

## Gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen einiger Übergangsmetalle, XIV<sup>1)</sup>

### Sulfinato-*O,S*-Komplexe von Palladium(II) und Rhodium(III)<sup>2)</sup>

Ingo-Peter Lorenz, Ekkehard Lindner\* und Wolfgang Reuther

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 4. Mai 1976

Durch Abspaltung von koordiniertem Wasser aus den Sulfinato-*S*-Komplexen  $\{\text{RS}(\text{O})_2\}_n\text{M}(\text{OH}_2)_n$  [ $n = 2$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$  (**1a**, **b**);  $n = 3$ ,  $\text{M} = \text{Rh}$  (**4a**, **b**)] mit 2,2-Dimethoxypropan gelang erstmals die gezielte Darstellung der Sulfinato-*O,S*-Komplexe  $\{\text{R}(\text{O})\text{OS}\}_n\text{M}$  (**2a**, **b**; **5a**, **b**). Die *O,S*-Verknüpfung ergibt sich eindeutig aus dem chemischen Verhalten und den IR-Spektren. Die für die Bildung von Sulfinato-*O,S*-Komplexen notwendigen Kriterien werden diskutiert.

#### Directed Synthesis of Sulfinato-*O* and -*S* Complexes of Some Transition Metals, XIV<sup>1)</sup>

##### Sulfinato-*O,S* Complexes of Palladium(II) and Rhodium(III)<sup>2)</sup>

The directed preparation of the sulfinato-*O,S* complexes  $\{\text{R}(\text{O})\text{OS}\}_n\text{M}$  (**2a**, **b**; **5a**, **b**) was successful for the first time by elimination of coordinated water from the sulfinato-*S* complexes  $\{\text{RS}(\text{O})_2\}_n\text{M}(\text{OH}_2)_n$  [ $n = 2$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$  (**1a**, **b**);  $n = 3$ ,  $\text{M} = \text{Rh}$  (**4a**, **b**)] by 2,2-dimethoxypropane. The *O,S*-linkage is unequivocally shown from their chemical behaviour and the i. r. spectra. The criteria necessary for the formation of sulfinato-*O,S* complexes are discussed.

Unter den ambivalenten Liganden verdient der  $\text{RSO}_2^-$ -Rest wegen seines koordinationschemischen Verhaltens besonderes Interesse. Er kann einzähnig über Sauerstoff (Sulfinato-*O*) oder Schwefel (Sulfinato-*S*) und zweizähnig über beide Sauerstoffatome (Sulfinato-*O,O'*) sowie grundsätzlich auch über Sauerstoff und Schwefel (Sulfinato-*O,S*) an ein Zentralatom geknüpft sein<sup>3)</sup>. In den letzten Jahren gelang es nun, eine große Zahl von Sulfinato-*O*-, Sulfinato-*S*- und Sulfinato-*O,O'*-Komplexen gezielt zu synthetisieren<sup>3-7)</sup>. Dabei konnten häufig verschiedene Isomerieerscheinungen z. Tl. an gleichen oder ähnlichen Verbindungen beobachtet werden. Für die ungewöhnliche vierte Verknüpfungsart des  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden, bei der Sauerstoff und Schwefel gleichzeitig an ein Koordinationszentrum gebunden sind, gibt es dagegen bisher kaum eindeutig belegte Beispiele. Lediglich *Chatt* und *Mingos*<sup>8)</sup> berichteten über einen zweikernigen Platin(II)-Komplex, für den sie aufgrund

<sup>1)</sup> XIII. Mittel.: I.-P. Lorenz, E. Lindner und W. Reuther, *Angew. Chem.* **87**, 251 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 256 (1975).

<sup>2)</sup> IV. Mittel. über Koordinationschemie ambivalenter Liganden. III. Mittel.: I.-P. Lorenz und R. Griebhammer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31**, 888 (1976).

<sup>3)</sup> G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.* **83**, 315 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 315 (1971).

<sup>4)</sup> W. Kitching und C. W. Fong, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A* **5**, 281 (1970).

<sup>5)</sup> A. Wojcicki, *Acc. Chem. Res.* **4**, 344 (1971).

<sup>6)</sup> G. B. Deacon und G. Fallon, *Aust. J. Chem.* **25**, 2107 (1972).

<sup>7)</sup> A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 32 (1974).

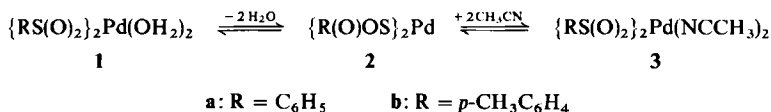
<sup>8)</sup> J. Chatt und D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1770.

des IR-Spektrums eine Sulfinato-*O,S*-Verknüpfung postulierten. Von Zirkonium(IV) soll ebenfalls ein Sulfinato-*O,S*-Komplex existieren<sup>9)</sup>, das IR-Spektrum spricht jedoch eher gegen eine solche Bindung. Von besonderem Interesse schien deshalb die gezielte Synthese und eindeutige Charakterisierung von Sulfinato-*O,S*-Komplexen.

Voraussetzungen für die Bildung von Sulfinato-*O,O'*-Komplexen sind bekanntlich ein „hartes“ Koordinationszentrum und die Tatsache, daß eine bevorzugte Koordinationszahl nur bei Zweizähnigkeit des Liganden erreicht werden kann<sup>10,11)</sup>. Dementsprechend ist eine *O,S*-Bindung nur bei solchen Metall-Ionen zu erwarten, die zunächst eine stabile Bindung mit dem Schwefel eingehen, jedoch bei einzähniger Verknüpfung des  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden und Abwesenheit konkurrierender Liganden noch Koordinationslücken aufweisen, welche sich nur durch eine gleichzeitige Bindung zum Sauerstoff beseitigen lassen. Diesen Überlegungen folgend bietet sich als Syntheseprinzip für Sulfinato-*O,S*-Komplexe die Abspaltung schwach gebundener Liganden aus koordinativ gesättigten Sulfinato-*S*-Komplexen an.

## Resultate und Diskussion

Bei der Abspaltung von Wasser aus  $\text{Na}[\{\text{RS}(\text{O})_2\}_2\text{PdCl}(\text{OH}_2)]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) bilden sich dimere, chlorverbrückte Sulfinato-*S*-Komplexe des Typs  $\text{Na}_2[\{\text{RS}(\text{O})_2\}_4\text{Pd}_2\text{Cl}_2]$ <sup>12)</sup>. Entzieht man jedoch den chloridfreien Diaquobis(benzol- bzw. *p*-toluolsulfinato-*S*)palladium(II)-Komplexen (**1a, b**) das koordinierte Wasser mit 2,2-Dimethoxypropan in Acetylaceton oder Ether, so erhält man die Sulfinato-*O,S*-Komplexe **2a, b**<sup>1)</sup>.



Die kristallinen Verbindungen **2** sind selbst unter Schutzgas nur wenige Stunden stabil. Sie sind diamagnetisch und hygroskopisch. In Wasser bilden sich die Diaquo-Verbindungen **1a, b** zurück. Unter Addition von Solvensmolekülen lösen sich **2a, b** leicht in Acetonitril und in Methanol. IR-Untersuchungen in  $\text{CH}_3\text{CN}$  [**2a:**  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) = 1243$  sst,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) = 1057$  sst; **2b:**  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) = 1242$  sst,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) = 1057$  sst  $\text{cm}^{-1}$ ] belegen die Spaltung der im Vergleich zur Pd-S-labileren Pd-O-Bindung und die Bildung der zersetzlichen Bis(acetonitril)-Komplexe **3a, b**, welche sich infolge leichter  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Abspaltung nicht isolieren lassen.

Mit stärkeren Liganden (L) wie Pyridin (Py), 2,2'-Bipyridyl (bipy) oder Triphenylphosphin ( $\text{PPh}_3$ ) wird die Pd-O-Bindung irreversibel unter Bildung der bereits beschriebenen Komplexe  $\{\text{RS}(\text{O})_2\}_2\text{PdL}_2$  ( $\text{L} = \text{Py}, \text{PPh}_3$ ;  $2\text{L} = \text{bipy}$ )<sup>13)</sup> gespalten.

Die IR-Spektren von **2a, b** (vgl. Tab.) unterscheiden sich wesentlich von denjenigen anderer Sulfinato-Komplexe von Palladium(II)<sup>13)</sup>; die beiden intensiven Absorptionen (als Dubletts) im Bereich zwischen  $1220$  und  $970$   $\text{cm}^{-1}$  werden der S=O- und der pseudo-antisymmetrischen SOPd-Valenzschwingung zugeordnet. Während  $\nu(\text{S}=\text{O})$  im für

<sup>9)</sup> P. C. Wailes, H. Weigold und A. P. Bell, J. Organomet. Chem. **33**, 181 (1971).

<sup>10)</sup> E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, Chem. Ber. **103**, 3182 (1970).

<sup>11)</sup> E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, Chem. Ber. **106**, 211 (1973).

<sup>12)</sup> W. Reuther, Dissertation, Univ. Tübingen 1976.

<sup>13)</sup> I.-P. Lorenz, E. Lindner und W. Reuther, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 30 (1975).

Sulfinato-*S*-Komplexe typischen Bereich auftritt, ist die Lage von  $\nu_{as}(\text{SOPd})$  unterhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  für Sulfinato-*O*-Verknüpfung charakteristisch<sup>1)</sup>. Auch ihre ungewöhnlich große Frequenzdifferenz von weit über  $200\text{ cm}^{-1}$  schließt eine Koordination nur über Schwefel oder Sauerstoff aus und spricht für eine gleichzeitige *O,S*-Verknüpfung. In der Tabelle sind neben  $\delta(\text{SO}_2)$  und  $\rho(\text{SO}_2)$  auch  $\nu(\text{PdS})$  sowie  $\nu(\text{PdO})$  angegeben. Die gegenüber **1 a, b** langwellige Verschiebung von  $\nu(\text{PdO})$  weist auf eine schwache Pd–O-Bindung hin.

In den Massenspektren von **2 a, b** werden weder palladiumhaltige noch  $[\text{RSO}_2]^+$ -Ionen beobachtet. Neben intensiven Peaks für  $[\text{R}]^+$ ,  $[\text{SO}]^+$  und  $[\text{SO}_2]^+$  treten lediglich solche für Di- und Polyaryl-Kationen auf. Stets werden zunächst unter  $\text{SO}_2$ -Abspaltung instabile Palladiumdiaryle gebildet, die in Metall und Arylradikale zerfallen, welche ihrerseits zu Di- und Polyarylen kombinieren. Dieses massenspektroskopische Verhalten steht im Einklang mit Untersuchungen über die palladiumkatalysierte Darstellung von Diorganylen, bei der als Intermediär-Produkte Sulfinato-Komplexe von Palladium(II) auftreten<sup>14)</sup>.

Ein monomerer Bau der Verbindungen **2 a, b** ist wegen ihrer Schwerlöslichkeit und wegen des unumgänglichen, sehr gespannten Dreiringes wahrscheinlich auszuschließen. Die IR-Spektren weisen auf Grund der Dublettstruktur von  $\nu(\text{S}=\text{O})$  und  $\nu_{as}(\text{SOPd})$  auf eine *cis*-Anordnung der  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden hin (A). Infolge der unterschiedlichen  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften von Schwefel und Sauerstoff scheint diese Anordnung bevorzugt zu sein.

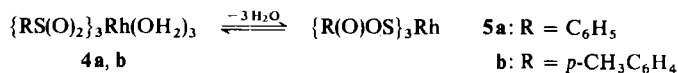
Analoge Komplexe von Platin(II), welche durch Umsetzung von  $\text{PtCl}_2$  mit  $\text{RSO}_2\text{Ag}$  in Acetonitril zugänglich sind, jedoch nicht analysenrein anfallen, weisen den IR-Spektren zufolge Sulfinato-*S*-Verknüpfung auf. Das im Vergleich zu  $\text{Pd}^{2+}$  noch „weichere“  $\text{Pt}^{2+}$  vermag offenbar keine stabile Bindung zum Sauerstoff des  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden auszubilden. In dem früher beschriebenen Sulfinato-*O,S*-Komplex von Platin(II)<sup>6)</sup> wird die Pt–O-Bindung möglicherweise durch zusätzlich koordinierte  $\text{SnCl}_3$ -Gruppen stabilisiert.

Tab.: Charakteristische IR-Absorptionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Sulfinato-*O,S*-Komplexe **2 a, b** und **5 a, b**

Verbindung	$\nu(\text{SO})$	$\nu_{as}(\text{SOM})$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\rho(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{MS})$	$\nu(\text{MO})$	Phase
<b>2 a</b>	1214 sst	978 sst	574 sst	531 m			fest/KBr
	1207 Sch	960 Sch					
	1214 sst 1203 sst	992 sst 978 Sch	572 sst	534 m	317 s	354 s	Nujol
<b>2 b</b>	1208 sst	975 sst	569 sst	521 m–st			fest/KBr
	1212 sst	994 sst	563 sst	528 m–st	299 s	380 s	Nujol
	1203 sst	975 Sch					
<b>5 a</b>	1224 st	979 sst	579 sst	529 m			fest/KBr
	1223 st	972 sst	580 sst	531 m–st	340 s	450 s	Nujol
	1215 Sch						
<b>5 b</b>	1223 sst	980 sst	574 sst	517 m			fest/KBr
	1222 sst	975 sst	571 sst	513 m–st	360 s–m	460 s	Nujol
	1213 Sch						

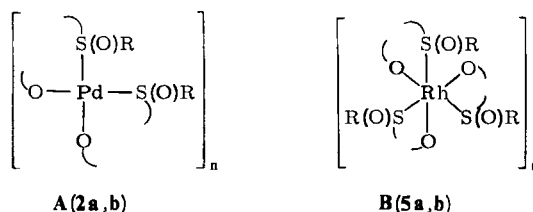
<sup>14)</sup> R. Seike und W. Thiele, J. Prakt. Chem. 313, 875 (1971).

Um eine breitere Anwendbarkeit des hier beschriebenen Synthesepinzips für Sulfinato-*O,S*-Komplexe zu prüfen, wurde versucht, koordiniertes Wasser auch aus den Sulfinato-*S*-Komplexen **4a, b**<sup>15)</sup> von Rhodium(III) abzuspalten. Da die Wassermoleküle infolge der höheren Ladung des Zentralatoms fester gebunden sind, verläuft die Umsetzung von **4a, b** mit 2,2-Dimethoxypropan wesentlich langsamer.



Die stärkere Rh—O-Bindung macht sich in der gegenüber **2a, b** größeren Stabilität der Sulfinato-*O,S*-Komplexe **5a, b** bemerkbar. Sie sind nicht hygroskopisch und unter Stickstoff wochenlang haltbar. Eine Verbindungsbildung mit CH<sub>3</sub>CN oder CH<sub>3</sub>OH wird nicht beobachtet. Die Rückreaktion mit Wasser erfolgt nur langsam. Mäßig löslich sind die *O,S*-Komplexe **5a, b** in Pyridin, überraschenderweise läßt sich indessen kein Pyridin-Addukt isolieren.

Die IR-Spektren von **5a, b** (vgl. Tab.) gleichen denen von **2a, b** erwartungsgemäß weitgehend. Während aufgrund des chemischen Verhaltens und der IR-Spektren zweifels- ohne eine *O,S*-Verknüpfung vorliegt, läßt sich über die vermutlich polymere Struktur (**B**?) noch nichts endgültiges aussagen.



Damit ist es an mehreren Beispielen erstmals gelungen, gezielt Sulfinato-*O,S*-Komplexe darzustellen. Aus den gewonnenen Erfahrungen lassen sich nunmehr auch Kriterien für die Bildung von Sulfinato-*O,S*-Komplexen ableiten:

1. Das Zentralatom muß eine Metall-Schwefel-Bindung bevorzugen, jedoch auch Metall-Sauerstoff-Bindungen ausbilden können.
2. Die vom Metall bevorzugte Koordinationszahl wird nur durch Zweizähigkeit des RSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Restes erreicht.
3. Konkurrierende Liganden dürfen nicht anwesend sein.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie*, *Fonds der Chemischen Industrie*, und durch Chemikalienspenden von der Fa. *Degussa*, Hanau.

<sup>15)</sup> E. Lindner und I.-P. Lorenz, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 979 (1972).

## Experimenteller Teil

Die Reaktionen werden in gereinigter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Beckman IR 12. – Massenspektren von **2a**, **b**: Spektrometer MS 9 AEI Scientific Apparatus.

1. *Darstellung von 2a, b*: Man rührt {RS(O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Pd(OH)<sub>2</sub> (**1a, b**) 10 min bei 20°C mit 3 ml Acetylaceton und 3 ml 2,2-Dimethoxypropan, fügt 30 ml Petrolether (30–50°C) hinzu, filtriert (D3), wäscht die goldgelben Kristalle mit Ether und trocknet i. Vak. **2a, b** sind in den meisten polaren Solventien nur schlecht löslich.

*Bis(benzolsulfinato-O,S)palladium(II) (2a)*: Einwaage 0.42 g (1.00 mmol) **1a**, Ausb. 0.36 g (93%), Zers.-P. 90°C.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>PdS<sub>2</sub> (388.7) Ber. C 37.08 H 2.59 S 16.50 Gef. C 36.93 H 2.67 S 16.40

*Bis(p-toluolsulfinato-O,S)palladium(II) (2b)*: Einwaage 0.45 g (1.00 mmol) **1b**, Ausb. 0.41 g (98%), Zers.-P. 120°C.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>PdS<sub>2</sub> (416.8) Ber. C 40.35 H 3.39 S 15.39 Gef. C 40.38 H 3.60 S 15.13

2. *Darstellung von 5a, b*: Eine Suspension von {RS(O)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>Rh(OH)<sub>3</sub> (**4a, b**)<sup>15)</sup> in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 3 ml Aceton wird mit 3 ml 2,2-Dimethoxypropan versetzt und mindestens 4 h gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Petrolether (30–50°C) werden die gelben Kristalle abfiltriert (D3), mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. **5a, b** sind in Wasser und polaren organischen Solventien schlecht löslich.

*Tris(benzolsulfinato-O,S)rhodium(III) (5a)*: Einwaage 0.29 g (0.50 mmol) **4a**, Ausb. 0.24 g (92%), Zers.-P. 190°C.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>RhS<sub>3</sub> (526.4) Ber. C 41.07 H 2.87 S 18.27 Gef. C 40.76 H 2.94 S 18.44

*Tris(p-toluolsulfinato-O,S)rhodium(III) (5b)*: Einwaage 0.31 g (0.50 mmol) **4b**, Ausb. 0.22 g (77%), Zers.-P. 180°C.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>RhS<sub>3</sub> (568.5) Ber. C 44.37 H 3.72 S 16.92 Gef. C 43.88 H 4.05 S 16.44

[196/76]