

Gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen einiger Übergangsmetalle, XV¹⁾

Das koordinationschemische Verhalten des RSO_2^- -Liganden in Silber(I)-Komplexen²⁾

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 24. Mai 1976

Die Darstellung und Charakterisierung der Silbersulfinate RSO_2Ag (**1**) ($\text{R} = \text{CH}_3$ (**a**), C_6H_5 (**b**), $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**c**)) werden erstmals ausführlich beschrieben und ihr Verhalten gegenüber den N-Heterocyclen Pyridin, 2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin untersucht. Ausgehend von **1** erhält man mit diesen Liganden die durchweg temperatur- und lichtempfindlichen Sulfinato-*O*-Komplexe **2–4**. Nur im Falle von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2)\text{Ag}(\text{bipy})$ läßt sich der labile Sulfinato-*S*-Komplex **5** isolieren, welcher irreversibel in sein Bindungsisomeres **3b** übergeführt werden kann. Die IR-Spektren werden diskutiert. Die Untersuchungen zeigen, daß das HSAB-Modell bei d^{10} -Ionen nur beschränkt anwendbar ist.

Directed Synthesis of Sulfinato-*O* and -*S* Complexes of Some Transition Metals, XV¹⁾

The Coordination Chemical Behaviour of the RSO_2^- Ligand in Silver(I) Complexes²⁾

The preparation and characterization of the silver sulfinate RSO_2Ag (**1**) ($\text{R} = \text{CH}_3$ (**a**), C_6H_5 (**b**), $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**c**)) are described extensively for the first time and their behaviour towards the N-heterocycles pyridine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline is investigated. Starting from **1** one obtains with these ligands without exception the temperature and light sensitive sulfinato-*O* complexes **2–4**. Only in the case of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2)\text{Ag}(\text{bipy})$ the unstable sulfinato-*S* complex **5** which is irreversibly transformed to its linkage isomer **3b** can be isolated. The i. r. spectra are discussed in detail. The investigations show the HSAB model to be only of limited application to d^{10} ions.

Die Koordinationschemie des ambivalenten RSO_2^- -Liganden ist in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitskreisen eingehend untersucht worden^{3–6)}. Der Ligand wird in der Regel an harte Ionen über Sauerstoff, an weiche dagegen über Schwefel gebunden^{3, 7)}. Bei den zweiwertigen 3d-Metallen mit a,b-Charakter, welche Sulfinato-*O*-Verknüpfung bevorzugen⁸⁾, gelingt eine

¹⁾ XIV. Mitteil.: I.-P. Lorenz, E. Lindner und W. Reuther, Chem. Ber. 110, 463 (1977).

²⁾ V. Mitteil. über Koordinationschemie ambivalenter Liganden; IV. Mitteil.: Lit.¹⁾

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

⁴⁾ W. Kitching und C. W. Fong, Organomet. Chem. Rev., Sect. A 5, 281 (1970).

⁵⁾ A. Wojcicki, Acc. Chem. Res. 4, 344 (1971); Adv. Organomet. Chem. 12, 32 (1974).

⁶⁾ G. B. Deacon und G. Fallon, Aust. J. Chem. 25, 2107 (1972).

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

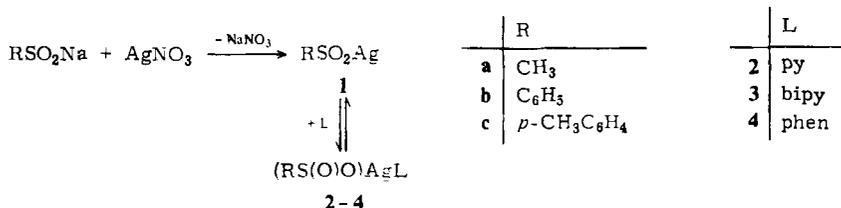
⁸⁾ E. Lindner, G. Vitzthum und H. Weber, Z. Anorg. Allg. Chem. 373, 122 (1970).

Umorientierung in die S-verknüpfte Form durch Einführung von π -Akzeptor-Liganden wie 2,2'-Bipyridyl⁹⁻¹⁵). Mit diesem Liganden wurden bei entsprechenden Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Zink-Verbindungen sogar bindungsisomere O- und S-Komplexe erhalten¹⁰⁻¹⁵). Für das als weich eingestufte Silber(I)-Ion wäre demnach Verknüpfung des RSO_2^- -Liganden über Schwefel zu erwarten. Tatsächlich ist dieser Ligand in den Silbersulfiniten RSO_2Ag ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) jedoch über Sauerstoff gebunden¹⁶). Aus diesem Grunde schien es von Interesse, das reaktive Verhalten von Sulfinito-Komplexen des Silbers gegenüber verschiedenen π -Akzeptoren zu untersuchen.

Resultate und Diskussion

Silbersalze aromatischer Sulfinsäuren sind zwar schon seit mehr als 100 Jahren bekannt^{17, 18}), über ihre Darstellung wurde indessen erst seit einiger Zeit berichtet^{16, 19, 20}). Obwohl sie seither für die Synthese von Sulfinito-Komplexen^{16, 21-25}), Sulfinsäureestern²⁶) und aromatischen Sulfonen²⁷) verwendet werden, sind ihre Eigenschaften, Strukturen und ihre Reaktivität bislang weitgehend unbekannt.

Die farblosen Silbersulfinate RSO_2Ag (**1a-c**) fallen bei der Umsetzung von wäßrigen Lösungen der entsprechenden Natriumsulfinate mit Silbernitrat feinkristallin an. Sie sind unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff, zersetzen sich aber unter Lichteinwirkung und beim Erwärmen (vgl. Tab. 1). **1a-c** lösen sich leicht in wäßrigem Ammoniak und in Pyridin unter Komplexbildung. **1a** löst sich in Wasser unzersetzt und läßt sich daraus mit Aceton fällen.



⁹) E. Lindner und I.-P. Lorenz, Z. Naturforsch., Teil B 27, 1107 (1972).

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

¹¹) E. König, E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Ritter, Inorg. Chim. Acta 6, 123 (1972).

¹²) E. Lindner und I.-P. Lorenz, Chem. Ber. 105, 1032 (1972).

¹³) E. Lindner, I.-P. Lorenz und D. Langner, Chem. Ber. 106, 404 (1973).

¹⁴) E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, Chem. Ber. 106, 211 (1973).

¹⁵) E. Lindner, D. W. R. Frembs und D. Krug, Chem. Ber. 108, 291 (1975).

¹⁶) R. J. Cozens, G. B. Deacon, P. W. Felder, K. S. Murray und B. O. West, Aust. J. Chem. 23, 481 (1970).

¹⁷) W. Kalle, Liebigs Ann. Chem. 119, 153 (1861).

¹⁸) R. Otto und O. v. Gruber, Liebigs Ann. Chem. 142, 92 (1867).

¹⁹) Permachem Corp. (Erf. G. A. Lutz und R. E. Sharpe), US-Pat. 2864769 (16. Dez. 1958) [C. A. 53, 12716c (1959)].

²⁰) K. Schardt, Dissertation, Univ. Tübingen 1974.

²¹) G. B. Deacon und V. N. Garg, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 717 (1970).

²²) V. Gaiser, J. Weidlein und E. Lindner, J. Organomet. Chem. 56, C1 (1973).

²³) J. Bailey und M. J. Mays, J. Organomet. Chem. 63, C24 (1973).

²⁴) I.-P. Lorenz, E. Lindner und W. Reuther, Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 30 (1975).

²⁵) D. Mohr, H. Wienand und M. L. Ziegler, Z. Naturforsch., Teil B 31, 66 (1976).

²⁶) E. Lindner und K. Schardt, J. Organomet. Chem. 81, 145 (1974).

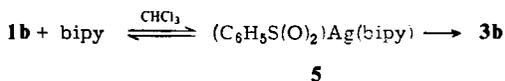
²⁷) N. V. Kondratenko, V. P. Sambur und L. M. Yagupolskij, Zh. Org. Khim. 7, 2382 (1971) [C. A. 76, 58544r (1972)].

Tab. 1. Eigenschaften der Sulfinato-Komplexe 1–5

Verbindung	Farbe	Zers.- Punkt [°C]	Bindungstyp	KZ
1a	farblos	90	Sulf.- <i>O</i>	1
1b	farblos	133	Sulf.- <i>O,O'</i>	2
1c	farblos	130	Sulf.- <i>O,O'</i>	2
2b	farblos	90	Sulf.- <i>O</i>	2
2c	farblos	100	Sulf.- <i>O</i>	2
3a	blaßgelb	80	Sulf.- <i>O</i>	3
3b	blaßgelb	75	Sulf.- <i>O</i>	3
3c	blaßgelb	75	Sulf.- <i>O</i>	3
4a	hellgelb	77	Sulf.- <i>O</i>	3
4b	blaßgelb	113	Sulf.- <i>O</i>	3
4c	blaßgelb	110	Sulf.- <i>O</i>	3
5	farblos	60	Sulf.- <i>S</i>	3

1a–c addieren in polaren organischen Solventien 1 Molekül der ein- und zweizähligen Heterocyclen Pyridin (= py), 2,2'-Bipyridyl (= bipy) oder 1,10-Phenanthrolin (= phen) unter Bildung der temperatur- und lichtempfindlichen Komplexe **2–4**, die sich in polaren Solventien nur schlecht lösen, jedoch leicht in Pyridin unter Ligandenaustausch (vgl. auch Tab. 1). Im Kontakt mit polaren Solventien spalten **2–4** den N-Liganden wieder ab, diese Tendenz nimmt mit sinkender Molmasse von **L** zu **2a–c** sind so labil, daß sie selbst unter Stickstoff Pyridin abspalten, **2a** läßt sich nicht mehr isolieren.

In den Verbindungen **1–4** ist der RSO_2^- -Ligand den IR-Spektren zufolge über Sauerstoff an Silber gebunden. Versuche zur Darstellung bindungsisomerer Sulfinato-*S*-Komplexe sind nur im Fall von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2)\text{Ag}(\text{bipy})$ (**5**) erfolgreich. Die farblose und extrem empfindliche, zu **3b** isomere Verbindung **5** (vgl. Tab. 1) ist aus **1b** mit bipy in Chloroform zugänglich, in allen anderen polaren Solventien wandelt sie sich irreversibel in das blaßgelbe *O*-Isomere **3b** um.



Schon beim Trocknen der aus Chloroform erhaltenen Kristalle tritt teilweise Isomerisierung ein, so daß sich **5** nicht spektroskopisch rein darstellen läßt. Binnen weniger Stunden zersetzt es sich selbst unter Schutzgas. Durch Luftsauerstoff oder elementaren Schwefel wird das *S*-Isomere **5** im Gegensatz zu **1–4** zum entsprechenden Sulfonato- bzw. Thiosulfonato-Komplex oxidiert; hierüber wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Bei der Einwirkung von phen auf **1b** in Chloroform bildet sich ein farbloses Produkt, das sich noch während der Reaktion hellgelb verfärbt. Das vermutlich zunächst gebildete *S*-Isomere $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2)\text{Ag}(\text{phen})$ ist offensichtlich so labil, daß es sich nicht mehr isolieren läßt.

Bei den bislang bekannten Bindungsisomeren des Typs $(\text{RSO}_2)_2\text{M}(\text{bipy})_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)^{10–14)} ist stets das *S*-Isomere thermodynamisch stabiler; die beiden Isomeren von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)$ lassen sich reversibel ineinander überführen²⁸⁾. Mit **3b** und **5**

²⁸⁾ G. B. Deacon und P. W. Felder, J. Am. Chem. Soc. **90**, 493 (1968).

sind nun erstmals bindungsisomere Sulfinato-Komplexe gefunden worden, deren *O*-verknüpfte Form thermodynamisch stabiler ist.

In Tab. 2 sind die charakteristischen IR-Absorptionen der Sulfinato-Komplexe 1–5 angegeben. In den Spektren der Sulfinato-*O,O'*-Komplexe wird stets eine starke Absorption für $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ bei 980 bis 1030 cm^{-1} beobachtet, $\nu_s(\text{SO}_2)$ ist um etwa 50 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. In denjenigen der Sulfinato-*O*-Komplexe findet man $\nu(\text{S}=\text{O})$ im allgemeinen zwischen 1030 und 1100 cm^{-1} , um ca. 100 cm^{-1} langwellig verschoben tritt $\nu_{as}(\text{SOAg})$ auf^{3, 29)}. Methansulfinato-Komplexe weisen zusätzlich bei ca. 930 cm^{-1} eine CH_3 -Deformationsschwingung auf. In Tab. 2 sind außerdem $\delta(\text{SO}_2)$ und $\rho(\text{SO}_2)$ zugeordnet. Bei Silbercarboxylaten³⁰⁾ treten Metall-Sauerstoff-Schwingungen zwischen 250 und 300 cm^{-1} auf. Demnach können in den Spektren von 1a–c Absorptionen bei 242 (1a), 261 (1b) bzw. 256 cm^{-1} (1c) $\nu(\text{AgO})$ zugeschrieben werden, bei den Komplexen 2–5 war keine sichere Festlegung möglich.

In 1b–c mit aromatischen Resten ist den IR-Spektren zufolge der RSO_2^- -Ligand über beide Sauerstoffatome an das Metall geknüpft. Da im *sp*-hybridisierten Silber(I)-Ion ein $\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$ -Bindungswinkel von 180° zu erwarten ist, kommt für 1b–c nur eine dimere Ring- oder polymere Kettenstruktur in Frage. Das IR-Spektrum von 1a weist dagegen auf die Wechselwirkung von vorwiegend nur einem Sauerstoffatom mit Silber (Sulfinato-*O*-Verknüpfung) hin.

Auf den unterschiedlichen Bindungstyp in 1a bzw. 1b–c weisen auch die Massenspektren hin. Während im Spektrum von 1a nur Bruchstücke des Liganden auftreten, findet man im Spektrum von 1b zusätzlich Peaks für die kondensierten Ionen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}]^+$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2]^+$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO})_2]^+$. Ähnlich kondensierte Ionen im Massenspektrum der Silbercarboxylate³⁰⁾ werden auf zweizähnig verbrückte Strukturen (meist dimer) zurückgeführt.

In den Verbindungen 2–4 ist der RSO_2^- -Ligand stets einzähnig über Sauerstoff an das Metall gebunden. Daraus folgt bei den Pyridin-Derivaten 2 für Silber die Koordinationszahl 2, bei 3 und 4 entsprechend 3. Die sehr hohen Frequenzen für $\nu(\text{S}=\text{O})$ und $\nu_{as}(\text{SOAg})$ deuten auf starke *S*–*O*- und schwache *Ag*–*O*-Wechselwirkungen hin.

Die im IR-Spektrum von 5 gefundenen Absorptionen sind für Sulfinato-*S*-Komplexe mit koordiniertem 2,2'-Bipyridyl typisch¹²⁾. Daneben treten mit geringer Intensität Banden des *O*-Isomeren auf.

In den hier beschriebenen Komplexen ist die Koordination des RSO_2^- -Liganden über Sauerstoff trotz des „weichen“ Charakters des Zentralatoms eindeutig bevorzugt. In noch stärkerem Maße gilt dies für Sulfinato-Komplexe von Silber(I) mit koordiniertem Triphenylphosphin^{23, 31)}; auch Dimethylsulfoxid wird ausschließlich über Sauerstoff an Silber(I) gebunden³²⁾. Als d^{10} -Ion ist Silber(I) ein schlechter π -Donator³³⁾. Es ist daher anzunehmen, daß für den Bindungstyp des RSO_2^- -Liganden ausschließlich die π -Rückbindungsfähigkeit des Zentralatoms entscheidend ist. Daraus ergeben sich neue Kriterien für die gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen.

²⁹⁾ E. Lindner und G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4062 (1969).

³⁰⁾ S. K. Adams, D. A. Edwards und R. Richards, Inorg. Chim. Acta 12, 163 (1975).

³¹⁾ I.-P. Lorenz, E. Lindner und W. Reuther, Chem. Ber. 110, 1119 (1977).

³²⁾ S. Ahrlund und N. O. Björk, Acta Chem. Scand., Ser. A 28, 823 (1974).

³³⁾ L. D. Pettit und A. Royston, J. Chem. Soc. A 1969, 1570.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Sulfinato-Komplexe 1–5 (Phase: Nujol-Suspension)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{SO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SOAg})$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\rho(\text{SO}_2)$	$\rho(\text{CH}_3)$
1a		1075 sst		972 sst	549 sst	453 m–st	934 s
1b	1029 sst		958 sst		583 sst	508 m–st 502 m–st	
1c	1026 sst		958 sst		568 sst	505 st	
2b		1110 sst		985 sst 972 sst	579 sst	505 m	
2c		1115 sst		988 sst	563 st	510 m	
3a		1082 sst		984 sst	511 m–st		923 m
3b		1090 sst		982 sst	579 sst	495 sst	
3c		1125 st 1102 st		1005 st 998 sst	572 st	482 m	
4a		1105 st 1085 st		1015 sst	521 st		930 m
4b		1121 sst 1110 sst		1009 sst 987 m	581 st	499 m	
4c		1110 sst		1005 sst	565 st	509 m	
5	1209 st		1002 sst		583 sst	483 m–st	

In der RSO_2^- -Gruppe ist der formal negativ zweiwertige Sauerstoff der bessere σ -Donator, der formal positiv vierwertige Schwefel verfügt dagegen über gute π -Akzeptoreigenschaften. Dies ergibt sich aus den deutlich verkürzten Metall-Schwefel-Abständen in Sulfinato-*S*-Komplexen von Eisen(II)^{34, 35)} sowie der im Vergleich zu organischen Sulfonen auffallend langwelligen Verschiebung der SO_2 -Valenzschwingungen³⁾. Demzufolge wird bei bevorzugter σ -Donorbindung des Metalls der RSO_2^- -Rest über Sauerstoff verknüpft sein. Um eine Bindung dieses Liganden über den hier schwächeren Donator Schwefel zu erreichen, ist zusätzlich eine ausgeprägte π -Rückbindung vom Metall zum Schwefel notwendig. Sulfinato-*S*-Komplexe werden daher nur von Zentralionen mit guten π -Donoreigenschaften erhalten.

Diese Vorstellungen erklären zwanglos die ausschließliche Sulfinato-*O*-Verknüpfung bei den „weichen“ d^{10} -Ionen Kupfer(I)²³⁾ und Cadmium(II)^{36–38)} und die bevorzugte Bindung über Sauerstoff in Sulfinato-Komplexen von Silber(I). Auch von Quecksilber(II) sind Sulfinato-*O*-Komplexe bekannt^{38–40)}. Daß überhaupt ein Sulfinato-*S*-Komplex von Silber(I) entsteht, ist wahrscheinlich auf die Akzeptorfähigkeit des koordinierten 2,2'-Bipyridyls zurückzuführen. Die Tendenz von Quecksilber(II) und besonders Gold(I)^{23, 41, 42)} zur Koordination des RSO_2^- -Liganden über Schwefel wird auf die großen

³⁴⁾ M. R. Churchill und J. Wormald, *Inorg. Chem.* **10**, 572 (1971).

³⁵⁾ A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1106.

³⁶⁾ E. Lindner, D. W. R. Frembs und D. Langner, *Chem. Ber.* **107**, 3254 (1974).

³⁷⁾ M. J. Mays und P. A. Vergnano, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11**, 381 (1975).

³⁸⁾ E. Lindner, G. Vitzthum, D. Langner und I.-P. Lorenz, *Angew. Chem.* **82**, 133 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 160 (1970).

³⁹⁾ G. B. Deacon und P. W. Felder, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 493 (1968).

⁴⁰⁾ W. Kitching, B. Hegarty, S. Winstein und W. G. Young, *J. Organomet. Chem.* **20**, 253 (1969).

⁴¹⁾ A. Johnson, R. J. Puddephatt und J. L. Quirk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 938.

⁴²⁾ M. Aresta und G. Vasapollo, *J. Organomet. Chem.* **50**, C51 (1973).

Ionenradien und die gute Abschirmung der äußeren Elektronen durch die inneren d- und f-Elektronen zurückgeführt. Dadurch können selbst aus einem abgeschlossenen Energieniveau leicht Elektronen entfernt werden, was sich z. B. auch in der Stabilität des Gold(III)-Ions äußert. Demzufolge wird der Bindungstyp des RSO_2^- -Liganden nicht entscheidend durch den „harten“ oder „weichen“ (nach *Pearson*⁴³⁾ bzw. a,b-Charakter (nach *Ahrland*⁴⁴⁾) des Zentralions bestimmt. Diese inzwischen mehrfach kritisierten⁴⁵⁻⁴⁷⁾ Modelle gehen von der Bevorzugung ionischer bzw. kovalenter Bindungsanteile aus, wobei der Einfluß der π -Rückbindung nicht entsprechend berücksichtigt wird. *Ahrland* sieht die π -Donorfähigkeit eines Kations als direktes Kriterium für b-Charakter an, folgerichtig hält er d^{10} -Ionen (wie z. B. auch Thallium(III) und Zinn(IV)!) fälschlicherweise für sehr gute π -Donatoren. *Pearson* nennt als entscheidende Voraussetzung für „weiches“ Verhalten hohe Polarisierbarkeit und diskutiert als Voraussetzung hierfür u. a. π -Rückbindungseffekte. Für den Bindungstyp der RSO_2^- -Gruppe ist die Polarisierbarkeit des Zentralions jedoch nicht maßgebend, auch sind offensichtlich Polarisierbarkeit und π -Donorfähigkeit einander nicht proportional.

Das komplexchemische Verhalten des RSO_2^- -Liganden gegenüber verschiedenen Nebengruppenmetallen stellt das erste Beispiel dar, bei dem die Vorstellungen von *Ahrland* und *Pearson* nicht nur in Einzelfällen, sondern in weiten Bereichen im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen stehen. Es ist zu erwarten, daß bei der Anwendung der genannten Modelle Schwierigkeiten generell dann auftreten, wenn in Übergangsmetallkomplexen starke π -Bindungen auftreten.

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

Experimenteller Teil

Die Reaktionen werden bei 20°C unter Lichtausschluß in gereinigter N_2 -Atmosphäre mit getrockneten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. Filtrationen erfolgen über D3-Fritten. IR-Spektren: Beckman IR 12. Massenspektren von **1a**, **b**: Spektrometer MS 9 AEI Scientific Apparatus.

1. *Silber-methansulfinat (1a)*: Man löst 8.50 g (50 mmol) AgNO_3 in 8 ml H_2O , 5.10 g (50 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Na}$ in 10 ml H_2O , vereinigt beide Lösungen und rührt 15 min. Nach Zugabe von 20 ml Aceton wird filtriert, der farblose Niederschlag mit 5 ml H_2O und gründlich mit Aceton und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 7.90 g (85%). – MS: $m/e = 65 [\text{SO}_2\text{H}]^+$, $64 [\text{SO}_2]^+$, $63 [\text{CH}_3\text{SO}]^+$, $48 [\text{SO}]^+$, $46 [\text{CH}_2\text{S}]^+$, $45 [\text{CHS}]^+$, $32 [\text{S}]^+$, $15 [\text{CH}_3]^+$.

$\text{CH}_3\text{AgO}_2\text{S}$ (187.0) Ber. C 6.42 H 1.62 Ag 57.69 S 17.15

Gef. C 6.35 H 1.58 Ag 57.27 S 17.06

2. *Allgemeine Darstellung von 1b, c*: AgNO_3 (gelöst in 30 ml H_2O) wird zu RSO_2Na (gelöst in 90 ml H_2O) gegeben und 15 h gerührt. Das farblose Produkt wird filtriert, gründlich mit H_2O , Aceton sowie Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

⁴³⁾ R. G. *Pearson*, J. Chem. Educat. **45**, 581 (1968); ebenda **45**, 643 (1968).

⁴⁴⁾ S. *Ahrland*, Struct. Bonding (Berlin) **1**, 207 (1966).

⁴⁵⁾ R. S. *Drago* und R. A. *Kabler*, Inorg. Chem. **11**, 3144 (1972).

⁴⁶⁾ R. Th. *Myers*, Inorg. Chem. **13**, 2040 (1974).

⁴⁷⁾ R. *Gompper* und H.-U. *Wagner*, Angew. Chem. **88**, 389 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 321 (1976).

Silber-benzolsulfinat (**1b**): Einwaage 7.65 g (45 mmol) AgNO_3 und 7.39 g (45 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na}$. Ausb. 9.86 g (88%). – MS: $m/e = 282$ [$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2]_2^+$], 250 [$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}]_2^+$], 218 [$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2]^+$], 186 [$[\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}]^+$], 141 [$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2]^+$], 125 [$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}]^+$], 109 [$[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^+$], 77 [$[\text{C}_6\text{H}_5]^+$], 65 [$[\text{SO}_2\text{H}]^+$], 51 [$[\text{C}_4\text{H}_3]^+$], 32 [$[\text{S}]^+$].

$\text{C}_6\text{H}_5\text{AgO}_2\text{S}$ (249.0) Ber. C 28.94 H 2.02 S 12.88 Gef. C 28.63 H 2.04 S 12.72

*Silber-*p*-toluolsulfinat* (**1c**): Einwaage 5.95 g (35 mmol) AgNO_3 und 6.24 g (35 mmol) *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Na}$. Ausb. 8.84 g (96%).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{AgO}_2\text{S}$ (263.1) Ber. C 31.96 H 2.68 S 12.19 Gef. C 31.67 H 2.67 S 11.88

3. (*Benzolsulfinato-O*)(*pyridin*)*silber*(I) (**2b**) erhält man in quantitativer Ausb. durch Lösen von 0.30 g (1.20 mmol) **1b** in 4 ml Pyridin und vorsichtiges Entfernen des Lösungsmittels bei 20°C/15 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{AgNO}_2\text{S}$ (328.1) Ber. C 40.26 H 3.07 N 4.27 S 9.77
Gef. C 40.01 H 2.90 N 4.33 S 9.70

4. (*Pyridin*)(*p*-*toluolsulfinato-O*)*silber*(I) (**2c**): Nach dem Auflösen von 0.26 g (1.00 mmol) **1c** in 5 ml Pyridin wird mit 50 ml Petrolether (30–50°C) gefällt und bis zur vollständigen Kristallisation gerührt. Das Produkt wird filtriert, gründlich mit Petrolether gewaschen und 10 min bei 1 Torr getrocknet. Ausb. 0.31 g (92%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{AgNO}_2\text{S}$ (342.2) Ber. C 42.12 H 3.54 N 4.09 S 9.37
Gef. C 42.38 H 3.55 N 3.96 S 9.39

5. *Allgemeine Darstellung von 3a und 4a*: Man läßt **1a** mit dem betreffenden N-Liganden in 20 ml Methanol 15 min reagieren, filtriert und engt das Filtrat auf 10 ml ein. Die beim Zusatz von 20 ml Ether und 40 ml Petrolether (30–50°C) anfallenden Kristalle werden filtriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

(*2,2'*-*Bipyridyl*)(*methansulfinato-O*)*silber*(I) (**3a**): Einwaage: 0.75 g (4.00 mmol) **1a** und 1.87 g (12.00 mmol) bipy. Ausb. 0.93 g (68%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{AgN}_2\text{O}_2\text{S}$ (343.2) Ber. C 38.50 H 3.23 N 8.16 S 9.34
Gef. C 38.54 H 3.22 N 8.22 S 9.32

(*Methansulfinato-O*)(*1,10-phenanthrolin*)*silber*(I) (**4a**): Einwaage: 0.28 g (1.50 mmol) **1a** und 0.40 g (2.00 mmol) phen · H_2O . Ausb. 0.51 g (92%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{AgN}_2\text{O}_2\text{S}$ (367.2) Ber. C 42.53 H 3.02 N 7.63 S 8.73
Gef. C 42.61 H 3.03 N 7.80 S 8.45

6. *Allgemeine Darstellung von 3b, c und 4b, c*: Man rührt **1b, c** 15 min mit bipy in 20 ml Aceton bzw. mit phen · H_2O in 20 ml CH_2Cl_2 . Die gebildeten Kristalle werden filtriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

(*Benzolsulfinato-O*)(*2,2'*-*bipyridyl*)*silber*(I) (**3b**): Einwaage: 0.50 g (2.00 mmol) **1b** und 0.47 g (3.00 mmol) bipy. Ausb. 0.79 g (97%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{AgN}_2\text{O}_2\text{S}$ (405.2) Ber. C 47.42 H 3.23 N 6.91 S 7.91
Gef. C 47.41 H 3.22 N 6.91 S 7.98

(*2,2'*-*Bipyridyl*)(*p*-*toluolsulfinato-O*)*silber*(I) (**3c**): Einwaage: 0.29 g (1.10 mmol) **1c** und 0.34 g (2.20 mmol) bipy. Ausb. 0.42 g (91%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{AgN}_2\text{O}_2\text{S}$ (419.3) Ber. C 48.70 H 3.61 N 6.68 S 7.65
Gef. C 48.56 H 3.61 N 6.58 S 7.72

(Benzolsulfinato-O)(1,10-phenanthrolin)silber(I) (**4b**): Einwaage: 0.29 g (1.17 mmol) **1b** und 0.24 g (1.20 mmol) phen · H₂O. Ausb. 0.50 g (ca. 100%).

C₁₈H₁₃AgN₂O₂S (429.3) Ber. C 50.37 H 3.05 N 6.53 S 7.47
Gef. C 50.18 H 3.04 N 6.78 S 7.39

(1,10-Phenanthrolin)(p-toluolsulfinato-O)silber(I) (**4c**): Einwaage: 0.28 g (1.07 mmol) **1c** und 0.22 g (1.10 mmol) phen · H₂O. Ausb. 0.40 g (85%).

C₁₉H₁₅AgN₂O₂S (443.4) Ber. C 51.49 H 3.41 N 6.32 S 7.23
Gef. C 51.49 H 3.38 N 6.30 S 7.08

7. (Benzolsulfinato-S)(2,2'-bipyridyl)silber(I) (**5**) erhält man durch 30min. Rühren von 0.40 g (1.61 mmol) **1b** und 0.50 g (3.21 mmol) bipy in 15 ml CHCl₃. Man filtriert, wäscht die Kristalle mit 2 ml CHCl₃ und trocknet i. Vak. Ausb. 0.42 g (65%).

C₁₆H₁₃AgN₂O₂S (405.2) Ber. C 47.42 H 3.23 N 6.91 S 7.91
Gef. C 47.15 H 3.18 N 7.02 S 7.60

[238/76]