

PRELIMINARY COMMUNICATION

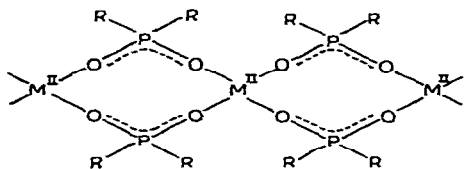
ISOSTERE METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN XIV. METALL-DIALKYLSULFOXIMIDE - EIN NEUER TYP ANORGANISCHER KOORDINATIONSPOLYMERER*

H. SCHMIDBAUR, G. KAMMEL und W. STADELMANN

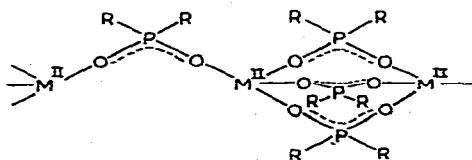
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 30. September 1968)

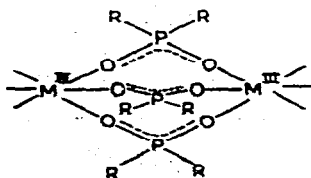
Anorganische Koordinationspolymere auf Metallphosphinat-basis haben in den letzten Jahren häufig beträchtliches Interesse gefunden¹⁻⁹. Diese wandlungsfähigen Stoffe, denen die Strukturen I¹⁻⁶, II⁷ und III⁹ zugeschrieben werden, erscheinen je nach der Art der organischen Reste R und des Metalls M als kristalline hochschmelzende Feststoffe oder als durchsichtig-plastische Massen, die sich zu dünnen Fäden mit halbkristallinen Eigenschaften ziehen lassen.



(I)²⁻⁶



(II)^{7,8}

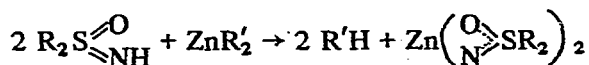


(III)⁹

* XIII. Mitteilung siehe Ref.1.

Die enge isoelektronische Beziehung¹⁰ der Dialkylphosphinsäuren R_2POOH zu den Dialkylsulfoximinen R_2SONH liess uns vermuten, dass auch eine Klasse anorganischer Koordinationspolymerer auf Sulfoximin-basis existieren sollte. Unsere Experimente haben dies bestätigt. Über niedermolekulare Verbindungen dieses Typs wurde bereits berichtet¹.

Die Umsetzungen von Dimethyl-¹¹ und Di-n-butylsulfoximin* mit Dimethyl- oder Diäthylzink in siedendem Benzol liefern unter Alkanentwicklung die Zink-dialkylsulfoximide IVa und IVb in nahezu quantitativen Ausbeuten:



(IVa, R = CH₃)

(IVb, R = n-C₄H₉)

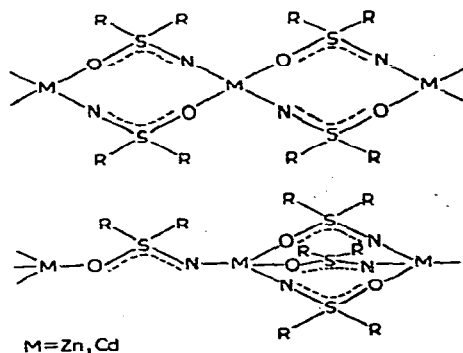
In ähnlicher Weise sind auch die Cadmiumanalogen Va und Vb aus Sulfoximinen und Cadmiumalkylen zugänglich:



IVa und Va entstehen als farblose, hygroskopische Feststoffe, deren polymere Natur schon in der völligen Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Methylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Aceton, Dimethylsulfoxid, Äthanol und Isopropanol zum Ausdruck kommt. Erwartungsgemäss sind sie auch nicht flüchtig und erst ab 300° unter Zersetzung schmelzbar.

Die Dibutylhomologen IVb und Vb stellen in solvatfreiem Zustand weisse Pulver dar, die in Benzol, Cyclohexan, Chloroform und Methylchlorid bereits gut, wenn auch langsam löslich sind. Konzentrierte Lösungen sind flüssig-viskos oder wachsartig. Ab 230 bzw. 245° tritt bei den Reinsubstanzen Schmelzen unter Zersetzung ein.

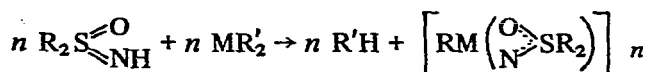
Den Verbindungen müssen nach Zusammensetzung und Eigenschaften Strukturen zugeschrieben werden, die denen der isosteren Metallphosphinate entsprechen:



* Diese Verbindung, Schmp. 34–35°, Sdp. 90–92°/0.1 mm wurde dargestellt aus $(C_4H_9)_2SO$ und HN_3 in Anlehnung an Ref.11.

Eine Unterscheidung zwischen dem einheitlich doppeltverbrückten oder einem einfach/dreifach-verbrückten Strukturtyp ist nicht ohne weiteres möglich. Diese Situation gleicht der bei den Phosphinat-analogen, wo erst durch eine Röntgenstrukturanalyse an gestreckten Fäden mit hoher Ordnung der Moleküle eine Entscheidung zugunsten der zweiten Alternative gefällt werden konnte⁷.

Die Infrarotspektren der Substanzen zeigen die für koordinativ engagierte Sulfoximidgruppierungen charakteristischen Absorptionen, wie sie von den niedermolekularen Prototypen her bekannt sind¹. Die deutliche Metallabhängigkeit dieser Banden bestätigt die Richtigkeit der Zuordnung (siehe Tabelle 1). Modifizierte Organyl-Zink- bzw. Cadmium-sulfoximid-polymere entstehen bei der Umsetzung der Metallalkyle mit Sulfoximinen im Molverhältnis 1:1.



Das Vorliegen von Metallalkylfunktionen im Produkt bedingt hier eine gesteigerte Empfindlichkeit der Materialien gegen protonenaktive Stoffe wie Wasser, Alkohole und Säuren. Im übrigen aber gleichen sie den Stoffen des Typs IVa, IVb und Va, Vb und es liegt nahe, ihnen auch analoge Bindungs- und Strukturverhältnisse zuzuschreiben.

Über die Viskositätscharakteristika und die Molekulargewichtsvariation in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, der Konzentration der gelösten Stoffe und der Lösungsdauer, die vor allem bei Polymeren mit langen Alkylketten und gemischten Substituenten von grossem Interesse sind, wird nach Abschluss der laufenden Arbeiten berichtet.

TABELLE 1

IR-SPEKTREN, ANALYSENDATEN UND ZERSETZUNGSTEMPERATUREN

| IR (cm ⁻¹) | | Nr. | Formel | Analysen, gef. (ber.) | | | | | Zers. Temp. (°C) |
|------------------------|-------------------|-----|---|-----------------------|----------------|------------------|------------------|---------|---------------------|
| ν_1 (SON) | ν_2 (SON) | | | C | H | N | M | | |
| 1258 1213 | 1103 | IVa | Zn[(CH ₃) ₂ SON] ₂ | 20.50 (19.24) | 5.06 (4.81) | 11.20 (11.22) | 26.31 (26.29) | 285 | |
| 1252 1215 | 1102 | IVb | Cd[(CH ₃) ₂ SON] ₂ | 16.90 (16.19) | 4.36 (4.04) | 9.24 (9.44) | 37.93 (37.92) | 310 | |
| 1250 1230 1218 | 1105 ^a | Va | Zn[(C ₄ H ₉) ₂ SON] ₂ | 46.10 (45.99) | 8.46 (8.62) | 6.62 (6.71) | 15.71 (15.66) | 228–240 | |
| 1240 1209 | 1088 ^a | Vb | Cd[(C ₄ H ₉) ₂ SON] ₂ | 41.30 (41.34) | 7.63 (7.75) | 5.93 (6.03) | 24.01 (24.20) | 245–253 | |
| 1244 1207 | 1074 | VIa | C ₂ H ₅ Zn[(CH ₃) ₂ SON] | 25.05 (25.86) | 5.90 (5.91) | 7.53 (7.52) | 35.02 (35.16) | 300 | |
| 1202 1196 | 1073 | VIb | CH ₃ Cd[(CH ₃) ₂ SON] | 16.81 (16.40) | 4.23 (4.10) | 6.32 (6.38) | 51.23 (51.20) | 297 | |

^a Teilweise überlagert von ν (CC).

LITERATUR

- 1 H. Schmidbaur und G. Kammel, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P28.
- 2 G.E. Coates und D.S. Golightly, *J. Chem. Soc. (London)*, (1962) 2523.
- 3 B.P. Block, H.S. Rose, C.W. Schaumann, E.S. Roth und J. Simkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3200; B.P. Block, J. Simkin und L. Ocone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1749.
- 4 V. Crescenzi, V. Giancotti und A. Ripamonti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 391.
- 5 S.H. Rose und B.P. Block, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2076; *J. Polymer Sci., A 1 Polym. Chem.*, 4 (1966) 573, 583.
- 6 F. Giordano, L. Randaccio und A. Ripamonti, *Chem. Commun.*, (1967) 19.
- 7 F. Giancotti, F. Diordano, L. Randaccio und A. Ripamonti, *J. Chem. Soc. (London)*, (1968) 757.
- 8 F. Gemitì, V. Giancotti und A. Ripamonti, *J. Chem. Soc. (London)*, (1968) 763.
- 9 E.E. Flagg und D.L. Schmidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4173, dort weitere Literatur
- 10 H. Schmidbaur, *Allg. Prakt. Chem. (Wien)*, 18 (1967) 138; *Fortschr. Chem. Forsch.*, im Druck.
- 11 J.K. Whitehead und H.R. Bentley, *J. Chem. Soc. (London)*, (1952) 1572.

J. Organometal. Chem., 15 (1968) P10–P13