

Von Günter Vitzthum und Ekkehard Lindner<sup>[\*]</sup>

*Sulfinato-Metall-Komplexe zeigen in Struktur, Darstellung und Verwendung besondere Aspekte und haben in rasch zunehmendem Maß Beachtung gefunden. Ihre Strukturen werden durch die Fähigkeit der  $\text{RSO}_2^-$ -Gruppe bestimmt, sowohl als einzähniger Ligand (Sulfinato-S oder Sulfinato-O) zu fungieren, als auch sich zweizähnig über beide Sauerstoffatome (Sulfinato-O,O') oder ein Sauerstoff- und das Schwefelatom (Sulfinato-O,S) entweder intra- oder intermolekular an Koordinationszentren zu addieren.*

## 1. Einleitung

1858 veröffentlichte Hobson<sup>[1]</sup> eine Arbeit: „Über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Zinkmethyl“. Beim Einleiten von trockenem  $\text{SO}_2$  in eine ätherische Lösung von  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  entsteht ein farbloser Niederschlag, der als „Zinksalz der Methylodithionsäure“ bezeichnet wurde. Die angegebenen Analysenwerte und die Darstellungsweise ( $\text{SO}_2$ -Einschiebung) sprechen aber für Bis(methansulfinato)zink, dessen Strukturaufklärung erst 110 Jahre später gelang<sup>[2, 3]</sup>. Das Verhalten von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  gegenüber  $\text{SO}_2$  wurde 1879 von Frankland und Lawrence<sup>[4]</sup> untersucht. Peters<sup>[5]</sup> setzte dann Arensulfinsäuren mit  $\text{Hg}^{II}$ -Salzen um. Von dieser Reaktion macht man zur Präparation einheitlicher und in ihrer Konstitution gesicherter Quecksilbersulfinate Gebrauch<sup>[6]</sup>. Seit 1937 haben aromatische Sulfinäsuren Eingang in die Analytische Chemie zur quantitativen Bestimmung von Übergangsmetallen gefunden<sup>[7–9]</sup>.

Eine vielfache technische Verwendung von Sulfinäsuren ergab die Beobachtung<sup>[10, 11]</sup>, daß ungesättigte organische Systeme, die Sulfinäsuren enthalten, in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen rasch polymerisieren<sup>[12–17]</sup>. Hochglänzende Nickelüberzüge können elektrolytisch aus Bädern mit Nickelsalzen von Sulfinäsuren abgeschieden werden<sup>[18]</sup>. Die keimtötende Wirkung von Benzolsulfinato-silber lässt sich schließlich zur Herstellung antiseptischer Seifen ausnützen<sup>[19]</sup>.

Obwohl also bis 1964 zahlreiche Arbeiten über Sulfinato-Komplexe bekannt waren, wußte man noch sehr wenig über deren Struktur- und Bindungsverhältnisse. Daß gerade diesen Problemen erst in den letzten sechs Jahren mehr Aufmerksamkeit zuteil wurde, hängt nicht zuletzt mit der Vielfalt der Bindungsmöglichkeiten der  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden an Koordinationszentren zusammen.

## 2. Struktur- und Bindungsprobleme

### 2.1. Koordinationsmöglichkeiten des $\text{RSO}_2^-$ -Liganden

Sehr oft lässt sich der Bindungstyp eines potentiell mehrzähnigen Liganden wie Carboxylat<sup>[20]</sup>, Nitrat<sup>[21]</sup>, Carbo-

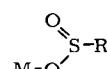
nat<sup>[20]</sup>, Sulfat<sup>[20, 22]</sup>, Sulfinat<sup>[23]</sup> oder Sulfolan<sup>[24]</sup> IR-spektroskopisch ermitteln, da sich bei einer Koordination die entsprechenden  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  sowie  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungen ändern. Je stärker die Bindung zwischen Metall und Ligand ist, um so mehr verschieben sich die Element-Sauerstoff-Absorptionsbanden nach niedrigeren oder höheren Frequenzen. Bei Oxoanionen mit  $\text{D}_{3h}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ - oder  $\text{T}_d(\text{SO}_4^{2-})$ -Symmetrie beobachtet man Frequenzaufspaltungen entarteter Schwingungen und das zusätzliche Auftreten ursprünglich verbotener Banden infolge von Symmetrieverlust. Je mehr Bindungen ein mehrzähniger Ligand zu einem Metall eingeht, um so größer ist die Aufspaltung der entarteten Element-Sauerstoff-Absorptionen.

Für einen Sulfinato-Komplex der allgemeinen, vereinfachten Zusammensetzung  $\text{RSO}_2\text{M}$  ( $\text{R}$  = organischer Rest,  $\text{M}$  = Zentralion) lassen sich vier Verknüpfungsmöglichkeiten des  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden mit Koordinationszentren diskutieren<sup>[23]</sup>:

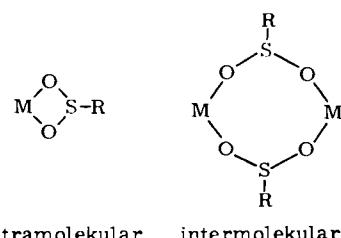
1. *Sulfinato-S-Komplex*; das Zentralion ist direkt an den Schwefel geknüpft:



2. *Sulfinato-O-Komplex*; die  $\text{RSO}_2^-$ -Gruppe ist über ein O-Atom an das Koordinationszentrum gebunden:

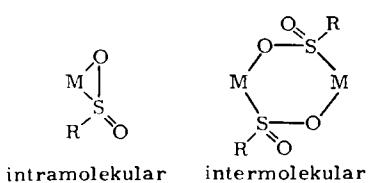


3. *Sulfinato-O,O'-Komplex*; der  $\text{RSO}_2^-$ -Ligand ist über beide O-Atome an das Zentralion koordiniert:



[\*] Dr. G. Vitzthum und Priv.-Doz. Dr. E. Lindner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Fahrstraße 17

4. *Sulfinato-O,S-Komplex*; der  $\text{RSO}_2^-$ -Ligand vermag seine Koordinationsfähigkeit über Sauerstoff und Schwefel zu entfalten:



Die Frequenzlage von  $\nu_{as}$ - und  $\nu_s(\text{SO}_2)$  ist maßgebend dafür, ob ein Sulfinato-*S*- oder -*O*-Typ vorliegt, und ihre Differenz gibt Auskunft, ob ein oder zwei O-Atome an das Zentralion gebunden sind.

Bei einem Sulfonato-S-Komplex absorbiert  $\nu_{as}(SO_2)$  im Bereich 1250–1100 cm<sup>-1</sup> und  $\nu_s(SO_2)$  zwischen 1100 und 1000 cm<sup>-1</sup>. Die Banden sind im Vergleich mit Sulfonen<sup>[25]</sup> um 150–100 cm<sup>-1</sup> nach kleineren Wellenzahlen verschoben, was offenbar durch eine starke  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Metall und Schwefel bewirkt<sup>[26, 27]</sup> wird:



Beim Sulfinato-*O*-Typ absorbiert die „freie“ S—O-Valenzschwingung etwa zwischen 1100 und 1050 cm<sup>-1</sup>, während  $\nu_{as}(S—O—M)$  gegenüber der längerwelligen  $\nu(SO_2)$ -Bande im freien Sulfinat-Ion nach niedrigeren Frequenzen verschoben ist; die Frequenzdifferenz beträgt hier in der Regel 100–200 Wellenzahlen. Durch Röntgen-Untersuchungen sind bisher die Strukturen von zwei Sulfinato-*O*-Komplexen, nämlich  $(p\text{-CH}_3C_6H_4SO_2)_2Cu(OH_2)_4$ <sup>[28]</sup> und  $[\pi\text{-C}_5H_5Fe(CO)_2]_2Sn(O_2SC_6H_5)_2$ <sup>[29, 30]</sup>, gesichert worden. Nur bei der Kupferverbindung widersprechen die IR-Daten<sup>[31]</sup> den strukturell gesicherten Bindungstyp.

Bei einem Sulfinato-*O,O'*-Komplex sind  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$  und  $\nu_s(\text{SO}_2)$  gegenüber den  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungen des freien Anions längerwellig verschoben, mit einer Frequenzdifferenz von 10 bis  $80 \text{ cm}^{-1}$ .

Am problematischsten ist zweifelsohne die relativ seltene zuletztgenannte Verknüpfungsmöglichkeit, der Sulfinato-*O,S*-Typ<sup>[32, 33]</sup>. Aufgrund zu großer Ringspannung dürfte die intramolekulare Anordnung ohnehin unwahrscheinlich sein.

Die Winkelabhängigkeit der Frequenzdifferenz von  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$  und  $\nu_s(\text{SO}_2)$  sei an folgendem Beispiel demonstriert: Im *p*-Dimethylaminobenzolsulfonylium-Ion<sup>[34]</sup> ist der Schwefel sicherlich  $sp^2$ -hybridisiert, der O—S—O-Winkel also annähernd  $120^\circ$ . Während die Frequenzdifferenz hier  $223 \text{ cm}^{-1}$  beträgt, nimmt sie beim Sulfinato-*O,O'*-Komplex  $[\textit{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Ni(phen)}_2]\text{Cl}^{\text{I}}\text{[32]}$  auf nur  $66 \text{ cm}^{-1}$  ab. Der Unterschied wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der O—S—O-Winkel wegen der elektrostatischen Beeinflussung des Sulfinat-Ions durch das  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion verzerrt sein muß. Ähnliche Argumente treffen

auch auf die Sulfolan-Koordination zu<sup>[24]</sup>. Mit einer Verringerung des O—S—O-Winkels sollten sich dabei die Schwingungen des Sulfolan-Moleküls ändern, da die Kopplung der symmetrischen SO<sub>2</sub>-Valenzschwingung hauptsächlich vom O—S—O-Winkel abhängt<sup>[35]</sup>.

## **2.2. Kriterien für die Bildung von Sulfinato-S- und -O-Komplexen**

Das Sulfonat-Ion kann in zweifacher Weise als Elektronendonator wirken, nämlich „weich“<sup>[36 – 38]</sup> über das S-Atom oder „hart“ über ein oder beide O-Atome. Es gelingt deshalb eine gezielte Darstellung von Sulfonato-S- bzw. -O-Komplexen, je nachdem, ob man der  $\text{RSO}_2^-$ -Gruppe ein „weiches“ oder „hartes“ Koordinationszentrum anbietet.

### 2.2.1. Sulfinato-S-Komplexe

Zur Darstellung eines Sulfinato-S-Komplexes muß das Zentralion einen weichen ( $b^{(38)}$ ) Charakter aufweisen. Dieser wird bedingt durch eine möglichst niedrige Oxidationszahl, niedrige positive Ladung, großen Ionenradius, besetzte äußere Orbitale und eine hohe Polarisierbarkeit.

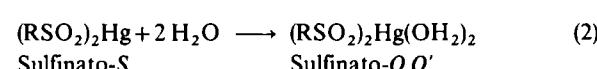
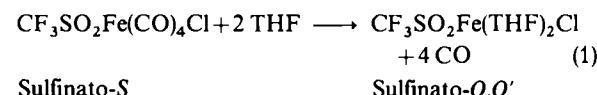
Die außer  $\text{RSO}_2^-$  an das Koordinationszentrum gebundenen Liganden müssen neben Donor- vor allem  $\pi$ -Acceptor-eigenschaften haben. Gerade Schwefel eignet sich wegen seiner energetisch günstigen, unbesetzten d-Orbitale dafür, die negative Aufladung des Zentralions über eine (d-d) $\pi$ -Bindung aufzunehmen.

Durch geeignete Wahl der Liganden gelingt es, einem von Natur aus harten Metallionen einen weichen Charakter aufzuzwingen. Typische Beispiele hierfür sind unter den Sulfinato-S-Komplexen von  $\text{Co}^{III}$  zu finden:  $[\text{Co}(\text{SO}_2\text{R})(\text{CN})_5]^{3-}$ <sup>[39]</sup>,  $\text{RSO}_2\text{Co}(\text{salen})$  ( $\text{salen} = N,N'\text{-Äthylen-bis(salicylideneiminato)}$ )<sup>[40]</sup> und  $[\text{RSO}_2\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{py}]$  ( $\text{dmgH} = \text{Dimethylglyoximato}$ )<sup>[41]</sup>.

### 2.2.2. Sulfonato-O-Komplexe

Um einen Sulfinato-*O*-Komplex zu erhalten, gelten als Bedingungen: Harter Charakter des Zentralions, d. h. höhere Oxidationszahl, höhere effektive Ladung, kleiner Ionenradius, geringe Polarisierbarkeit, geringe Oxidierbarkeit. – Auch die neben  $\text{RSO}_2^-$  koordinierten Liganden müssen hart sein, d. h. vor allem Donoreigenschaften besitzen.

Durch Ligandenaustausch- oder Additionsreaktionen kann ein Sulfinato-S in einen -O-Komplex überführt werden<sup>[27, 3]</sup>:



Harte Liganden ohne  $\pi$ -Acceptoreigenschaften bewirken also eine Umorientierung der  $\text{RSO}_2^-$ -Gruppe, so daß sie sich über den harten Sauerstoff an das Zentralion bindet.

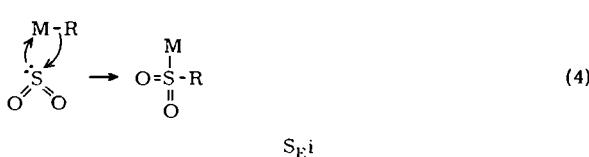
### 3. Darstellung

Sulfinato-Komplexe erhält man prinzipiell

a) durch *SO<sub>2</sub>-Einschiebung in die Metall-Kohlenstoff-Bindung von Organometallverbindungen:*

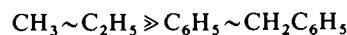


Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus<sup>[42–48]</sup> deuten auf eine elektrophile Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Je nachdem ob SO<sub>2</sub> das Zentralion über Schwefel oder Sauerstoff nucleophil angreift, entsteht ein Sulfinato-S- [Gl. (4)] bzw. Sulfinato-O-Komplex [Gl. (5)]:



Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen (weicher Charakter; vgl. Abschnitt 2.2.1 und 3.1.1) und einige Hg-Verbindungen bevorzugen den Reaktionsweg (4). Hingegen vollzieht sich bei in ihrem Charakter harten Metallen – z. B. Zn, Al, Ga, In, Tl, Sn und Pb – der SO<sub>2</sub>-Einbau nach Gl. (5).

Die Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung durch SO<sub>2</sub> ist – mit Ausnahme von Organozinn- und -bleiverbindungen – in der Folge

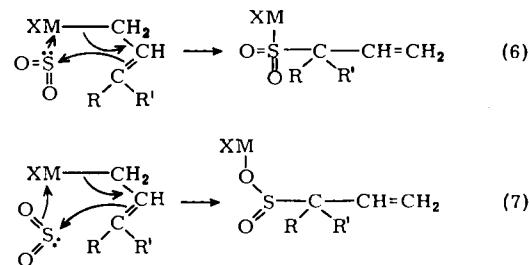


erschwert<sup>[26, 48]</sup>. Keine Reaktion mit SO<sub>2</sub> zeigen Acyl-, Perfluoralkyl- und Perfluoraryl-Derivate von Übergangsmetallen<sup>[26]</sup>. Dies wird der verstärkten M—C-Bindung, die von signifikanten Beiträgen der Resonanzstrukturen (a) bzw. (b) herrührt<sup>[49, 50]</sup>, zugeschrieben.

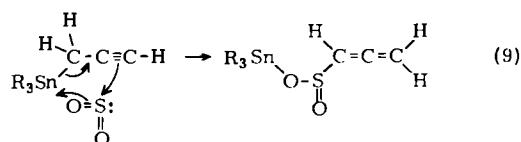
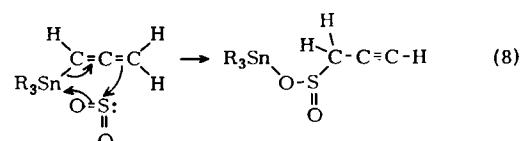


Weiterhin schiebt sich SO<sub>2</sub> bevorzugt in die p-Tolyl-Quecksilber-Bindung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—Hg—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> ein; keine Umsetzung kann dagegen beobachtet werden mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—Hg—Cl, (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg und (C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg, die sich besonders inaktiv für eine elektrophile Spaltung der C—Hg-Bindung erweisen<sup>[51]</sup>. Diese Befunde sind mit den oben angegebenen Mechanismen (S<sub>E</sub>'i; Gl. (4), (5)) in Übereinstimmung.

Wichtige Aufschlüsse über den Reaktionsablauf erbrachte die Einwirkung von SO<sub>2</sub> auf 2-Alkenyl-, Allenyl- und 2-Alkinylmetallverbindungen:



Bei (CO)<sub>5</sub>MCH<sub>2</sub>CH=CRR' (M = Mn, R = H und CH<sub>3</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; M = Re, R = R' = CH<sub>3</sub>)<sup>[42, 43]</sup> wird zweifelsohne der Reaktionsweg nach Gl. (6) bevorzugt. Wie Kitching et al.<sup>[45–47]</sup> zeigten, verläuft die SO<sub>2</sub>-Insertion jedoch bei Allylstannanen (M = Sn, X = R<sub>3</sub>) nach Gl. (7).

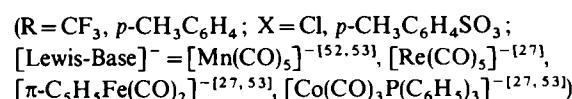
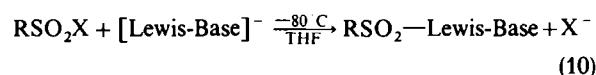


Die Beispiele (7)–(9) demonstrieren, daß die SO<sub>2</sub>-Einschiebung in 2-Alkenyl-, Allenyl- und 2-Alkinyl-zinnderivate begleitet wird von einer Umlagerung dieser Gruppen zu den alternativen 2-Alkenyl-, 2-Alkinyl- bzw. Allenyl-Strukturen. Mechanismen nach Gl. (6)–(9) kann man als S<sub>E</sub>'i-Spaltungen<sup>[47]</sup> bezeichnen. Die stark erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten bei Alkenyl-, Allenyl- bzw. Alkinyl-zinnderivaten sind allgemein in Einklang mit den Ergebnissen einer elektrophilen Spaltung in diesen Organometallsystemen.

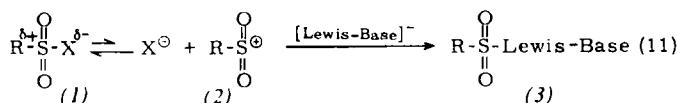
Die Gründe für das vollständige Fehlen einer S<sub>E</sub>-Komponente dieser Insertion in Allen-zinnverbindungen sind nicht klar. Die tatsächliche Reaktionsordnung in SO<sub>2</sub> dürfte wegen *Donor-Acceptor-Wechselwirkungen* mit dem Metall oder den ungesättigten Zentren größer als eins sein.

Zwischen der elektrophilen Spaltung einer C—Sn- und einer C—Pb-Bindung gibt es eine gut bewiesene Verwandtschaft, wobei die letztere Bindung reaktiver ist. Für einen S<sub>E</sub>'-Mechanismus, Gl. (7), beim Blei haben Kitching und Fong<sup>[48]</sup> keinen Beweis, da die 2-Butenyl-blei-Spezies schon sehr instabil sind. Jedoch macht die sehr schnelle Reaktion der Allyl-Komplexe im Vergleich mit den Phenyl-Derivaten einen anderen Reaktionsweg unwahrscheinlich.

b) durch Umsetzung von Sulfonylchloriden oder Sulfonsäureanhydriden mit Organometall-Lewis-Basen oder neutralen Carbonylmetallverbindungen:



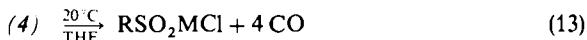
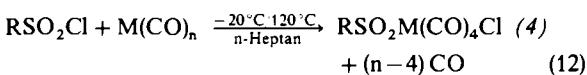
Bei Annäherung eines in einem polaren Medium gelösten nucleophilen Agens, [Lewis-Base]<sup>-</sup>, an das Säurehalogenid oder -anhydrid verläuft die Reaktion [Gl. (11)] infolge einer heterolytischen Spaltung sehr wahrscheinlich über einen Übergangszustand (1) zur Grenzform (2). Das intermediiär entstehende Kation (2) kann nun mit dem Nucleophil zum Derivat (3) reagieren,



wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die heterolytische Spaltung ist<sup>[53, 54]</sup>.

Der Ablauf dieser Reaktion ist daher mit dem Verhalten von aliphatischen und aromatischen Acylhalogeniden<sup>[54]</sup> bzw. perfluorierten Carbonsäureanhydrienen<sup>[55]</sup> gegenüber Carbonylmallaten zu vergleichen.

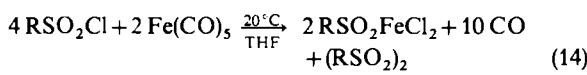
Bei der Einwirkung von Organosulfonylchloriden auf einkernige Carbonylmallatverbindungen der V.<sup>[56]</sup>, VI.<sup>[56]</sup> und VIII. Nebengruppe<sup>[27]</sup> erhält man bei elektronegativem R (=CF<sub>3</sub>) Organosulfonato-O,O'-metallchloride mit zweiwertigem Metall:



(R=CF<sub>3</sub>; M=V, Cr, Mo, W, Fe, Ni)

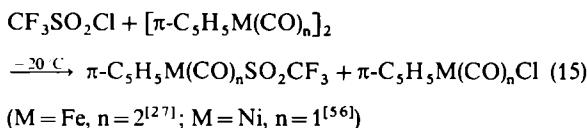
Die Reaktionen verlaufen über die mehr oder weniger instabilen Zwischenstufen (4).

Bei elektropositiverem R (=p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) entstehen in Abhängigkeit von der Oxidierbarkeit der Carbonylmallat-Komponente Organosulfonato-O,O'-metallchloride mit zwei- (Ni) oder dreiwertigem Metall (Fe)<sup>[56]</sup>:

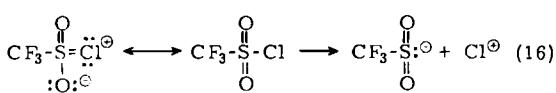


(R=p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

Völlig anders reagiert CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl mit zweikernigen Carbonyl-Komplexen:



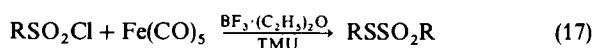
Infolge der stark elektronenziehenden Wirkung, die der Trifluormethansulfonylrest auf das Cl-Atom ausübt, und unter dem Einfluß eines geeigneten Reaktionspartners dürfte es hier zu einer heterolytischen Spaltung des CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl-Moleküls kommen.



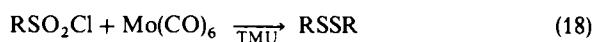
Ähnlich verhalten sich Perfluoralkyljodide gegenüber Carbonyl- und  $\pi$ -Cyclopentadienyl-carbonylmallat-Komplexen<sup>[55, 57]</sup>.

Interessanterweise geht die Reaktion von RSO<sub>2</sub>Cl mit einkernigen Carbonylmallatverbindungen weiter, wenn Te-

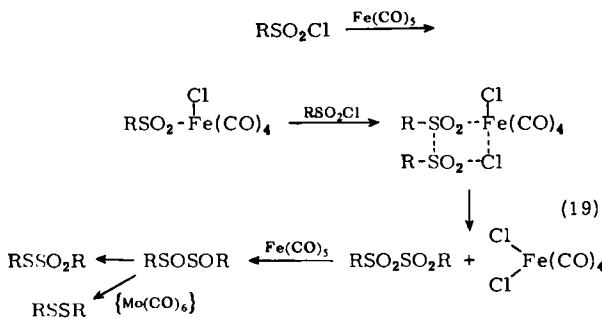
tramethylharnstoff (TMU) als Lösungsmittel verwendet wird. Alper fand, daß bei der Umsetzung mit Fe(CO)<sub>5</sub>, S-Alkyl-(Aryl)thiosulfonate<sup>[58]</sup>,



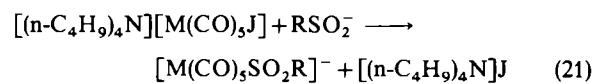
mit Mo(CO)<sub>6</sub> Disulfide<sup>[59]</sup> entstehen.



Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus<sup>[58]</sup> verläuft die Reaktion auch in diesem Fall über RSO<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>Cl (vgl. auch Gl. (12)):



c) durch Umsetzung von Metallhalogenidverbindungen mit Alkalimetallsulfinaten:



Wie gezeigt worden ist, sind die Darstellungsmethoden a), b) und c) nicht allgemein anwendbar, sie ergänzen sich jedoch in sinnvoller Weise.

### 3.1. Übergangsmetallsulfinate

#### 3.1.1. Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen

Bei den Sulfinato-carbonylmallat-Verbindungen der VI., VII. und VIII. Nebengruppe ist aus den schon in Abschnitt 2.2.1 dargelegten Gründen nur der S-Typ bekannt.

Die elektronenziehende CF<sub>3</sub>-Gruppe bewirkt eine Zunahme der SO<sub>2</sub>-Valenzfrequenzen gegenüber nichtfluorinierten Derivaten. Dies fordert natürlich eine entsprechend kürzerwellige Lage der CO-Absorptionen, was auch in allen Fällen beobachtet wird. Für die Spektren der Mangan- und Rhenium-Komplexe ist charakteristisch, daß fünf Absorptionen im Bereich endständiger CO-Gruppen auftreten. Die C<sub>4v</sub>-Symmetrie ist durch die gewinkelten RSO<sub>2</sub>-Liganden so stark gestört, daß die an sich IR-verbotene B<sub>1</sub>-Schwingung zusätzlich erscheint und außerdem die Bande der E-Schwingung aufgespalten ist.

#### 3.1.2. Übergangsmetalle in normalen und höheren Oxidationsstufen

Es werden Sulfinato-Komplexe von ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Übergangsmetallen mit den allgemeinen

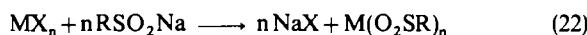
Tabelle 1. Einige charakteristische Sulfinito-carbonylmakro-Komplexe der VI., VII. und VIII. Nebengruppe.

Verbindung	Darstellung (Gl.)	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_s(\text{SO}_2)$ (cm <sup>-1</sup> )	Lit.
Na[Cr(CO) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> ·1.5CH <sub>3</sub> OH	(21)	1110 Sch 1102 st	1015 st 1001 st	[60]
Mn(CO) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(3,4)	1201 st 1183 Sch	1053 st 1044 Sch	[60]
Re(CO) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(3,4)	1192 st	1054 st	[60]
$\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(3,4)	1190 st	1051 st	[61]
$\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(3,4)	1194 st 1181 Sch	1061 Sch 1052 st	[26, 62]
Mn(CO) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(3,4)	1190 st 1176 Sch	1041 st	[42, 43]
Re(CO) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(3,4)	1187 st 1173 Sch	1045 st	[43]
Mn(CO) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	(10)	1220 m	1092 m	[53]
Re(CO) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	(10)	1207 m	1091 m	[27]
Co(CO) <sub>3</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	(10)	1190 st	1097 m	[27]
$\pi$ -C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	(10, 15)	1232 st	1070 m	[27]
$\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Ni(CO)SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	(15)	1240 s	1070 m	[56]

Formeln RSO<sub>2</sub>M, RSO<sub>2</sub>MR, (RSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>M, (RSO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>M, (RSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MR<sub>2</sub> und (RSO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>M beschrieben.

Entsprechend der Ahrland-Chatt-Klassifizierung<sup>[38]</sup> wirkt der RSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ligand bei den 3d-Metallen als Sauerstoff-donor (Sulfinito-O), während mit Pd, Pt und Hg hauptsächlich Sulfinito-S-Derivate gebildet werden.

Mono-<sup>[19, 63]</sup>, Bis-<sup>[3, 5, 28, 31, 51, 56, 64–67]</sup>, Tris-<sup>[3, 56, 68]</sup> und Tetrakis-<sup>[68]</sup>(sulfinito)-Komplexe erhält man durch Umsetzung von löslichen Metallhalogeniden oder -acetaten mit Natriumsulfinitaten in Wasser, Äthanol oder THF bei Temperaturen zwischen 25 und 80°C nach



(M = 3d-, 4d-, 5d-Metall; R = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>)

Nur in der I. Nebengruppe, und zwar von Ag<sup>+</sup>, sind bisher Verbindungen des Typs RSO<sub>2</sub>M bekannt<sup>[19]</sup> und IR-spektroskopisch<sup>[63]</sup> untersucht worden (vgl. Tabelle 3).

Während Dialkyl(aryl)-zink-<sup>[21]</sup> und -quecksilber-Derivate<sup>[69]</sup> bei bestimmten Reaktionsbedingungen 1 mol SO<sub>2</sub> unter Bildung von RSO<sub>2</sub>MR aufnehmen, gelingt eine Bis-Insertion nur beim (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn<sup>[1, 2]</sup>. Deacon und Feller<sup>[31, 51]</sup> synthetisierten gemischte, reine und perfluorierte Arylquecksilberarensulfinate, R'SO<sub>2</sub>HgR (z. B. R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), durch Umsetzung von (R'SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Hg mit HgR<sub>2</sub>.

Beim C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>HgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>[31, 51, 69]</sup> konnten erstmals Bindungsisomere, in denen der Sulfinito-Ligand einmal über Sauerstoff und einmal über Schwefel gebunden ist, isoliert werden. Der O-Typ entsteht durch Kristallisation aus dem

Sulfinito-S-Komplex. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>HgC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> gehört im festen Zustand zum S-Typ, in Lösung koordiniert sich die Äthansulfinitatgruppe über Sauerstoff<sup>[69]</sup>.

UV-Spektren bestätigen eine oktaedrische Konfiguration des Zentralions in den Bis(sulfinitato)-diaqua-metall(II)-Komplexen (M = Co und Ni, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; M = Cu, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>[64]</sup>. Aufgrund der geringen Frequenzdifferenzen von  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$  und  $\nu_s(\text{SO}_2)$  (vgl. Tabelle 3) sind die RSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gruppen über beide Sauerstoffatome an das Metall gebunden. Es lässt sich jedoch anhand des IR-Spektrums nicht eindeutig feststellen, ob die Liganden intra- oder intermolekular an das Koordinationszentrum M geknüpft sind. Die Unlöslichkeit der Bis(arensulfinitato)-metalle in organischen Solventien und sogar in Wasser deutet aber auf eine polymere, intermolekulare Verknüpfung hin.

Die Bindung der RSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Liganden an Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup> und Hg<sup>II</sup> ist entscheidend vom Wassergehalt der Verbindungen abhängig<sup>[3]</sup> (vgl. Tabelle 3). Die Tendenz, Wasser abzugeben, nimmt vom Zink zum Quecksilber hin zu. Da Hg<sup>II</sup> nach der Chatt-Ahrland-Klassifizierung<sup>[38]</sup> zu den besonders starken b-Acceptoren gehört, bevorzugt es die S-Verknüpfung. Über beide O-Atome ist der RSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Rest an das Quecksilber nur bei den wasserhaltigen Derivaten gebunden, welche infolge ihrer Instabilität unter H<sub>2</sub>O-Abgabe alsbald in den S-Typ übergehen. Der b-Charakter ist beim Cadmium bereits erheblich abgeschwächt, während Zink schon starke a-Acceptoreigenschaften hat. Somit wird verständlich, weshalb die RSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Liganden stets über ein bzw. zwei O-Atome an die zuletzt genannten Metalle gebunden sind.

Tabelle 2. SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen (in cm<sup>-1</sup>) einiger RSO<sub>2</sub>MR-Komplexe.

Verbindung	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ bzw. $\nu(\text{SO})$	$\nu_s(\text{SO}_2)$ bzw. $\nu_{as}(\text{SOM})$	Lit.	Bindungstyp
CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ZnCH <sub>3</sub>	1005 st	955 m 940 m	[2]	Sulfinito-O,O'
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1175 sst, b [b]	1048 st	[31, 51, 69]	Sulfinito-S
		836 sst, b		Sulfinito-O
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> HgCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1050 st	870 st	[44, 69]	Sulfinito-O
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> HgC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1035 m	828 sst	[51]	Sulfinito-O

[a] In Nujol; [b] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Tabelle 3. SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen (in cm<sup>-1</sup>) einiger RSO<sub>2</sub>M- und (RSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>M-Komplexe (fest, KBr; TS = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, BS = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup>).

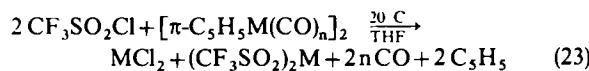
Verbindung	v <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> ) bzw. v(SO)	v <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> ) bzw. v <sub>as</sub> (SOM)	Lit.	Bindungstyp
BSAg	1027 sst	956 st	[63]	Sulfinato-O,O'
BSAg(OH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1020 sst	970 st	[63]	Sulfinato-O,O'
(TS) <sub>2</sub> Cr(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	970 sst, b	940 sst, b	[56]	Sulfinato-O,O'
(TS) <sub>2</sub> Mn(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	994 st	952 st	[56]	Sulfinato-O,O'
(TS) <sub>2</sub> Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	994 sst	963 st	[56]	Sulfinato-O,O'
(TS) <sub>2</sub> Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	983 st	963 m-st 938 sst	[56]	Sulfinato-O,O'
(TS) <sub>2</sub> Ni(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	984 st	945 sst	[56]	Sulfinato-O,O'
(TS) <sub>2</sub> Cu(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1011	953	[64]	Sulfinato-O,O'
(TS) <sub>2</sub> Cu(OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	998	938	[28, 31, 51][a]	Sulfinato-O
(TS) <sub>2</sub> Cd(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	990 sst	965 Sch 947 sst	[3, 66]	Sulfinato-O,O'
(TS) <sub>2</sub> Cd	1031 st	924 m	[3]	Sulfinato-O
	1015 st	904 m		
(TS) <sub>2</sub> Hg(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1037 sst	980 st	[3]	Sulfinato-O,O'
(TS) <sub>2</sub> Hg	1229 m 1203 sst	1040 sst	[3, 5, 65]	Sulfinato-S
(CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Hg	1177 sst	1061 sst	[3]	Sulfinato-S
(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni(THF) <sub>2</sub>	1192 sst 1166 sst	1053 st 1040 st 1010 st	[56]	Sulfinato-O,O'
(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zn		1020 st	[70]	

[a] vgl. Abschnitt 2.1.

Wenn auch die IR-Spektren der Sulfinato-metallchloride RSO<sub>2</sub>MCl (vgl. Abschnitt 3, b), Gl. (12, 13)) des Vanadiums<sup>[56]</sup>, Chroms<sup>[56]</sup>, Molybdäns<sup>[56]</sup>, Wolframs<sup>[56]</sup>, Eisens<sup>[27]</sup>, Kobalts<sup>[56]</sup> und Nickels<sup>[27, 56]</sup> keine eindeutigen Aussagen über ihre Struktur zulassen, so geht speziell aus der Lage der symmetrischen SO<sub>2</sub>-Valenzschwingung doch hervor, daß die RSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gruppe (R=CF<sub>3</sub>, p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) über beide O-Atome an die Metalle gebunden ist (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>FeCl(THF)<sub>2</sub>: v<sub>as</sub>(SO<sub>2</sub>) = 1192 sst, 1156 st, v<sub>s</sub>(SO<sub>2</sub>) = 1001 sst; CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NiCl(THF)<sub>2</sub>: v<sub>as</sub>(SO<sub>2</sub>) = 1192 sst, 1154 st, v<sub>s</sub>(SO<sub>2</sub>) = 975 sst). Die asymmetrischen SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen in CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>MCl absorbieren überraschend kurzwellig. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, daß die asymmetrischen CF<sub>3</sub>- und SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen miteinander koppeln, da die v<sub>as</sub>(CF<sub>3</sub>)-Banden bei relativ niedrigen Frequenzen erscheinen. Aus den Elektronenspektren ergibt sich für CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>MCl(THF)<sub>2</sub> (M=Fe, Ni) eine pseudooktaedrische Umgebung der Zentralionen<sup>[27]</sup>.

Da die Sulfinato-metallchloride RSO<sub>2</sub>MCl aufgrund ihrer Zusammensetzung formal mit den Grignard-Verbindungen RMgX zu vergleichen sind, wurde ihre Reaktivität untersucht. Sie ist jedoch viel geringer; eine nucleophile Übertragung der RSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gruppe ist bisher in keinem Falle gelungen. Dies erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß durch die Zweizähligkeit und den damit verbundenen Chelateffekt doch eine erhebliche Verfestigung in der Metall-Ligand-Bindung eintritt<sup>[56]</sup>.

In einer recht ungewöhnlichen Reaktion erhält man die Bis(trifluormethansulfinato)metall-Komplexe des Molybdäns, Eisens und Nickels durch Umsetzung der entsprechenden Bis( $\pi$ -cyclopentadienylmetallcarbonyle) mit CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl in einem polaren Medium wie Tetrahydrofuran<sup>[56]</sup>:



(M=Mo, Fe, Ni; n=3, 2, 1)

Die entsprechende Zinkverbindung, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn, wurde durch Reduktion von CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl mit Zink dargestellt<sup>[70]</sup>. Aufgrund der IR-Spektren (vgl. Tabelle 3) dürften die CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Reste über beide Sauerstoffatome an das Metall geknüpft sein.

Palladium(II)-Verbindungen bilden mit dem Benzolsulfonat-Ion Komplexe des Typs (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pd(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PdX(OH<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> und [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PdX<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (X=Cl, Br), in denen sich der Sulfinato-Ligand über den Schwefel koordiniert<sup>[71]</sup> (vgl. Tabelle 4). Ein auffallendes Kennzeichen dieser Sulfinato-Komplexe ist ihre große Bildungstendenz und die chemische Stabilität der Aqua-Spezies. Dieses Verhalten wird auch bei Sulfito-<sup>[72]</sup> und Thiosulfato-<sup>[73]</sup>-Derivaten beobachtet und ist anscheinend für S-gebundene Thioanionen charakteristisch. Die Thiosulfato- und Sulfito-Liganden erleichtern sehr stark eine Substitution in *trans*-Stellung zu sich selbst (*trans*-Effekt)<sup>[73, 74]</sup>; die starke Bildungstendenz von Aqua-Spezies kann darauf zurückgeführt werden<sup>[75]</sup>.

Die Reaktivität der Benzolsulfonato-Derivate kann am besten verstanden werden, wenn man annimmt, daß auch dieser Ligand einen starken *trans*-Effekt ausübt, und deshalb sich das gebundene Wasser in *trans*-Position zu einer Sulfinat-Gruppe befindet. Aus diesem Grunde werden [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PdX(OH<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pd(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und auch [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PdX<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> *cis*-Konfiguration zugeschrieben<sup>[71]</sup>.

Phosphansubstituierte Iridium(I)-<sup>[76]</sup> und Platin(0)-Komplexe<sup>[77]</sup> addieren Sulfonylchloride unter Bildung oktaedrischer Ir<sup>III</sup>- bzw. quadratisch-planarer Pt<sup>II</sup>-Derivate vom S-Typ (vgl. Tabelle 4).

Tris(sulfinato)-Komplexe, (RSO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>M, sind bis jetzt von V, Cr und Fe bekannt<sup>[3, 68]</sup>. Im Gegensatz zu p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> (M=Tl, As; vgl. Abschnitt 3.2<sup>[90, 106]</sup>) gelingt am p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub> (vgl. Abschnitt 3, b), Gl. (14)) Substitution der beiden Cl-Atome

durch einen Sulfinato-Liganden, wodurch man ebenfalls zu Tris(sulfinato)-Komplexen gelangt<sup>[56]</sup>.

In den IR-Spektren aller  $(RSO_2)_3M$ -Derivate werden drei SO-Banden mit den irreduziblen Darstellungen  $A_2 + 2E$  beobachtet (Tabelle 5). Daraus läßt sich eine oktaedrische

Tabelle 4.  $SO_2$ -Valenzschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) einiger Edelmetall-sulfinato-Komplexe ( $BS = C_6H_5SO_2^-$ ,  $TS = p\text{-CH}_3C_6H_4SO_2^-$ ).

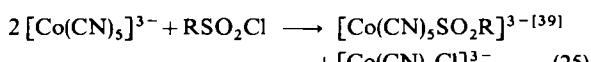
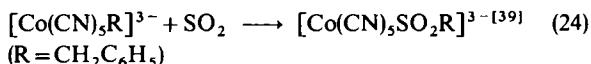
Verbindung	$v_{as}(SO_2)$	$v_s(SO_2)$	Lit.	Bindungstyp
$(BS)_2Pd(OH_2)_2$	1195 st 1103 st	1057 st	[71]	Sulfinato-S
$Na[(BS)_2PdCl(OH_2)]$	1189 st 1099 st	1051 st	[71]	Sulfinato-S
$Li_2[(BS)_2PdCl_2]$	1200 st 1103 st	1060 st	[71]	Sulfinato-S
$TSIr(CO)(P(C_6H_5)_3)_2Cl_2$	1240 1220	1065 1055	[76]	Sulfinato-S
$TSPt(P(C_6H_5)_3)_2Cl$	1205	1043	[77]	Sulfinato-S

Konfiguration mit  $D_3$ -Symmetrie herleiten, wofür auch die Elektronenspektren sprechen. Die  $RSO_2^-$ -Liganden sind über beide O-Atome intramolekular an die Zentralionen geknüpft. Auch das Löslichkeitsverhalten – alle Tris(methansulfinato)-Komplexe sind in Äthanol sehr gut löslich – ist ein Hinweis auf den monomeren Bau.

Tabelle 5.  $SO_2$ -Valenzschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) einiger Tris- und Tetrakis(sulfinato)-Komplexe (fest, KBr).

Verbindung	SO-Valenzfrequenzen
$(CH_3SO_2)_3V$	970 Sch ( $A_2$ ), 957 sst (E), 920 sst (E)
$(CH_3SO_2)_3Cr$	964 Sch ( $A_2$ ), 947 sst (E), 925 sst (E)
$(CH_3SO_2)_3Fe$	967 st ( $A_2$ ), 946 sst (E), 919 sst (E)
$(CH_3SO_2)_4Zr$	997 sst (E), 958 sst (E), 931 sst ( $B_2$ )
$(\pi-C_5H_5)_2Zr(O_2SCH_3)_2$	$v_{as}(SO_2) + v_s(SO_2)$ 1020 sst, 1009 sst, 972 sst, 943 Sch

Von  $Co^{III}$  sind bisher nur Mono(sulfinato)-Verbindungen sowohl durch  $SO_2$ -Einschiebung als auch durch Oxidation mit  $RSO_2Cl$ <sup>[39–41]</sup> dargestellt worden, z. B.:



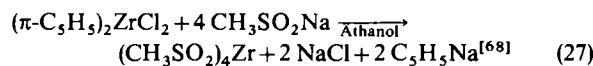
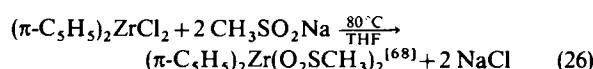
$(R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH_2C_6H_5, p\text{-CH}_3C_6H_4, p\text{-ClC}_6H_4)$

In allen bekannten  $Co^{III}$ -Sulfinaten ist entsprechend Tabelle 6 die  $RSO_2^-$ -Gruppe über den Schwefel an das Metall gebunden (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Tabelle 6.  $SO_2$ -Valenzschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) einiger Mono(sulfinato-S)-Kobalt(III)-Verbindungen (salen =  $N,N'$ -Äthylen-bis(salicylidenedimato), dmgh = Dimethylglyoximato).

Verbindung	$v_{as}(SO_2)$	$v_s(SO_2)$	Lit.
$[CH_3SO_2Co(CN)_5]^{3-}$	1150	1035	[39]
$[C_6H_5SO_2Co(CN)_5]^{3-}$	1200	1040	[39]
$CH_3SO_2Co(\text{salen})(OH_2)_3$	1197 st, b	1063 st	[40]
$C_6H_5SO_2Co(\text{salen})(OH_2)_3$	1224 st	1062 st	[40]
$CH_3SO_2Co(dmgh)_2py$	1197	1065	[41]
$C_6H_5SO_2Co(dmgh)_2py$	1234	1058	[41]

Bei der Darstellung der Verbindungstypen  $(RSO_2)_2MR_2$  und  $(RSO_2)_2M$  ist wiederum eine Lösungsmittelabhängigkeit (vgl. Abschnitt 3, b), Gl. (12, 17)) festzustellen:



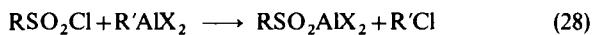
In beiden Zirconiumderivaten liegen Sulfinato- $O,O'$ -Komplexe vor (vgl. Tabelle 5). IR-spektroskopisch kann beim Bis(sulfinato)-Produkt jedoch eine intermolekulare Verknüpfung der Koordinationspolyeder über  $RSO_2^-$ -Brücken nicht ausgeschlossen werden.

Das diamagnetische  $(CH_3SO_2)_4Zr$  weist im IR-Spektrum drei starke SO-Valenzabsorptionen der Rassen  $B_2 + 2E$  mit geringer Frequenzdifferenz auf. Danach läßt sich dem Tetrakis(methansulfinato)zirconium(iv) eine kubische Konfiguration mit  $D_{2d}$ -Symmetrie zuordnen.

### 3.2. Sulfinate von Hauptgruppenelementen

Die Zersetzung von Aluminiumtris(alkansulfinat),  $(RSO_2)_3Al$ , mit verdünnten Säuren zur auch technisch nutzbaren Gewinnung von Alkansulfinsäuren ist schon seit längerem bekannt<sup>[78, 79]</sup>. Sämtliche Al—C-Bindungen werden durch  $SO_2$  gespalten, die erste sogar so heftig, daß sich beim Einleiten von  $SO_2$  eine deutliche Ausbeuteverminderung an Sulfinsäure feststellen läßt, entsprechend einer Weiterreaktion von schon gebildetem Aluminiumsulfinat mit noch nicht umgesetztem  $R_3Al$  zu  $(R_2Al)_2O_2SR_2$ <sup>[80]</sup>. Nebenreaktionen vermeidet man am besten nach dem Prinzip der umgekehrten Reaktionsführung<sup>[78]</sup>. Außerdem eignen sich Lösungsmittel, die  $R_3Al$  als Äther-Addukt komplex binden<sup>[79, 81]</sup>. So ist von Baker und Sisler<sup>[81]</sup> erstmals  $(C_2H_5SO_2)_3Al$  rein dargestellt worden. Mit Triisobutylaluminium reagiert  $SO_2$  sehr schlecht, da dieses, abgesehen von sterischen Gründen, überwiegend als Reduktionsmittel auf  $SO_2$  wirkt<sup>[80]</sup>. Ohne Nebenprodukte zu bilden, reagieren Alkylaluminiumhalogenide. Bekannt ist die Umwandlung eines Gemisches von  $(CH_3)_3Al$  und  $AlCl_3$  („Methylaluminiumsesquichlorid“) in Methansulfinsäure<sup>[82]</sup>.

Sulfonsäurechloride setzen sich mit Alkylaluminiumderivaten im Molverhältnis 1:1 zu Alkylchlorid und Aluminiumsulfinat um<sup>[83]</sup>:



$(X = R', Cl)$

Es wird angenommen, daß nach dem elektrophilen Angriff der Aluminiumverbindung am Sulfonylchlorid das Chlor in einem synchronen Prozeß kationisch vom Schwefel getrennt wird, wobei es sich mit einer negativierten Alkylgruppe der Organoaluminiumverbindung zu Alkylchlorid verbindet.

Mit aromatischen Sulfonsäurechloriden gelingt beim Molverhältnis 1:2 die Alkylierung zum Sulfoxid<sup>[83]</sup>:



Dieses unterschiedliche Verhalten geht auf die Elektronendichte am Schwefel zurück. Das nach dem ersten Reak-

tionsschritt (28) vorliegende Aluminiumsulfinat gestattet eine Alkylierung des Schwefels, wenn dessen Elektronendichte durch einen elektronenziehenden Substituenten ausreichend vermindert wird, so daß ein Angriff des negativierten Äthylrestes möglich ist.

Anders als bei  $R_3Al$  schiebt sich bei Trialkyl-gallium<sup>[84]</sup>, -indium<sup>[85]</sup> und -thallium<sup>[86]</sup> nur ein mol  $SO_2$  in die C—M-Bindung ein. Der Grund für diese unterschiedliche Reaktionsweise ist wohl in der wesentlich größeren Affinität des Aluminiums zu Sauerstoff zu suchen, wobei die maximal mögliche Koordinationszahl 6 angestrebt wird. Keine  $SO_2$ -Insertion findet man an halogensubstituierten Organogallium-, -indium- und -thallium-Derivaten<sup>[86]</sup>.

Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen von Weidlein<sup>[84, 85, 87, 88]</sup> kommt für die Struktur der Metallsulfinate der III. Hauptgruppe ein gewelltes  $M_2O_4S_2$ -Achterringgerüst (Sulfinato-O,O'; vgl. Abschnitt 2.1) in Frage.

Tabelle 7.  $SO_2$ -Valenzschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) einiger Metallsulfinate der III. Hauptgruppe.

Verbindung	$v_{as}(SO_2)$	$v_s(SO_2)$	Lit.
$[(C_2H_5SO_2)_3Al]_{\text{polym.}}$	999 sst	975 sst	[81, 87, 88]
$[(C_2H_5SO_2)_2AlCl]_{\text{polym.}}$	1002 sst	950 sst	[87, 88]
$[C_2H_5SO_2AlCl_2]_2$	993 sst	971 st	[87, 88]
$[(CH_3SO_2Ga(CH_3)_2)_2]$	1017 sst 993 Sch	972 sst	[85]
$[C_6H_5SO_2Ga(CH_3)_2]_2$	1005 sst	941 sst	[89]
$[(CH_3SO_2In(CH_3)_2)]$ [a]	1030 sst 999 sst	951 st	[85]
$[(CH_3SO_2Tl(CH_3)_2)]$ [a]	1080–965		[86]

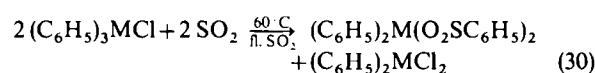
[a] Assoziationsgrad unbekannt.

$p\text{-CH}_3C_6H_4SO_2Na$  setzt sich mit  $TlCl_3$  zu  $p\text{-CH}_3C_6H_4SO_2TlCl_2$  und mit  $Tl^{\text{I}}\text{-Formiat}$  zu  $p\text{-CH}_3C_6H_4SO_2Tl$  um<sup>[90]</sup>, deren Strukturen unbekannt sind.

Im Gegensatz zur III. Hauptgruppe nimmt die Reaktivität gegenüber  $SO_2$  in der IV. Hauptgruppe zu den Organoderivaten der schweren Elemente hin zu. So werden Tetraorganosilane<sup>[91]</sup> und -germane<sup>[91]</sup> von  $SO_2$  überhaupt nicht angegriffen, während Organoplumbane zwei<sup>[92–94]</sup> oder drei<sup>[48]</sup> mol  $SO_2$  aufnehmen. Beim Zinn läßt sich eine Abhängigkeit der  $SO_2$ -Insertion vom Organorest feststellen. Im Falle des Tetra-n-butyl- und

-phenylstannans werden bei einer Reaktionstemperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  keine Umsetzungsprodukte isoliert<sup>[95]</sup>. Da die Dissoziationsenergien der Sn—C-Bindung in Tetraäthyl-, -n-propyl- und -n-butylzinn etwa gleich groß und wesentlich geringer als für  $(CH_3)_4Sn$  sind<sup>[96]</sup>, dürften beim  $(n\text{-}C_4H_9)_4Sn$  vor allem sterische Gründe eine Rolle spielen. Die entsprechende Energie für  $(C_6H_5)_4Sn$  ist dagegen beträchtlich größer<sup>[96]</sup>; hier erfolgt erst bei höherer Temperatur eine  $SO_2$ -Aufnahme unter Bildung von  $(C_6H_5)_2Sn(O_2SC_6H_5)_2$ <sup>[97]</sup>.

Von allen aromatischen und gesättigten aliphatischen Organozinn- bzw. -bleihalogeniden reagieren lediglich  $(C_6H_5)_3SnCl$  und  $(C_6H_5)_3PbCl$  mit  $SO_2$  unter Disproportionierung<sup>[97]</sup>:

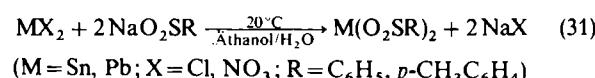


(M = Sn, Pb)

Die Diphenyl-metall-bis(benzolsulfinate) von Sn und Pb können weiterhin dargestellt werden durch direkte Umsetzung der entsprechenden Dihalogenide,  $(C_6H_5)_2MCl_2$ , mit Benzolsulfinat und durch  $SO_2$ -Insertion in  $(C_6H_5)_3MO_2SC_6H_5$ <sup>[97]</sup>.

Gl. (30) steht im Gegensatz zur  $SO_2$ -Einschiebung in Organoaluminiumhalogenide, bei denen die M—Cl-Bindung erhalten bleibt<sup>[87]</sup>.

Da Arensulfinato-Komplexe des Zinns durch Einwirkung von  $SO_2$  zum Teil schwer zugänglich sind, hat sich auch hier die Umsetzung mit Natriumsulfinaten vor allem zur Darstellung 3-, 5- und 6-fach koordinierter Zinnsulfinate<sup>[98]</sup> (vgl. Gl. (20)) bewährt.



(M = Sn, Pb; X = Cl,  $NO_3^-$ ; R =  $C_6H_5$ ,  $p\text{-CH}_3C_6H_4$ )

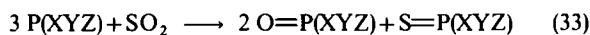
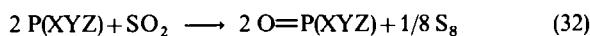
Die Zahl der Banden im IR-Spektrum von  $Sn(O_2SC_6H_5)_2$  (vgl. Tabelle 8) läßt darauf schließen, daß keine Äquivalenz in der Bindungsart der beiden Sulfinato-Liganden vorliegt. Offensichtlich sind die Zinnatome intermolekular über je einen  $RSO_2^-$ -Rest (Sulfinato-O,O') verknüpft, während der zweite Ligand sich über ein O-Atom an das Metall koordiniert (Sulfinato-O). Unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaars am Zinn kommt diesem eine

Tabelle 8.  $SO_2$ -Valenzschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) einiger Sulfinato-Komplexe des Zinns und Bleis.

Verbindung	$v_{as}(SO_2)$ bzw. $v(SO)$	$v_s(SO_2)$ bzw. $v_{as}(\text{SOM})$	Lit.	Bindungstyp
$(C_6H_5SO_2)_2Sn$	993 st 958 st	917 Sch 897 sst	[98]	Sulfinato-O + Sulfinato-O,O'
$(C_6H_5SO_2)_2Pb$	991 st	932 sst	[98]	Sulfinato-O,O'
$[(CH_3)_3SnO_2SCH=CH_2]_4$	993 sst	945 m-st	[91, 95, 101]	Sulfinato-O,O'
$(CH_3)_3PbO_2SCH_3$	1001 st 987 st 970 st	935 st 916 st	[93]	Sulfinato-O,O'
$[(CH_3)_3SnO_2SC_6H_5]_n$	994 sst	957 sst	[91, 102]	Sulfinato-O,O'
$(CH_3=\text{CH})_3SnO_2SCH=\text{CH}_2$	1001 sst	936 sst	[91]	Sulfinato-O,O'
$(C_6H_5)_2Sn(O_2SC_6H_5)_2$	958 st 945 Sch	936 sst	[98]	Sulfinato-O,O'
$(C_6H_5)_2Pb(O_2SC_6H_5)_2$	958	937	[97]	Sulfinato-O,O'
$(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$	974 st 957 st	941 m	[98]	Sulfinato-O,O'
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5Fe(\text{CO})_2]_2Sn(O_2SC_6H_5)_2$	1103 1088	869 853	[29, 30]	Sulfinato-O

$\psi$ -tetraedrische Umgebung zu. Dieser Strukturvorschlag wird durch Mößbauer-Spektren gestützt<sup>[98]</sup>. Die gleiche Struktur diskutieren auch Donaldson et al.<sup>[99, 100]</sup> für Zinn(II)-carboxylate. Das IR-Spektrum von  $(C_6H_5SO_2)_2Pb$  unterscheidet sich wesentlich von dem der entsprechenden Zinnverbindung. Somit kommt eine Struktur, wie sie für die letztere vorgeschlagen worden ist, nicht in Frage, zumal man den sterischen Effekt der 6s-Elektronen beim Blei vernachlässigen kann<sup>[99]</sup>. Aufgrund der geringen Frequenzdifferenz von  $v_{as}$ - und  $v_s(SO_2)$  (Tabelle 8) sind beide  $RSO_2^-$ -Liganden über Sauerstoff an das Blei gebunden (Sulfinato- $O, O'$ ).

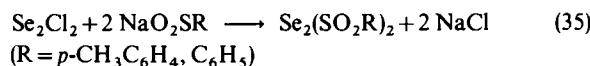
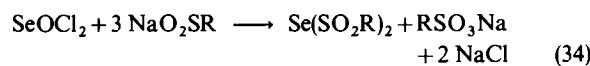
Gegenüber Phosphor(III)-Verbindungen wirkt  $SO_2$  oxidiertend<sup>[103, 104]</sup>. Der Reaktionsverlauf hängt vom jeweiligen P<sup>III</sup>-Derivat ab. In vielen Fällen verlaufen die Umsetzungen nach



Im Gegensatz zu  $TiCl_3$ <sup>[90]</sup> reagiert  $AsCl_3$ , ähnlich wie  $HgCl_2$ <sup>[103]</sup>, mit Campher-10-sulfinsäure<sup>[106]</sup> unter  $SO_2$ - und  $HCl$ -Abgabe und Bildung einer C—M-Bindung ( $M=As$ ; vgl. auch für  $M=Hg$ <sup>[5, 6, 105]). Interessanterweise wird auch hier nur eine Cl—M- in eine C—M-Verknüpfung umgewandelt.</sup>

Schwefelsulfinate, die sogenannten Bis(benzol- sowie *p*-toluolsulfonyl)-sulfide, -disulfide und -trisulfide, sind schon 100 Jahre bekannt<sup>[107, 108]</sup>; ihre Strukturen wurden aber erst 1948 durch Röntgen-Untersuchungen aufgeklärt<sup>[109, 110]</sup>. Die Bezeichnung „Sulfid“ ist hier irreführend, da der zweiwertige Schwefel elektropositiv polarisiert ist. So reagiert Schwefeldisulfinat mit Nucleophilen als Derivat von  $S^{2+}$ <sup>[111]</sup>.

Die Selenanaloga,  $Se_n(SO_2R)_2$ , erhält man z. B. durch folgende Umsetzungen<sup>[112–114]</sup>:



In Reaktionen mit nucleophilen Agentien, z. B. Natrium-äthylxanthogenat, eliminieren sie die Sulfonylgruppe als Sulfinat-Ion. Bei den Di- und Triselen-Derivaten geschieht dies, ohne daß die Se—Se-Bindungen gelöst werden<sup>[114]</sup>.

Für die Diselendisulfinate, die aber nicht mit den entsprechenden Dischwefeldisulfinaten isomorph sind, diskutiert Foss<sup>[114]</sup> unverzweigte S—Se—Se—S-Ketten. Die Monoselendisulfinate besitzen hingegen die gleiche Struktur wie die analogen Schwefelverbindungen.

Eine Darstellung von Tellurdisulfinaten nach Gl. (34) gelingt nicht<sup>[115]</sup>.

## 4. Reaktivität und Anwendung

### 4.1. $SO_2$ -Abspaltung unter Bildung einer Kohlenstoff-Metall-Bindung

Da es für Übergangsmetall-Acylier-Komplexe charakteristisch ist, unter Decarbonylierung in die entsprechenden

Alkyl- oder Arylderivate überzugehen<sup>[116]</sup>, schien es von Interesse, ob der analoge Prozeß, eine „Desulfonylierung“, bei Sulfinato-Komplexen möglich ist. Massenspektroskopische Untersuchungen an  $RSO_2Mn(CO)_5$ -Verbündungen<sup>[60, 117]</sup> zeigen, daß die erste Fragmentierung  $Mn(CO)_5SO_2^+$  ergibt. Das Signal von  $Mn(CO)_5R^+$  erscheint mit geringer Intensität, d. h. die  $SO_2$ -Abspaltung ist nur ein untergeordneter Teil der Zersetzungreaktionen.  $\pi-C_6H_5Mo(CO)_3SO_2CH_2C_6H_5$ <sup>[61]</sup> erwies sich als erstes Übergangsmetallsulfinat, das sowohl durch  $SO_2$ -Insertion entstehen als auch durch Desulfonylierung abgebaut werden kann.

Organoquecksilberchloride erhält man durch eine  $SO_2$ -Eliminierung<sup>[5, 6, 105]</sup>:



Abgesehen von der Bildung des Campher-10-arsen(III)-dichlorids<sup>[106]</sup> ist diese Methode jedoch nicht zur Synthese von Organometall-Derivaten anderer Elemente verwendet worden. Zur gezielten Darstellung von Diarylquecksilber eignet sich in vielen Fällen die  $SO_2$ -Abspaltung aus  $Hg(SO_2R)_2$  in siedendem Toluol<sup>[65]</sup>. Dies kommt aber nur einer partiellen Reaktionsumkehr gleich, da z. B.  $(C_6H_5)_2Hg$  mit flüssigem  $SO_2$  nur bis zu  $C_6H_5HgSO_2C_6H_5$  reagiert<sup>[69]</sup>. Bei letzterem Komplex, der in zwei Bindungsisomeren existiert (Sulfinato-*O* und Sulfinato-*S*), läßt sich hingegen eine echte Reversibilität feststellen<sup>[118]</sup>. Jedes Isomer ergibt beim Erhitzen im Vakuum in hoher Ausbeute Diphenylquecksilber, ohne daß der  $SO_2$ -Abgabe eine Änderung in der Bindungsart der Sulfinato-Gruppe vorhergeht. In siedendem Toluol werden die *p*-Toluol- und Benzolsulfinato-Derivate  $RSO_2Ir(CO)(P(C_6H_5)_3)_2Cl_2$ <sup>[76]</sup> in die entsprechenden *p*-Tolyl- und Phenyl-Spezies überführt. Dieser Reaktionstyp ist jedoch keine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Arylverbindungen der VIII. Nebengruppe, da andere Arylsulfinate – mit  $R=p-ClC_6H_4$ ,  $p-O_2NC_6H_4$  und  $p-CH_3OC_6H_4$  – unter gleichen Bedingungen kein  $SO_2$  abgeben<sup>[76]</sup>. Schließlich desulfonyliert auch  $p-CH_3C_6H_4SO_2Pt(P(C_6H_5)_3)_2Cl$ , aber erst bei  $200^\circ C$ <sup>[77]</sup>.

### 4.2. Ligandenverhalten von Sulfinato-Komplexen

Durch Umsetzung von Sulfinato-Komplexen mit geeigneten Liganden ist es möglich, eine Umorientierung in der Bindungsart der Sulfinato-Gruppe herbeizuführen. Ähnliche Umorientierungen kennt man bei Carbonylmangan(I)-Verbindungen, die Thiocyanat enthalten<sup>[119]</sup>.

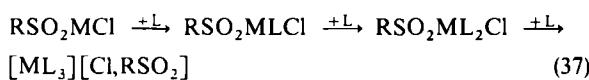
Die  $SO_2$ -Valenzfrequenzen substituierter Sulfinato-carbonyl-mangan(I)-Komplexe<sup>[120]</sup> sind beträchtlich niedriger (vgl. Tabelle 9) als die der unsubstituierten<sup>[60]</sup> (vgl. Abschnitt 3.1.1). Diesen Befund schreiben Hartman und Wojcicki<sup>[120]</sup> einer gegenüber  $RSO_2Mn(CO)_5$  weiter verstärkten  $Mn=SO_2R$ - $\pi$ -Bindung, die mit einem verminderten  $Mn—SO_2R$ - $\sigma$ -Charakter einhergeht, zu. Als Ursache ist die Substitution der schwachen Base und des guten  $\pi$ -Acceptors CO durch eine starke Base und schlechten  $\pi$ -Acceptor Amin, Phosphan oder Jodid anzusehen.

Die Frequenzdifferenz der  $SO_2$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum von  $[C_6H_5CH_2SO_2Mn(CO)_3py]_n$ <sup>[120]</sup> ist

ziemlich gering, so daß dieser Verbindung eine Sulfonato-*O,O'*-Verknüpfung zugeordnet werden kann.

Bemerkenswerterweise erfordern die Substitutionsreaktionen an  $\text{RSO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$  drastischere Bedingungen als jene bei  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Die Betrachtung der CO-Frequenzlagen, die bei  $\text{RSO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$  am höchsten sind, sollten zur gegenteiligen Voraussage führen. So dürften andere Faktoren als die Stärke der  $\text{Mn}=\text{CO}-\pi$ -Bindung die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Komplexe bestimmen, wenn die Substitution einem Dissoziationsmechanismus folgt. Einen ähnlichen Widerspruch zwischen der Leichtigkeit der CO-Abgabe und den Werten der CO-Frequenzen diskutierten schon früher Angelici und Graham<sup>[121]</sup>.

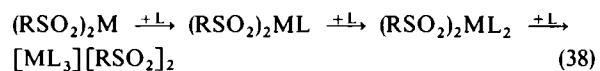
Läßt man auf Verbindungen des Typs  $\text{RSO}_2\text{MCl}$ <sup>[27, 56]</sup>, die in Lösung die Koordinationszahl 6 nur durch Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen erreichen, zweizähnige, chelatbildende Liganden (L) einwirken, so werden im ersten Reaktionsschritt nur die Solvensmoleküle verdrängt:



Bei einer weiteren Addition von Donorliganden findet entweder eine Umorientierung in der Bindung der  $\text{RSO}_2^-$ -Gruppe an das Metall statt oder es wird ein  $\text{RSO}_2^-$ - oder  $\text{Cl}^-$ -Ion abgespalten<sup>[32]</sup>.

Die Strukturen der Addukte (vgl. Tabelle 9) sind im wesentlichen von der Wahl des Liganden, der Ionengröße der zweiwertigen Metalle und dem nucleophilen Charakter der  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden abhängig.

Auch Verbindungen des Typs  $(\text{RSO}_2)_2\text{M}$ <sup>[56]</sup> addieren zweizähnige Liganden L:



Als Additionsparameter gelten die Ionengröße der Metalle<sup>[23]</sup>, der nucleophile Charakter der  $\text{RSO}_2^-$ -Gruppen<sup>[23]</sup> und das Lösungsmittel<sup>[122]</sup>. Während in Tetrahydrofuran bei der Reaktion von  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$  mit 2,2'-Bipyridyl (=bipy) der Sulfonato-*O,O'*-Komplex  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}\text{bipy}_2$  entsteht, erhält man in Pyridin bei der gleichen Umsetzung die Sulfonato-S-Verbindung  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{bipy})_2$ <sup>[122]</sup> (vgl. Tabelle 9). Hier dokumentiert sich auch der Einfluß des Liganden L auf den Charakter des Übergangsmetalls (vgl. Abschnitt 2.2.1). Mit Hilfe des Lösungsmittelleffektes konnten in neuerer Zeit vom  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{bipy})_2$ <sup>[122]</sup> und  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Ni}(\text{bipy})_2$ <sup>[122a]</sup> auch die O- bzw. S-Bindungsisomeren dargestellt werden (vgl. Tabelle 9).

Bei der Einwirkung des potentiell zweizähnigen Liganden Äthylendiamin (=en) auf den Sulfonato-*O,O'*-Komplex  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mn}(\text{OH}_2)_2$  bildet sich die Ionenverbindung  $[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn}(\text{en})_2][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]$ , deren Kation sich als  $[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn}(\text{en})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  charakterisieren läßt. Beim Umsäubern wandelt sie sich in das unpolare *Ionisationsisomere*  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mn}(\text{en})_2$  um<sup>[122, 123]</sup>.

In den *p*-Toluolsulfonato-S-platin(II)-Komplexen<sup>[33]</sup>, z. B. *cis*- und *trans*- $[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{PtCl}(\text{PR}_3)_2]$ ,  $[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{PtCl}(\text{PR}_3)]_2$  und  $[(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)\text{Pt}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_2]$  besitzt die Sulfonato-Gruppe einen ähnlichen *trans*-Einfluß wie tertiäre Phosphane. Chatt und Mungos<sup>[33]</sup> führen dies auf eine starke Elektronenübertragung in der S-Pt- $\sigma$ -Bindung zurück. Hingegen ist bei Komplexen anderer Metalle vorgeschlagen worden, daß die Sulfonato-Gruppe ein schwacher  $\sigma$ -Donor und ein starker  $\pi$ -Acceptor<sup>[26, 27, 76, 77, 120, 124]</sup> ist.

Tabelle 9.  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) einiger substituierter Sulfonato-Komplexe.

Verbindung	$v_{as}(\text{SO}_2)$ bzw. $v(\text{SO})$	$v_s(\text{SO}_2)$ bzw. $v_{as}(\text{SOM})$	Lit.	Bindungstyp
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipy}$	1148 st	1044 st	[120]	Sulfonato-S
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1145 st	1035 st	[120]	Sulfonato-S
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{py}]_n$	1020 st 1013 st	958 st	[120]	Sulfonato- <i>O,O'</i>
$[(\text{Fe}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2)_2][\text{CF}_3\text{SO}_2]_2$	1161 Sch 1145 sst 1128 Sch	1018 m-st	[32]	ionisch
$[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Ni}(\text{bipy})_2]\text{Cl}$	1032 st 1019 st	957 m	[32]	Sulfonato- <i>O,O'</i>
$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mn}(\text{en})_2$	1012 sst	977 m	[123]	Sulfonato- <i>O,O'</i>
$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}\text{bipy}$	1025 Sch 1015 sst	972 st-sst	[23]	Sulfonato- <i>O,O'</i>
$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{bipy})_2$	1219 sst 1199 sst	1034 m 1012 m	[122]	Sulfonato-S
$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{bipy})_2$	1054 sst	918 sst	[122]	Sulfonato- <i>O</i>
$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Ni}(\text{bipy})_2$	1219 sst 1204 sst	1035 sst 1013 st	[122a]	Sulfonato-S
$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Ni}(\text{bipy})_2$	1055 sst	958 m 943 m-st	[23]	Sulfonato- <i>O</i>
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Ni}(\text{bipy})_2$	1180 Sch 1164 st-sst 1145 sst	985 m-st	[23]	Sulfonato- <i>O</i>
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{CF}_3\text{SO}_2]_2$	1158 Sch 1146 sst 1125 Sch	1019 m-st	[23]	ionisch
$[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)]_2$	1180	941	[33]	Sulfonato- <i>O,S</i>
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$	1164	1040	[124]	Sulfonato-S
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{PdCl}(\text{py})_2$	1184	1032	[124]	Sulfonato-S

### 4.3. Verwendungsmöglichkeiten von Sulfinsäuren und Sulfinaten

Sulfinate finden eine vielfältige Verwendung bei technischen Prozessen. So sind bei der Copolymerisation von Butadien und Styrol in Alkansulfonsäure-Emulsion mit Luft als Oxidationsmittel und höheren Alkansulfinsäuren als öllöslichen Reduktionsmitteln Dodecanthiol und Eisen(III)-salze für den günstigen Verlauf nötig<sup>[10]</sup>. Das pH-Optimum zur schnellen Polymerisation variiert mit den Alkansulfinsäuren ( $C_8$  bis  $C_{18}$  in der Reihe der geradzahligen, unverzweigten Ketten).

Die Wirkung von Übergangsmetallionen bei der Redox-Polymerisation von Vinylacetat in Lösung untersuchte *Ukita*<sup>[11]</sup>.  $Fe^{3+}$ -Ionen sind effektiv, wenn die Konzentration des Redox-Katalysators (*p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>H/Benzoylperoxid) niedrig und die Temperatur hoch ist. Mn- und Co-Ionen beeinflussen die Reaktion in ähnlicher Weise. Auch Cu<sup>II</sup>-Salze beschleunigen die Polymerisation schon in geringer Konzentration. Die Untersuchungsergebnisse wurden aufgrund einer Reaktion zwischen den Metallionen und dem Benzoylperoxid interpretiert. In einem Verfahren zur Block- und Lösungspolymerisation von Vinylacetat<sup>[13]</sup> sind die Anlaufzeiten sehr gering, wenn man ein quarternäres Katalysatorsystem, das neben einem Amin, einem Peroxid und einer Sulfinsäure noch kleine Mengen eines Eisensalzes enthält, verwendet. Der Polymerisationsprozeß wird kontrollierbarer und besonders die kontinuierliche Polymerisation besser regelbar. Darüber hinaus verbessert der Zusatz des Eisensalzes das Verhältnis der Polymerisationsgrade von Polyvinylacetat zu -alkohol, d. h. der Unterschied zwischen dem Polymerisationsgrad des Acetats und dem des daraus durch Verseifen gewonnenen Polyvinylalkohols wird verringert. Dies ist insofern von Vorteil, als ein weniger vernetztes Polyvinylacetat erhalten wird, dessen Struktur schon mehr der des endgültigen Polyvinylalkohols entspricht.

Eine erhöhte Wirksamkeit von Katalysatoren (Sulfinsäuren, kombiniert mit einem sauerstoffabgebenden Mittel) zur Polymerisation monoolefinischer Systeme kann in vielen Fällen durch Zusatz von Schwermetallverbindungen – insbesondere solcher Metalle, die in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommen, z. B. Eisen- oder Kobalt-naphthenat<sup>[14]</sup>, Eisen(II)-acetylacetonat<sup>[17]</sup> und Kupfersalze<sup>[12, 125]</sup> – erreicht werden. Calcium- und Strontiumsalze aliphatischer und aromatischer Sulfinsäuren verbessern zusammen mit quarternären Ammoniumderivaten Polymerisate von Vinylverbindungen<sup>[15]</sup>. Verspinnbare Lösungen von Acrylnitril-Vinylidenchlorid-Copolymeraten können in Gegenwart eines Redox-Katalysatorsystems, das Morpholinium- oder Diäthylammoniumsalze der *p*-Chlorbenzolsulfinsäure enthält, copolymerisiert werden<sup>[126]</sup>.

Da Copolymerenlösungen von Acrylnitril und Vinylidenchlorid, die mehr als 20% Chlor enthalten, beim Erhitzen leicht vergilben, hat man lange nach geeigneten Stabilisatoren gesucht. Es ist vorgeschlagen worden, die Natrium-, Kalium- oder Zinksalze von  $\alpha$ -Hydroxysulfinsäuren, die sich von der Formaldehydsulfoxylsäure ableiten, in Kombination mit starken Säuren zu verwenden. Jedoch sind

diese Salze in den organischen Lösungsmitteln, z. B. Dimethylformamid, so wenig löslich, daß während des kontinuierlichen Spinnprozesses Abscheidungen von Salzkrusten an den Spinndüsen entstehen<sup>[127]</sup>; auch zeigen sie nur bei niedriger Temperatur Stabilisatorwirkung. Zinksalze von Alkan- oder Arensulfinsäuren, die keine Hydroxygruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom enthalten, erwiesen sich hingegen als gut geeignet<sup>[127]</sup>; im Gegensatz zu den Sulfoxylaten sind diese Zinksulfinate in Dimethylformamid oder -acetamid bei Raumtemperatur bei einem Anteil von mehr als 1% leicht löslich.

Silber-benzolsulfat ist bakterizid und verhindert das Wachstum von Hautpilzen, ohne der menschlichen Haut zu schaden. Schon während der kurzen Zeitdauer des gewöhnlichen Waschens wirken Seifen, die Arensulfinato-Komplexe des Silbers (500 ppm) enthalten, keimtötend<sup>[19]</sup>.

Natrium- oder Kaliumsalze halogenierter Arensulfinsäuren verändern oder regulieren das Wachstum von Pflanzenzellen; z. B. keimen Bohnen- und Tomatensamen 5 Tage früher und mit einem besseren Ergebnis; das Abfallen von reifen Äpfeln wird durch Besprühen mit wäßrigen Sulfinatlösungen verzögert<sup>[128]</sup>.

Schließlich kann man zur Erzielung eines hochglänzenden, dichten Kobalt- oder Nickelniederschlages bei der elektrolytischen Herstellung von Metallüberzügen dem Elektrolyten Sulfinato-Komplexe des Kobalts oder Nickels zusetzen<sup>[18]</sup>.

### 5. Ausblick und Schluß

Aus den vorangegangenen Abschnitten geht die Bedeutung der Sulfinato-Komplexe hinsichtlich ihrer strukturellen Vielfalt und ihrer breiten technischen Verwendbarkeit hervor. Obwohl die katalytische Wirksamkeit von Sulfinaten schon seit mehr als zwanzig Jahren bekannt ist, sind ihrem Wirkungsmechanismus und der Strukturaufklärung erst in jüngster Zeit Beachtung zuteil geworden. Es ist nunmehr möglich, Sulfinato-S- und -O-Komplexe gezielt darzustellen. In Zukunft sollten Röntgen-Strukturanalysen einen weitergehenden Einblick in ihren Aufbau geben.

Den Herren Dr. H. Weber, Dr. U. Kunze, Dipl.-Chem. D. Langner und Dipl.-Chem. I.-P. Lorenz sind wir für die im eigenen Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens danken wir herzlich für großzügige Förderung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

Eingegangen am 4. Juni 1970 [A 816]

[1] J. T. Hobson, Liebigs Ann. Chem. 106, 287 (1858).

[2] N. A. D. Carey u. H. C. Clark, Canad. J. Chem. 46, 649 (1968).

[3] E. Lindner, G. Vitzthum, D. Langner u. I.-P. Lorenz, Angew. Chem. 82, 133 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 160 (1970).

[4] E. Frankland u. A. Lawrence, J. Chem. Soc. 1879, 130.

[5] W. Peters, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 2567 (1905).

- [6] M. S. Kharash u. L. Chalkley jr., J. Amer. Chem. Soc. 43, 611 (1921); F. C. Whitmore, F. H. Hamilton u. N. Thurman, ibid. 45, 1321 (1923); S. Coffey, J. Chem. Soc. 1926, 642.
- [7] F. Feigl, Oesterr. Chemiker-Z. 40, 535 (1937).
- [8] J. V. Dubsky, E. Oravec u. A. Langer, Chem. Obzor. 12, 41 (1937); Chem. Abstr. 31, 5712 (1937).
- [9] T. P. Forrest u. D. E. Ryan, Canad. J. Chem. 36, 1674 (1958).
- [10] C. S. Marvel u. N. A. Meinhardt, J. Polymer Sci. 6, 733 (1951).
- [11] J. Ukita, Chem. High Polymers (Japan) 10, 220 (1953); Chem. Abstr. 49, 5881 h (1955).
- [12] H. Brederick u. E. Bader, US-Pat. 2846418 (1958), Heraeus GmbH u. Degussa; Chem. Abstr. 52, 21 234f (1958).
- [13] Kurashiki Rayon Co. Ltd., DBP 967059 (1957); Chem. Abstr. 54, 10399 i (1960).
- [14] H. Logemann u. W. Becker, DBP 1077870 (1960), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Abstr. 55, 14996 i (1961).
- [15] C. Rosetti, DBP 1123824 (1962), Kulzer & Co. GmbH; Chem. Abstr. 58, 637 b (1963).
- [16] Leicester, Lovell and Co. Ltd., Franz. Pat. 1376118 (1964); Chem. Abstr. 62, 10626c (1965).
- [17] H. P. Frank u. W. Lang, Österr. Pat. 242361 (1965), Österr. Stickstoffwerke AG; Chem. Abstr. 63, 13446 b (1965).
- [18] H. Brown, US-Pat. 2654703 (1953), Udylite Corp.; Chem. Abstr. 1180 h (1954); O. Kardos, DBP 1063003 (1959), Dr. W. Kampschulte & Cie.; Chem. Abstr. 55, 190b (1961).
- [19] G. A. Lutz u. R. E. Sharpe, US-Pat. 2864769 (1958), Permachem Corp.; Chem. Abstr. 53, 12716c (1959).
- [20] K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka u. M. Kobayashi, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4904 (1957); K. Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, New York 1963, S. 161.
- [21] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame u. R. H. Soderberg, Inorg. Chem. 2, 1162 (1963).
- [22] P. S. K. Chia, L. F. Lindoy u. S. E. Livingstone, Inorg. Chim. Acta 2, 459 (1968).
- [23] E. Lindner u. G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4062 (1969).
- [24] J. Reedijk, P. Vrijhof u. W. L. Groeneveld, Inorg. Chim. Acta 3, 271 (1969).
- [25] K. Nakanishi: Infrared Absorption Spectroscopy. Holden-Day, San Francisco 1962, S. 54.
- [26] J. P. Bibler u. A. Wojcicki, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4862 (1966).
- [27] E. Lindner, H. Weber u. G. Vitzthum, J. Organometal. Chem. 13, 431 (1968).
- [28] D. A. Langs u. C. R. Hare, Chem. Commun. 1967, 853.
- [29] R. F. Bryan u. A. R. Manning, Chem. Commun. 1968, 1220.
- [30] R. C. Edmondson u. M. J. Newlands, Chem. Commun. 1968, 1219.
- [31] G. B. Deacon u. P. W. Felder, J. Amer. Chem. Soc. 90, 493 (1968).
- [32] E. Lindner u. G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4053 (1969).
- [33] J. Chatt u. D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. A 1969, 1770.
- [34] E. Lindner u. H. Weber, Chem. Ber. 101, 2832 (1968).
- [35] L. J. Bellamy: Advances in Infrared Group Frequencies. Methuen, Bungay 1968.
- [36] R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963); Science 151, 172 (1966).
- [37] H. Werner, Chemie in unserer Zeit 1, 135 (1967).
- [38] S. Ahrlund, J. Chatt u. N. R. Davies, Quart. Rev. Chem. Soc. 12, 265 (1958); S. Ahrlund, Structure and Bonding 1, 207 (1968).
- [39] K. Yamamoto, T. Shono u. K. Shinra, J. Chem. Soc. Japan [Nippon Kagaku Zasshi] 88, 958 (1967).
- [40] K. S. Murray, R. J. Cozens, G. B. Deacon, P. W. Felder u. B. O. West, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 705 (1968); R. J. Cozens, G. B. Deacon, P. W. Felder, K. S. Murray u. B. O. West, Austral. J. Chem. 23, 481 (1970).
- [41] Y. Yamano, I. Masuda u. K. Shinra, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 729 (1969).
- [42] F. A. Hartman, J. P. Pollick, R. L. Downs u. A. Wojcicki, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2493 (1967).
- [43] F. A. Hartman u. A. Wojcicki, Inorg. Chim. Acta 2, 289 (1968).
- [44] W. Kitching, B. Hegarty, S. Weinstein u. W. G. Young, J. Organometal. Chem. 20, 253 (1969).
- [45] W. Kitching, C. W. Fong u. A. J. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 91, 767 (1969).
- [46] C. W. Fong u. W. Kitching, J. Organometal. Chem. 22, 95 (1970).
- [47] C. W. Fong u. W. Kitching, J. Organometal. Chem. 22, 107 (1970).
- [48] C. W. Fong u. W. Kitching, J. Organometal. Chem. 21, 365 (1970).
- [49] R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1918 (1963).
- [50] F. A. Cotton u. J. A. McCleverty, J. Organometal. Chem. 4, 490 (1965).
- [51] G. B. Deacon u. P. W. Felder, Austral. J. Chem. 22, 549 (1969).
- [52] E. Lindner u. H. Weber, Angew. Chem. 78, 752 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 727 (1966).
- [53] E. Lindner u. H. Weber, Z. Naturforsch. 22b, 1243 (1967).
- [54] E. Lindner, Angew. Chem. 82, 143 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 114 (1970).
- [55] z. B. W. Hieber, W. Beck u. E. Lindner, Z. Naturforsch. 16b, 229 (1961); W. Hieber u. E. Lindner, Chem. Ber. 95, 2042 (1962).
- [56] E. Lindner, G. Vitzthum u. H. Weber, Z. Anorg. Allg. Chem. 373, 122 (1970).
- [57] R. B. King, S. L. Stafford, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3604 (1961); D. W. McBride, E. Dudek u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. 1964, 1752.
- [58] H. Alper, Tetrahedron Lett. 16, 1239 (1969).
- [59] H. Alper, Angew. Chem. 81, 706 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 677 (1969).
- [60] F. A. Hartman u. A. Wojcicki, Inorg. Chem. 7, 1504 (1968).
- [61] M. Graziani, J. P. Bibler, R. Montesano u. A. Wojcicki, J. Organometal. Chem. 16, 507 (1969).
- [62] J. P. Bibler u. A. Wojcicki, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5051 (1964).
- [63] E. Lindner u. D. Langner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [64] C. W. Dudley u. C. Oldham, Inorg. Chim. Acta 2, 199 (1968).
- [65] G. B. Deacon, Austral. J. Chem. 20, 1367 (1967).
- [66] G. B. Deacon u. P. G. Cookson, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 607 (1969).
- [67] J. V. Dubsky u. E. Oravec, Spisy Vyadv. Prir. Fak. Masaryk. Univ. 232, 10 (1937); Chem. Abstr. 31, 7858 (1937).
- [68] I.-P. Lorenz, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1970; E. Lindner, I.-P. Lorenz u. G. Vitzthum, Chem. Ber. 103, 3182 (1970).
- [69] P. J. Pollick, J. P. Bibler u. A. Wojcicki, J. Organometal. Chem. 16, 201 (1969).
- [70] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. Chem. Soc. 1955, 2901.
- [71] B. Chiswell u. L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. A 1966, 1246.
- [72] G. Newman u. D. B. Powell, Spectrochim. Acta 19, 213 (1963).
- [73] D. I. Ryabtschikov u. A. P. Isakova, Doklady Akad. Nauk SSSR 41, 220 (1943); D. E. Peters u. R. T. M. Fraser, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2758 (1965).
- [74] G. A. Earwicker, J. Chem. Soc. 1960, 2620.
- [75] J. V. Quagliano u. L. Schubert, Chem. Rev. 50, 201 (1952); F. Basolo u. R. G. Pearson, Progr. Inorg. Chem. 4, 381 (1962).
- [76] J. P. Collman u. W. R. Roper, J. Amer. Chem. Soc. 88, 180 (1966).
- [77] C. D. Cook u. G. S. Jauhal, Can. J. Chem. 45, 301 (1967).
- [78] K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer u. W. Larbig, Liebigs Ann. Chem. 629, 251 (1960); K. Ziegler, DBP 1050762 (1957); Chem. Abstr. 55, 2483 (1961).
- [79] Continental Oil Co., Brit. Pat. 916751 (1963); Chem. Abstr. 58, 12422 (1963).
- [80] Houben-Weyl: Meth. Org. Chem. 13/4, 245. Thieme, Stuttgart 1970.
- [81] E. B. Baker u. H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5193 (1953).
- [82] O. Scherer u. P. Osswald, unveröffentlicht; vgl. FIAT-Final-Rep. Nr. 1313, 357 (1948).
- [83] H. Reinheckel u. D. Jahnke, Angew. Chem. 78, 947 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 903 (1966); Chem. Ber. 99, 1718 (1966); H. Reinheckel, K. Haage u. D. Jahnke, Organometal. Chem. Rev. A4, 47 (1969); H. Reinheckel u. D. Jahnke, DDR-Pat. 50 599; Chem. Abstr. 66, 75814 (1967); DAS 1248656 (1965); Chem. Abstr. 68, 49 731 (1968).
- [84] J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 366, 22 (1969).
- [85] J. Weidlein, persönliche Mitteilung.
- [86] A. G. Lee, Chem. Commun. 1968, 1614; Nachr. Chem. Techn. 17, 42 (1969).
- [87] J. Weidlein, Angew. Chem. 81, 947 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 927 (1969).
- [88] J. Weidlein, J. Organometal. Chem. 24, 63 (1970).
- [89] G. E. Coates u. R. N. Mukherjee, J. Chem. Soc. 1964, 1295.
- [90] H. Gilman u. R. K. Abbot, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 71, 659 (1949).
- [91] L. Sechser, Dissertation, Universität Würzburg 1967.
- [92] R. Gelius, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 22 (1967).
- [93] U. Stahlberg, R. Gelius u. R. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 230 (1967).
- [94] F. Huber u. F.-J. Padberg, Z. Anorg. Allg. Chem. 351, 1 (1967).

- [95] E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter u. A. Haag, J. Organometal. Chem. 24, 119 (1970).
- [96] W. P. Neumann: Die organische Chemie des Zinns, N. F. Nr. 63, S. 7. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1967.
- [97] E. Lindner u. U. Kunze, J. Organometal. Chem. 23, C 53 (1970).
- [98] E. Lindner, U. Kunze, G. Vitzthum, G. Ritter u. A. Haag, J. Organometal. Chem. 24, 131 (1970).
- [99] J. D. Donaldson, J. F. Knifton u. S. D. Ross, Spectrochim. Acta 20, 847 (1964); 21, 275 (1965).
- [100] J. D. Donaldson u. A. Jelen, J. Chem. Soc. A 1968, 1448.
- [101] G. Vitzthum, U. Kunze u. E. Lindner, J. Organometal. Chem. 21, P 38 (1970).
- [102] M. Pang u. E. I. Becker, J. Org. Chem. 29, 1948 (1964).
- [103] B. C. Smith u. G. H. Smith, J. Chem. Soc. 1965, 5516.
- [104] E. Fluck u. H. Binder, Angew. Chem. 77, 381 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 359 (1965); Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 139 (1967).
- [105] J. D. Loudon, J. Chem. Soc. 1933, 823.
- [106] J. D. Loudon, J. Chem. Soc. 1937, 391.
- [107] C. W. Blomstrand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 3, 957 (1870).
- [108] R. Otto u. J. Tröger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 1125 (1891).
- [109] I. M. Dawson, A. McL. Mathieson u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1948, 322.
- [110] A. McL. Mathieson u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1949, 724.
- [111] L. G. S. Brooker, R. Child u. S. Smiles, J. Chem. Soc. 1927, 1384.
- [112] O. Foss, Acta Chem. Scand. 4, 1499 (1950).
- [113] O. Foss, Acta Chem. Scand. 5, 967 (1951).
- [114] O. Foss, Acta Chem. Scand. 6, 508 (1952).
- [115] O. Foss u. O. H. Mörch, Acta Chem. Scand. 8, 1172 (1954).
- [116] R. B. King, Advan. Organometal. Chem. 2, 229 (1964); vgl. zit. Lit.
- [117] M. J. Mays u. R. N. F. Simpson, J. Chem. Soc. A 1967, 1936.
- [118] G. B. Deacon u. P. W. Felder, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 645 (1968).
- [119] M. F. Farona u. A. Wojcicki, Inorg. Chem. 4, 1402 (1965).
- [120] F. A. Hartman u. A. Wojcicki, Inorg. Chim. Acta 2, 351 (1968).
- [121] R. J. Angelici u. J. R. Graham, Inorg. Chem. 6, 988 (1967).
- [122] E. Lindner, I.-P. Lorenz u. G. Vitzthum, Angew. Chem. 83, 213 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 193 (1971).
- [122a] E. Lindner u. I.-P. Lorenz, unveröffentlicht.
- [123] E. Lindner u. G. Vitzthum, Angew. Chem. 82, 322 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 308 (1970).
- [124] C. W. Dudley u. C. Oldham, Inorg. Chim. Acta 3, 3 (1969).
- [125] H. Bredereck, DBP 1110868 (1962), Heraeus GmbH u. Degussa; Chem. Abstr. 55, 26526a (1961).
- [126] J. Szita, H. Marzolph u. O. Unger, DAS 1301088 (1969), Farbenfabriken Bayer AG.
- [127] H. Logemann, E. Ross u. C. Süling, US-Pat. 3436364 (1969), Farbenfabriken Bayer AG; vgl. auch: H. Logemann, R. Schmitz-Josten, E. Ross u. C. Süling, DAS 1268382 (1968); H. Logemann u. R. Schmitz-Josten, DAS 1268383 (1968).
- [128] W. D. Stewart, US-Pat. 2632698 (1953); B. F. Goodrich Co.; Chem. Abstr. 47, 7153a (1953).

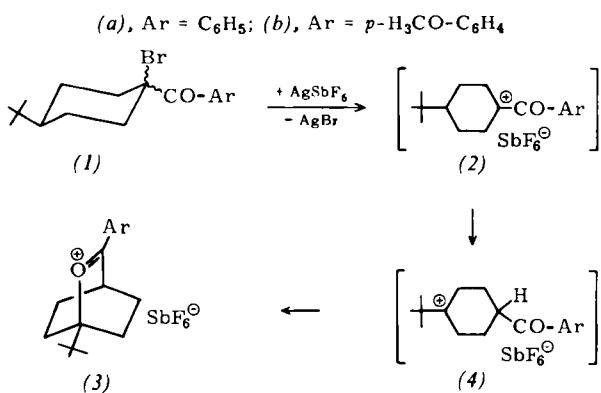
## ZUSCHRIFTEN

### Enthalogenierung von $\alpha$ -Halogenketonen über $\alpha$ -Oxocarboniumionen zu stabilen Oxoniumsalzen

Von Jean Pierre Bégué und Micheline Charpentier-Morize<sup>[\*]</sup>

Die Beteiligung von  $\alpha$ -Oxocarboniumionen an mehreren Reaktionen<sup>[1]</sup> – darunter der Enthalogenierung von  $\alpha$ -Halogenketonen<sup>[2]</sup> – wurde erst kürzlich vermutet. Wir konnten das intermediäre Auftreten dieser sehr reaktiven Ionen jetzt nachweisen.

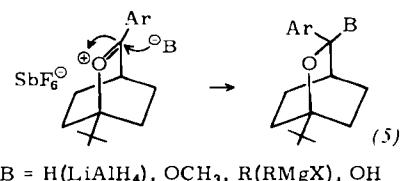
Die Ketone (1) [jeweils die beiden Stereoisomeren der Reihen a und b] wurden mit  $\text{AgSbF}_6^{[3]}$  umgesetzt. Beide Epimeren von (1) ergaben das gleiche kristalline, bei



[\*] Dr. J. P. Bégué und Dr. M. Charpentier-Morize  
Groupe de Laboratoires du C.N.R.S.  
2 à 8, Rue Henri Dunant  
F-94 Thiais (Frankreich)

Raumtemperatur stabile Salz (3). Seine Struktur wurde aus Spektren und Reaktionen abgeleitet. [IR von (3a) und (3b):  $\nu_{\text{C=O}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), (3a):  $\delta = 7.1\text{--}8.5$  (5 aromat. H); 4.4 (1H); 1.8–2.6 (4CH<sub>2</sub>); 1.2 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); (3b): 7.17, 8.37 (4 aromat. H/AB-System),  $J_{\text{AB}} = 9 \text{ Hz}$ ; 4.15 (1H); 4.04 (OCH<sub>3</sub>); 1.75–2.5 (4CH<sub>2</sub>); 1.19 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]. Vergleichbare Oxoniumionen<sup>[5]</sup> haben ähnliche Spektren.

Die Entstehung der 3-Aryl-1-tert.-butyl-2-oxoniabicyclo[2.2.2]oct-2-en-hexafluoroantimonate (3) setzt die Bildung



der  $\alpha$ -Oxocarboniumverbindungen 1-Benzoyl- (2a) und 1-Anisoyl-4-tert.-butyl-cyclohexylium-hexafluoroantimonat (2b) voraus. Durch schrittweise oder transannulare Hydridverschiebung gehen sie in die stabileren Carboniumverbindungen (4) und schließlich in das Salz (3) über.

(3) reagiert mit nucleophilen Reagentien zu den 2-Oxabi-cyclo[2.2.2]octanen (5). Ihre Struktur ist durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch die saure Hy-

