

Gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen einiger Übergangsmetalle, XI¹⁾

Bindungsisomerie bei Sulfinato-Komplexen von Zink(II)

Ekkehard Lindner*, Dieter W. R. Frembs und Detlef Krug

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

Eingegangen am 28. Juni 1974

Gemäß Gl. (1) gelingt, ausgehend von den Sulfinato-*O,O'*-Komplexen $(\text{RSO}_2)_2\text{Zn}(\text{OH}_2)_2$ (**1a,b**), die schrittweise Addition von 2,2'-Bipyridyl, wobei die Mono-, Bis- und Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexe **2a,b**, **3a,b** und **4a,b** entstehen. Im Falle der Bis(2,2'-bipyridyl)-Komplexe **3a,b** wurden die bindungsisomeren Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexe **3aO**, **3bO** und **3aS**, **3bS** erhalten. Aus **4a,b** läßt sich mit Aceton reversibel ein mol 2,2'-Bipyridyl gemäß Gl. (7) unter Bildung von **3aO** und **3bO** abspalten. Die neu dargestellten Verbindungen werden IR-spektroskopisch charakterisiert. Im Falle von **4a,b** sind DTA-, TG- und DTG-Messungen durchgeführt worden.

Directed Synthesis of Sulfinato-*O* and -*S* Complexes of some Transition Metals, XI¹⁾

Linkage Isomerism in Sulfinato Complexes of Zinc(II)

Starting from the sulfinato-*O,O'* complexes $(\text{RSO}_2)_2\text{Zn}(\text{OH}_2)_2$ (**1a,b**) the mono-, bis-, and tris(2,2'-bipyridyl) complexes **2a,b**, **3a,b**, and **4a,b** are produced according to equation (1) by stepwise addition of 2,2'-bipyridyl. In the case of the bis(2,2'-bipyridyl) complexes **3a,b** the linkage-isomeric sulfinato-*O* and -*S* complexes **3aO**, **3bO**, and **3aS**, **3bS** are obtained. From **4a,b** 1 mole of 2,2'-bipyridyl can be eliminated reversibly with acetone according to equation (7) with formation of **3aO** and **3bO**. The newly prepared compounds were characterized on the basis of their i. r. spectra. In the case of **4a,b** DTA, TG, and DTG measurements were carried out.

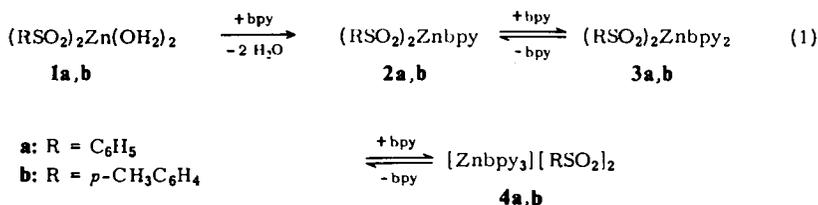
Der RSO_2^- -Rest gehört zu den ganz wenigen besonders typisch ambivalenten Liganden, da er nicht nur ein- und zweizählig fungieren, sondern auch verschiedene Koordinationspartner anbieten kann. Die Strukturen von Sulfinato-Komplexen werden durch die Fähigkeit der RSO_2^- -Gruppe bestimmt, sowohl als einzähliger Ligand (Sulfinato-*O*- und -*S*)²⁻⁵⁾ aufzutreten als sich auch zweizählig über beide Sauerstoff-

- 1) X. Mittel.: E. Lindner, D. W. R. Frembs und D. Langner, Z. Naturforsch. **29b**, 569 (1974).
- 2) G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. **83**, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 315 (1971), und die dort zit. Lit.
- 3) E. Lindner und I.-P. Lorenz, Chem. Ber. **105**, 1032 (1972).
- 4) E. König, E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Ritter, Inorg. Chim. Acta **6**, 123 (1972).
- 5) E. Lindner, I.-P. Lorenz und D. Langner, Chem. Ber. **106**, 404 (1973).

atome (Sulfinato-*O,O'*)⁶⁻¹²) oder ein Sauerstoff- und das Schwefelatom (Sulfinato-*O,S*)¹³) entweder intra- oder intermolekular an das Koordinationszentrum zu binden. Sulfinato-Komplexe eignen sich, wie in zahlreichen Arbeiten gezeigt wurde, besonders gut als Modellsubstanzen zum Nachweis verschiedenster Isomerieerscheinungen. So kennt man bei diesen Systemen Struktur-^{12,14}), Ionisations-¹⁵) und Bindungsisomerie^{3-5,16-21}). Die Darstellung von Bindungsisomeren gelang uns speziell bei den zweiwertigen Metallen Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer durch Austausch- bzw. Additionsreaktionen der betreffenden Diaquobis(organosulfinato-*O,O'*)metall(II)-Komplexe⁶) mit 2,2'-Bipyridyl. Um die noch verbleibende Lücke in der Reihe der 3d-Metalle zu schließen, lag es nahe, mit Hilfe der von uns entwickelten Methode zur Darstellung von bindungsisomeren Sulfinato-Komplexen auch das Verhalten entsprechender Zink(II)-Verbindungen des Typs (RSO₂)₂Zn(OH₂)₂^{9,11}) (R = Organorest) gegenüber 2,2'-Bipyridyl zu untersuchen.

Resultate und Diskussion

Geht man von Diaquobis(organosulfinato-*O,O'*)zink(II)-Komplexen aus, so läßt sich durch Austausch- bzw. Additions- oder Abspaltungsreaktionen mit 2,2'-Bipyridyl (= bpy) in Abhängigkeit vom Organorest und vom Lösungsmittel folgende Umsetzungsreihe formulieren:



Im folgenden wird nun gezeigt, wie man die einzelnen Verbindungstypen I—4 darstellen kann. Läßt man auf den Diaquobis(benzolsulfinato-*O,O'*)zink(II)-Komplex

- 6) C. W. Dudley und C. Oldham, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 199 (1968).
- 7) E. Lindner, G. Vitzthum und H. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **373**, 122 (1970).
- 8) E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, *Chem. Ber.* **103**, 3182 (1970).
- 9) E. Lindner, G. Vitzthum, D. Langner und I.-P. Lorenz, *Angew. Chem.* **82**, 133 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 160 (1970).
- 10) E. König, E. Lindner, I.-P. Lorenz, G. Ritter und H. Gausmann, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 3305 (1971).
- 11) P. G. Cookson und G. B. Deacon, *Aust. J. Chem.* **24**, 935 (1971).
- 12) E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, *Chem. Ber.* **106**, 211 (1973).
- 13) E. Lindner und W. Reuther, unveröffentlicht.
- 14) E. Lindner und G. Vitzthum, *Chem. Ber.* **102**, 4062 (1969).
- 15) E. Lindner und G. Vitzthum, *Angew. Chem.* **82**, 322 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 308 (1970).
- 16) G. B. Deacon und P. W. Felder, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 493 (1968).
- 17) G. B. Deacon und P. W. Felder, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6895 (1968).
- 18) G. B. Deacon und P. W. Felder, *Aust. J. Chem.* **22**, 549 (1969).
- 19) P. J. Pollick, J. P. Bibler und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **16**, 201 (1969).
- 20) C. D. Cook und G. S. Jauhal, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1464 (1968).
- 21) E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, *Angew. Chem.* **83**, 213 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 193 (1971).

(1a) in Aceton oder THF unter Rückflußbedingungen 2,2'-Bipyridyl einwirken, so erhält man in hohen Ausbeuten den 2,2'-Bipyridyl-Komplex (C₆H₅SO₂)₂Znbp (2a).

Die entsprechende *p*-Toluolverbindung 2b bildet sich dagegen nur in Pyridin bei 50°C aus 1b oder (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Znpy¹⁾.

Osmometrische Molekülmasse-Bestimmungen weisen 2a, b als monomer aus. Ihre IR-Spektren unterscheiden sich wesentlich im Bereich von 1050 und 900 cm⁻¹ (vgl. Tab.). Das Spektrum von 2a weist bei 1031 und 1018 bzw. 965, 915 und 908 cm⁻¹ (fest/KBr) fünf intensive Absorptionen auf, welche für ν_{as}(SO₂) bzw. ν(SO) und für ν_s(SO₂) bzw. ν_{as}(SOZn) charakteristisch sind²⁻⁴⁾. Lage und Frequenzdifferenz der Banden sprechen für eine gemischte Sulfinato-*O,O'*- und Sulfinato-*O*-Verknüpfung. Dies kann nur dahingehend interpretiert werden, daß ein RSO₂⁻-Ligand zweizählig, der andere dagegen einzählig über Sauerstoff an das Zink geknüpft ist. Die Bindungsverhältnisse in 2a lassen sich somit mit denjenigen des Pyridin-Komplexes (C₆H₅SO₂)₂Znpy¹⁾ vergleichen. Da 2,2'-Bipyridyl zweizählig fungiert, ergibt sich für das Zentralatom Zink zwangsläufig die Koordinationszahl fünf, welche bereits bei zahlreichen anderen Zinkverbindungen^{1, 22-25)} nachgewiesen wurde.

Für 2a diskutieren wir somit eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung des Zentralions. Bei Annahme eines solchen Strukturmodells dürfte die räumliche Anordnung der Liganden am günstigsten sein²⁶⁾. Die *p*-Toluolverbindung 2b weist dagegen die erwarteten zwei Absorptionsbanden bei 1010 und 945 cm⁻¹ (fest/KBr) auf, welche ν_{as}(SO₂) und ν_s(SO₂) zuzuordnen sind. Beide *p*-CH₃C₆H₄SO₂⁻-Liganden sind eindeutig über je zwei Sauerstoffatome an das Zink geknüpft. 2b kann strukturell den schon bekannten pseudooktaedrisch konfigurierten Sulfinato-*O,O'*-(2,2'-bipyridyl)-Komplexen von Mangan(II) und Eisen(II)^{12, 14)} an die Seite gestellt werden. Mit 2a, b liegt damit ein weiteres Beispiel für das unterschiedliche strukturelle Verhalten von Benzol- und *p*-Toluolsulfinatozink(II)-Komplexen vor. Möglicherweise ist die beim *p*-Toluolsulfinat-Liganden festgestellte größere Tendenz, in jedem Fall zweizählig zu fungieren, auf dessen stärker nucleophilen Charakter gegenüber dem C₆H₅SO₂⁻-Rest zurückzuführen. Überraschend erscheint außerdem, daß im Falle von 2b aus Pyridin als Lösungsmittel mit weichem Charakter ein Sulfinato-*O,O'*-Komplex entsteht. Offensichtlich bevorzugt das Zink in seinen Sulfinatderivaten mit 2,2'-Bipyridyl Koordinationszahlen größer als vier, welche nur durch Bindungen über beide Sauerstoffatome der RSO₂⁻-Reste verwirklicht werden können.

Erniedrigt man bei der Umsetzung von 1a mit 2,2'-Bipyridyl die Reaktionstemperatur, arbeitet jedoch sonst unter gleichen Bedingungen wie oben, so stellt man nicht nur Ligandenaustausch, sondern zusätzlich Addition eines weiteren Mols 2,2'-Bipyri-

22) D. P. Graddon und D. G. Weeden, Aust. J. Chem. **16**, 980 (1963), und die dort zit. Lit.; Aust. J. Chem. **17**, 607 (1964).

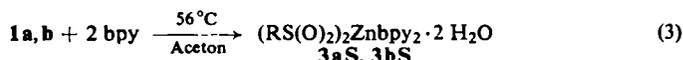
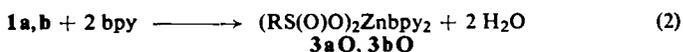
23) C. Postmus, J. R. Ferraro und W. Wozniak, Inorg. Chem. **6**, 2030 (1967).

24) K. A. Fraser und M. M. Harding, Acta Crystallogr. **22**, 75 (1967), und die dort zit. Lit.

25) F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Aufl., S. 536 und 547, und die dort zit. Lit.; Verlag Chemie, Weinheim 1974.

26) F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanismen in der anorganischen Chemie, S. 120, Thieme-Stuttgart 1973.

dyl fest unter Bildung des farblosen Bis(benzolsulfonato-*O*)bis(2,2'-bipyridyl)zink(II)-Komplexes **3aO**. Die entsprechende *p*-Toluolsulfonato-Verbindung **3bO** entsteht im gleichen Lösungsmittel aus **1b** und 2,2'-Bipyridyl unter Rückflußbedingungen. **3bO** erhält man auch aus **1b** in THF im Einschlußrohr bei 65°C. Der stärker nucleophile Charakter des *p*-CH₃C₆H₄SO₂⁻-Liganden im Vergleich zum C₆H₅SO₂⁻-Rest macht sich auch hier wieder bemerkbar, da ersterer bei der Umsetzung von **1b** zu **3bO** erst bei 56°C, letzterer dagegen bei der Reaktion von **1a** zu **3aO** schon bei 0°C von einer zweizähligen in eine jeweils einzählige Funktion übergeführt wird.



a: R = C₆H₅

b: R = *p*-CH₃C₆H₄

Nachdem es gelang, die auf Grund der IR-Spektren (vgl. Tab.) *O*-koordinierten Sulfonato-Komplexe **3aO** und **3bO** darzustellen, wurde versucht, auch die entsprechenden bindungsisomeren Bis(organosulfonato-*S*)bis(2,2'-bipyridyl)zink(II)-Komplexe zugänglich zu machen. Dies gelingt, wenn man **1a,b** mit 2,2'-Bipyridyl in Aceton unter Rückflußbedingungen umsetzt. Hierbei bilden sich, wie schon erwähnt, **2a** und **3bO**, welche infolge ihrer Schwerlöslichkeit im genannten Lösungsmittel abfiltriert werden können. Läßt man die Filtrate nun ca. eine Woche bei Raumtemperatur stehen, so erhält man in geringer Ausbeute rubinrote bzw. gelbe Kristalle, bei denen es sich um die bindungsisomeren Komplexe **3aS** bzw. **3bS** handelt. Diese kristallisieren zunächst mit Aceton und Wasser; ersteres läßt sich im Hochvakuum jedoch leicht irreversibel abspalten. **3bS** entsteht in so minimaler Ausbeute, daß es nur IR-spektroskopisch einwandfrei nachweisbar ist (vgl. Tab.).

3aO und **3bO** können im Gegensatz zu den entsprechenden *O*-Isomeren von Eisen(II)^{3,4,12}, Nickel(II)^{3,4} und Kupfer(II)⁵ auch nach längerem Erhitzen in Pyridin nicht in die bindungsisomeren *S*-Komplexe übergeführt werden.

Bezüglich der IR-spektroskopischen Kriterien, welche eine Unterscheidung zwischen Sulfonato-*O*- und -*S*-Komplexen erlauben, sei auf zahlreiche frühere Arbeiten verwiesen^{2,14,21}. Lage und Frequenzdifferenz von $\nu_{\text{as}}(\text{SOZn})$ und $\nu(\text{SO})$ der in der Tab. aufgeführten Sulfonato-Komplexe **3aO** und **3bO** sprechen eindeutig für eine einzählige Verknüpfung der RSO₂⁻-Liganden über Sauerstoff. In den Spektren von **3aS** und **3bS** erscheinen zwischen 1220 und 1200 bzw. 1035 und 1015 cm⁻¹ (fest/KBr) je zwei intensive Absorptionen, welche den antisymmetrischen und symmetrischen SO₂-Valenzschwingungen entsprechen. Auf Grund unserer früheren Erfahrungen liegt daher zweifelsfrei eine *S*-Verknüpfung vor, wobei die Sulfinat-Liganden in *cis*-Stellung an das Zink geknüpft sind. Daß **3aS** und **3bS** tatsächlich zunächst mit Aceton kristallisieren, wird u. a. durch eine starke Bande bei 1718 (**3aS**) bzw. 1710 cm⁻¹ (fest/KBr) (**3bS**), die $\nu(\text{C}=\text{O})$ entspricht, bewiesen. Diese verschwindet beim Behandeln von **3aS** bzw. **3bS** im Vakuum, wobei die charakteristischen Absorptionen für die OH₂-Valenz- und -Deformationsschwingungen zurückbleiben (vgl. Tab.).

Tab. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der dargestellten Sulfinato-Komplexe

	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a)}$	$\delta(\text{H}_2\text{O})^{\text{a)}$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)^{\text{a)}$ bzw. $\nu(\text{SO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)^{\text{a)}$ bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{SOZn})$	$\gamma(\text{C-H})^{\text{a)}$ (bpy)	$\delta(\text{SO}_2)^{\text{a)}$	$\nu(\text{ZnO}_2)^{\text{b)}$	$\nu(\text{ZnS}_2)^{\text{b)}$	$\nu(\text{Zn-N})^{\text{b)}$
2a			1031 st 1018 sst	965 st 915 st 908 st	778 st 759 st	591 st			239 m 193 m ^{e)}
2b			1010 st-sst	945 sst	815 st?	593 m 580 sch	442 m 340 s		223 m
3aO			1072 sst 1055 sst	955 sst 938 sst	770 sst 761 st	590 st	433 s 357 ss		225 m ^{e)} 181 m ^{e)} 170 m ^{e)}
3aS	3445 m, b	1638 s-m	1220 sst 1205 sst	1035 sst 1017 sst	770 m 764 st	565 m		317 ss 354 ss	231 m
3bO			1057 sst	934 sst	772 st 765 st	581 st	447 st 356 s 349 s		237 m
3bS	3540 m, b 3490 m, b	1645 m, b	1220 sst 1200 sst	1035 sst 1015 sst	775 st				
4a	3435 st, b	1644 m, b	1045 sst 1032 sst 1014 sst	970 sch 960 sst	768 st 758 st	585 m 575 m			237 m
4b	3425 st, b	1636 m, b	1036 sst 1017 sst	965 sst	776 st 770 st	578 m			239 m

a) Phase: fest/KBr.

b) Phase: Nujol-Suspension.

c) Phase: Polyäthylen.

Die Komplexbildungskonstanten^{27, 28)} sind in der Größenordnung, daß die Tris-(2,2'-bipyridyl)zink(II)-Komplexe **4a, b** in Wasser als Lösungsmittel gerade noch zugänglich sind:



Allerdings muß hier unter sehr milden Bedingungen gearbeitet und das Lösungsmittel vorsichtig über P_4O_{10} entfernt werden. **4a, b** kristallisieren auch nach dem Trocknen mit zwei mol Wasser und sind extrem empfindlich gegenüber sämtlichen organischen Lösungsmitteln, die partielle Abspaltung von 2,2'-Bipyridyl bereits bei Raumtemperatur bewirken. Für den ionischen Aufbau von **4a, b** sprechen die Äquivalentleitfähigkeiten.

Versucht man das koordinativ gebundene Wasser im Hochvakuum zu entfernen, so zersetzen sich die Tris(2,2'-bipyridyl)zink(II)-bis(organosulfinate) **4a, b**, wie in einer simultan durchgeführten Differential-Thermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TG) und Differential-Thermogravimetrie (DTG) nachgewiesen werden konnte. Schon unmittelbar nach Beginn der Messungen tritt ein Gewichtsverlust auf, der sich bis etwa 310°C fortsetzt. Obwohl die TG-Kurven keine vollständige Trennung der Stufen aufweisen, erscheinen die für **4a, b** im folgenden getroffenen Zuordnungen sinnvoll: Im Temperaturintervall zwischen 20 und 70°C findet die Dehydratation der Komplexe statt. Noch vor Beendigung dieser Wasser-Eliminierung beginnt jedoch die Abspaltung eines 2,2'-Bipyridyl-Moleküls. Dieser endotherme Vorgang ist bei 170 (**4a**) bzw. 190°C (**4b**) beendet. In den Temperaturbereich dieser Abspaltungsreaktion fallen auch die im Kapillarröhrchen beobachteten Schmelzpunkte (vgl. exp. Teil). Die mit diesem Schmelzvorgang verbundene Verringerung der Oberfläche äußert sich in einer vorübergehenden merklichen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, was aus den DTG-Kurven eindeutig hervorgeht. Unmittelbar auf die Freisetzung von 1 mol 2,2'-Bipyridyl folgt die Eliminierung eines weiteren 2,2'-Bipyridyl-Moleküls in einer zunächst langsam verlaufenden Reaktion. Bei etwa 290°C stellt man dann eine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit fest, was durch ein deutliches Signal in den DTG-Kurven zum Ausdruck kommt. Auffällig an diesem Vorgang ist bei beiden Verbindungen der exotherme Verlauf der Abspaltungsreaktion. Der Energiegewinn läßt sich nur mit einer noch nicht näher untersuchten Umlagerung der aus **4a, b** gebildeten Restmoleküle erklären. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen neben der bereits festgestellten Instabilität der Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexe **4a, b** deutlich, daß eine gezielte Darstellung der Bis(organosulfinato-O)bis(2,2'-bipyridyl)-zink(II)-Komplexe **3aO** und **3bO** durch trockenes Erhitzen von **4a, b** nicht möglich ist²⁹⁾.

4a, b sind im Bereich von $1045\text{--}960 \text{ cm}^{-1}$ (fest/KBr) durch fünf bzw. drei starke Absorptionsbanden charakterisiert (vgl. Tab.), welche vor allem SO_2 -Valenzschwingungen entsprechen. Indessen ist nicht auszuschließen, daß einige dieser Banden ent-

²⁷⁾ H. Irving und D. H. Mellor, J. Chem. Soc. 1962, 5222.

²⁸⁾ C. K. Jørgensen, Inorganic Complexes, 2. Aufl., S. 72, Academic Press Inc., London und New York 1966.

²⁹⁾ K. Madeja, W. Wilke und S. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 306 (1966).

Dieses Verhalten erinnert an die Ligandenabspaltungsreaktionen bei den Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexen von Eisen(II), Kobalt(II) und Nickel(II)^{3,4)}.

Daß die Ausbeute der S-Isomeren **3aS** und **3bS** insgesamt so gering ist, hängt sicherlich mit dem erheblichen (a)-Charakter³¹⁾ des Zinks zusammen. Um so bemerkenswerter ist es, daß es trotzdem gelingt, wenn auch nur in geringen Mengen, von Zink(II) bindungsisomere Sulfinato-Komplexe zu synthetisieren.

Die entsprechenden O-Komplexe **3aO** und **3bO** sind außerordentlich stabil. Selbst nach längerem Erhitzen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln war es nicht möglich, weiteres 2,2'-Bipyridyl abzuspalten. Reversibel ist der Prozeß gemäß Gl. (1) also nur zwischen **3aO**, **3bO** und **4a, b**.

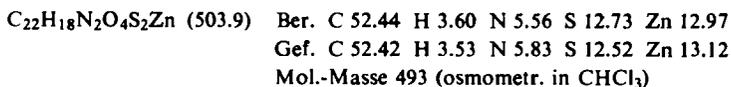
Herrn *F. Beer*, Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen, danken wir für die Durchführung der differenzthermoanalytischen, thermogravimetrischen und differentialthermogravimetrischen Simultanbestimmungen. Herrn *Dr. V. Hofmann*, Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, danken wir für die Aufnahme der FIR-Spektren. Schließlich gilt unser Dank der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgasatmosphäre (gereinigter Stickstoff) durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre, die, falls erforderlich, mit Rückflußkühler versehen waren; alle Filtrationen erfolgten mit D 3-Fritten. Sämtliche organischen Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. Technisches Aceton wurde nach der Behandlung mit KMnO₄ unter Rückfluß noch zweimal über P₄O₁₀ unter Stickstoff destilliert. IR-Spektren: Beckman IR 12 und IR 33 Gitterspektralphotometer; FIR-Spektren: Polytec FIR 30-Vakuum-Interferometer. DTA, TG, DTG: Simultan-Thermowaage der Fa. Netzsch unter Verwendung von Platintiegeln mit durchlochttem Deckel i. Hochvak., Aufheizrate 2°C/min; Molekülmasse-Bestimmungen: Dampfdruck-Osmometer der Firma Knauer; Leitfähigkeitsbestimmungen: WTW Digitalmeter DIGI 610. Die Identität der nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen Komplexe ergab sich aus den Elementaranalysen und IR-Spektren.

1. Darstellung der Bis(organosulfinato)(2,2'-bipyridyl)zink(II)-Verbindungen **2a, b**

1. *Bis(benzolsulfinato)(2,2'-bipyridyl)zink(II)* (**2a**): 980 mg (2.5 mmol) (C₆H₅SO₂)₂Zn(OH)₂ (**1a**) werden mit 975 mg (6.25 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 50 ml Aceton oder THF 20 h unter Rückfluß erhitzt. Kurz vor dem Sieden tritt Lösung ein. Bei längerem Erhitzen bildet sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag, den man abfiltriert, mit Aceton wäscht und i. Hochvak. trocknet. Ausb. 87%, Schmp. 152°C, löslich in CHCl₃ oder CH₂Cl₂, unlöslich in Aceton, THF, Äther und Kohlenwasserstoffen.



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

a) Aus (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Zn(OH)₂ (**1b**) und bpy: Das Gemisch aus 1.42 g (3.45 mmol) **1b** und 1.10 g (7.0 mmol) 2,2'-Bipyridyl versetzt man mit frisch über KOH dest. Pyridin und

³¹⁾ *S. Ahrland, J. Chatt und N. R. Davies*, Quart. Rev. (London) **12**, 265 (1958); *S. Ahrland*, Struct. Bonding (Berlin) **1**, 207 (1966).

läßt 5 h bei 50°C reagieren, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. fällt eine farblose Verbindung aus, die man 12 h bei Raumtemp. rührt, mit Pyridin und mehrmals mit Äther wäscht und i. Hochvak. über KOH trocknet. Ausb. 63%, Schmp. 190°C, unlöslich in allen gewöhnlichen organischen Solvenzien.

$C_{24}H_{22}N_2O_4S_2Zn$ (531.9) Ber. C 54.19 H 4.17 N 5.27 S 12.06
Gef. C 54.24 H 4.54 N 5.44 S 12.22
Mol.-Masse 568 (osmometr. in Pyridin)

b) Aus (*p*- $CH_3C_6H_4SO_2$)₂Znpy und bpy: Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 2a). Einwaage 406.7 mg (0.89 mmol) (*p*- $CH_3C_6H_4SO_2$)₂Znpy und 292.1 mg (1.87 mmol) 2,2'-Bipyridyl. Ausb. 60%.

II. Darstellung der Bis(organosulfinato-*O*)bis(2,2'-bipyridyl)zink(II)-Komplexe 3aO, 3bO und 1a, b und 2a, b

1. Bis(benzolsulfinato-*O*)bis(2,2'-bipyridyl)zink(II) (3aO)

a) Aus 1a und bpy: 1.55 g (4.04 mmol) 1a läßt man mit 1.58 g (10.1 mmol) 2,2'-Bipyridyl bei ca. 0°C in 50 ml Aceton 18 h reagieren. Den unlöslichen farblosen Rückstand wäscht man nach Filtrieren mit gekühltem Aceton und trocknet i. Hochvak.; Ausb. 95%, Schmp. 169 bis 173°C, unlöslich in Aceton, THF, Äther und Kohlenwasserstoffen.

$C_{32}H_{26}N_4O_4S_2Zn$ (660.1) Ber. C 58.23 H 3.97 N 8.49 S 9.72 Zn 9.90
Gef. C 57.22 H 3.91 N 8.18 S 9.53 Zn 10.33

b) Aus 2a und bpy: 850 mg (1.69 mmol) 2a in 20 ml DMSO rührt man mit 865 mg (5.4 mmol) 2,2'-Bipyridyl 12 h bei 70°C. Nach Abkühlen auf Raumtemp. versetzt man mit Äther und rührt, bis sich ein farbloser Niederschlag bildet. Diesen saugt man ab, wäscht mehrmals mit Äther und trocknet i. Hochvak.; Ausb. 69%.

2. Bis(2,2'-bipyridyl)bis(*p*-toluolsulfinato-*O*)zink(II) (3bO)

a) Aus 1b und bpy in Aceton: 740 mg (1.8 mmol) 1b und 702 mg (4.5 mmol) 2,2'-Bipyridyl werden 12 h in 50 ml Aceton unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine gelbe, feinkristalline Verbindung bildet, die man absaugt, mit Aceton wäscht und i. Hochvak. trocknet. Ausb. 90%, Schmp. 168–172°C, unlöslich in Aceton, THF, Äther und Kohlenwasserstoffen.

$C_{34}H_{30}N_4O_4S_2Zn$ (688.1) Ber. C 59.34 H 4.39 N 8.14 S 9.32 Zn 9.50
Gef. C 59.12 H 4.31 N 7.92 S 9.57 Zn 9.20

b) Aus 1b und bpy in THF: 1.05 g (2.55 mmol) 1b setzt man mit 996 mg (6.38 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 40 ml THF bei 65°C 11 d im Einschlußrohr um. Den entstehenden gelben, feinkristallinen Feststoff saugt man ab, wäscht mit THF und trocknet i. Hochvak.; Ausb. ca. 98%.

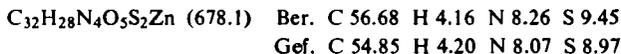
c) Aus 2b und bpy: 350.8 mg (0.66 mmol) 2b erhitzt man 20 h mit 1.03 g (6.6 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 50 ml Aceton unter Rückfluß. Die entstehende gelbe Verbindung saugt man ab, wäscht mit Aceton und trocknet i. Hochvak.; Ausb. ca. 90%.

III. Darstellung der Bis(organosulfinato-*S*)bis(2,2'-bipyridyl)zink(II)-Komplexe 3aS, 3bS

1. Bis(benzolsulfinato-*S*)bis(2,2'-bipyridyl)zink(II) (3aS): Das bei der Umsetzung I.1 in Aceton erhaltene farblose Filtrat läßt man etwa eine Woche bei Raumtemp. stehen, wobei sich rubinrote, in der Lösung durchscheinende prismenförmige Kristalle abscheiden, während sich die Farbe des Filtrats gleichzeitig nach gelbrot verändert. Unmittelbar nach der Isolierung besitzt 3aS die Zusammensetzung $(C_6H_5S(O)_2)_2Znbp_2 \cdot CH_3COCH_3 \cdot H_2O$. Schmp. ca. 158°C.

$C_{35}H_{34}N_4O_6S_2Zn$ (736.2) Ber. C 57.10 H 4.63 N 7.61 Gef. C 56.74 H 4.55 N 7.43

Bewahrt man die Verbindung längere Zeit i. Hochvak. auf, so wird irreversibel Aceton abgespalten, und die Kristalle nehmen eine rotbraune Farbe an. Ausb. < 1%, Schmp. 190 bis 191°C, lösl. in Wasser und Methanol.



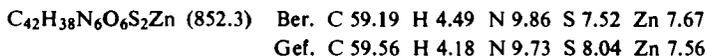
2. *Bis(2,2'-bipyridyl)bis(p-toluolsulfonato-S)zink(II) (3bS)*: Das bei der Umsetzung II.2.a) erhaltene gelbe Filtrat reichert man mit ca. 1.0 g (6.4 mmol) 2,2'-Bipyridyl an. Im Verlaufe von etwa einer Woche bilden sich feine gelbe Nadeln. Die Identifizierung von **3bS** als Aceton-Addukt ist wegen der sehr geringen Ausb. nur IR-spektroskopisch möglich.

IV. Darstellung der *Tris(2,2'-bipyridyl)zink(II)-bis(organo-sulfinate) 4a, b*

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Aufschlammung von **1a, b**, **2a** oder **3aO**, **3bO** in Wasser fügt man bei Raumtemp. die stöchiometrische Menge 2,2'-Bipyridyl, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Nachdem man von unlöslichen Bestandteilen filtriert hat, engt man die Lösung bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. nahezu ein. Letzte Reste von Wasser werden durch Trocknen über P_4O_{10} (ohne Vakuum) entfernt.

1. *Tris(2,2'-bipyridyl)zink(II)-bis(benzolsulfinat) (4a)*

a) *Aus 1a und bpy*: Einwaage 3.51 g (9.15 mmol) **1a** und 4.29 g (27.45 mmol) 2,2'-Bipyridyl. Ausb. 94%, Schmp. > 124°C.



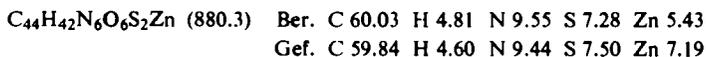
Äquivalentleitfähigkeit in H_2O bei 23°C: $\lambda = 109.9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$; $c = 2.01 \text{ mmol/Liter}$.

b) *Aus 2a und bpy*: Einwaage 2.56 g (5.08 mmol) **2a** und 1.59 g (11.16 mmol) 2,2'-Bipyridyl. Ausb. ca. 85%.

c) *Aus 3aO und bpy*: Einwaage 913 mg (1.38 mmol) **3aO** und 216 mg (1.38 mmol) 2,2'-Bipyridyl. Ausb. 63%.

2. *Tris(2,2'-bipyridyl)zink(II)-bis(p-toluolsulfinat) (4b)*

a) *Aus 1b und bpy*: Einwaage 4.15 g (10.08 mmol) **1b** und 4.72 g (30.25 mmol) 2,2'-Bipyridyl. Ausb. 92%, Schmp. > 105°C.



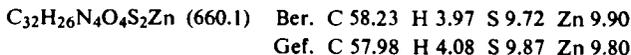
Äquivalentleitfähigkeit in H_2O bei 23°C: $\lambda = 100.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$; $c = 1.97 \text{ mmol/Liter}$.

b) *Aus 3bO und bpy*: Einwaage 2.88 g (4.18 mmol) **3bO** und 0.65 g (4.18 mmol) 2,2'-Bipyridyl. Ausb. 88%.

V. Darstellung von **3aO** und **3bO** aus **4a, b**

Allgemeine Vorschrift: Man behandelt **4a, b** ca. 8 h mit 70 ml siedendem Aceton in einer Durchflußextraktionsfritte. Den gelben Rückstand auf der Fritte trocknet man i. Hochvak.

1. *Bis(benzolsulfinato-O)bis(2,2'-bipyridyl)zink(II) (3aO)*: Einwaage 1.33 g (1.56 mmol) **4a**, Ausb. 80%.



2. *Bis(2,2'-bipyridyl)bis(p-toluolsulfinato-O)zink(II) (3bO)*: Einwaage 883 mg (1.0 mmol) **4b**, Ausb. 82%.

