Pyridin-2-thiolato-komplexe des Kupfer(I) und Kobalt(III)

Pyridine-2-thiolato Complexes of Copper(I)
and Cobalt(III)

NORBERT LENHART und HELLMUT SINGER

Universität Mainz, Fachbereich Chemie, Abteilung für
Lehramtskandidaten der Chemie

(Z. Naturforsch. **30b**, 284-285 [1975]; eingegangen am 25. November
1974)

Pyridine-2-thiolato-copper(I),
Triphenylphosphine-pyridine-2-thiolato-copper(I),
Tris(pyridine-2-thiolato)cobalt(III), Preparation,
Mass Spectra

Pyridine-2-thiolato complexes of copper(I) and cobalt(III) have been prepared from copper(II)- and cobalt(III)-acetylacetonate with pyridine-2-thiol as well as by reacting $\text{CuCl}(\text{pyridine-2-thiol})_3$ and $\text{CoCl}_2(\text{pyridine-2-thiol})_2$ with a base. The copper(I) complex forms an addition product of low stability with triphenylphosphine. The cobalt complex is monomeric whereas according to its mass spectrum pyridine-2-thiolato-copper(I) appears to be tetrameric.

In letzter Zeit sind zwei Arbeiten über Komplexe des Pyridin-2-thiols (PySH) erschienen^{1,2}, in denen der neutrale Ligand in der Thioketoform einzähnig an Übergangsmetallionen gebunden ist. Wir haben versucht, Komplexe darzustellen, die ausschließlich diesen Liganden chelatartig als Anion gebunden enthalten. Für derartig gebundenes PySH gibt es bisher nur einzelne Beispiele, so mit Palladium², Ruthen³⁻⁵ und Iridium⁶; in den betreffenden Komplexen sind aber zusätzlich andere Liganden koordiniert.

EVANS und WILKINSON² haben den Komplex Pyridin-2-thiolato-kupfer(I) (**1**) erwähnt, den sie aus Kupfer(II)-acetat und PySH dargestellt haben. Diese Verbindung, die bereits im Jahre 1900 auf die gleiche Art hergestellt worden ist⁷, haben wir näher untersucht.

Aus $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und PySH in Äthanol bildet sich $\text{CuCl}(\text{PySH})_3$ ²; führt man die Umsetzung in Gegenwart von Natriumacetat durch, so fällt **1** aus. **1** wird auch aus Kupfer(II)acetylacetonat und PySH nach Gl. (1) erhalten; PySH wird dabei zum Bis(2-pyridyl)disulfid oxidiert. Weiter läßt sich **1** aus Cu_2O und PySH in Toluol unter Wasserabscheidung darstellen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. SINGER, Fachbereich Chemie der Universität, Abteilung für Lehramtskandidaten der Chemie, D-6500 Mainz, Postfach 3980.

In üblichen organischen Lösungsmitteln ist **1** unlöslich²; gelöst wird es aber zum Beispiel von überschüssigem Triphenylphosphin in der Schmelze, aus der eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{PyS-Cu-P}\phi_3]$ isoliert werden konnte, in der das $\text{P}\phi_3$ nur sehr schwach gebunden ist. So ist $[\text{PyS-Cu-P}\phi_3]$ in Chloroform löslich, aus der Lösung fällt aber bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten **1** aus. Bei 0,1 Torr spaltet der Additions-komplex ab 120 °C Triphenylphosphin ab. Das Massenspektrum dieses Komplexes stellt deshalb nur eine Überlagerung der Spektren von **1** und $\text{P}\phi_3$ dar, und Massen, die Kupfer und Phosphor enthalten, wurden nicht registriert. Es ist anzunehmen, daß $\text{P}\phi_3$ in sehr leicht reversibler Reaktion den Chelatring des Kupfer(I)komplexes löst, wie schematisch in Gl. (2) wiedergegeben.

EVANS und WILKINSON haben aus der Unlöslichkeit von **1** auf eine polymere Struktur der Verbindung geschlossen². Wir haben begonnen, das Verhalten dieses Komplexes im Massenspektrometer zu untersuchen. Bei 300 °C Einlaßtemperatur und 70 eV Ionisierungsspannung werden als höchste *m/e*-Werte die Ionen $\text{Cu}_4(\text{PyS})_4^+$, $\text{Cu}_4(\text{PyS})_3^+$, $\text{Cu}_3(\text{PyS})_2^+$ und in sehr hoher Intensität die Massen der Dimereinheit $\text{Cu}_2(\text{PyS})_2^+$ registriert (Tab. I); die vier Ionengruppen treten im Intensitätsverhältnis 1,7:3,5:1:225 auf. Dieses Ergebnis deutet auf eine tetramere Struktur von **1**, die entsprechend der

Tab. I. Intensitäten der Isotopenpeaks von $\text{Cu}_4(\text{PyS})_4^+$ und $\text{Cu}_2(\text{PyS})_2^+$ im Massenspektrum von **1**.

<i>m/e</i> -Wert	Gef. Intensität [%]*	Gef. Intensität [%]**	Theoret. Wert*** [%]
a) $\text{Cu}_4(\text{PyS})_4^+$			
692	2,75	48,4	50,5
694	5,68	100	100
696	4,02	70,8	77,9
698	1,44	25,4	30,4
700	—	—	6,0
b) $\text{Cu}_2(\text{PyS})_2^+$			
346	80,73	100	100
348	80,29	99,4	98,8
350	23,07	28,6	28,3
352	1,84	2,3	2,1

* Werte des Spektrums (die (M+1)-Ionen treten ebenfalls auf); Massenspektrometer Varian MA 711 mit 70 eV und 300 °C Einlaßtemperatur.

** Die Werte des Spektrums auf den stärksten Peak der Gruppe (= 100%) bezogen.

*** Berechnete Werte nach Lit.¹³; berücksichtigt wurden ⁶³Cu (69%), ⁶⁵Cu (31%), ³²S (91,5%) und ³⁴S (4,3%).

Verbindung $[\text{CuCl}-\text{P}\phi_3]_4$ ⁸ mit dreifach verbrücktem Schwefel und ohne Kupfer-Kupfer-Bindungen oder mit einem Kupfertetraeder und den Schwefel über vier Kanten des Tetraeders wie im $\text{Cu}_4[(\text{iC}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2]_4$ ⁹ bzw. $\text{Cu}_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_4$ ¹⁰ realisiert sein kann.

Tris(pyridin-2-thiolato)kobalt(III) läßt sich analog der Kupfer(I)verbindung sowohl aus $\text{Co}(\text{acac})_3$ und PySH als auch aus $\text{CoCl}_2(\text{PySH})_2$, das von LEVER dargestellt worden ist¹, durch Erhitzen mit Soda unter Luftzutritt erhalten. Nach dem dampfdruckosmetrisch und massenspektroskopisch bestimmten Molekulargewicht liegt der Komplex monomer vor.

Im IR-Spektrum (Beckmann IR 10 und IR 5 A; Verreibungen der Substanzen im Nujol) wird eine Schwingung mit CS-Charakter im $\text{Co}(\text{PyS})_3$ bei 1137 cm^{-1} und in **1** bei 1131 cm^{-1} beobachtet, die im freien PySH ¹¹ bei 1136 cm^{-1} , im $(\text{PyS})-\text{Na}^+$ bei 1121 cm^{-1} und im Disulfid $(\text{PyS})_2$ bei 1114 cm^{-1} jeweils als starke Absorption auftritt. Nach den Strukturdaten des Pyridin-2-thiols¹² handelt es sich im freien Liganden um eine CS-Bindung mit etwa 65% Doppelbindungscharakter. Es ist anzunehmen, daß die CS-Bindungsordnungen in allen fünf Verbindungen recht ähnlich sind und nur im Natriumsalz sowie im Disulfid der Doppelbindungsanteil etwas geringer ist. – Das IR-Spektrum des $[\text{PyS}-\text{Cu}-\text{P}\phi_3]$ im Bereich von 4000 bis 600 cm^{-1} ist eine Überlagerung des Spektrums von **1** mit Absorptionen des komplex gebundenen Triphenylphosphins.

Kupfer(I)komplexe mit Chinolin-, Pyrimidin- und Benzthiazol-2-thiol sowie einige entsprechende Kobalt-, Eisen- und Nickelverbindungen sind gleichfalls dargestellt worden.

Experimentelles

Darstellung von Pyridin-2-thiolato-kupfer(I) (**1**)

535 mg [2,05 mmol] $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 und 447 mg [4,03 mmol] Pyridin-2-thiol in 20 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemperatur zusammengegeben. Das Produkt fällt als orange-farbener, feinkristalliner Niederschlag aus. Es wird mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 300 mg, 84,2% d. Th., Zers. ab 290°C).

Analyse:

Ber. C 34,58 H 2,32 N 8,06 S 18,46,
Gef. C 33,9 H 2,26 N 8,01 S 18,1.

Mol.-gew. 173,7; gef. s. Tab. I.

Aus der Mutterlauge kann das Bis(2-pyridyl)-disulfid nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des Acetylacetons durch Umkristallisieren aus Cyclohexan rein erhalten werden (Schmp. 56°C ; Lit.⁷ 57°C).

Darstellung von Triphenylphosphin-pyridin-2-thiolato-kupfer(I)

50 mg [0,29 mmol] **1** werden mit etwa 500 mg Triphenylphosphin erhitzt (80 – 100°C), bis eine klare Schmelze entstanden ist. Das erkaltete Gemisch wird mit 10 ml Hexan- CHCl_3 (10:1) behandelt, dabei bleibt das farblose Produkt vom Schmp. 162°C zurück.

Analyse:

Ber. C 63,39 H 4,36 N 3,22 P 7,12 S 7,32,
Gef. C 63,9 H 4,37 N 2,9 P 7,1 S 7,4.

Darstellung von Tris(pyridin-2-thiolato)kobalt(III)

300 mg [0,84 mmol] $\text{Co}(\text{acac})_3$ und 350 mg [3,15 mmol] PySH werden in 25 ml Toluol einige Stunden erhitzt. Nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen und das Produkt werden durch Zusatz von Hexan ausgefällt. Der Ligand wird durch eine Sublimation entfernt (0,1 Torr bei 80 – 100°C); danach wird das Produkt aus Äthanol umkristallisiert (Ausbeute: 250 mg, 76,5% d. Th., Schmp. 200°C).

Analyse:

Ber. C 46,25 H 3,10 N 10,83 S 24,69,
Gef. C 46,4 H 3,0 N 11,0 S 22,7.

Mol.-gew. 389,6; gef. 391 (dampfdruckosmetrisch in CHCl_3 bei 36°C).

Teile der Arbeit wurden während eines Aufenthalts im Laboratoire de Chimie Organique E (Prof. R. DABARD) in Rennes ausgeführt, der durch ein Stipendium der Faculté des Sciences der Universität Rennes (H. S.) möglich wurde. – Der Firma Henkel & Cie, Düsseldorf, danken wir für Sach- und Chemikalienspenden und dem Fonds der Chemischen Industrie für einen Zuschuß.

¹ B. P. KENNEDY und A. B. P. LEVER, Can. J. Chem. **50**, 3488 [1972].

² I. P. EVANS und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. (Dalton) **1974**, 946.

³ J. D. GILBERT, D. ROSE und G. WILKINSON, J. Chem. Soc., A, **1970**, 2765.

⁴ S. R. FLETCHER und A. C. SKAPSKI, J. Chem. Soc. (Dalton) **1972**, 635.

⁵ P. POWELL, J. Organomet. Chem. **65**, 89 [1974].

⁶ C. K. BROWN, D. GEORGIU und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. (Dalton) **1973**, 929.

⁷ M. MARCKWALD, W. KLEMM und H. TRABERT, Ber. Deut. Chem. Ges. **33**, 1556 [1900].

⁸ M. R. CHURCHILL und K. L. KALRA, Inorg. Chem. **13**, 1065 [1974].

⁹ S. L. LAWTON, W. J. ROHRBAUGH und G. T. KOKOTAILO, Inorg. Chem. **11**, 612 [1972].

¹⁰ R. HESSE, Arkiv för Kemi **20**, 481 [1963].

¹¹ E. SPINNER, J. Chem. Soc. **1960**, 1237.

¹² B. R. PENFOLD, Acta Crystallogr. **6**, 707 [1953].

¹³ O. RIEDEL, Z. Analyt. Chem. **217**, 1 [1966].