

Gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen einiger Übergangsmetalle, IX¹⁾

Sulfinato-Komplexe von Cadmium(II) mit ein- und zweizähligen Stickstoffliganden

Ekkehard Lindner*, Dieter W. R. Frembs und Detlev Langner

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 13. Mai 1974

Bei der Einwirkung von Pyridin auf die Diaquabis(organosulfinato-*O,O'*)cadmium(II)-Komplexe **1a, b** erhält man gemäß Gl. (1) die bisher unbekanntenen sechsfach koordinierten polymeren Bis(organosulfinato-*O,O'*)bis(pyridin)cadmium(II)-Komplexe **2a, b**. In Abhängigkeit vom Organorest R und vom Lösungsmittel reagieren **1a, b** gemäß Gl. (2) und (3) stufenweise mit 2,2'-Bipyridyl, wobei die pseudooktaedrisch konfigurierten Sulfinato-*O,O'*-Komplexe (RSO₂)₂Cdbpy [R = C₆H₅ (**3a**), *p*-CH₃C₆H₄ (**3b**)] und der Sulfinato-*O*-Komplex {RS(O)O}₂Cdbpy₂ [R = *p*-CH₃C₆H₄ (**4b**)] entstehen. **4b** erhält man auch aus **3b** und 2,2'-Bipyridyl in Wasser. In Aceton geht **4b** unter Abspaltung von einem mol 2,2'-Bipyridyl reversibel in **3b** über. Die Komplexe werden an Hand ihrer IR-Spektren charakterisiert.

Directed Synthesis of Sulfinato-*O* and -*S* Complexes of some Transition Metals, IX¹⁾ Sulfinato Complexes of Cadmium(II) with Mono- and Bidentate Nitrogen Ligands

The hitherto unknown sixfold co-ordinated polymeric bis(organosulfinato-*O,O'*)bis(pyridine)-cadmium(II) complexes **2a, b** are obtained according to equation (1) by reaction of pyridine with the diaquabis(organosulfinato-*O,O'*)cadmium(II) complexes **1a, b**. Depending on the organic residue R and the solvent, **1a, b** react stepwise with 2,2'-bipyridyl according to equations (2) and (3) to form the pseudooctahedrally configured sulfinato-*O,O'* complexes (RSO₂)₂Cdbpy [R = C₆H₅ (**3a**), *p*-CH₃C₆H₄ (**3b**)] and the sulfinato-*O* complex {RS(O)O}₂Cdbpy₂ [R = *p*-CH₃C₆H₄ (**4b**)]. **4b** is also obtained from **3b** and 2,2'-bipyridyl in water. In acetone **4b** is converted reversibly into **3b** with elimination of one mole of 2,2'-bipyridyl. The complexes are characterized on the basis of their i. r. spectra.

Bereits in früheren Arbeiten¹⁻⁷⁾ haben wir ausführlich über Parameter diskutiert, die für die gezielte Darstellung von Übergangsmetall-Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen verantwortlich sind. So gelang die Isolierung von Bindungsisomeren bei den zweiwertigen Metallen Mangan⁷⁾, Eisen⁴⁻⁷⁾, Kobalt^{5,6)}, Nickel^{5,6)} und Kupfer¹⁾. In diesem

¹⁾ VIII. Mitteil.: E. Lindner, I.-P. Lorenz und D. Langner, Chem. Ber. **106**, 404 (1973).

²⁾ E. Lindner und G. Vitzthum, Chem. Ber. **102**, 4053 (1969).

³⁾ E. Lindner und G. Vitzthum, Chem. Ber. **102**, 4062 (1969).

⁴⁾ E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, Angew. Chem. **83**, 213 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 193 (1971).

⁵⁾ E. Lindner und I.-P. Lorenz, Chem. Ber. **105**, 1032 (1972).

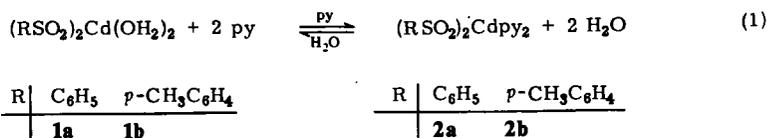
⁶⁾ E. König, E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Ritter, Inorg. Chim. Acta [Padova] **6**, 123 (1972).

⁷⁾ E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, Chem. Ber. **106**, 211 (1973).

Zusammenhang schien es von Interesse, auch einmal das Verhalten von Diaquabis-(organosulfinato-*O,O'*)cadmium(II)-Komplexen gegenüber Pyridin und 2,2'-Bipyridyl zu untersuchen. Gerade beim Cadmium(II) sollten wegen seines gemischten (a,b)-Charakters^{8,9)} ebenfalls Bindungsisomere zu erwarten sein.

Resultate und Diskussion

Läßt man auf die Diaquabis(benzol- bzw. *p*-toluolsulfinato-*O,O'*)cadmium(II)-Komplexe (**1a**, **b**)^{10,11)} unter kurzem Erhitzen Pyridin einwirken, welches gleichzeitig als Reaktionsmedium fungiert, so beobachtet man gemäß (1) einen vollständigen Ligandenaustausch unter Bildung der farblosen Bis(pyridin)-Komplexe **2a**, **b**, welche sich oberhalb 200°C zersetzen. Bei Zugabe von Wasser verläuft Gl. (1) reversibel. Mit Ausnahme von heißem Pyridin, DMSO und Methanol sind **2a**, **b** in sämtlichen gewöhnlichen organischen Solventien unlöslich. Wie aus den IR-Spektren hervorgeht (vgl. Tab. 1), handelt es sich in beiden Fällen eindeutig um Komplexe, in denen die Sulfinat-Liganden über beide Sauerstoffatome an das Cadmium gebunden sind.



Tab. 1. $\nu(\text{SO}_2)$ -, $\delta(\text{SO}_2)$ - und $\nu(\text{CdO}_2)$ -Absorptionen (in cm^{-1}) der Bis(organosulfinato-*O,O'*)-bis(pyridin)cadmium(II)-Komplexe **2a**, **b**

	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{CdO}_2)$	Phase
2a	1005 sst	965 st—sst	585 st	380 s 305 s	fest/KBr Nujol
2b	1005 sst	963 st—sst	575 st	399 s 320 ss	fest/KBr Nujol

Hierfür sprechen sowohl Lage als auch Frequenzdifferenz von $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$. Die IR-Spektren legen demnach eine oktaedrische Umgebung der Zentral-Ionen nahe. Ein direkter Beweis für die *trans*-Anordnung der Pyridin-Liganden läßt sich nicht erbringen. Dennoch nehmen wir an, daß hier, wie in den Ausgangsverbindungen **1a**, **b**¹¹⁾ und bei zahlreichen anderen bereits bekannten analog zusammengesetzten Bis(pyridin)-Komplexen von Mangan(II), Eisen(II), Kobalt(II) und Nickel(II)⁷⁾, eine polymere^{12,13)} Struktur mit *trans*-ständigen Pyridin-Liganden vorliegt. Im Einklang

⁸⁾ F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanismen in der anorganischen Chemie, S. 244, Thieme, Stuttgart 1973.

⁹⁾ S. Ahrland, J. Chatt und N. R. Davies, Quart. Rev. (London) **12**, 265 (1958); S. Ahrland, Structure and Bonding [Berlin] **1**, 207 (1966).

¹⁰⁾ E. Lindner, G. Vitzthum, D. Langner und I.-P. Lorenz, Angew. Chem. **82**, 133 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 160 (1970).

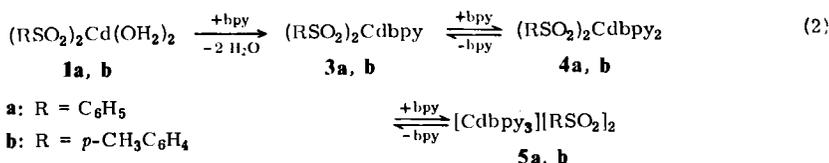
¹¹⁾ P. G. Cookson und G. B. Deacon, Aust. J. Chem. **24**, 935 (1971).

¹²⁾ C. W. Dudley und C. Oldham, Inorg. Chim. Acta [Padova] **2**, 199 (1968).

¹³⁾ E. Lindner, G. Vitzthum und H. Weber, Z. Anorg. Allg. Chem. **373**, 122 (1970).

hiermit steht jedenfalls die geringe Löslichkeit von **2a**, **b** und der schnelle Austausch von Pyridin gegen Wasser. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß auch *Malinovskii* und *Simonov*¹⁴⁾ für py_2CdBr_2 eine polymere Struktur mit *trans*-ständigen Liganden diskutieren. In den Spektren der Pyridin-Komplexe **2a**, **b** ist $\delta(\text{SO}_2)$ gegenüber den Aqua-Komplexen **1a**, **b**¹¹⁾ um 50–60 cm^{-1} kurzweilig verschoben und liegt damit im Erwartungsbereich⁵⁾. — Außerdem wurde eine versuchsweise Zuordnung der Banden für die Cadmium-Sauerstoff-Valenzschwingungen vorgenommen (vgl. Tab. 1).

Nachdem es nicht möglich war, mit Hilfe von Pyridin *S*-verknüpfte Komplexe darzustellen, wurde auch 2,2'-Bipyridyl untersucht, welches sich schon früher als vorteilhafter Ligand für die Darstellung von Bindungsisomeren erwiesen hat. In Sulfinato-Komplexen von Übergangsmetallen läßt es sich im allgemeinen schrittweise addieren, jedoch nicht in allen Fällen auch wieder quantitativ abspalten¹⁻⁷⁾. Verfährt man entsprechend bei den Cadmium-Verbindungen **1a**, **b**, so kann in Abhängigkeit vom Organorest R und vom Lösungsmittel grundsätzlich folgende Umsetzungsreihe formuliert werden:



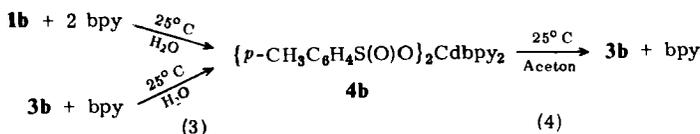
Im folgenden wird nun beschrieben, inwieweit und auf welchen Wegen die Verbindungstypen **3a**, **b**, **4a**, **b** und **5a**, **b** zugänglich sind. Läßt man beispielsweise auf **1b** in Aceton bei 25°C 2,2'-Bipyridyl (= bpy) einwirken, so erhält man den farblosen, in polaren Solventien löslichen Sulfinato-*O,O'*-Komplex **3b** (vgl. auch Diskussion der IR-Spektren). Im Gegensatz hierzu entsteht die analoge Verbindung **3a** aus **1a** ausschließlich unter Verwendung von Äthanol als Reaktionsmedium.

Der Einfluß des Lösungsmittels macht sich hier also auffallend bemerkbar. In dem farblosen Komplex **3a** ist der Sulfinat-Ligand wie bei **3b** über beide Sauerstoffatome an das Cadmium geknüpft. Osmometrische Molekülmasse-Bestimmungen weisen **3a**, **b** als monomer aus.

Die Addition eines weiteren Mols 2,2'-Bipyridyl gelingt nur bei **1b** in Wasser eindeutig, während bei **1a** auf Grund des IR-Spektrums ein Gemisch von **3a** und 2,2'-Bipyridyl vorliegt.

Hier zeigt sich der unterschiedliche induktive Einfluß der verschiedenen Organoreste. Allerdings ist jeweils immer nur der *O*-verknüpfte Komplex zugänglich. Verwendet man Pyridin als Lösungsmittel mit seinem gegenüber Wasser viel weicheren Charakter, so beobachtet man nicht, wie im Falle des Eisens^{4,5)}, eine Isomerisierung zum *S*-Komplex, sondern Ligandenaustausch unter Bildung von **2b**, **4b**, welches sich in polaren organischen Solventien unter Zersetzung löst, erhält man übrigens auch aus **3b** mit 2,2'-Bipyridyl in Wasser.

¹⁴⁾ T. I. *Malinovskii* und Y. A. *Simonov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR 147, 96 (1962) [C. A. 58, 6273 h (1963)].



Cadmium-Verbindungen vom Typ **5a**, **b** konnten dagegen nicht mehr nachgewiesen werden. Die Kation-Anion-Wechselwirkung ist offensichtlich so groß, daß keine Ionenpaarbildung mehr eintritt¹⁾. Ein weiterer Grund für die Nichtexistenz von **5a**, **b** ergibt sich aus einem Vergleich der von *Irving* und *Mellor*^{15,16)} ermittelten Bildungskonstanten für 2,2'-Bipyridyl-Komplexe von Cadmium(II), welche wesentlich geringer sind als diejenigen von Eisen(II), Kobalt(II) und Nickel(II).

In diesem Zusammenhang erscheint es von Interesse, daß sich **3b** nach Gleichung (4) auch durch Ligandenabspaltung in Aceton aus **4b** darstellen läßt. Hier ist Cadmium in seinem Verhalten dem Kupfer¹⁾ völlig an die Seite zu stellen.

Auf Grund des gemischten (a,b)-Charakters des Cadmium(II)-Ions^{8,9)} erscheint es zunächst überraschend, daß es bei Verwendung von Lösungsmitteln mit weichem Charakter nicht gelingt, ausgehend von **1a**, **b** bindungsisomere Sulfinato-*S*-Komplexe zu synthetisieren. Auch eine Isomerisierung des Komplexes **4b**, in welchem eine *O*-Verknüpfung vorliegt, zur *S*-verknüpften Verbindung in Pyridin, wie dies sogar beim Kupfer¹⁾ möglich ist, scheitert beim Cadmium. Dieses unterschiedliche Verhalten ist sicherlich auf die sehr niedrige Komplexbildungskonstante von Bis(2,2'-bipyridyl)-cadmium(II)-Komplexen zurückzuführen^{15,16)}. **4b** ist, wie gezeigt wurde, nur in Wasser als Lösungsmittel zugänglich, welches jedoch für die gezielte Darstellung von *S*-Komplexen zu harten Charakter besitzt.

Tab. 2. $\nu(\text{SO}_2)$ -, $\delta(\text{SO}_2)$ - und $\nu(\text{CdO}_2)$ -Absorptionen (in cm^{-1}) der Sulfinato-Komplexe **3a**, **b** und **4b**

	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ oder $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ oder $\nu_{\text{as}}(\text{SOcd})$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{CdO}_2)$	Phase
3a	1016 st—sst	960 st	587 st	404 sch 311 s	fest/KBr Nujol
3b	1035 st—sst 1014 st—sst	980 st—sst 966 st—sst	577 st	390 s 332 s 323 s	fest/KBr Nujol
4b	1045 sst 1040 st	945 sst 941 sst	565 m	397 s	fest/KBr Nujol

¹⁵⁾ *H. Irving* und *D. H. Mellor*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5222.

¹⁶⁾ *C. K. Jørgensen*, *Inorganic Complexes*, 2. Aufl., S. 72, Academic Press Inc., London und New York 1966.

Auf IR-spektroskopische Kriterien, die in vielen Fällen eine Unterscheidung von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen gestatten, sei auf frühere Arbeiten^{1,3,17)} verwiesen. Nach Lage und Frequenzdifferenz von $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ und $\nu_s(\text{SO}_2)$ in den IR-Spektren (Tab.2) von **3a**, **b** sind die Sulfinsäurereste eindeutig, wie bei **2a**, **b**, über beide Sauerstoffatome an das Cadmium gebunden. Dagegen sprechen die IR-Spektren bei **4b** für eine einzählige *O*-Verknüpfung des *p*-CH₃C₆H₄SO₂⁻-Liganden; $\nu(\text{SO})$ absorbiert zwischen 1045 und 1040 cm⁻¹, $\nu_{as}(\text{SOCd})$ dagegen zwischen 945 und 941 cm⁻¹. $\delta(\text{SO}_2)$ und ν_{as} - bzw. $\nu_s(\text{CdO}_2)$ liegen im gleichen Absorptionsbereich wie in den Pyridin-Komplexen **2a**, **b**. Im Gegensatz zu Kupfer(II) bevorzugt Cadmium(II) also in allen seinen Verbindungen die Koordinationszahl sechs. Diese wird bei **3a**, **b** durch eine *O,O'*- und bei **4b** durch eine *O*-Verknüpfung erreicht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren, wenn notwendig mit aufgesetztem Rückflußkühler, alle Filtrationen mit D 3-Fritten durchgeführt. Gearbeitet wurde unter Ausschluß von Luftsauerstoff in getrockneter N₂-Atmosphäre. Sämtliche organischen Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer. Die Molekülmassen wurden mit einem Dampfdruck-Osmometer der Firma Knauer bestimmt.

I. Darstellung der Bis(organosulfinato-*O,O'*)bis(pyridin)cadmium(II)-Komplexe **2a**, **b**

Allgemeine Vorschrift: 5 mmol (C₆H₅SO₂)₂Cd(OH)₂ (**1a**) bzw. (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cd(OH)₂ (**1b**) werden in 50 ml Pyridin suspendiert und ca. 3 h bei 115°C kräftig gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. fällt eine farblose Verbindung aus. Diese wird abfiltriert, mit Pyridin und anschließend mehrmals mit Äther gewaschen und i. Hochvak. über KOH getrocknet.

1. *Bis(benzolsulfinato-*O,O'*)bis(pyridin)cadmium(II)* (**2a**): Einwaage: 2.15 g (5.00 mmol)
1a. Ausb. 76%.

CdC₂₂H₂₀N₂O₄S₂ (552.94) Ber. Cd 20.33 C 47.79 H 3.65 N 5.07 S 11.60
Gef. Cd 20.30 C 47.43 H 3.73 N 5.15 S 10.36

2. *Bis(pyridin)bis(*p*-toluolsulfinato-*O,O'*)cadmium(II)* (**2b**): Einwaage: 2.29 g (5.00 mmol)
1b. Ausb. 90%.

CdC₂₄H₂₄N₂O₄S₂ (580.99) Ber. Cd 19.35 C 49.62 H 4.16 N 4.82 S 11.04
Gef. Cd 19.01 C 49.27 H 4.03 N 4.87 S 10.79

II. Darstellung der Bis(organosulfinato-*O,O'*)(2,2'-bipyridyl)cadmium(II)-Komplexe **3a**, **b**

1. *Bis(benzolsulfinato-*O,O'*)(2,2'-bipyridyl)cadmium(II)* (**3a**): Zu einer Aufschlämmung von 1.06 g (2.46 mmol) **1a** in 50 ml Äthanol gibt man 963 mg (6.17 mmol) 2,2'-Bipyridyl, wobei eine rötliche Lösung entsteht. Nach schrittweisem Versetzen mit insgesamt 130 ml Petroläther (Sdp. 60–80°C) fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemp. filtriert man, wäscht mehrere Male mit Petroläther und trocknet i. Hochvak. Ausb.

¹⁷⁾ G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.* **83**, 315 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 315 (1971).

ca. 59%, Zers.-P. 159–161°C, löslich in polaren Solventien sowie in CHCl₃ (Zers. nach einigen min), unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Aceton, Äther und THF.

CdC₂₂H₁₈N₂O₄S₂ (550.92) Ber. Cd 20.40 C 47.96 H 3.29 N 5.08 S 11.64
 Gef. Cd 20.21 C 47.64 H 3.20 N 4.74 S 11.37
 Mol.-Masse 593 (osmometr. in CHCl₃).

2. (2,2'-Bipyridyl)bis(*p*-toluolsulfinato-*O*,*O'*)cadmium(II) (3b)

a) Aus **1b** und *bpy*: Zu einer Suspension von 820 mg (1.79 mmol) **1b** in Aceton gibt man 698 mg (4.47 mmol) 2,2'-Bipyridyl und rührt 12 h bei Raumtemp. Den weißen Niederschlag saugt man ab, wäscht nochmals mit Aceton und trocknet i. Hochvak. Ausb. 84%, Zers.-P. 211–215°C, löslich in polaren Solventien sowie in CHCl₃, unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Aceton, Äther und THF.

CdC₂₄H₂₂N₂O₄S₂ (578.98) Ber. Cd 19.41 C 49.79 H 3.83 N 4.84 S 11.08
 a) Gef. Cd 19.18 C 49.27 H 3.75 N 4.82 S 11.29
 b) Gef. Cd 19.00 C 49.58 H 3.80 N 4.79 S 10.59
 Mol.-Masse 563 (osmometr. in CHCl₃)

b) Aus **4b**: 2.20 g (3.00 mmol) **4b** schlämmt man in 50 ml Aceton auf und rührt 5 h bei Raumtemp. Den unlöslichen weißen Rückstand filtriert man, wäscht nochmals mit Aceton und trocknet i. Hochvak. Ausb. ca. 48%.

III. Darstellung von Bis(2,2'-bipyridyl)bis(*p*-toluolsulfinato-*O*)cadmium(II) (4b)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Aufschlämmung von **1b** bzw. **3b** in Wasser gibt man 2,2'-Bipyridyl, wobei eine rötliche Lösung entsteht. Nachdem man von unlöslichen Bestandteilen filtriert hat, engt man die Lösung i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. solange ein, bis sich ein nahezu farbloser Niederschlag abscheidet. Anschließend rührt man noch einige Zeit, filtriert vom Lösungsmittel, wäscht mehrere Male mit dem Filtrat und trocknet über P₄O₁₀.

1. Aus **1b** und *bpy*: Einwaage 970 mg (2.12 mmol) **1b** und 826 mg (5.29 mmol) *bpy*. Ausb. ca. 85%, Zers.-P. >115°C.

CdC₃₄H₃₀N₄O₄S₂ (735.17) Ber. Cd 15.29 C 55.55 H 4.11 N 7.62 S 8.72
 a) Gef. Cd 14.81 C 55.31 H 4.18 N 7.15 S 8.21
 b) Gef. Cd 15.09 C 55.91 H 4.41 N 7.48 S 8.83

2. Aus **3b** und *bpy*: Einwaage 1.73 g (3.00 mmol) **3b** und 469 mg (3.00 mmol) *bpy*. Ausb. 50.6%.