

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

## Das koordinationschemische Verhalten der Silbersulfinate $\text{RSO}_2\text{Ag}$ gegenüber Triphenylphosphin<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 15. Juni 1976

Durch schrittweise Addition von Triphenylphosphin an die Silbersulfinate  $\text{RSO}_2\text{Ag}$  (1) werden die bemerkenswert stabilen Komplexe des Typs  $(\text{RSO}_2)_n\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n$  ( $n = 1$  (2), 2 (3), 3 (4)) erhalten. Den IR-Spektren zufolge liegt in den Verbindungen 2 (Koordinationszahl (KZ) = 2) und 4 (KZ = 4) eine Sulfinato-*O*-, in den Verbindungen 3 (KZ = 4) dagegen eine Sulfinato-*O,O'*-Verknüpfung vor. Die Bindung des  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden über den „harten“ Sauerstoff an das „weiche“ Silber(I)-Ion ist auf dessen geringe  $\pi$ -Donorfähigkeit zurückzuführen.

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

### The Coordination Chemical Behaviour of the Silver Sulfinate $\text{RSO}_2\text{Ag}$ towards Triphenylphosphine<sup>2)</sup>

The remarkably stable complexes of the type  $(\text{RSO}_2)_n\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n$  ( $n = 1$  (2), 2 (3), 3 (4)) are obtained by the stepwise addition of triphenylphosphine to the silver sulfinate  $\text{RSO}_2\text{Ag}$  (1). According to the i. r. spectra, the compounds 2 (coordination number (cn) = 2) and 4 (cn = 4) contain a sulfinato-*O* linkage, in the compounds 3 (cn = 4), however, a sulfinato-*O,O'* linkage is present. The bonding of the  $\text{RSO}_2^-$  ligand via "hard" oxygen to the "soft" silver(I) ion is due to its weak  $\pi$ -donor ability.

Nach bisherigen Vorstellungen wird der ambivalente  $\text{RSO}_2^-$ -Ligand an „harte“ Kationen bevorzugt über den harten Sauerstoff, an „weiche“ Koordinationszentren dagegen über den weicheren Schwefel gebunden<sup>3,4)</sup>. Bei zweiwertigen 3d-Ionen mit gemischtem a,b-Charakter, welche Sulfinato-*O*-Verknüpfung bevorzugen, gelang auch eine Umorientierung des Bindungstyps nach Sulfinato-*S* durch Einführung von  $\pi$ -Akzeptorliganden wie 2,2'-Bipyridyl<sup>5-7)</sup>. Kürzlich wurde jedoch gefunden, daß in Sulfinato-Komplexen des „weichen“ Silber(I)-Ions und ihren Addukten mit den N-Heterocyclen Pyridin, 2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin die Koor-

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: I.-P. Lorenz, E. Lindner und W. Reuther. Z. Naturforsch. Teil B 31, 1425 (1976).

<sup>2)</sup> VI. Mitteil. über Koordinationschemie ambivalenter Liganden: V. Mitteil.: I.-P. Lorenz, E. Lindner und W. Reuther. Chem. Ber. 110, 833 (1977).

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

<sup>4)</sup> E. Lindner und G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4053 (1969).

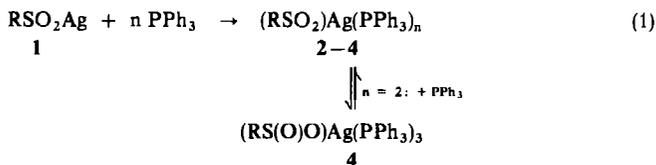
<sup>5)</sup> E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, Angew. Chem. 83, 213 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 193 (1971).

<sup>6)</sup> E. Lindner und I.-P. Lorenz, Chem. Ber. 105, 1032 (1972).

<sup>7)</sup> E. Lindner, I.-P. Lorenz und D. Langner, Chem. Ber. 106, 404 (1973).

dination der  $\text{RSO}_2^-$ -Gruppe über Sauerstoff eindeutig bevorzugt ist<sup>2)</sup>. Wegen dieses überraschenden Verhaltens wurde das HSAB-Modell hinsichtlich seiner Anwendbarkeit einer kritischen Prüfung unterzogen<sup>2)</sup>. In diesem Zusammenhang schien es von Interesse, das Verhalten verschiedener Silbersulfinate auch gegenüber Triphenylphosphin zu untersuchen.

Silbermethan- (**1a**) und *p*-toluolsulfinat (**1c**) addieren in polaren organischen Solventien bei streng stöchiometrischer Umsetzung ein oder zwei, mit überschüssigem Liganden sogar drei Moleküle Triphenylphosphin unter Bildung von Komplexen des Typs  $(\text{RSO}_2)_n\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n$  ( $n = 1$  (**2**), **2** (**3**), **3** (**4**)). Silberbenzolsulfinat (**1b**) bildet kein einheitliches Mono-, wohl aber das Bis- und Tris(phosphin)-Addukt (**3b**, **4b**), wobei **3b** bereits früher auf anderem Wege dargestellt worden ist<sup>9)</sup>. Die Tris(triphenylphosphin)-Komplexe **4** erhält man auch durch reversible Addition von  $\text{PPh}_3$  an **3**:



n	R = CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
0	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>
1	<b>2a</b>	—	<b>2c</b>
2	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>
3	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>

Die farblosen, luftbeständigen Verbindungen **2–4** sind wesentlich stabiler als andere Sulfinato-Komplexe von Silber(I)<sup>2)</sup>, werden durch Lichteinwirkung nur langsam zersetzt und sind unter Lichtausschluß wochenlang haltbar. In polaren organischen Solventien, besonders in Methanol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und in Pyridin lösen sich **2–4** vollständig, unlöslich sind sie in Wasser und Petrolether.

Die osmometrisch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bestimmten Mol.-Massen (vgl. Tab. 2) von **4a–c** sind nur etwa halb so groß wie die berechneten. Da Lösungen von **2–4** keine Leitfähigkeit zeigen, ist hier offenbar aus **4** gemäß Gl. (1) ein Mol. Phosphin abgespalten worden. Diese Annahme wird IR-spektroskopisch bestätigt: Lösungen von **4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigen das Spektrum von **3**. Die Mol.-Massebestimmungen weisen darauf hin, daß **3a–c** nur eine geringe Neigung zur Abspaltung des Phosphin-Liganden besitzen, während bei **2a, c** teilweise Molekülassoziation vorliegt.

Die IR-Spektren von **2–4** (vgl. Tab. 1) weisen eindeutig auf die Verknüpfung des  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden über Sauerstoff hin<sup>2,3)</sup>. Lage und große Frequenzdifferenz von  $\nu(\text{S}=\text{O})$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{SOAg})$  sprechen bei **2a, c** für eine Bindung über nur ein Sauerstoffatom (Sulfinato-*O*), hieraus ergibt sich für Silber(I) die Koordinationszahl 2.  $\nu_{\text{as}}(\text{SOAg})$  erscheint hier ebenso wie in Sulfinato-*O*-Komplexen von Quecksilber(II)<sup>9–11)</sup> bei ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen. Im Einklang mit den Mol.-Massebestimmungen führen wir dies auf nur

<sup>8)</sup> J. Bailey und M. J. Mays, J. Organomet. Chem. **63**, C24 (1973).

<sup>9)</sup> G. B. Deacon und P. W. Felder, J. Am. Chem. Soc. **90**, 493 (1968).

<sup>10)</sup> G. B. Deacon und P. W. Felder, Aust. J. Chem. **22**, 549 (1969); **23**, 1275 (1970).

<sup>11)</sup> P. J. Pollick, J. P. Bibler und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. **16**, 201 (1969).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit getrockneten, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. Alle Filtrationen erfolgen über D3-Fritten. Mol.-Massen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer, Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. IR-Spektren: Beckman IR 12.

Tab. 2. Analysen und einige Eigenschaften der Sulfinato-Komplexe 2–4

Verb.	Zers.-P. [°C]	Summenformel Mol.-Masse		Bindungstyp	KZ	Analyse		
		Ber.	Gef.			C	H	S
<b>2a</b>	117	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> AgO <sub>2</sub> PS		Sulf.-O	2	Ber. 50.80	4.04	7.14
		449.3	569			Gef. 50.87	4.18	7.32
<b>2c</b>	117	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> AgO <sub>2</sub> PS		Sulf.-O	2	Ber. 57.16	4.22	6.10
		525.4	782			Gef. 57.40	4.20	6.31
<b>3a</b>	93	C <sub>37</sub> H <sub>33</sub> AgO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S		Sulf.-O,O'	4	Ber. 62.46	4.67	4.51
		711.6	625			Gef. 62.32	4.77	4.83
<b>3b</b>	104	C <sub>42</sub> H <sub>35</sub> AgO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S		Sulf.-O,O'	4	Ber. 65.21	4.56	4.14
		773.6	675			Gef. 65.07	4.58	4.22
<b>3c</b>	114	C <sub>43</sub> H <sub>37</sub> AgO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S		Sulf.-O,O'	4	Ber. 65.57	4.74	4.07
		787.7	696			Gef. 65.27	4.96	4.36
<b>4a</b>	126	C <sub>55</sub> H <sub>48</sub> AgO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> S		Sulf.-O	4	Ber. 67.83	4.97	3.29
		973.8	491			Gef. 67.81	4.97	3.76
<b>4b</b>	126	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> AgO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> S		Sulf.-O	4	Ber. 69.57	4.87	3.10
		1035.9	511			Gef. 69.71	5.03	3.69
<b>4c</b>	125	C <sub>61</sub> H <sub>52</sub> AgO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> S		Sulf.-O	4	Ber. 69.78	4.99	3.05
		1049.9	627			Gef. 69.66	4.99	3.55

1. *Darstellung von 2a, c*: Man rührt stöchiometrische Mengen RSO<sub>2</sub>Ag (**1a, c**) und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**a**) bzw. 10 ml THF (**c**) bis zur vollständigen Lösung (ca. 30 min), fällt mit 50 ml Petrolether (30–50°C) und rührt bis zur vollständigen Kristallisation. Das Produkt wird filtriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

*Methansulfinato-O-(triphenylphosphin)silber(I) (2a)*: Einwaage 0.37 g (2.00 mmol) **1a** und 0.53 g (2.00 mmol) PPh<sub>3</sub>, Ausb. 0.51 g (58%).

*p-Toluolsulfinato-O-(triphenylphosphin)silber(I) (2c)*: Einwaage 0.53 g (2.00 mmol) **1c** und 0.53 g (2.00 mmol) PPh<sub>3</sub>, Ausb. 0.65 g (60%).

2. *Darstellung von 3–4*: **1** und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> werden in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**a**) bzw. 5 ml THF (**b, c**) 30 min umgesetzt. Nach Zugabe von 50 ml Petrolether (30–50°C) wird filtriert, der Rückstand mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

*Methansulfinato-O,O'-bis(triphenylphosphin)silber(I) (3a)*. Einwaage 0.31 g (1.66 mmol) **1a** und 0.87 g (3.32 mmol) PPh<sub>3</sub>, Ausb. 1.00 g (85%).

*Benzolsulfinato-O,O'-bis(triphenylphosphin)silber(I) (3b)*: Einwaage 0.50 g (2.00 mmol) **1b** und 1.06 g (4.00 mmol) PPh<sub>3</sub>, Ausb. 1.35 g (89%).

*p*-Toluolsulfinato-O,O'-bis(triphenylphosphin)silber(I) (3c): Einwaage 0.30 g (1.14 mmol) 1c und 0.60 g (2.28 mmol) PPh<sub>3</sub>, Ausb. 0.60 g (67%).

Methansulfinato-O-tris(triphenylphosphin)silber(I) (4a): Einwaage 0.30 g (1.60 mmol) 1a und 1.68 g (6.40 mmol) PPh<sub>3</sub>, Ausb. 1.55 g (99%).

Benzolsulfinato-O-tris(triphenylphosphin)silber(I) (4b): Einwaage 0.30 g (1.20 mmol) 1b und 1.26 g (4.80 mmol) PPh<sub>3</sub>, Ausb. 1.16 g (92%).

*p*-Toluolsulfinato-O-tris(triphenylphosphin)silber(I) (4c): Einwaage 0.30 g (1.14 mmol) 1c und 1.20 g (4.56 mmol) PPh<sub>3</sub>, Ausb. 1.05 g (88%).

[273/76]

---