

Gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen einiger Übergangsmetalle, VII¹⁾

Sulfinato-Komplexe von Chrom(II), Mangan(II), Eisen(II), Kobalt(II) und Nickel(II) mit ein- und zweizähligen Stickstoffliganden

Ekkehard Lindner*, Ingo-Peter Lorenz und Günter Vitzthum

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 18. September 1972

Bei der Umsetzung der Komplexe $(p\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{M}(\text{OH}_2)_2$ **1a, b** und **2a–4a** mit Pyridin erhält man gemäß Gl. (1) die bisher unbekannten, pseudooctaedrisch konfigurierten Bis(organosulfinato-*O, O'*)-dipyridin-Verbindungen von Mangan(II), Eisen(II), Kobalt(II) und Nickel(II) **5a, b** und **6a–8a**. Bindungs- oder Stereoisomere lassen sich nicht nachweisen. — Während $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_2$ (**9**) in Wasser gemäß Gl. (2) 2 mol 2,2'-Bipyridyl unter Bildung des Sulfinato-*O*-Komplexes **10** aufnimmt, addiert die entsprechende Mangan-Verbindung **1a** gemäß Gl. (3) nur 1 mol 2,2'-Bipyridyl, wobei der Sulfinato-Komplex **11 O, O'** entsteht. Andere Lösungsmittel führen bei **9** zu keinen Bindungsisomeren. Dagegen erhält man aus **1a** und 2,2'-Bipyridyl in Pyridin entsprechend Gl. (4) den zu **11 O, O'** bindungs- und strukturisomeren Sulfinato-Komplex **11 S**. Die Eisen-Verbindung **2c** setzt sich nur in THF mit 2 mol 2,2'-Bipyridyl gemäß Gl. (5) zum Sulfinato-*O*-Komplex **12 O** um, welcher in Pyridin irreversibel entsprechend Gl. (6) in das *S*-Isomere **12 S** übergeht. **12 S** läßt sich gemäß Gl. (7) auch aus **2c** und 2 mol 2,2'-Bipyridyl in Pyridin isolieren. Die neudargestellten Verbindungen werden anhand ihrer IR- und Elektronenspektren, sowie durch magnetochemische Untersuchungen charakterisiert.

Directed Synthesis of Sulfinato-*O* and -*S* Complexes of some Transition Metals, VII¹⁾

Sulfinato Complexes of Chromium(II), Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II) and Nickel(II) with Mono- and Bidentate Nitrogen Ligands

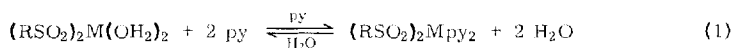
The hitherto unknown, pseudooctahedral configured bis(organosulfinato-*O, O'*)dipyridine compounds of manganese(II), iron(II), cobalt(II) and nickel(II) **5a, b** and **6a–8a** are obtained by the reaction of the complexes $(p\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{M}(\text{OH}_2)_2$ **1a, b** and **2a–4a** with pyridine according to equation (1). Linkage or stereo isomers cannot be detected. — While $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_2$ (**9**) reacts with 2 moles of 2,2'-bipyridyl in water according to equation (2) to form the sulfinato-*O* complex **10**, the corresponding manganese compound **1a** adds only 1 mole of 2,2'-bipyridyl according to equation (3), yielding the sulfinato complex **11 O, O'**. In the case of **9** other solvents are not leading to linkage isomers. In contrast to this the sulfinato complex **11 S**, being linkage and structural isomeric to **11 O, O'** is obtained from **1a** and 2,2'-bipyridyl in pyridine according to equation (4). The iron compound **2c** reacts

¹⁾ VI. Mitteil.: E. Lindner und I.-P. Lorenz, Z. Naturforsch. **27b**, im Druck.

only in THF with 2 moles of 2,2'-bipyridyl according to equation (5) to give the sulfonato complex **12O**, which is in pyridine irreversibly converted into the *S*-isomer **12S** according to equation (6). **12S** can also be isolated from **2c** and 2 moles of 2,2'-bipyridyl in pyridine according to equation (7). The newly prepared compounds are characterized on the basis of their i.r. and electronic spectra as well as by magnetochemical investigations.

In früheren Arbeiten^{2,3)} haben wir uns ausführlich mit dem Verhalten von Bis-(organosulfonato-*O,O'*)-diaquo-metall(II)-Komplexen gegenüber 2,2'-Bipyridyl befaßt. Im Falle von Eisen, Kobalt, Nickel^{4,5)} und neuerdings auch Kupfer⁶⁾ ließen sich hierbei sogar Bindungsisomere isolieren. Alle bisherigen Untersuchungen bezogen sich jedoch fast ausschließlich auf den genannten zweizähligen Stickstoffliganden. Es lag daher nahe, auch einmal das einzählige Pyridin zu verwenden, dem ebenfalls b-Eigenschaften zukommen¹⁾. Insbesondere sollte geprüft werden, inwieweit Bindungs- oder Stereoisomere zugänglich sind.

Läßt man auf die Bis(organosulfonato-*O,O'*)-diaquo-metall(II)-Komplexe^{7,8)} von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel **1a, b** und **2a–4a** unter kurzem Erhitzen Pyridin (= py) einwirken, welches gleichzeitig als Reaktionsmedium fungiert, so beobachtet man gemäß



1a, b, 2a–4a

5a, b, 6a–8a

| | M | a: R = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ |
|-------------|----|----------------------------------------------------------------|
| 1, 5 | Mn | b: R = C ₆ H ₅ |
| 2, 6 | Fe | |
| 3, 7 | Co | |
| 4, 8 | Ni | |

einen quantitativen Ligandenaustausch unter Bildung der entsprechenden Dipyridin-Komplexe **5a, b** und **6a–8a**. Die Farben der in kaltem Pyridin schwerlöslichen Verbindungen entsprechen denen von **1a, b** und **3a, 4a**, nur beim Übergang von **2a** nach **6a** stellt man eine Änderung von cremefarben nach intensivgelb fest. In heißem Pyridin sind sie alle etwas löslich, in anderen polaren Solvenzien wie Aceton, THF und Äther dagegen völlig unlöslich. Bei Zugabe von Wasser verläuft Gleichung (1) reversibel. Die Eigenschaften und das magnetische Verhalten von **5a, b** und **6a–8a** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

²⁾ E. Lindner und G. Vitzthum, Chem. Ber. **102**, 4053 (1969).

³⁾ E. Lindner und G. Vitzthum, Chem. Ber. **102**, 4062 (1969).

⁴⁾ E. Lindner und I.-P. Lorenz, Chem. Ber. **105**, 1032 (1972).

⁵⁾ E. König, E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Ritter, Inorg. chim. Acta [Padova] **6**, 123 (1972).

⁶⁾ E. Lindner und I.-P. Lorenz, Chem. Ber., im Druck.

⁷⁾ C. W. Dudley und C. Oldham, Inorg. chim. Acta [Padova] **2**, 199 (1968).

⁸⁾ E. Lindner, G. Vitzthum und H. Weber, Z. anorg. allg. Chem. **373**, 122 (1970).

Tab. 1. Charakteristische Eigenschaften der
 Bis(organosulfinato-*O,O'*)-dipyridin-metall(II)-Komplexe **5a**, **b** und **6a–8a**

| Verbindung | Farbe | Schmp. | löslich | unlöslich | $\mu_{\text{eff}}[\text{B.M.}]^{\text{a)}}$ |
|------------|---------|--------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------------------|
| 5a | farblos | 269° | Methanol, heißes Pyridin | Aceton, | 5.42 |
| 5b | farblos | — | | Äther, | — |
| 6a | gelb | Zers. | | Kohlenwasserstoffe, | 5.14 |
| 7a | rosa | 166° | | kaltes | 4.73 |
| 8a | grün | 219° | | Pyridin | 3.21 |

^{a)} gemessen bei 293° K.

Analoge Reaktionen von $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cr}(\text{OH})_2$ mit Pyridin liefern keine brauchbaren Ergebnisse. Zwar läßt sich ein fahlgrünes Produkt isolieren, das bereits beschriebenen Dipyridin-Verbindungen von Chrom(II)⁹⁾ ähnlich ist, die Elementaranalyse und die IR-Spektren zeigen jedoch keine befriedigenden Resultate.

 Tab. 2. SO₂-Valenzabsorptionen (in cm⁻¹) der
 Bis(organosulfinato-*O,O'*)-dipyridin-metall(II)-Komplexe **5a**, **b** und **6a–8a**

| Verbindung | $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mnpy}_2$ (5a) | 1015 sch 1007 sst | 975 m 965 st |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Mnpy}_2$ (5b) | 1008 sst | 960 st—sst |
| $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{FePy}_2$ (6a) | 1008 sch 1001 sst | 960 st |
| $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CoPy}_2$ (7a) | 1001 sst | 965 st |
| $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{NiPy}_2$ (8a) | 1007 sst | 965 st |

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, handelt es sich bei den Verbindungen **5a**, **b** und **6a–8a** zweifelsfrei durchwegs um Sulfinato-*O,O'*-Komplexe, wofür sowohl Lage als auch Frequenzdifferenz von $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ und $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ sprechen¹⁰⁾. Die IR-Spektren legen demnach eine oktaedrische Umgebung der Zentralionen nahe. *S*-verknüpfte Bindungsisomere konnten in keinem Falle beobachtet werden, die b-Eigenschaften des Pyridins reichen hierzu offensichtlich nicht aus.

Die Elektronenspektren von **5a–8a** bestätigen die pseudooktaedrische Struktur dieser Verbindungen. Der fast farblose Mangan(II)-Komplex **5a** liefert ein reines Interkombinationsspektrum, da nur die sehr intensitätsschwachen, spinverbotenen Übergänge vom ⁶A₁-Grundterm in die höherliegenden Quartett-Terme auftreten. Im d-d-Spektrum von $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{FePy}_2$ (**6a**) erkennt man zwei dicht nebeneinanderliegende Banden bei 10500 und 8900 cm⁻¹, welche aus der Aufspaltung des angeregten ⁵E-Zustandes durch Symmetrierniedrigung, vermutlich infolge des Jahn-Teller-Effektes, herrühren (vgl. Tab. 3).

⁹⁾ N. S. Gill, R. S. Nyholm, G. H. Barclay, T. S. Christie und P. J. Pauling, J. inorg. nuclear Chem. **18**, 88 (1961).

¹⁰⁾ G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. **83**, 315 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 315 (1971).

Tab. 3. Elektronenspektren (in cm^{-1}) der
 Bis(*p*-toluolsulfonato-*O,O'*)-dipyridin-metall(II)-Komplexe **5a–8a**

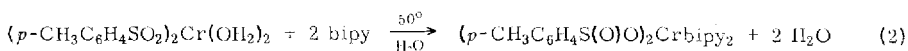
| Verbindung | Bandenmaxima | Zuordnung |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂) ₂ Mnpy ₂ (5a) | Interkombinationsbanden | |
| (<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂) ₂ Fe ₂ py ₂ (6a) | 8900 10500 | } $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ |
| (<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂) ₂ Co ₂ py ₂ (7a) | 7400 | |
| | — | $\text{a}^4\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{T}_2$ $\text{a}^4\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{A}_2$ |
| | 19420 20630 ^{a)} | } $\text{a}^4\text{T}_1 \rightarrow \text{b}^4\text{T}_1$ |
| (<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂) ₂ Ni ₂ py ₂ (8a) | 8800 14800 25000 | $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_2$ $^3\text{A}_2 \rightarrow \text{a}^3\text{T}_1$ $^3\text{A}_2 \rightarrow \text{b}^3\text{T}_1$ |

^{a)} erscheint als Schulter.

Die noch im sichtbaren Bereich liegende Absorptionsbande bei 19420 cm^{-1} im Spektrum von **7a** (oktaedrisches d^7 -System) wird vom $\text{a}^4\text{T}_1 \rightarrow \text{b}^4\text{T}_1$ -Übergang hervorgerufen, die Schulter auf der höherfrequenten Seite ist eine Folge der Spin-Bahn-Kopplung im b^4T_1 -Term. Während der $\text{a}^4\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{T}_2$ -Übergang bei 7400 cm^{-1} erscheint, wird die $\text{a}^4\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{A}_2$ -Bande jedoch nicht beobachtet⁴⁾. Das Reflexionsspektrum der Nickel(II)-Verbindung **8a** ist demjenigen des $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kations sehr ähnlich. Man beobachtet dementsprechend alle drei spinerlaubten Übergänge eines oktaedrischen d^8 -Systems, wie sie in Tab. 3 aufgeführt sind.

Die Intensitätsverhältnisse der Banden in den Reflexionsspektren schließen eine *cis*-Anordnung der Pyridinliganden aus, Stereoisomere treten also nicht auf. Infolge der relativen Schwerlöslichkeit, der IR-spektroskopisch festgestellten Sulfonato-*O,O'*-Verknüpfung und der Elektronenspektren lassen sich **5a**, **b** und **6a–8a** den von Dudley und Oldham⁷⁾ sowie Lindner, Vitzthum und Weber⁸⁾ beschriebenen Bis(organosulfonato-*O,O'*)-diaquo-metall(II)-Verbindungen an die Seite stellen. Auch ihnen dürfte eine polymere Struktur mit *trans*-ständigem Ligand (hier Pyridin) zukommen.

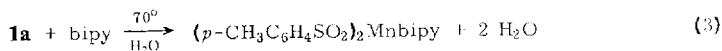
Ligandenadditionsprozesse von Bis(organosulfonato-*O,O'*)-metall(II)-Komplexen mit 2,2'-Bipyridyl (= bipy) haben wir schon früher in Abhängigkeit verschiedener Parameter diskutiert⁴⁾. So ist z. B. das diesbezüglich analoge Verhalten von Mangan und Eisen bzw. Kobalt und Nickel auf die ähnlichen Radien der entsprechenden zweiwertigen Ionen zurückzuführen^{3,4)}. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte konnte die Reihe der bisher bekannten, durch Additionsreaktionen zugänglichen *p*-Toluolsulfonato-*O*-Komplexe des Typs (*p*-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Mbipy₂ (M = Co, Ni) nunmehr mit M = Cr erweitert werden. (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cr(OH)₂ (**9**) nimmt nämlich in Wasser leicht 2 mol 2,2'-Bipyridyl pro Metallatom unter Bildung von Bis(*p*-toluolsulfonato-*O*)-bis(2,2'-bipyridyl)-chrom(II) (**10**) auf:



Der schwarzblaue, in THF und Äther unlösliche, äußerst luftempfindliche Chrom(II)-Komplex **10** scheidet sich beim Einengen der wäßrigen Lösung ab. Weitere Versuche zeigen, daß bei der Darstellung von **10** eine Variation des Lösungsmittels ohne Einfluß bleibt. Bindungsisomere konnten beim Chrom somit nicht erhalten werden. Ebenso ist der Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplex, mit dem *p*-CH₃C₆H₄SO₂-Rest als Anion, bei Chrom(II) im Gegensatz zu Eisen(II), Kobalt(II) und Nickel(II)⁴⁾, selbst in Wasser mit seiner hohen Dielektrizitätskonstanten nicht zugänglich.

Das IR-Spektrum weist die paramagnetische ($\mu_{\text{eff}} = 3.83$ B.M. bei 293° K) Chrom(II)-Verbindung **10** eindeutig als Sulfinato-*O*-Komplex aus. Während die SO-Valenzschwingung bei 1067 cm⁻¹ (sst) absorbiert, erscheint $\nu_{\text{as}}(\text{SOCr})$ bei 936 cm⁻¹ (sch) bzw. 888 cm⁻¹ (sst; fest/KBr). Mit M = Cr wird in der Reihe der entsprechenden Nickel(II)-, Kobalt(II)-, Eisen(II)- und Chrom(II)-sulfinato-*O*-Verbindungen des Typs (RS(O)O)₂Mbipy₂ die schon früher bei M = Ni, Co, Fe⁴⁾ beobachtete langwellige Verschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$ fortgesetzt.

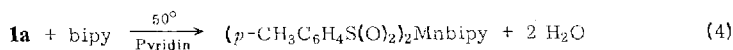
Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß die Mangan-Verbindung **1a** trotz schärfster Reaktionsbedingungen im Gegensatz zu den entsprechenden Kobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen **3a** und **4a** in THF stets nur mit einem mol bipy reagiert, woran sich auch nichts ändert, wenn man als Lösungsmittel beispielsweise Wasser verwendet:



11O,O'

Bei **11O,O'** handelt es sich um das schon bekannte, sechsfach koordinierte Bis-(*p*-toluolsulfinato-*O,O'*)-2,2'-bipyridyl-mangan(II)³⁾.

Setzt man **1a** mit 2,2'-Bipyridyl nun in Pyridin um, so macht sich der Lösungsmiteleinfluß dahingehend bemerkbar, daß man unabhängig vom Molverhältnis der Ausgangsverbindungen neben dem vorher erwähnten, schwerlöslichen Pyridin-Addukt **5a** zusätzlich noch eine blaßgelbe, in Pyridin lösliche Verbindung erhält, bei der es sich aufgrund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums zweifelsohne um den zu **11O,O'** struktur- und bindungsisomeren Sulfinato-*S*-Komplex **11S** handelt:



11S

Die charakteristischen Eigenschaften von **11O,O'** und **11S** sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 4. Charakteristische Eigenschaften der struktur- und bindungsisomeren Mangan(II)-Komplexe **11O,O'** und **11S**

| Verbindung | Farbe | Schmp. | löslich | unlöslich | $\mu_{\text{eff}}[\text{B.M.}]$ |
|---------------|-------|--------|------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|
| 11O,O' | gelb | 136° | H ₂ O | Aceton, Äther, Kohlenwasserstoffe | 6.15 |
| 11S | ocker | 191° | Pyridin | | 5.05 |

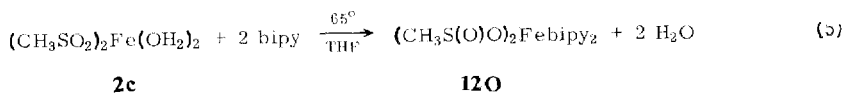
Das etwas zu niedrige magnetische Moment von **11S** ist wohl auf den Einfluß des *S*-gebundenen Sulfinat-Liganden zurückzuführen, denn in Sulfinato-*S*-Komplexen des Typs $(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Mbipy}_2$ ($\text{M} \approx \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) ist der Magnetismus gegenüber den entsprechenden bindungsisomeren Sulfinato-*O*-Komplexen des Typs $(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Mbipy}_2$ stets erniedrigt^{4,5)}. Der größte Gegensatz tritt im Falle der Eisen(II)-Verbindung auf, wo bekanntlich das *S*-Isomere diamagnetisch ist. Für eine *S*-Verknüpfung in **11S** sprechen vor allem Lage und Frequenzdifferenz der antisymmetrischen und symmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen (vgl. Tab. 5).

Tab. 5. SO_2 -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der struktur- und bindungsisomeren Mangan(II)-Komplexe **11O**, **O'** und **11S**

| Verbindung | $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ | KZ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|----|
| $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mnbipy}$ (11O , O') | 1014 sst | 975 st—sst | 6 |
| $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})_2)_2\text{Mnbipy}$ (11S) | 1258 st 1168 sst 1156 st, sch | 1037 st 1014 st | 4 |

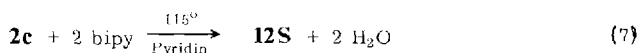
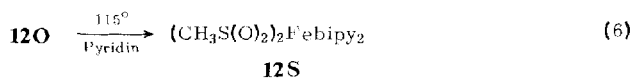
Damit sollte **11S** zwangsläufig eine tetraedrische Struktur zukommen. Die Addition von 2 mol bipy an **1a** gelang selbst bei Variation sämtlicher Parameter nicht, so daß Mangan(II) im Vergleich zu Chrom(II), Eisen(II), Kobalt(II), Nickel(II)⁴⁾ und Kupfer(II)⁶⁾ eine Ausnahme darstellt.

Der induktive Einfluß des an die Sulfinato-Gruppe gebundenen Organorestes R macht sich sehr stark bei der Addition von 2,2'-Bipyridyl an die Eisen(II)-Verbindung $(\text{RSO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$ (**2**) bemerkbar. Setzt man z. B. $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$ (**2c**) mit bipy in THF bei 65° gemäß



um, so beobachtet man überraschenderweise im Gegensatz zu $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$ (**2a**), welches bekanntlich unter den gleichen Bedingungen nur 1 mol bipy aufnimmt³⁾, die Addition von 2 mol bipy pro Eisen. Es entsteht das schwarzviolette, paramagnetische ($\mu_{\text{eff}} = 5.61$ B.M. bei 293° K) Bis(methansulfinato-*O*)-bis(2,2'-bipyridyl)-eisen(II) (**12O**). Die IR-Spektren (vgl. Tab. 6) weisen auf eine einzählige *O*-Verknüpfung des CH_3SO_2^- -Restes hin.

Der thermodynamisch instabilere *O*-Komplex **12O** läßt sich in Pyridin bei 115° irreversibel in das rote, diamagnetische *S*-Isomere **12S** überführen⁴⁾ (Gl. (6)).



12S bildet sich auch relativ leicht bei der Addition von 2,2'-Bipyridyl an **2c**, wenn man als Lösungsmittel Pyridin verwendet (Gl. (7)). In Pyridin zeigt **2c** demnach ein zu **2a**⁴⁾ analoges Verhalten.

Tab. 6. Charakteristische IR-Frequenzen der bindungsisomeren Eisen(II)-Komplexe **12O** und **12S**

| Verbindung | $\nu_{as}(\text{SO}_2)^a)$ bzw. $\nu(\text{SO})$ | $\nu_s(\text{SO}_2)^a)$ bzw. $\nu_{as}(\text{SOFe})$ | $\delta(\text{SO}_2)^b)$ | $\nu(\text{FeO}_2)^b)$ | $\nu(\text{FeS}_2)^b)$ |
|------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| 12O | 1058 sst | 950 st 916 st | 522 m | 433 sch 355 s | |
| 12S | 1205 sst | 1046 st | 530 m | | 368 s 286 s |

a) Phase: fest/KBr.

b) Phase: Nujol-Suspension.

Aus der Lage und Frequenzdifferenz von $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ und $\nu_s(\text{SO}_2)$ ergibt sich für **12S** eindeutig eine Sulfinato-*S*-Verknüpfung (vgl. Tab. 6). In Tab. 6 sind außerdem auch die Fe-O- bzw. Fe-S-Valenzschwingungen zugeordnet. Die charakteristische $\delta(\text{SO}_2)$ erscheint in beiden Fällen relativ lagekonstant zwischen 520 und 530 cm^{-1} . Im übrigen sind die Eigenschaften von **12O** und **12S** mit denjenigen der bereits bekannten bindungsisomeren Bis(*p*-toluolsulfinato)-Verbindungen⁴⁾ vergleichbar.

Zusammenfassend sei hervorgehoben, daß im Falle der diskutierten Mangan- und Eisen-Verbindungen **11O,O'** und **11S** bzw. **12O** und **12S** besonders charakteristische Beispiele für einen starken Einfluß des Lösungsmittels und des induktiven Effektes des Oorganoresstes R vorliegen.

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

Experimenteller Teil

Sämtliche Substitutions- bzw. Additionsreaktionen der Bis(organosulfinato-*O,O'*)-diaquo-metall(II)-Komplexe mit Pyridin und 2,2'-Bipyridyl wurden in Schlenk-Rohren mit aufgesetztem Rückflußkühler durchgeführt, alle Filtrationen erfolgten über G 3-Fritten. Es wurde unter Ausschluß von Luftsauerstoff mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln gearbeitet. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 7 Doppelstrahl-Spektral-photometer, für den langwelligen Bereich wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet. Die magnetischen Suszeptibilitäten der Festsubstanzen wurden nach der Methode von Faraday bestimmt. Die Eichung der Waage erfolgte mit $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$. Als diamagnetische Korrekturwerte wurden verwendet (in 10^{-6} cgs/mol): $\text{Cr}^{2+} = -14$; $\text{Mn}^{2+} = -14$; $\text{Fe}^{2+} = -13$; $\text{Co}^{2+} = -12$; $\text{Ni}^{2+} = -11$; $\text{CH}_3\text{SO}_2^- = -39$; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^- = -88$; py = -50; bipy = -105. Die Aufnahme der Elektronenspektren erfolgte in Reflexion (MgO als Standard) mit einem Beckman DK 2A Spektralphotometer.

1. Darstellung der Bis(organosulfinato-*O,O'*)-dipyridin-metall(II)-Komplexe **5a**, **b** und **6a–8a** (vgl. Tab. I)

Allgemeine Vorschrift: 5 mmol der entsprechenden Bis(*p*-toluolsulfinato-*O,O'*)-diaquo-metall(II)-Komplexe **1a**, **b** und **2a–4a** werden in 30 ml Pyridin suspendiert und 3 h bei 115° unter kräftigem Rühren umgesetzt. Aus der heißen Lösung scheiden sich nach dem Abkühlen feine Kristalle ab. Durch vorsichtiges Rühren und Übersichten mit THF läßt sich das Reaktionsprodukt nahezu quantitativ ausfällen. Man filtriert, wäscht gründlich mit THF, anschließend mit Äther und trocknet i. Hochvak.

a) *Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-mangan(II)* (**5a**): Einwaage: 2.0 g (5.00 mmol) **1a**, Ausb. 95%.

MnC₂₄H₂₄N₂O₄S₂ (523.3) Ber. Mn 10.50 C 55.08 H 4.59 N 5.35
Gef. Mn 10.29 C 54.99 H 5.29 N 5.22

b) *Bis(benzolsulfinato-O,O')-dipyridin-mangan(II)* (**5b**): Einwaage: 1.86 g (5.00 mmol) **1b**, Ausb. 80%.

MnC₂₂H₂₀N₂O₄S₂ (495.5) Ber. Mn 11.09 C 53.33 H 4.07 N 5.65
Gef. Mn 10.91 C 53.54 H 4.09 N 5.61

c) *Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-eisen(II)* (**6a**): Einwaage: 2.00 g (5.00 mmol) **2a**, Ausb. 92%.

FeC₂₄H₂₄N₂O₄S₂ (524.2) Ber. Fe 10.65 C 54.99 H 4.58 N 5.34
Gef. Fe 10.51 C 55.25 H 4.66 N 4.88

d) *Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-kobalt(II)* (**7a**): Einwaage: 2.02 g (5.00 mmol) **3a**, Ausb. 95%.

CoC₂₄H₂₄N₂O₄S₂ (527.3) Ber. Co 11.17 C 54.67 H 4.55 N 5.31
Gef. Co 10.88 C 54.87 H 4.80 N 5.94

e) *Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-nickel(II)* (**8a**): Einwaage: 2.02 g (5.00 mmol) **4a**, Ausb. 91%.

NiC₂₄H₂₄N₂O₄S₂ (527.1) Ber. Ni 11.14 C 54.69 H 4.55 N 5.31
Gef. Ni 10.79 C 55.17 H 4.48 N 5.87

2. *Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-chrom(II)* (**10**): Beim Erwärmen von 800 mg (2.06 mmol) **9** und 700 mg (4.50 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 40 ml Wasser auf 50° entsteht eine klare, rotviolette Lösung, die nach 3 h so stark eingeeengt wird, bis ein tiefblaues Öl zurückbleibt. Man versetzt nun mit 3 ml 2,2-Dimethoxypropan und 60 ml Äther und rührt, bis **10** als schwarzblaues Kristallpulver anfällt, das filtriert und i. Hochvak. getrocknet wird. **10** ist extrem luftempfindlich. Ausb. 89%.

CrC₃₄H₃₀N₄O₄S₂ (674.7) Ber. Cr 7.71 C 60.48 H 4.45 N 8.30
Gef. Cr 7.71 C 60.10 H 4.82 N 8.53

3. *Darstellung der Bis(organosulfinato)-2,2'-bipyridyl-mangan(II)-Komplexe 11O,O' und 11S* (vgl. Tab. 4)

a) *Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-2,2'-bipyridyl-mangan(II)* (**11O,O'**): 1.92 g (4.80 mmol) **1a** werden in 50 ml Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 1.56 g (10.00 mmol) 2,2'-Bipyridyl und längerem Rühren bei 70° entsteht eine gelbliche Lösung. Dieser wird i. Vak. bei 50° das Wasser bis zur Trockne entzogen. Den Rückstand schlämmt man in Aceton auf, um noch anhaftendes 2,2'-Bipyridyl zu entfernen, und filtriert ihn. Nach Waschen mit Äther wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 96%.

MnC₂₄H₂₂N₂O₄S₂ (521.5) Ber. Mn 10.26 C 55.27 H 4.25 N 5.37
a) Gef. Mn 10.26 C 54.99 H 4.49 N 5.37
b) Gef. Mn 10.21 C 55.51 H 4.74 N 5.80

b) *Bis(p-toluolsulfinato-S)-2,2'-bipyridyl-mangan(II)* (**11S**): 2.00 g (5.00 mmol) **1a** werden in 50 ml Pyridin mit 1.71 g (11.00 mmol) 2,2'-Bipyridyl 5 h bei 50° umgesetzt. Anfangs entsteht eine klare, bräunlichgelbe Lösung, aus der schon nach kurzer Zeit farblose Kristalle ausfallen. Nach Filtrieren vom Lösungsmittel wäscht man den Rückstand mehrmals gründlich mit Aceton und Äther und identifiziert ihn als **5a**. Das Filtrat wird bis auf 15 ml eingeeengt und mit 75 ml THF versetzt, wobei blaßgelbes **11S** ausfällt, das filtriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 58%.

4. Darstellung der bindungsisomeren Komplexe **12O** und **12S** (vgl. Tab. 6)

a) *Bis(methansulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-eisen(II)* (**12O**): Zu einer Suspension von 1.00 g (4.00 mmol) **2c** in 50 ml THF gibt man 1.40 g (9.00 mmol) 2,2'-Bipyridyl und läßt 2 h bei 65° reagieren. Das anfangs gelblichweiße Eisen(II)-sulfinat verändert mit der Zeit seine Farbe nach schwarzviolett und hinterbleibt nach dem Filtrieren auf der Fritte als Rückstand, der mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 86%.

$\text{FeC}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (526.3) Ber. Fe 10.61 C 50.16 H 4.18 N 10.62

a) Gef. Fe 10.33 C 49.74 H 4.42 N 10.53

b) Gef. Fe 10.55 C 49.89 H 4.51 N 10.42

c) Gef. Fe 10.51 C 49.81 H 4.23 N 10.76

b) *Bis(methansulfinato-S)-bis(2,2'-bipyridyl)-eisen(II)* (**12S**): 1.00 g (4.00 mmol) **2c** wird in 40 ml Pyridin mit 1.90 g (12.02 mmol) 2,2'-Bipyridyl drei Tage unter Rühren bei 115° umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert, das Filtrat bis auf 15 ml eingeeengt und mit 75 ml THF versetzt. Der entstehende tiefrote Niederschlag wird abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 57%.

c) *Irreversible Umwandlung von 12O in 12S*: 1.05 g (2.00 mmol) **12O** werden 12 h in 30 ml Pyridin unter Rückfluß erhitzt. Dabei färbt sich die anfänglich dunkelgrüne Lösung rot. Der schwarzrote Niederschlag wird von der Pyridinlösung abfiltriert, diese zur Hälfte eingeeengt und mit 60 ml THF versetzt, wobei tiefrotes **12S** ausfällt. Schließlich wird filtriert, mit THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 81%.

[350/72]