Koordinationschemie ambivalenter Liganden, VIII¹

Synthese und Reaktivität ionischer und kovalenter Sulfinato-Komplexe von Tetraorganyl-VB-Elementen des Typs $R_4'EO_2SR$

Coordination Chemistry of Ambivalent Ligands, VIII¹
 Synthesis and Reactivity of Ionic and Covalent Sulfinato Complexes
 of Tetraorganyl-VB-Elements of the Type $R_4'EO_2SR$

INGO-PETER LORENZ und JOHN KOSHY THEKUMPARAMPIL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **33b**, 47–58 [1978]; eingegangen am 22. August/22. November 1977)

Ionic Ammoniumsulfonates, Sulfinato-O Derivatives, Covalent Tetraorganyl-sulfinato-O-stiboranes, IR, NMR

The synthesis of the sulfinato derivatives 1–7 of pentavalent VB-elements follows equation (2). These compounds differ significantly in their physical and chemical properties and in their structures. In between the extremes of the purely ionic tetramethylammonium sulfonates **1a–c** and the typically covalent and pentacoordinated tetraorganyl-sulfinato-O-stiboranes **6–7**, there are the hexa- or pentavalent compounds of phosphorus and arsenic **2** and **4** or **3** and **5** with sulfinato-O,O' or sulfinato-O linkage, which dissociate readily into their ionic components. **1a–c** are suitable for the synthesis of sulfones according to equation (3). All of the methylsulfinato derivatives can be easily transformed (equation (4)) into the corresponding sulfonates by air oxidation. Only the tetraphenylsulfinato-O-stiboranes **7a–c** show SO₂-elimination forming pentaorganylstiboranes (equation (5)). IR, mass and in some cases NMR spectra are reported.

Verbindungen der Formel R_4EX ($E = N, P, As, Sb$; $R = \text{Alkyl oder Aryl}$; $X = \text{Ligand}$) weisen in der Regel ein streng ionisches Strukturprinzip auf^{2,3}. Daneben kennt man Verbindungen der fünffach koordinierten Elemente mit kovalentem Bindungsprinzip, und mit zweizähligen Liganden sind auch Strukturen mit sechsfach koordiniertem Zentralatom möglich. Diese Verbindungen lassen sich durch Umsetzung von H-aciden Verbindungen mit Pentaorganyle⁴ bzw. Yliden^{5,6} darstellen. Als weiteres Verfahren bietet sich die doppelte Umsetzung von Oniumhalogeniden mit Natrium- oder besser Silber-salzen an, deren Anionen ausgeprägte Komplexbildner sind. In diesem Zusammenhang schienen die Silbersulfinate RSO_2Ag auch wegen des ambivalenten Charakters der RSO_2 -Gruppe⁷ besonders gut geeignet. Sulfinato-Komplexe von Elementen der V. Hauptgruppe sind mit Ausnahme solcher von

Bismuth(III)⁸ und neuerdings auch von Antimon⁹ unseres Wissens bisher unbekannt. Im folgenden wird über Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von teils ionischen, teils kovalenten Sulfinato-Komplexen fünfwertiger VB-Elemente des Typs $R_4'EO_2SR$ ($E = N, P, As, Sb$) berichtet.

Darstellung und Eigenschaften

Die ersten Vertreter oben genannter Verbindungsklasse erhielten wir mit $(C_6H_5)_4PO_2SR$ ($R = CH_3, C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$) in Form farbloser bis leicht gelbstichiger Kristalle beim Versuch, die Bis(tetra-phenylphosphonium)-tetraorganylsulfinato-O-kobaltate(II)¹⁰ in Wasser zu lösen. Selbst Spuren von Wasser zersetzen gemäß

wobei neben den bereits bekannten Bis(aqua-organylsulfinato-O,O')kobalt(II)-Komplexen¹¹ die ersten

Sonderdruckanforderungen an Dr. I.-P. LORENZ, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1.

Sulfinato-Derivate des Phosphors entstanden. Vorläufige Untersuchungen¹² wiesen auf monomere Verbindungen mit kovalenter Struktur hin. Daraufhin wurde ihre gezielte Synthese versucht.

Tatsächlich gelingt die Darstellung von Verbindungen des Typs R'_4PO_2SR ($R' = CH_3, C_6H_5$; $R = CH_3, C_6H_5, p\text{-}CH_3C_6H_4$) durch Umsetzung der Phosphoniumhalogenide R'_4PX mit stöchiometrischen Mengen der Natrium- bzw. Silbersulfinate RSO_2M bei 25 °C in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Acetonitril und sogar Methylchlorid. Diese Reaktion läßt sich ohne Schwierigkeiten auch mit den entsprechenden Verbindungen der Phosphorhomologen ausführen:

	N	P	E As	Sb
R	$R' = CH_3/C_6H_5$			
CH_3	1a	2a/3a	4a/5a	6a/7a
C_6H_5	1b	2b/3b	4b/5b	6b/7b
$p\text{-}CH_3C_6H_4$	1c	2c/3c	4c/5c	6c/7c

Die dabei nahezu quantitativ anfallenden farblosen bzw. leicht gelblichen Verbindungen **1–7** zeigen auffällige Unterschiede in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Tetramethylammoniumsulfinate **1a–c** sind wie erwartet farblose kristalline Feststoffe, welche erst bei relativ hohen Temperaturen unter Zersetzung schmelzen (vgl. Tab. I) und im Vakuum nicht sublimieren. In polaren Solventien wie Acetonitril, Methanol oder Wasser sind diese Produkte ohne Zersetzung löslich, in unpolaren unlöslich. Daneben weisen auch ihre molaren Leitfähigkeiten (vgl. Tab. I) auf ionisch gebaute Sulfinate (1:1-Elektrolyte)¹³ hin, was durch ihre IR-Spektren (vgl. Tab. III) erhärtet wird.

Bemerkenswerterweise reagieren sie leicht mit primären Alkyl- und Arylhalogeniden zu den entsprechenden Sulfonen in z.T. besseren Ausbeuten als die Natriumsulfinate:

Diesbezügliche Untersuchungen mit Tetra-*n*-butylammonium-*p*-tolylsulfonat, das ansonsten nicht näher beschrieben wird, bestätigen diesen Sachverhalt¹⁴. Im übrigen erweist sich die Darstellung von

Sulfonen mit Silbersulfaten als bessere Methode, da sie rascher abläuft, und höhere Ausbeuten erzielt werden¹⁵, allerdings scheint sie wegen der Lichtempfindlichkeit der Silbersulfate, speziell des Methylderivates¹⁶, präparativ aufwendiger.

Auffällig ist die außerordentlich leichte Oxidierbarkeit der Methylsulfinato-Derivate **1a–7a** zu den entsprechenden Tetraorganylmethylsulfonaten der VB-Elemente. Führt man sämtliche Operationen bei der Darstellung von **1a–7a** an der Luft durch, so entstehen daneben in fast größeren Mengen auch deren Oxidationsprodukte. Quantitativ erhält man diese, wenn durch methanolische Lösungen von **1a–7a** bei Raumtemperatur kurze Zeit Sauerstoff durchgeleitet wird:

Vorläufige Untersuchungen zeigen, daß sie mit Ausnahme der Antimonderivate ionogen aufgebaut, aber sehr gut löslich in polaren organischen Solventien sind.

Die entsprechenden Tetramethylphosphonium- bzw. -arsonium-Verbindungen **2a–c** bzw. **4a–c** weisen vermutlich keine rein ionische Struktur auf; sie besitzen niedrigere Schmelzpunkte als **1a–c** und werden von CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ merklich aufgenommen. Ihre Lösungen zeigen geringere Leitfähigkeiten als die der Ammoniumverbindungen (vgl. Tab. I). Bemerkenswerterweise sind die in verschiedenen Lösungsmitteln gefundenen Werte deutlich abhängig von deren Polarität: Mit steigender Dielektrizitätskonstante wächst auch die molare Leitfähigkeit an, was auf eine sehr leichte Dissoziation der Verbindungen in die Onium-Kationen und RSO_2^- -Anionen schließen läßt; dementsprechend sind sie äußerst hygroskopisch. Vermutlich liegen in **2a–c** und **4a–c** sechsfach koordinierte Zentralatome mit schwacher Sulfinato-O.O'-Verknüpfung bzw. Assoziation vor. Eine dimere Struktur ist nicht auszuschließen, doch findet man in Molekulargewichtsbestimmungen nur kleinere als der monomeren Einheit entsprechende Werte (vgl. Tab. I).

Die Tetramethyl- und -phenylantimonsulfinato-Derivate **6–7** stellen dagegen im Vakuum unzersetzt sublimierbare Festkörper dar, die in Wasser, Methanol, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ gleichermaßen leicht, aber

Tab. I. Einige Eigenschaften der Sulfinatoderivate 1-7.

Verbindung	Zers. (Subl.)-P. [°C]	löslich in	unlöslich	A_m [cm ² /Ω]	gef. Mol.-Gew. (osmometrisch)
1a	237	CH ₂ Cl ₂ C ₂ H ₅ OH CH ₃ OH CH ₃ CN	Ether Petrolether CCl ₄ Benzol	89,89 ^a	82 ^a 113 ^a 119 ^a 101 ^a 130 ^a 138 ^a
1b	186			84,73 ^a	
1c	192			89,23 ^a	
2a	118			79,83 ^a	
2b	157			76,47 ^a	
2c	158			71,43 ^a	
4a	110			71,89 ^a	
4b	159			76,13 ^a	
4c	160			68,29 ^a	
6a	117 (89) ^d			61,48 ^a /6,30 ^b	
6b	128 (101) ^d	CHCl ₃	Ether Petrolether CCl ₄	56,97 ^a / 5,95 ^b	232 ^b
6c	136 (112) ^d	Benzol		54,92 ^a / 5,76 ^b	287 ^b
3a	170	H ₂ O		54,92 ^a / 5,76 ^b	301 ^b
3b	162	CH ₂ Cl ₂		61,04 ^a /38,54 ^b	409 ^b
3c	124	CH ₃ CN		60,08 ^a /36,54 ^b	434 ^b
5a	170	CH ₃ OH		58,36 ^a /36,03 ^b	442 ^b
5b	155	H ₂ O		55,20 ^a /33,82 ^b	428 ^b
5c	162			51,42 ^a /32,12 ^b	509 ^b
7a	156 (128) ^d			54,12 ^a /33,56 ^b	527 ^b
7b	163 (142) ^d	Ether		3,79 ^b / 0,30 ^c	495 ^c
7c	141 (123) ^d	CHCl ₃	CCl ₄	2,22 ^b / 0,24 ^c	564 ^c
		Benzol	Petrolether	2,87 ^b / 0,16 ^c	578 ^c

^a Gemessen in CH₃OH, ^b in CH₂Cl₂, ^c in Benzol, ^d bei 10⁻³ Torr.

auch in Benzol und Toluol löslich, in warmem Benzol sogar sehr leicht löslich sind. Molekülmassenbestimmungen in CH₂Cl₂ bzw. C₆H₆ ergeben ausnahmslos die einfache Formelmassse. Leitfähigkeitsmessungen unterstützen die Annahme kovalenter Molekülverbindungen (vgl. Tab. I). Den IR-Spektren zufolge weisen sie Sulfinato-O-Verknüpfung auf. Sie sind deutlich weniger hygroskopisch als 2a-c und 4a-c.

Bei den Tetraphenylphosphor- und -arsensulfinato-Komplexen 3a-c und 5a-c ist die Löslichkeit in Benzol nur sehr gering, und die Sublimation ist von Zersetzung begleitet. Ihre Leitfähigkeiten (vgl. Tab. I) legen eine geringfügige Dissoziation nahe, dementsprechend werden die Molmassen gefunden. 3a-c und 5a-c nehmen also eine Mittelstellung ein zwischen den rein ionischen Tetramethyl-ammoniumsulfinaten 1a-c und den typisch kovalenten Tetraorganylsulfinatostiboranen 6a-c und 7a-c.

Das im folgenden Abschnitt diskutierte massenspektroskopische Verhalten der Verbindungen 2-7 veranlaßte uns, gezielte SO₂-Abspaltungsreaktionen zu versuchen, die zu Pentaorganyle führen sollten^{17,18}. Beim Erhitzen in fester Form oder in inerten Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol zersetzten sich die meisten Verbindungen unter SO₂-Abspaltung zu nicht näher identifizierten Produkten. Nur aus 7a-c ließen sich definierte Pentaorganyle erhalten:

Die Pentaorganyle wurden IR-spektroskopisch (13¹⁹) und elementaranalytisch identifiziert. SO₂-Abspaltungen aus Sulfinato-Derivaten unter Bildung von Element-Kohlenstoff-Bindungen sind bei entsprechenden Übergangsmetall-Komplexen²⁰⁻²³ ein häufig angewandtes Verfahren, unseres Wissens sind sie aber bei Sulfinato-Komplexen von Hauptgruppenelementen mit der speziellen Ausnahme der organischen Sulfone nur im Falle von Thallium²⁴ beschrieben worden.

Spektren und Strukturen

Von allen Verbindungen wurden IR- und mit Ausnahme der Ammoniumderivate 1a-c auch Massenspektren aufgenommen. ¹H-NMR-Messungen wurden an den Verbindungen 2a-7a und 6b-c, ¹³C-NMR- nur mit 6a und ³¹P-NMR-Messungen mit sämtlichen Phosphorverbindungen 2a-c und 3a-c ausgeführt. Mit ihrer Hilfe sollten die Verknüpfungsart der RSO₂-Gruppe, die Koordinationszahl des VB-Zentralatoms und letztlich das ionische oder kovalente Bauprinzip geklärt werden.

In den Massenspektren sämtlicher Verbindungen werden stets die Fragmentationen [ER'₄]⁺ und [RSO₂]⁺ gefunden, die eine bevorzugte Abspaltung des Sulfinatliganden aufzeigen. Molekülonen mit z. T.

äußerst geringer Intensität werden nur bei den Tetramethylderivaten **2b-c**, **4b** und **6a-c**, aber auch bei den Phenylverbindungen **3c**, **5b-c** und **7a-c** gefunden. Bemerkenswerterweise erscheinen auch in einigen Fällen die Massen der durch primäre Abspaltung von SO_2 gebildeten Pentaorganyle $\text{R}'_4\text{ER}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{E} = \text{P, As}$; $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{E} = \text{Sb}$; $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$; $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 ; $\text{E} = \text{Sb}$; $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$). Zumindest im Falle von $(\text{CH}_3)_4\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ kann damit massenspektroskopisch die Existenz eines bisher unbekannten Tetramethylorganylphosphorans¹⁸ nachgewiesen werden. Im Falle des Antimons werden fast ausnahmslos die Signale der Pentaorganyle beobachtet. Bei den Phosphor- und Arsenderivaten **2a-c** bzw. **4a-c** tauchen infolge ihrer leichten Dissoziierbarkeit stets auch die ylidischen Spezies $(\text{CH}_3)_3\text{ECH}_2$ auf, dagegen wird das Auftreten von Trimethylphosphinoxid nicht beobachtet⁵. Derartige Oxide der entsprechenden höheren Homologen Arsen und Antimon werden allerdings in den Massenspektren von **4-7** in zunehmendem Maße gefunden. Dieses Ergebnis legt nahe, daß gerade die letztgenannten Verbindungen wie andere pentakoordinierte VB-Element-Moleküle bevorzugt als kovalente Arso- und Stiborane in den Gasraum entlassen werden⁵. Darüberhinaus finden sich im Zerfallsschema der Verbindungen **2-7** ausnahmslos auch Signale, die den Ionen $[\text{R}'_4\text{EO}_2\text{S}]^+$ und $[\text{R}'_3\text{EO}_2\text{SR}]^+$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) entsprechen, und deren Intensitäten vom Phosphor zum Antimon anwachsen. Weil Rekombinations-

prozesse mit Sicherheit ausgeschlossen werden können, sind solche Ionen ein gutes Indiz dafür, daß auch im Falle der Phosphorverbindungen **2a-c** und **3a-c** kovalente Bindungsanteile vorliegen. In Tab. II sind nur die wichtigsten Ionen der Sulfinatoderivate **2-7** vergleichend aufgeführt, wobei bei den Antimonverbindungen **6** und **7** jeweils nur die Werte des ^{121}Sb -Isotops angegeben sind.

Die *IR-Spektren* geben Auskunft über die Koordination des Liganden, insbesondere im Bereich der SO_2 -Valenzschwingungen. Während die Frequenzlage der symmetrischen und antisymmetrischen SO_2 -Valenzschwingung dafür maßgebend ist, ob ein Sulfinato-O- oder Sulfinato-S-Komplex vorliegt, gibt deren Frequenzdifferenz darüber Auskunft, ob ein oder zwei O-Atome an das Koordinationszentrum gebunden sind^{7, 25}. Sulfinato-S-Verknüpfung scheidet von vornherein aus, da für alle vorliegenden Fälle im hierfür typischen Frequenzbereich keine entsprechenden Absorptionen gefunden werden. Bislang kennt man von Hauptgruppenelementen in ihren stabilen Oxidationsstufen kein einziges Beispiel für eine Sulfinato-S-Verknüpfung⁷. Allerdings wurden von uns inzwischen über Schwefel koordinierte Sulfinato-Komplexe dreiwertiger VB-Elemente dargestellt²⁶ (vgl. dazu ^{1, 2, 6, 7}).

Erwartungsgemäß findet man für die Stickstoffderivate **1a-c** die für ionisches Sulfinat charakteristischen, ziemlich lagekonstanten SO_2 -Valenzabsorptionen $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ bei ca. 1027 und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bei ca. 972 cm^{-1} . Außerdem lassen sich die Liganden- und Gerüstschwingungen des $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Kations leicht zuordnen.

Tab. II. Charakteristische Signale in den Massenspektren der Sulfinatoderivate **2-7**.

Verbin- dung	$[\text{R}'_4\text{EO}_2\text{SR}]^+$	$[\text{R}'_3\text{EO}_2\text{SR}]^+$	$[\text{R}'_4\text{EO}_2\text{S}]^+$	$[\text{R}'_4\text{ER}]^+$	$[\text{R}'_4\text{E}]^+$	$[\text{RSO}_2]^+$	$[\text{R}'_3\text{ER}]^+$	$[\text{R}'_3\text{ECH}_2]^+$	$[\text{R}'_3\text{EO}]^+$	$[\text{R}'_3\text{E}]^+$
2a	—	—	—	—	91	79	91	90	—	76
2b	232	—	155	—	91	141	153	90	—	76
2c	246	—	155	182	91	155	161	90	—	76
4a	—	199	199	—	135	79	135	134	—	120
4b	276	261	199	—	135	141	—	134	136	120
4c	—	—	199	226	135	155	—	134	136	120
6a	260	—	245	196	181	79	181	—	183	167
6b	322	—	245	—	181	141	243	—	183	167
6c	336	—	245	—	181	155	257	—	183	167
3a	—	—	403	354	339	79	279	—	—	262
3b	—	—	—	416	339	141	339	—	—	262
3c	494	—	403	—	339	155	353	—	—	262
5a	—	385	—	398	383	79	321	—	—	306
5b	524	474	—	460	383	141	383	—	322	306
5c	538	—	—	474	383	155	—	—	322	306
7a	508	431	493	444	429	79	367	—	369	353
7b	570	493	493	506	429	141	429	—	369	353
7c	584	507	493	520	429	155	443	—	369	353

Abgesehen von geringen, vermutlich zentralatombedingten Frequenzverschiebungen ähneln die IR-Spektren der Phosphor- und Arsen-Komplexe **2a-c** und **4a-c** im $\nu(\text{SO}_2)$ -Bereich denen obiger Ammoniumderivate **1a-c**: $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ liegt bei ca. 1040, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bei ca. 985 cm^{-1} . Daraus lassen sich im Prinzip wieder anionische Sulfinatgruppen ableiten. Allerdings sind auch zweizähnig koordinierende Sulfinato-O-O'-Gruppierungen möglich, da $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ praktisch nicht koppeln, deshalb sehr eng beieinander liegen und außerdem im gleichen Frequenzbereich auftreten wie die ionischer Sulfinat. Legt man infolgedessen den Verbindungen **2a-c** und **4a-c** zweizähnig verknüpfte RSO_2 -Gruppen zugrunde, so besitzt das EO_2S -Ringsystem C_{2v} -Symmetrie. Von den sechs zu erwartenden Ringschwin-

gungen der Rassen $3A_1 + B_1 + 2B_2$ werden im Falle der Verbindungen **2a-c** tatsächlich alle sechs, bei **4a-c** lediglich fünf beobachteten Absorptionen zugeordnet. Neben den beiden schon erwähnten $\nu(\text{SO}_2)$ der Rasse A_1 und B_1 finden sich bei **2a-c** eng benachbart und damit relativ langwellig die beiden PO_2 -Valenzschwingungen der gleichen Rasse, während bei **4a-c** die entsprechenden $\nu(\text{AsO}_2)$ erfahrungsgemäß bei ca. 400–550 cm^{-1} auftreten und von den beiden SO_2 -Deformationsschwingungen δ und ρ überlagert werden, die den Deformationsschwingungen des Ringes A_1 und B_1 entsprechen. Die auffällig langwellige Lage und schwache Absorption der EO_2 -Valenzschwingungen darf vermutlich einer nur schwachen, ziemlich polaren Bindung zwischen Zentralatom und dem Sulfinatliganden zugeschrieben

Tab. III. Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Tetramethylorganylsulfinatoderivate **1**, **2**, **4** und **6** (Bereich 4000–600 cm^{-1} : fest/KBr; 600–200 cm^{-1} : Nujol-Suspension).

Ver- bin- dung	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\rho(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{EC}_4)$	$\nu_{\text{s}}(\text{EC}_4)$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\rho(\text{SO}_2)$				
1a	3026m-st	2918sch	1490st	1408m	1279s	1030sst	980st	956st	783ss	505m	418s-m				
	3020m-st	2910s-m			922m(S)			947sst							
1b	3020m-st	2918s	1488st	1405m	1298s	1028sst	977st	958st	796ss	560m	445s-m				
								949sst							
1c	3019m-st	2920s	1489st	1406m	1300s	1025sst	982sst	959st	795ss	562m-st	448m				
								950sst							
2a	2975sch	2899s	1430s	1288st	989sst, b	1039sst	989sst, b	$\nu_{\text{as}}(\text{EC}_2 + \text{EC}'_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{EC}_2 + \text{EC}'_2)$			$\nu_{\text{as}}(\text{EO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{EO}_2)$		
	2969st		1410m		965sch	1031sch	965sch	782sch	645ss	508m	415m	1039sst	989sst, b		
					924m(S)			772st	630sch			1031sch	965sch		
								758sch							
2b	2989m	2912s-m	1439s-m	1304m	985sst, b	1031st, b	985sst, b	774s-m	642ss	575m	460s-m	1031st, b	985sst, b		
			1426s-m		971sch		971sch	760m-st	620sch				971sch		
2c	2980sch	2905s	1440s-m	1300m-st	995sst, b	1041st	995sst, b	782s	643ss	566m	454s-m	1041st	995sst, b		
	2970st		1433s-m	1291m-st	972sch	1030sch	972sch	775m	636sch			1030sch	972sch		
4a	2992st	2920s	1424m	1261m	958st	1036sst	989sst	659s	557s	506s-m	415s-m	456s	415s-m		
		2915sch	1409m		942st			646m							
					935st			630sch							
					925sch										
4b	3006st	2918s-m	1438st	1265s-m	942sst	1051sst	983sst	665ss	573st	573st	475m	459sch	416ss		
			1402sch		929sch	1045sch		651m							
								645m							
4c	3000sch	2915s	1439m	1261s-m	955st	1049sst	986sst	666ss	562m-st	562m-st	459m	459m	415ss		
	2991st		1433sch		945sch			651m							
								644m							
3a	3009m	2919s-m	1418	1218s	925m(S)	1055sst	887sch	$\nu(\text{SO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SOE})$	$\nu_{\text{as}}(\text{EC}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{EC}_3)$	$\nu(\text{EC}')$	$\nu_{\text{s}}(\text{SOE})$		
	2982m	2903s	s-m, b	1190s-m	887sch		865sst, b	577m	865sst, b			508s-m	418s	490s	
					865sst, b										
3b	2995s-m	2905s	1412	1213s	880sch	1060st	880sch	564st	520s	564st	485sch	—	485sch		
			s-m, b	1188s	860sst, b	1045st	860sst, b	555sch	515ss	555sch	469s-m		469s-m		
					845sch		845sch								
3c	3019s-m	2919s	1413	1215s	864sst	1059sch	864sst	560st	526s	560st	455sch	505ss	489ss		
	3000s		s-m, b	1199s		1050st	857sch	845sch			442s-m				

werden: Schon bei geringster Feuchtigkeitseinwirkung verschwinden die Absorptionen der $\nu(\text{PO}_2)$ -Schwingungen bei **2a-c** und erfährt $\rho(\text{SO}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{AsO}_2)$ eine deutliche Intensitätsverminderung.

Wegen dieser Sulfinato-O-O'-Verknüpfung folgt für die Komplexe **2a-c** und **4a-c** zwangsläufig eine Struktur mit sechsfach koordinierten Zentralatomen. Ganz sicher ist der mögliche EC_4O_2 -Oktaeder leicht verzerrt, so daß ein EC_4 -Tetraeder bereits vorgebildet (vgl. Abb.) und eine außerordentlich leichte Dissoziation möglich ist. Im Bereich zwischen $780\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ dürfte bei einer ionischen Form nur die EC_4 -Valenzschwingung der Rasse T_2 auftreten. Bei einer Form mit der Symmetrie C_{2v} sind nach der Theorie vier E-C- und mindestens eine E-O-Valenzschwingung (vgl. $\nu(\text{EO}_2)$ und auch $\rho(\text{SO}_2)$) zu erwarten. Tatsächlich werden aber nur 2 Absorptionen für $\nu(\text{EC})$ beobachtet, was auf eine zufällige Entartung der jeweils symmetrischen und antisymmetrischen $\nu(\text{EC}_2)$ und $\nu(\text{EC}'_2)$ wegen der vorliegenden Verzerrung zurückgeführt werden kann. Die entsprechenden Werte der hier diskutierten IR-Absorptionen der EO_2S - und EC_4O_2 -Teilerüste sind neben weiteren charakteristischen Banden der R- und R'-internen Schwingungen bei höheren Frequenzen in Tab. III zusammengestellt. Zu Vergleichszwecken wurden die in den Literaturzitaten angegebenen Arbeiten^{5, 28-31} zugrundegelegt.

Abb. Strukturvorschläge für die Verbindungen **1-7**.

Die IR-Spektren der Tetraorganysulfinato-Verbindungen von Antimon **6a-c** und **7a-c** unterscheiden sich deutlich von denen der oben genannten niedrigeren Homologen **2a-c** und **4a-c**. Ähnlich unterschiedlich sind auch die IR-Spektren von **3a-c** und **5a-c**. Am auffälligsten ist die Frequenzverschiebung im $\nu(\text{SO}_2)$ -Bereich, was eine Änderung der Koordinationsverhältnisse anzeigt. Beim Übergang von zwei- zu einzähniger Funktion (vgl. Abb.) muß zumindest eine SO-Valenzschwingung in zunehmendem Maße kurzwelliger absorbieren, da sie an Doppelbindungscharakter gewinnt. Nach unseren Erfahrungen ist eine Frequenzlage zwischen

1050 und 1100 cm^{-1} für $\nu(\text{SO})$ charakteristisch für eine Sulfinato-O-Verknüpfung^{7, 22, 32, 33}. $\nu(\text{SO})$ absorbiert im Durchschnitt bei $1050\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{SOE})$ bei ca. 970 cm^{-1} in den Tetraphenylderivaten **3a-c** und **5a-c** und deutlich langwelliger bei ca. 860 cm^{-1} in den Tetraorganylantimon-Verbindungen **6a-c** und **7a-c**. Damit kann wie z. B. bei den analogen Acetato-Verbindungen³⁴⁻³⁶ der Grundzustand nur durch die Grenzformen C und D beschrieben werden, wobei im Falle von **6a-c** und **7a-c** der langwelligen Lage von $\nu_{\text{as}}(\text{SOE})$ zufolge ausschließlich Einzähnigkeit (Form D) vorliegt. Die große Frequenzdifferenz von $\nu(\text{SO})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{SOE})$ liegt an der esterartigen Bindung, wie sie auch in entsprechenden Sulfinsäurederivaten von Organyl-IVB-Elementen des Typs $\text{R}'_n\text{M}(\text{O}_2\text{SR})_{4-n}$ ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$)³⁷ gefunden wurde. Im Falle der Verbindungen **3a-c** und **5a-c** muß man wohl eher Form C als Strukturmöglichkeit heranziehen.

Im Einklang mit Strukturen ähnlicher Verbindungen³¹ und den Vorstellungen von GILLESPIE³⁸ darf eine trigonal-bipyramidale Anordnung mit axialständiger RSO_2 -Gruppe angenommen werden. Dieses Modell mit seiner C_s -Symmetrie läßt nach der Theorie für das C_4EO -Grundgerüst 3 E-C- und nur eine E-O-Valenzschwingung erwarten. Tatsächlich findet man für die EC_3 -Basisfläche der Tetramethylantimonderivate **6a-c** die zugehörigen Valenzschwingungen relativ lagekonstant bei ca. 565 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{EC}_3)$ bzw. ca. 520 cm^{-1} für $\nu_{\text{s}}(\text{EC}_3)$ (vgl. Tab. III). Die Valenzschwingungen der beiden axialen Liganden lassen sich trotz der möglichen Kopplung der $\nu(\text{EC}')$ - und $\nu(\text{EO})$ -Teilschwingungen angenähert als $\nu(\text{EC}')$ bei ca. 505 cm^{-1} bzw. als $\nu_{\text{s}}(\text{SOE})$ bei ca. 480 cm^{-1} mit einem höheren EO-Anteil beschreiben. Zur Erleichterung der Zuordnung wurden die Resultate aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Pentamethylantimon³⁹ und Tetramethylantimonderivaten^{35, 40} gezogen.

Naturngemäß lassen sich die IR-Spektren der Tetraphenylsulfinato-Derivate der VB-Elemente **3a-c**, **5a-c** und **7a-c** nicht so einfach und eindeutig interpretieren. Außer im oben diskutierten $\nu(\text{SO}_2)$ -Bereich sehen sie sich weitgehend ähnlich und erinnern an die IR-Spektren von monosubstituierten Benzolen, deren vollständige Zuordnung von WHIFFEN⁴¹ stammt. Unter Zugrundelegung seiner Arbeit wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen an zahlreichen $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{MX}_m$ -Systemen ($\text{M} = \text{IVB-}(m=4-n)$, VB-Element ($m=5-n$))^{19, 31, 42, 43} durchgeführt. Danach lassen sich deren IR-Spektren

in zwei Gruppen von Absorptionen einteilen, eine Gruppe mit reinen Phenyl-internen Banden (in alphabetischer Reihenfolge), die andere mit symmetrie- und substituentenabhängigen, sog. „X-sensitiven“ Banden. Die Absorptionen q, r und t lassen sich hauptsächlich Phenyl-VB-Element-Valenzschwingungen und y, u und x vor allem deren Deformationsschwingungen zuordnen. Für schwere Elemente wie Phosphor, Arsen und vor allem Antimon enthält t den größten Anteil einer Phenyl-E-Valenzschwingung und ist demzufolge sehr stark massenabhängig. Die lokale Symmetrie am Zentralatom E bestimmt im wesentlichen Aufspaltung und Energie dieser „X-sensitiven“ Schwingungen der EC_n -Gruppen.

In den vorliegenden IR-Spektren der Tetraphenylverbindungen **3a-c**, **5a-c** und **7a-c** absorbieren die reinen Phenylschwingungen sehr lagekonstant (vgl. Tab. IV). Auf eine Unterscheidung zwischen Schwefel- und VB-Element-gebundenen Phenylresten wird verzichtet. Im Bereich der für die Strukturaufklärung wichtigen Schwingungen der EC_n -Gruppen weisen die IR-Spektren der Antimonderivate **7a-c** eindeutig auf Pentakoordination hin: Sie entsprechen hinsichtlich Energie, Anzahl und Intensität der X-sensitiven Absorptionen anderen pentavalenten Antimonverbindungen des Typs $(C_6H_5)_4SbX$ mit dem Liganden X in axialer Position¹⁹ und unterscheiden sich deutlich von denen, die nach mehrstündigem Stehenlassen an feuchter Luft erhalten werden. Darüberhinaus läßt sich mit $\nu_s(SOSb)$ jeweils eine Sb-O-Valenzschwingung bei ca. 560 cm^{-1} zuordnen. Damit besitzen auch die Antimonderivate **7a-c** eindeutig eine trigonal bipyramidale Molekülstruktur mit einer einzähnigen RSO_2 -Gruppe in axialer Position.

Die IR-Spektren der Tetraphenylsulfonato-Verbindungen von Phosphor und Arsen **3a-c** und **5a-c** sehen im EC_n -Bereich ähnlich aus. Wegen der oben beschriebenen leichten Abstufung in ihren physikalischen Eigenschaften und der kleinen Einschränkung im $\nu(SO_2)$ -Bereich muß allerdings eine mehr durch die Form C (vgl. Abb.) gekennzeichnete Struktur angenommen werden. In Tab. IV sind die wichtigsten Absorptionen der Tetraphenylderivate **3a-c**, **5a-c** und **7a-c** vergleichend aufgeführt (vgl. dazu ^{19, 31, 42, 43}). Sie enthält nicht die sehr scharfen und leicht erkennbaren Absorptionen bei ca. 660 cm^{-1} , die den $\nu(CS)$ der jeweiligen Methylsulfinatoderivate entsprechen.

Den 1H -NMR-Spektren zufolge scheinen in CD_2Cl_2 -Lösungen von **2a**, **4a** und **6a** Ionen vorzu-

liegen, denn es sind, vielleicht mit Ausnahme von **6a**, im Vergleich mit den entsprechenden Onium-Kationen und Sulfinat-Anionen keine nennenswerten Veränderungen der chemischen Verschiebungen (oder der Kopplungskonstanten) festzustellen. Bei gleichen Bedingungen finden sich nur zwei Singulets (bei **2a** ein Dublett und 1 Singulett) vom Flächenverhältnis 4:1, ihre Zuordnung zu den E- CH_3 - und S- CH_3 -Gruppen ist problemlos. Demnach werden diese Verbindungen beim Lösungsvorgang selbst in schwach polaren Lösungsmitteln in ihre ionogenen Bestandteile dissoziiert. Es gelingt nur im Falle der Antimonderivate **6a-c** ohne derartige Zersetzungen ein 1H -NMR-Spektrum im unpolaren Benzol- d_6 oder Toluol- d_8 aufzunehmen. Nun werden die entsprechenden Resonanzsignale deutlich frequenzverschoben bei z.B. $\delta = 1,32\text{ ppm}$ ($Sb-CH_3$) und $\delta = 2,35\text{ ppm}$ ($S-CH_3$) für **6a** beobachtet. Diese Veränderungen sind nicht durch Lösungsmittelleffekte zu deuten, sie müssen vielmehr auf kovalente Bindungen zurückgeführt werden. Bei **6b-c** treten naturgemäß die typischen Multipletts der Phenylringe bei ca. $\delta = 7,50\text{ ppm}$ auf.

Überraschend für die Antimonverbindung **6a** ist die scheinbare Strukturäquivalenz der vier Methylprotonen am Zentralatom. Auch bei tiefen Temperaturen (bis -60°C in Toluol- d_8) ist eine Verteilung der 4 antimonständigen Methylgruppen auf drei äquatoriale und eine axiale Position nicht nachweisbar⁴⁴. Lediglich eine geringfügige Verbreiterung des Signals ab ca. -30°C ist zu beobachten. Die Verhältnisse gleichen damit denen bei anderen Tetramethylantimon-Derivaten⁴⁰ und selbst beim trigonal-bipyramidalen Pentamethylantimon⁴⁵. Die 1H -NMR-Spektren der Verbindungen **3a**, **5a** und **7a** zeigen neben den typischen Multipletts bei ca. $\delta = 7,70\text{ ppm}$ eine gegenüber dem ionischen Methylsulfinat geringfügige Hochfeldverschiebung nach z.B. $\delta = 1,90\text{ ppm}$ für **7a** (in C_6D_6), was durch die Komplexierung erklärt werden kann.

Die ^{31}P -NMR-Messungen von **2a-c** und **3a-c** ergaben nach Protonenentkopplung ein scharfes Signal bei ca. $\delta = 24\text{ ppm}$, was nur eine geringfügige Verschiebung gegenüber ionischen Tetramethylphosphonium-Derivaten⁴⁶ bedeutet und auf die leichte Dissozierbarkeit der Ausgangsverbindungen zurückgeführt werden muß. Nur im Falle der Toluolsulfonato-Verbindung **3c** gelingt es, in C_6D_6 nach entsprechend langer Pulszeit ein allerdings nur schwaches Resonanzsignal bei $\delta = -78\text{ ppm}$ zu

Tab. IV. Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Tetraphenylorganylsulfinatoderivate

Ver- bindung	$\nu(\text{CH})_{\text{z}}$	$\nu(\text{CC})_{\text{k}}$	l	m	n	o	$\beta(\text{CH})_{\text{e}}$	a	c	d	b	Ring _p	$\gamma(\text{CH})_{\text{j+h}}$
3a	3074sch ?	1581s-m	1569sch	1480m-st	1437sst	1336s 1313s-m	1272s	1181m	1161s	1063sch	1025s	993st	983sch
3b	3085ss 3055s 3017ss 2990ss	1586s	1576sch	1484s-m	1437st	1338s 1321s 1315sch	1261ss	1186s	1168sch 1158s	1066sst	1025s	998m-st	981sch
3c	3064s 3041s 3025s 3010s	1590m	1573sch	1485m	1438st	1342ss 1316s	1275s	1186s	1162s	1055sst 1048sch	1025s-m	1000s-m	985sch 975sch
5a	3072sch 3048s 3016s	1575s-m	1569sch	1479m-st	1435st	1336st 1312ss	1277s	1183s-m	1160s	1058sch 1049sch	1021s	996st	985sch 975sch
5b	3073s 3048m 3006s 2990s	1574s-m, b ?		1479st 1474sch	1436sst	1335s 1313s-m	1263s	1185s-m	1166s 1158s	1055st 1048sch	1021sch 1016s	998st	981sch
5c	3070s 3049s 3010s 2995s	1573s-m, b ?		1480m 1474sch	1437sst	1337s 1310s-m	1279s	1180s, b	1160s, b	1061sch 1045sch	1018s	998st	980sch
7a	3068sch 3043s 3012ss	1568s-m	1563sch	1474st	1430st 1424sch	1327s	1271s 1261s	1181s-m	1153s 1148sch	1063sst 1051sch	1016m	992m-st	982sch 972sch
7b	3080ss 3055s 3037s 3006ss	1566s-m	?	1475st	1431st 1425sch	1327s	1261s	1181s-m	1152s	1062st 1057sch 1047st	1014m	993m-st	981sch 964s
7c	3063sch 3047m 3015s	1573s-m	1562sch	1477st	1432st	1331s	1260s	1181s-m 1173sch	1155s	1062sst 1050sch	1017m	996m-st	986sch 968s

beobachten. Diese Hochfeldverschiebung spricht eindeutig für pentakoordinierte Phosphorverbindungen⁵.

Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse wurden ^{13}C -NMR-Untersuchungen nur bei Tetramethylsulfinato-O-stiboran **6a** durchgeführt. Die in CH_2Cl_2 -Lösung beobachteten zwei Resonanzsignale wurden bei $\delta = 49,90$ ppm der CH_3SO_2 -Gruppe und bei $\delta = 6,50$ ppm dem $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4$ -Gerüst zugeordnet.

Experimentelles

Die Messungen erfolgten an folgenden Geräten: IR 12 Doppelstrahlgitterspektrometer von Beckman (IR), Multikern-Spektrometer Modell WP 60 bei 60 MHz und TMS als internem Standard (^1H -NMR) und Modell HFX-90 der Firma Bruker (^{13}C -NMR, 22,628 MHz und externes TMS; ^{31}P -NMR, 36,431 MHz und 85% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{D}_2\text{O}$ als externer Standard), MS 9 AEI Scientific Apparatus (Massenspektren 70 eV, 150–200 °C), Dampfdruckosmometer von Knauer (Molmassen) und Digitalmeter DIGI 610 der Firma WTW, Weilheim (Leitfähigkeiten).

Alle Operationen wurden in gereinigter N_2 -Atmosphäre unter Verwendung absoluter, sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von **1a-c**

Nach dem Zusammengeben der Lösungen von 1,10 g (10 mmol) $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ in 15 ml Methanol und 10 mmol RSO_2Na in 20 ml Methanol bildet sich nach anfänglicher Trübung ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag. Man rührt mindestens einen Tag, filtriert von ausgeschiedenem NaCl ab, engt die Lösung ein und fällt mit 40 ml Ether ein farbloses Rohprodukt, das zur vollständigen Abtrennung von NaCl mindestens einmal aus Methanol/Ether in oben angegebener Weise umkristallisiert wird. Schließlich wäscht man mit Ether und trocknet i. Vak.

Die Reaktionen mit RSO_2Ag anstelle des Natriumsalzes liefern mit besseren Ausbeuten die gleichen, auch analysenreinen, aber leicht braunstichigen Verbindungen. Diese Färbung läßt sich nur nach mehrmaligem Umkristallisieren oder säulenchromatographisch entfernen.

1. Tetramethylammonium-methylsulfinat (**1a**)
1,02 g $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Na}$, Reaktionszeit 36 h.

3, 5 und 7 (Bereich 4000–600 cm⁻¹: fest/KBr; 600–200 cm⁻¹: Nujol-Suspension).

i	g	f	$\gamma(\text{CC})_{\text{v}}$	X-sens. _q	r	y	t	u	$\nu(\text{SO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SOE})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SOE})$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\rho(\text{SO}_2)$
921s 906s	855s, b	757m 751sch 721st	688st	1105sst	633s 610s	523st 487s	441s	276s	1057st	978st	855s, b	549s	441s
931s 914s	854s 850sch 839s	770s-m 758m-st 721st	700sch 690st	1104st	635s 609s	527st 495s	440s	279s	1052st	974st	854s 850sch 839s	569s-m	470s 455s
930s	860sch 853s	771sch	693st	1109sst	632s 609s-m	529st 495s	452s 440s	279s	1055sst 1048sch	979st	853s 822m	565s-m	452s 440s
905s	851s	754st 742st	689st	1080sst	663s	475sch 465st 460sch	355sch 348sch 340st	277s	1053sst	978sst	550s-m	525s-m	475sch 465st 460sch
927s 916s	852s 840s	759sch 752st 733st	698sch 689st 680sch	1081st	671sch 667sch	479st 467sst	361m 348st	276s	1068st	975st	572m 565sch 525s	572m 565sch 525s	479m 467st
930s 918s	851s 845sch	751sst 740st	689st 678sch	1079st	664s	479m 464st	362m 349st 341sch	276s	1055st	973st	562m 550sch	562m 550sch	479m 464st
934m-st 914s-m 906sch 912s	839st 730st 725st 849sch 841sch	738m 730st 725st 748st 737sch 727st	690sch 687st	1063sst 1051sch	673sch	456st, b	280m	250m 228s	1079sst	850sst	551m	551m	456st, b
910sch	848sch	732st 726sch	688st	1062sst 1050sch	671s	462sch 450st	282m	252s 242sch	1080sst	873sst	562m	562m	450st

2. Tetramethylammonium-phenylsulfonat (**1b**)
1,64 g C₆H₅SO₂Na, Reaktionszeit 36 h.
3. Tetramethylammonium-*p*-tolylsulfonat (**1c**)
1,78 g *p*-CH₃C₆H₄SO₂Na, Reaktionszeit 24 h.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 2–5

Man rührt 10 mmol der Tetramethyl- bzw. Tetraphenylhalogenide von Phosphor oder Arsen mit 10 mmol RSO₂Ag kurze Zeit unter Lichtausschluß im entsprechenden Lösungsmittel, filtriert vom farblosen, sich schnell grau bis schwarz verfärbenden Niederschlag (D4) ab, und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Methylchlorid wieder aufgenommen, von Unlöslichem abgetrennt (D4) und das Filtrat bis auf ca. 5 ml eingeeengt. Nach vorsichtigem Überschichten mit Ether/Petrolether (1:2) und zweitägigem Stehenlassen fallen die gewünschten Produkte feinkristallin und reinst an. Schließlich wird filtriert, mit Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

4. Tetramethyl-methylsulfonato-O.O'-phosphor (**2a**)
2,18 g (CH₃)₄PI und 1,87 g CH₃SO₂Ag in 25 ml Methanol, Reaktionszeit 1 h, ¹H-NMR (in

- CD₂Cl₂): δ = 2,02 ppm, d, 12 H (PCH₃); $J(\text{HCP})$ = 14,2 Hz; 2,21 ppm, s, 3 H (SCH₃); ³¹P-NMR (in CH₂Cl₂): δ = 24,93 ppm.
5. Tetramethyl-phenylsulfonato-O.O'-phosphor (**2b**)
2,18 g (CH₃)₄PI und 2,49 g C₆H₅SO₂Ag in 25 ml Methanol, Reaktionszeit 2 h, ³¹P-NMR (in CH₂Cl₂): δ = 24,75 ppm.
 6. Tetramethyl-*p*-tolylsulfonato-O.O'-phosphor (**2c**)
2,18 g (CH₃)₄PI und 2,70 g *p*-CH₃C₆H₄SO₂Ag in 30 ml Methanol, Reaktionszeit 1 h, ³¹P-NMR (in CH₂Cl₂): δ = 24,71 ppm.
 7. Tetramethyl-methylsulfonato-O.O'-arsen (**4a**)
2,62 g (CH₃)₄AsI und 1,90 g CH₃SO₂Ag in 25 ml Methanol, Reaktionszeit 1 h, ¹H-NMR (in CD₂Cl₂): δ = 2,20 ppm, s, 3 H (SCH₃); 1,82 ppm, s, 12 H (AsCH₃).
 8. Tetramethyl-phenylsulfonato-O.O'-arsen (**4b**)
2,62 g (CH₃)₄AsI und 2,49 g C₆H₅SO₂Ag in 30 ml Methanol, Reaktionszeit 3 h.
 9. Tetramethyl-*p*-tolylsulfonato-O.O'-arsen (**4c**)
2,62 g (CH₃)₄AsI und 2,70 g *p*-CH₃C₆H₄SO₂Ag in 25 ml Methanol, Reaktionszeit 1 h.
 10. Methylsulfonato-O-tetraphenyl-phosphor (**3a**)
4,09 g (C₆H₅)₄PBr und 1,90 g CH₃SO₂Ag in

- 50 ml CH_3CN , Reaktionszeit 12 h, ^1H -NMR (in CDCl_3): $\delta = 2,12$ ppm, s, 3 H (SCH_3); 7,65 ppm, m, 20 H (PC_6H_5); ^{31}P -NMR (in CH_2Cl_2): $\delta = 23,25$ ppm.
11. Tetraphenyl-phenylsulfonato-O-phosphor (**3b**)
4,09 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}$ und 2,49 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ag}$ in 50 ml CH_3CN , Reaktionszeit 24 h, ^{31}P -NMR (in CH_2Cl_2): $\delta = 23,17$ ppm.
 12. Tetraphenyl-*p*-tolylsulfonato-O-phosphor (**3c**)
4,09 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}$ und 2,70 g *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Ag}$ in 50 ml CH_3CN , Reaktionszeit 12 h, ^{31}P -NMR (in CH_2Cl_2): $\delta = 23,17$ ppm.
 13. Methylsulfonato-O-tetraphenyl-arsen (**5a**)
4,19 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ und 1,90 g $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ag}$ in 40 ml CH_3CN , Reaktionszeit 24 h, ^1H -NMR (in CDCl_3): $\delta = 2,05$ ppm, s, 3 H (SCH_3); 7,69 ppm, m, 20 H (AsC_6H_5).
 14. Tetraphenyl-phenylsulfonato-O-arsen (**5b**)
4,19 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ und 2,49 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ag}$ in 40 ml CH_3CN , Reaktionszeit 24 h.
 15. Tetraphenyl-*p*-tolylsulfonato-O-arsen (**5c**)
4,19 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ und 2,70 g *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Ag}$ in 40 ml CH_3CN , Reaktionszeit 15 h.
- Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 6–7*
- Nach gemeinsamem Rühren von 10 mmol Tetraorganylstiboniumhalogenid und 10 mmol RSO_2Ag in 25 ml Methanol unter Lichtausschluß wird filtriert (D4), das Filtrat bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit warmem Benzol aufgenommen. Das Volumen des Filtrats wird bei 60 °C bis zur gesättigten Lösung reduziert. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Kristalle ab, die nach Zugabe von 20 ml Petroether nach 24 h abgetrennt (D3), mit Petroether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden.
16. Tetramethyl-methylsulfonato-O-antimon (**6a**)
3,09 g $(\text{CH}_3)_4\text{SbI}$ und 1,90 g $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ag}$, Reaktionszeit 2 h, ^1H -NMR (in CD_2Cl_2): $\delta = 1,57$ ppm, s, 12 H (SbCH_3); 2,20 ppm, s, 3 H (SCH_3); in C_6D_6 : $\delta = 1,32$ ppm, 2,35 ppm; ^{13}C -NMR (in CH_2Cl_2): $\delta = 6,50$ ppm, s (SbCH_3); 49,90 ppm, s (SCH_3).
 17. Tetramethyl-phenylsulfonato-O-antimon (**6b**)
3,09 g $(\text{CH}_3)_4\text{SbI}$ und 2,49 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ag}$, Reaktionszeit 3 h, ^1H -NMR (in C_6D_6): $\delta = 1,30$ ppm, s, 12 H (SbCH_3); 7,55 ppm, m, 5 H (SC_6H_5).
 18. Tetramethyl-*p*-tolylsulfonato-O-antimon (**6c**)
3,09 g $(\text{CH}_3)_4\text{SbI}$ und 2,70 g *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Ag}$, Reaktionszeit 2 h, ^1H -NMR (in C_6D_6): $\delta = 1,28$ ppm, s, 12 H (SbCH_3); 2,34 ppm, s, 3 H (CCH_3); 7,49 ppm, m, 4 H (SC_6H_4).
 19. Methylsulfonato-O-tetraphenyl-antimon (**7a**)
4,66 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{SbCl}$ und 1,90 g $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ag}$, Reaktionszeit 8 h, ^1H -NMR (in C_6D_6): $\delta = 1,90$ ppm, s, 3 H (SCH_3); 7,76 ppm, m, 20 H (SbC_6H_5).
 20. Tetraphenyl-phenylsulfonato-O-antimon (**7b**)
4,66 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{SbCl}$ und 2,49 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ag}$, Reaktionszeit 12 h.
 21. Tetraphenyl-*p*-tolylsulfonato-O-antimon (**7c**)
4,66 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{SbCl}$ und 2,70 g *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Ag}$, Reaktionszeit 8 h.
- Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Sulfonate 8–11*
- Durch eine Lösung von 3 mmol der Tetramethylmethylsulfonato-Derivate **1a**, **2a**, **4a** oder **6a** in 15 ml Methanol leitet man 1 h Sauerstoff, anschließend fällt man mit 50 ml Ether einen farblosen Niederschlag, der filtriert und i. Vak. getrocknet wird.
22. Tetramethylammonium-methylsulfonat (**8**)
460 mg **1a**, Zers.-P. 208 °C, $M_m = 81,2$ [cm^2/mol . Ω], IR (Phase: fest/KBr): $\nu(\text{SO}_3) = 1207$ sst, 1199 sst, 1119 st, 1031 st, 1019 st (in cm^{-1}).
 23. Tetramethylphosphonium-methylsulfonat (**9**)
511 mg **2a**, Zers.-P. 135 °C, $M_m = 80,5$ [cm^2/mol . Ω], IR (Phase: fest/KBr): $\nu(\text{SO}_3) = 1212$ sst, 1197 sst, 1062 st, 1045 st, 995 sst (in cm^{-1}).
 24. Tetramethylarsonium-methylsulfonat (**10**)
642 mg **4a**, Zers.-P. 128 °C, $M_m = 69,5$ [cm^2/mol . Ω], IR (Phase: fest/KBr): $\nu(\text{SO}_3) = 1213$ sst, 1198 sst, 1060 st, 1042 st, 989 sst (in cm^{-1}).
 25. Tetramethyl-methylsulfonato-O-antimon (**11**)
783 mg **6a**, Zers.-P. 115 °C, Mol.-Masse 265 (osmometrisch in Benzol), IR (Phase: fest/KBr): $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) = 1180$ sst, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) = 1034$ st, $\nu_{\text{as}}(\text{SOSb}) = 852$ st (in cm^{-1}).
- Allgemeine Vorschrift für die SO_2 -Abspaltung aus 7a–c*
- Man rührt 48 h 2 mmol der Verbindungen in 20 ml siedendem Benzol, das freiwerdende SO_2 kann quantitativ nachgewiesen werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein farbloser Rückstand, der i. Vak. getrocknet wird und ohne weitere Reinigungsschritte hinreichend analysenrein vorliegt.
26. Methyl-tetraphenyl-antimon (**12**)
1,02 g **7a**, Zers.-P. 118 °C.
 27. Pentaphenyl-antimon (**13**)
1,14 g **7b**, Schmp. 162 °C (Lit. 166 °C)⁴⁷.
 28. Tetraphenyl-*p*-tolyl-antimon (**14**)
1,17 g **7c**, Schmp. 152 °C.
- Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Sulfone 15–16*
- Die nahezu gesättigten Lösungen von 4 mmol Tetramethylammonium-*p*-tolylsulfonat (**1c**) in 40 ml THF und 4 mmol Organylhalogenid in THF werden zusammengegeben und bei ca. 30 °C einige Stunden gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Man versetzt mit 50 ml Benzol und filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und trocknet i. Vak.

29. Methyl-*p*-tolyl-sulfon (15)917 mg **1c** und 568 mg CH₃I, Schmp. 86 °C
(Lit. 87 °C)⁴⁸.30. Benzyl-*p*-tolyl-sulfon (16)917 mg **1c** und 506 mg C₆H₅CH₂Cl, Schmp.
142 °C (Lit. 144 °C)⁴⁹.

Tab. V. Analysendaten der Sulfinatoderivate 1-7 und deren Reaktionsprodukte 8-16.

Verbindung	Summenformel	(Molmasse)	Ausbeute [%]	Analysen, Ber./Gef. [%]			
				C	H	N	S
1a	C ₅ H ₁₅ NO ₂ S	(153,07)	80	39,20/39,12	9,81/10,01	9,14/9,01	20,92/20,37
1b	C ₁₀ H ₁₇ NO ₂ S	(216,06)	85	55,78/55,38	7,96/ 7,75	6,51/6,64	14,89/14,74
1c	C ₁₁ H ₁₉ NO ₂ S	(229,07)	85	57,61/57,56	8,35/ 8,49	6,10/5,81	13,98/14,04
2a	C ₅ H ₁₅ O ₂ PS	(170,04)	85	35,28/35,04	8,88/ 8,86		18,84/18,62
2b	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ PS	(232,04)	75	51,70/50,99	7,38/ 7,18		13,80/13,56
2c	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ PS	(246,04)	75	53,64/53,29	7,78/ 7,85		13,02/13,34
3a	C ₂₅ H ₂₃ O ₂ PS	(418,04)	70	71,75/70,93	5,54/ 5,54		7,66/ 7,47
3b	C ₃₀ H ₂₅ O ₂ PS	(480,04)	65	74,98/74,36	5,23/ 5,17		6,67/ 7,23
3c	C ₃₁ H ₂₇ O ₂ PS	(494,04)	70	75,27/74,98	5,50/ 5,34		6,48/ 6,31
4a	C ₅ H ₁₅ AsO ₂ S	(213,99)	83	28,04/28,14	7,06/ 7,29		14,97/14,32
4b	C ₁₀ H ₁₇ AsO ₂ S	(275,99)	81	43,45/43,44	6,20/ 6,23		11,61/11,44
4c	C ₁₁ H ₁₉ AsO ₂ S	(289,99)	86	45,17/45,12	6,60/ 6,58		11,05/11,31
5a	C ₂₅ H ₂₃ AsO ₂ S	(461,99)	88	64,94/65,03	5,01/ 4,82		6,93/ 6,57
5b	C ₃₀ H ₂₅ AsO ₂ S	(523,99)	83	68,70/68,65	4,81/ 5,01		6,11/ 6,13
5c	C ₃₁ H ₂₇ AsO ₂ S	(537,99)	80	69,08/69,05	5,05/ 5,02		5,95/ 5,91
6a	C ₅ H ₁₅ O ₂ SSb	(260,81)	75	23,10/22,59	5,82/ 5,71		12,33/12,39
6b	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ SSb	(322,81)	80	37,18/36,41	5,30/ 5,18		9,92/10,19
6c	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ SSb	(336,81)	77	39,20/39,05	5,68/ 5,67		9,51/10,16
7a	C ₂₅ H ₂₃ O ₂ SSb	(508,81)	77	58,96/58,40	4,55/ 4,47		6,30/ 6,48
7b	C ₃₀ H ₂₅ O ₂ SSb	(570,81)	74	63,07/62,84	4,41/ 4,60		5,61/ 5,74
7c	C ₃₁ H ₂₇ O ₂ SSb	(584,81)	80	63,61/63,34	4,65/ 4,64		5,48/ 5,34
8	C ₅ H ₁₅ NO ₃ S	(169,07)	90	35,45/35,29	8,86/ 8,93	8,27/8,13	18,94/18,41
9	C ₅ H ₁₅ O ₃ PS	(186,04)	85	32,22/32,01	8,05/ 7,85		17,22/17,17
10	C ₅ H ₁₅ AsO ₃ S	(230,99)	85	26,07/25,87	6,52/ 6,48		13,93/13,52
11	C ₅ H ₁₅ O ₃ SSb	(276,81)	80	21,66/21,55	5,42/ 5,48		11,57/11,29
12	C ₂₅ H ₂₃ Sb	(444,75)	85	67,45/66,58	5,17/ 5,28		
13	C ₃₀ H ₂₅ Sb	(506,75)	95	70,96/70,12	4,93/ 5,05		
14	C ₃₁ H ₂₇ Sb	(520,75)	90	71,35/70,81	5,18/ 5,30		
15	C ₈ H ₁₀ O ₂ S	(170,06)	80	56,25/56,25	5,88/ 5,69		18,85/18,51
16	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	(246,06)	85	68,27/68,53	5,69/ 5,37		13,03/12,69

Herrn Prof. Dr. E. LINDNER danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, dem Ökumeni-

schen Studienwerk, Bochum, gilt unser Dank für die Gewährung eines Stipendiums (J. K. T.).

¹ 7. Mitt.: I.-P. LORENZ, E. LINDNER u. W. REUTHER, Z. Naturforsch. **32b**, 234 [1977].

² G. M. KOSOLAPOFF u. L. MAIER, Organic Phosphorus Compounds, Wiley-Interscience, New York 1972.

³ G. O. DOAK u. L. D. FREEDMAN, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Wiley-Interscience, New York 1970.

⁴ R. OTT, J. WEIDLEIN u. K.-H. MITSCHKE, Chimia **29**, 262 [1975].

⁵ H. SCHMIDBAUR, H. STÜHLER u. W. BUCHNER, Chem. Ber. **106**, 1238 [1973]; **107**, 1420 [1974]; Z. Anorg. Allg. Chem. **405**, 202 [1974].

⁶ H. SCHMIDBAUR u. W. RICHTER, Angew. Chem. **87**, 204 [1975]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14**, 183 [1975].

⁷ G. VITZTHUM u. E. LINDNER, Angew. Chem. **83**, 315 [1971]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **10**, 315 [1971].

⁸ B. C. SMITH u. C. B. WALLER, J. Organometal. Chem. **32**, C 11 [1971]; G. B. DEACON, G. D. FALLON u. P. W. FELDER, J. Organomet. Chem. **26**, C 10 [1971]; Austral. J. Chem. **25**, 2107 [1972].

⁹ G. E. BINDER u. A. SCHMIDT, Z. Anorg. Allg. Chem. **430**, 263 [1977].

¹⁰ I.-P. LORENZ, W. MENZL u. W. REUTHER, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **12**, 141 [1976].

¹¹ C. W. DUDLEY u. C. OLDHAM, Inorg. Chim. Acta **2**, 199 [1968]; E. LINDNER, G. VITZTHUM u. H. WEBER, Z. Anorg. Allg. Chem. **373**, 122 [1970].

¹² W. MENZL, Staatsexamensarbeit Universität Tübingen 1974.

¹³ R. A. KRAUSE u. D. H. BUSCH, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4830 [1960].

¹⁴ G. E. VENNSTRA u. B. ZWANEURG, Synthesis **1975**, 519.

¹⁵ I.-P. LORENZ, unveröffentlichte Ergebnisse; N. V. KONDRATENKO, V. P. SAMBUR u. L. M. YAGUPOLSKIY, Zh. Org. Khim. **7**, 2382 [1971].

¹⁶ W. REUTHER, Dissertation Universität Tübingen 1976.

¹⁷ G. WITTIG u. K. TORSSELL, Acta Chem. Scand. **7**, 1293 [1953].

- ¹⁸ K.-H. MITSCHKE u. H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. **106**, 3645 [1973].
- ¹⁹ K. M. MACKAY, D. B. SOWERBY u. W. C. YOUNG, Spectrochim. Acta **24 A**, 611 [1968].
- ²⁰ W. PETERS, Chem. Ber. **38**, 2567 [1905].
- ²¹ G. B. DEACON u. P. W. FELDER, Austral. J. Chem. **22**, 549 [1969].
- ²² W. KITCHING u. C. W. FONG, Organometal. Chem. Rev. A **5**, 281 [1970] und die dort zit. Lit.
- ²³ R. J. BERTINO, P. G. COOKSON, G. B. DEACON u. I. K. JOHNSON, J. Fluorine Chem. **3**, 122 [1973].
- ²⁴ A. G. LEE u. G. M. SHELDRIK, Chem. Commun. **1969**, 441.
- ²⁵ E. LINDNER, I.-P. LORENZ u. G. VITZTHUM, Angew. Chem. **83**, 213 [1971]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **10**, 193 [1971].
- ²⁶ I.-P. LORENZ u. J. K. THEKUMPARAMPIL, Publikation in Vorbereitung.
- ²⁷ I.-P. LORENZ, E. LINDNER u. W. REUTHER, Chem. Ber. **110**, 833 [1977]; *ibid* **110**, 1119 [1977].
- ²⁸ H. SCHMIDBAUR, K.-H. MITSCHKE, W. BUCHNER, H. STÜHLER u. J. WEIDLEIN, Chem. Ber. **106**, 1226 [1973].
- ²⁹ H. SIEBERT, Z. Anorg. Allg. Chem. **273**, 161 [1953].
- ³⁰ K.-H. MITSCHKE u. H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. **106**, 3645 [1973].
- ³¹ E. MASLOWSKY, J. Organomet. Chem. **70**, 153 [1974] u. die dort zit. Lit.
- ³² E. LINDNER u. I.-P. LORENZ, Chem. Ber. **105**, 1032 [1972].
- ³³ I.-P. LORENZ, E. LINDNER u. W. REUTHER, Z. Naturforsch. **32b**, 234 [1977].
- ³⁴ R. G. GOEL, Canad. J. Chem. **47**, 4607 [1969].
- ³⁵ H. SCHMIDBAUR, K.-H. MITSCHKE, J. WEIDLEIN u. S. CRADOCK, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 139 [1971].
- ³⁶ R. A. LABER u. A. SCHMID, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 237 [1974]; *ibid* **414**, 261 [1975].
- ³⁷ E. LINDNER u. K. SCHARDT, J. Organomet. Chem. **81**, 145 [1974]; **82**, 73 [1974]; **82**, 81 [1974].
- ³⁸ R. J. GILLESPIE, Molecular Geometry, Van Nostrand Reinhold Company, London 1972.
- ³⁹ A. J. DOWNS, R. SCHMUTZLER u. J. A. STEER, Chem. Commun. **1966**, 221.
- ⁴⁰ H. SCHMIDBAUR, J. WEIDLEIN u. K.-H. MITSCHKE, Chem. Ber. **102**, 4136 [1969] u. die dort zit. Lit.
- ⁴¹ D. H. WHIFFEN, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.
- ⁴² J. GOUBEAU u. G. WENZEL, Z. Phys. Chem. **45**, 31 [1965].
- ⁴³ J. B. ORENBERG, M. D. MORRIS u. T. V. LONG, Inorg. Chem. **10**, 933 [1971].
- ⁴⁴ J. S. WOOD, Progr. Inorg. Chem. **16**, 227 [1972].
- ⁴⁵ E. L. MUTTERTIES, W. MAHLER, K. J. PACKER u. R. SCHMUTZLER, Inorg. Chem. **3**, 1298 [1964].
- ⁴⁶ M. MURRAY, R. SCHMUTZLER, E. GRÜNDEMANN u. H. TEICHMANN, J. Chem. Soc. B **1971**, 1714.
- ⁴⁷ G. WITTIG u. K. CLAUS, Liebigs Ann. Chem. **577**, 26 [1952].
- ⁴⁸ L. FIELD u. R. D. CLARK, Org. Synth. **4**, 674 [1963].
- ⁴⁹ J. KENYON, A. G. LIPSCOMB u. H. PHILLIPS, J. Chem. Soc. **1931**, 2275.