol) 2,2'-*Bipyridyl* in 20 ccm Pyridin werden 10 Tage in einem Einschlußrohr erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und der Rückstand mit 20 ccm Pyridin gewaschen. Nach Einengen des Filtrats versetzt man mit 50 ccm THF. Der entstehende tiefrote Niederschlag wird abfiltriert, mit 20 ccm THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 15%.

$\text{FeC}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (678.3) Ber. Fe 8.23 C 60.25 H 4.43 N 8.26

a) Gef. Fe 8.35 C 60.14 H 4.66 N 8.61

b) Gef. C 60.37 H 4.28 N 8.44

b) Aus (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$)₂ $\text{Fe}bipy$ (**2a**) und *bipy*: 1.50 g (2.87 mMol) **2a** und 500 mg (3.21 mMol) 2,2'-*Bipyridyl* in 30 ccm Pyridin rührt man bei 115° so lange, bis die Farbe der

²⁴⁾ E. König, E. Lindner, J.-P. Lorenz, G. Ritter und H. Gausmann, J. inorg. nuclear Chem. **33**, 3305 (1971).

anfänglich blaugrünen Lösung nach rot umschlägt (ca. 60 Stdn.). Danach trennt man den schwarzroten Niederschlag ab, engt die Pyridinlösung durch leichtes Erwärmen bei vermindertem Druck bis zur Hälfte ein und fällt mit 50 ccm THF rotes **3aS** aus, das nach kurzem Rühren feinpulvrig anfällt. Schließlich wird filtriert, mit 20 ccm Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 61%.

2) *Darstellung der Tris(2.2'-bipyridyl)-Komplexe 4a—c* (vgl. Tab. 1)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Aufschlammung der entsprechenden *Bis(p-toluolsulfonato-O,O')-diaquo-metall(II)-Komplexe 1a—c* in 50 ccm Wasser gibt man unter Rühren 2.2'-Bipyridyl, wobei nach und nach eine klare farbige Lösung entsteht. Man erwärmt anschließend ca. 1 Stde. auf 50°, um noch letzte Reste in Lösung zu bringen, läßt abkühlen, filtriert von überschüssigem bipy ab und engt das Filtrat bis zur ersten Kristallabscheidung langsam ein. Anhaftendes Wasser wird schließlich mit P₄O₁₀ i. Hochvak. entfernt. Ausbb. nahezu quantitativ.

a) *Tris(2.2'-bipyridyl)-eisen(II)-bis(p-toluolsulfonat) (4a)*: Einwaage 5.00 g (11.91 mMol) **1a** und 5.63 g (36.12 mMol) 2.2'-Bipyridyl, Reaktionszeit 3 Stdn., schwarzrote Lösung.

FeC₄₄H₃₈N₆O₄S₂ · 2H₂O (870.5) Ber. Fe 6.41 C 60.60 H 4.82 N 9.65
Gef. Fe 6.65 C 60.67 H 4.59 N 9.21

b) *Tris(2.2'-bipyridyl)-kobalt(II)-bis(p-toluolsulfonat) (4b)*: Einwaage 5.50 g (13.60 mMol) **1b** und 6.55 g (41.95 mMol) 2.2'-Bipyridyl, Reaktionszeit 5 Stdn., braungelbe Lösung.

CoC₄₄H₃₈N₆O₄S₂ (837.5) Ber. Co 7.02 C 63.05 H 4.54 N 10.03
Gef. Co 7.21 C 62.88 H 5.10 N 9.42

c) *Tris(2.2'-bipyridyl)-nickel(II)-bis(p-toluolsulfonat) (4c)*: Einwaage 6.00 g (14.81 mMol) **1c** und 7.02 g (44.85 mMol) 2.2'-Bipyridyl, Reaktionszeit 4 Stdn., rote Lösung.

NiC₄₄H₃₈N₆O₄S₂ (837.3) Ber. Ni 7.04 C 63.10 H 4.54 N 10.05
Gef. Ni 6.83 C 62.48 H 5.01 N 9.87

3) *Darstellung der bindungsisomeren Komplexe 3aO—cO und 3aS—cS* (vgl. Tab. 2)

Allgemeine Vorschrift: Der entsprechende *Tris(2.2'-bipyridyl)-Komplex 4a—c* wird auf den Frittenboden einer Durchflußextraktionsfritte gebracht und solange mit 100 ccm Aceton unter Rückfluß behandelt, bis das Aceton farblos abläuft. Dabei bleibt auf der Fritte als unlöslicher Rückstand stets der betreffende *O*-isomere *Bis(p-toluolsulfonato-O)-bis(2.2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplex 3aO—cO* zurück, während sich im Filtrat nach dem Einengen die entsprechende *S*-isomere *Bis(p-toluolsulfonato-S)-bis(2.2'-bipyridyl)-metall(II)-Verbindung 3aS—cS* durch Versetzen mit Äther abscheiden läßt.

a) *Bis(p-toluolsulfonato-O)-bis(2.2'-bipyridyl)-eisen(II) (3aO)*: Einwaage 5.32 g (6.10 mMol) **4a**, tiefrot ablaufende Lösung, Reaktionszeit 1 Stde., Ausb. 93%.

FeC₃₄H₃₀N₄O₄S₂ (678.3) Ber. Fe 8.23 C 60.25 H 4.43 N 8.26 O 9.45 S 9.45
Gef. Fe 7.99 C 60.56 H 4.36 N 8.04 O 10.03 S 9.12
Mol.-Gew. 599 (osmometr. in DMSO)

b) *Bis(p-toluolsulfonato-S)-bis(2.2'-bipyridyl)-eisen(II) (3aS)*: Einwaage 5.32 g (6.10 mMol) **4a**, Ausb. 7%.

FeC₃₄H₃₀N₄O₄S₂ · 2H₂O (714.3) Ber. Fe 7.81 C 57.16 H 4.76 N 7.84 O 13.44 S 8.98
Gef. Fe 8.02 C 57.24 H 4.63 N 8.09 O 13.76 S 9.08

Gewichtsverlust über P₄O₁₀: Einwaage 357.20 mg (0.51 mMol) **3aS**, gef. 19.11 mg H₂O (≅ 2 Mol H₂O/Fe²⁺).

c) *Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-kobalt(II)* (**3bO**): Einwaage 2.10 g (2.51 mMol) **4b**, gelblich ablaufende Lösung, Reaktionszeit 12 Stdn., Ausb. 91%.

$\text{CoC}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (681.4) Ber. Co 8.65 C 59.85 H 4.41 N 8.22 S 9.40

c) Gef. Co 8.78 C 59.66 H 4.44 N 8.02 S 9.61

d) Gef. Co 8.52 C 59.10 H 4.38 N 8.68 S 9.69

d) *Bis(p-toluolsulfinato-S)-bis(2,2'-bipyridyl)-kobalt(II)* (**3bS**): Einwaage 2.10 g (2.51 mMol) **4b**, Ausb. 8%.

e) *Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-nickel(II)* (**3cO**): Einwaage 2.33 g (2.86 mMol) **4c**, rötlichgelb ablaufende Lösung, Reaktionszeit 6 Stdn., Ausb. 95%.

$\text{NiC}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (681.2) Ber. Ni 8.63 C 59.90 H 4.41 N 8.22 S 9.40

e) Gef. Ni 8.52 C 59.96 H 4.44 N 8.50 S 9.29

f) Gef. Ni 8.41 C 60.28 H 4.52 N 8.74 S 9.17

f) *Bis(p-toluolsulfinato-S)-bis(2,2'-bipyridyl)-nickel(II)* (**3cS**): Einwaage 2.33 g (2.86 mMol) **4c**, Ausb. 5%.

4) Irreversible Umwandlung der bindungsisomeren Komplexe

a) **3aO** in **3aS** in Pyridin: 690 mg (1.02 mMol) **3aO** in 30 ccm Pyridin werden ca. 50 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei färbt sich die anfänglich dunkelgrüne Lösung rot. Der schwarzrote Niederschlag wird von der Pyridinlösung abgetrennt, diese stark eingeeengt und mit 75 ccm THF versetzt, wobei tiefrotes **3aS** ausfällt. Schließlich wird filtriert, mit THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 66%.

$\text{FeC}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (678.3) Ber. C 60.25 H 4.43 N 8.26

a) Gef. C 60.48 H 4.63 N 8.09

b) Gef. C 59.70 H 4.36 N 8.32

b) **3aO** in **3aS** in der Schmelze: Man schmilzt 660 mg (0.97 mMol) **3aO** in einer Ampulle unter N_2 ab und heizt diese vorsichtig in einem Ölbad auf 170–180°. Mit dem Schmelzvorgang tritt augenblicklich ein Farbumschlag nach rot auf. Nach dem Abkühlen wird der Schmelzkuchen fein zerrieben und mit 50 ccm Aceton unter Rühren kurz aufgeköcht. Man filtriert, engt das Filtrat ein und fällt mit 60 ccm Äther rotes **3aS** aus, das nach Waschen mit Äther und Trocknen i. Hochvak. analysenrein vorliegt. Ausb. 62%.

c) **3cO** in **3cS** in Pyridin: 2.10 g (3.01 mMol) **3cO** in 40 ccm Pyridin werden 60 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. In der braungelben Lösung entsteht ein blaugrauer Niederschlag, der abfiltriert wird. Die Pyridinlösung wird eingeeengt und mit 75 ccm THF ein grünliches Gemisch aus **3cS** und der Ausgangsverbindung **3cO** ausgefällt. Den Niederschlag filtriert man ab, trocknet kurz und erhitzt ihn mit 100 ccm Aceton zum Sieden. Nach Filtrieren wird die Acetonlösung eingeeengt und mit 75 ccm Äther versetzt, wobei rosafarbenes **3cS** ausfällt, das nach Waschen mit Äther i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 21%.

$\text{NiC}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (681.2) Ber. C 59.90 H 4.41 N 8.22 Gef. C 59.72 H 4.56 N 8.60

5) Darstellung von *Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-2,2'-bipyridyl-eisen(II)* (**2a**) aus **4a**: 3.42 g (3.92 mMol) **4a** werden auf einer Durchflußextraktionsfritte 72 Stdn. mit siedendem Aceton behandelt. Anfangs läuft das Extraktionsmittel mit roter Farbe, später farblos durch den Frittenboden. Auf der Fritte bleibt schließlich blauviolett **2a** zurück, das nach Waschen mit Äther und kurzem Trocknen i. Hochvak. analysenrein vorliegt. Ausb. 79%.

$\text{FeC}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (522.4) Ber. Fe 10.69 C 55.18 H 4.24 N 5.36

Gef. Fe 10.79 C 55.38 H 4.19 N 5.34