

Received: October 4, 1985; accepted: February 3, 1986

KUPFER (II) -KOMPLEXE MIT DOPPELTEN SCHIFFSCHEN BASEN ENTHALTENDEN
CF₃S-GRUPPEN

M. JAMROZIK

Institut für Chemie, Jagellonische Universität Kraków,
Karasia 3, 30060 Kraków (Polen)

ZUSAMMENFASSUNG

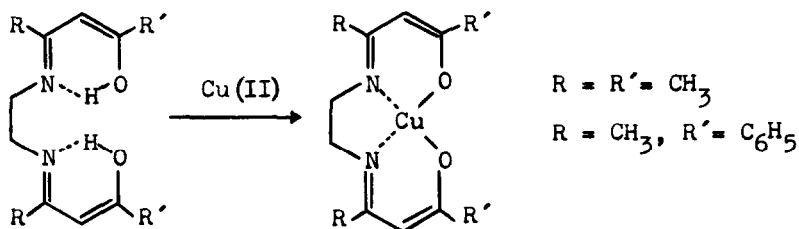
Es wurden durch eine Kondensation doppelter Schiff'scher Basen mit CF₃SCl neue Liganden L (1, 2, 3) erhalten. Diese Verbindungen bilden wegen der Anwesenheit zweier CF₃S-Gruppen leicht Cu(II) -Komplexe K (4, 5, 6).

SUMMARY

As a result of the condensation of double Schiff's bases with CF₃SCl, new ligands L (1, 2, 3) have been obtained. These compounds, due to the presence of two CF₃S-groups easily form complexes K (4, 5, 6) with Cu(II).

EINLEITUNG

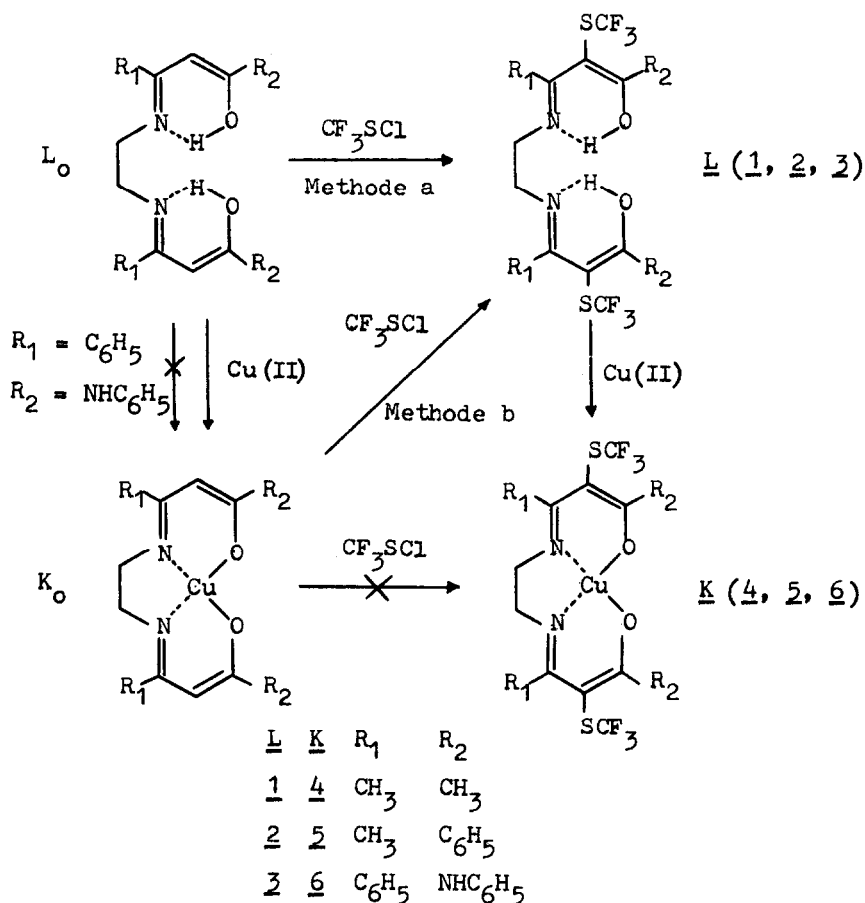
In früheren Arbeiten [1,2] wurde ein Reihe von Cu(II) -Komplexen mit ausgewählten doppelten Schiff'schen Basen beschrieben. Diese Komplexe enthalten aktive, zur Additions und Substitutionsreaktionen neigende Methin-Gruppen.



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Gegenstand vorliegender Überlegungen sind Untersuchungen über die Einführung von CF_3S -Gruppen in Liganden sowie in ihre Komplexe, deren Struktur bekannt ist. Es wurde früher gezeigt [3,4], dass die CF_3S -Gruppe die Eigenschaften typisch organischer Verbindungen stark beeinflusst. Daher schien es interessant zu sein Komplexe mit CF_3S -Gruppen zu erhalten, und zwar umso mehr als nur wenige Beispiele Metall-Fluor-organischer Komplexe bekannt sind [5,6].

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Liganden L_0 [7,8] ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$; $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{NHC}_6\text{H}_5$ [9]) mit Trifluormethylsulphenylchlorid kondensiert.



Als Folge durchgeführter Reaktionen wurden die Liganden L (1, 2, 3) erhalten, welche sich durch Anwesenheit zweier CF_3S -Gruppen auszeichnen. Diese Gruppen stabilisieren die Enolform der Liganden L, wodurch die Bildung von Cu(II) -Komplexen K (4, 5, 6) beträchtlich erleichtert wird. Das Fehlen von CF_3S - im Liganden L_0 ($\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{NHC}_6\text{H}_5$) beeinträchtigt die komplexbildende Triebkraft dieser Verbindung. Demgegenüber ermöglicht die Einführung zweier CF_3S -Gruppen in denselben Liganden (Verbindung 3) die Bildung des Komplexes 6. Die Struktur sämtlicher Verbindungen wurde mittels Elementaranalyse und auf Grund spektroskopischer Daten bestimmt. Auf besondere Aufmerksamkeit verdient die im Massenspektrographen stattfindende Fragmentierung der Verbindungen 1, 2 und 3, welche mit der Spaltung der $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ Bindung und Entstehung entsprechender $\text{M}^+/2$ Ionen verbunden ist. In folgenden Spaltungen lässt sich die Abtrennung der CF_3 und CF_3S Radikale beobachten.

Weitere Reaktionen zwischen CF_3SCl und metallorganischen Verbindungen K_0 liessen erwarten, dass die auf anderem Wege zugänglichen Komplexe 4 und 5 gebildet werden. Als Ergebnis erfolgt die Substitutionsreaktion an Methin-Wasserstoffatomen die durch CF_3S -Gruppen ersetzt werden, bei gleichzeitiger Demetallierung des Systems.

Die erhaltenen Komplexe K (4, 5, 6) stellen farbige und gut kristallisierende Verbindungen dar. Ihre Synthese wird erleichtert, oder gar ermöglicht, durch die Einführung der CF_3S -Gruppierungen in das Ligandenmolekül. Es besteht auch die Wahrscheinlichkeit, dass die CF_3S -Gruppen auf das System konjugierter π -Bindungen einwirken und eine erhebliche Farbvertiefung der untersuchten Komplexe herbeiführen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden am Koflerblock bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Specord-Spektrophotometer in HCB-Nujol aufgenommen. ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker WM250-Spektrometer in CDCl_3 registriert. Die Messung der chemischen Verschiebungen erfolgte in ppm relativ zum inneren Standard TMS bzw. C_6F_6 . ^{19}F -NMR-Werte wurden auf CFCl_3 umgerechnet.

DARSTELLUNG VON: L (1, 2, 3)Methode a

Zu 10 mmol L_0 in 25 ml Chloroform werden bei -50° 20 mmol CF_3SCl kondensiert. Dann wird 24 h bei 20° gerührt und die Lösung eingedampft. Das rohe Produkt wird in Chloroform-Methanol an einer Al_2O_3 -Säule chromatographisch gereinigt und kristallisiert.

Methode b

Zu 1 mmol K_0 in 10 ml Chloroform werden bei -50° 2 mmol CF_3SCl kondensiert. Dann wird 24 h bei 20° gerührt und das $CuCl_2$ abfiltriert. Die Lösung wird eingedampft. Das Produkt wird in Chloroform-Methanol an einer Al_2O_3 -Säule chromatographisch gereinigt und kristallisiert.

Bis(3-trifluormethylthio-2,4-pentandion)ethylendiimin (1)

Farblose Kristalle (Methanol), Schmp. $116-117^\circ$, Ausbeute: 82%

$C_{14}H_{18}F_6N_2O_2S_2$ (424.3) Ber.: C 39.6 H 4.2 N 6.6 S 15.4

Gef.: C 39.6 H 4.4 N 6.6 S 15.1%

IR: 3140(m), 3000(m), 2950(m), 1580(s), 1450(m), 1360(s), 1250(s), 1130(s), 1100(s), 1010(m), 870(m), 630(m), 560 cm^{-1} (m);

1H -NMR: 2.40(s, CH_3CN , 6H), 2.60(s, CH_3CO , 6H), 3.70(d, CH_2CH_2 , 4H), 12.85(s, OH, 2H) ppm;

^{19}F -NMR: -48.60 ppm;

MS: 424 M^+ (23%), 355 $C_{13}H_{18}F_5N_2O_2S_2$ (18%), 225 $C_8H_{10}F_3NOS$ (61%),

212 $C_7H_9F_3NOS$ (52%), 156 $C_4H_3F_3OS$ (23%), 144 $C_3H_3F_3OS$ (36%),

100 C_2F_4 (24%), 43 C_2H_3O (100%).

Bis(1-phenyl-2-trifluormethylthio-1,3-butandion)ethylendiimin(2)

Farblose Kristalle (Chloroform + n-Hexan), Schmp. $149-151^\circ$,

Ausbeute: 47%

$C_{24}H_{22}F_6N_2O_2S_2$ (548.5) Ber.: C 52.5 H 4.0 N 5.1 S 11.6

Gef.: C 52.1 H 4.0 N 5.2 S 11.8%

IR: 3050(m), 3000(m), 2940(m), 1580(s), 1550(s), 1450(s), 1370(s), 1295(s), 1240(s), 1105(s), 1095(s), 690 cm^{-1} (s);

1H -NMR: 2.40(s, CH_3CN , 6H), 3.80(s, CH_2CH_2 , 4H), 7.40(s, Ar, 10H),

13.00(s, OH, 2H) ppm;

^{19}F -NMR: -48.20 ppm;

MS: 548 M^+ (14%), 479 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (6%), 287 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NOS}$ (8%),
274 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{NOS}$ (10%), 105 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ (100%), 77 C_6H_5 (30%).

Bis(2-trifluormethylthio-benzoylessigsäureanilid)ethylendiimin(3)

Farblose Kristalle (Chloroform + n-Hexan), Schmp. $174-175^\circ$,

Ausbeute: 64%

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (702.6) Ber.: C 58.1 H 4.0 N 8.0 S 9.1

Gef.: C 57.9 H 4.1 N 8.0 S 9.1%

IR: 3300(s), 3050(m), 2960(m), 1620(s), 1580(s), 1560(s),
1500(s), 1490(s), 1450(s), 1430(s), 1370(s), 1300(s), 1290(s),
1150(s), 1110(s), 1095(s), 1020(m), 800(m), 780(m), 740(s),
690(s), 670 cm^{-1} (m);

^1H -NMR: 3.10(s, CH_2CH_2 , 4H), 7.20-7.50(m, Ar, 20H), 8.70(s, NH, 2H),
11.40(s, OH, 2H) ppm;

^{19}F -NMR: -47.60 ppm;

MS: 702 M^+ (2%), 609 $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (5%), 517 $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (16%),
491 $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}_2$ (34%), 389 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$ (12%), 364 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$
(22%), 351 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$ (18%), 272 $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$ (26%),
258 $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_3\text{NOS}$ (26%), 246 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{NOS}$ (23%), 202 $\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_3\text{S}$ (11%),
163 $\text{C}_8\text{H}_5\text{NOS}$ (25%), 143 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_3\text{OS}$ (24%), 134 $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ (47%),
119 C_2F_5 (65%), 104 $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}$ (56%), 91 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (100%), 77 C_6H_5 (56%),
69 CF_3 (12%), 50 CF_2 (16%).

DARSTELLUNG VON: K (4, 5, 6)

Zur siedenden Lösung von 1 mmol L in 50 ml Methanol
wurde eine Lösung von 1 mmol $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in 50 ml Methanol
getropft. Es wurde unter Rückfluss 6 h erwärmt und die Lösung
eingedampft. Das Produkt wurde mehrmals kristallisiert.

Bis(3-trifluormethylthio-2,4-pentandion)ethylendiimin Cu(II) -
-Komplex(4)

Dunkelviolette Kristalle (Methanol), Schmp. $172-174^\circ$,

Ausbeute: 74%

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}$ (485.9) Ber.: C 34.6 H 3.3 N 5.8 S 13.2

Gef.: C 34.6 H 3.4 N 5.9 S 13.9%

IR: 3050(m), 3010(m), 2950(m), 1540(s), 1450(s), 1390(s),
1370(s), 1150(s), 1105(s), 1080(s), 730(m), 702 cm^{-1} (m);
 ^{19}F -NMR: -50.70 ppm.

Bis(1-phenyl-2-trifluormethylthio-1,3-butandion)ethylendiimin
Cu(II)-Komplex(5)

Hellviolette Kristalle (Tetrachlorkohlenstoff), Schmp. 220-222^o,
Ausbeute: 68%

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}$ (610.0) Ber.: C 47.3 H 3.3 N 4.6 S 10.5
Gef.: C 47.8 H 3.8 N 5.1 S 10.5%

IR: 3050(m), 2950(m), 2900, 2850(m), 1590(s), 1550(s),
1440(s), 1400(s), 1380(s), 1340(s), 1120(s), 1102(s), 1095(s),
720(s), 695 cm^{-1} (s);
 ^{19}F -NMR: -50.90 ppm.

Bis(2-trifluormethylthio-benzoylessigs#ureanilid)ethylendiimin
Cu(II)-Komplex(6)

Schwarzviolette Kristalle (Methanol), Schmp. 223-225^o,
Ausbeute: 95%

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}$ (764.2) Ber.: C 53.4 H 3.4 N 7.3 S 7.4
Gef.: C 53.2 H 3.5 N 7.6 S 7.7%

IR: 3360(s), 3050(m), 3010(m), 2900(m), 2840(m), 1590(s),
1560(s), 1505(s), 1460(s), 1440(s), 1380(s), 1302(s), 1220(s),
1150(s), 1120(s), 1098(s), 780(m), 750(s), 700(s), 680 cm^{-1} (s);
 ^{19}F -NMR: -50.41 ppm.

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. mult. Alois Haas (Ruhr-Universität Bochum)
möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die
Hilfe und die Diskussionen ausdrücken. Ich möchte auch für das
mir gewährte Stipendium meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

LITERATUR

- 1 K. Bogdanowicz-Szwed, M. Jamrozik and E. Śledziowska, Bull.
Acad. Pol., Chim. 27 (1979) 257.

- 2 K. Bogdanowicz-Szwed, M. Jamrozik, M. Kubiak und E. Śledziowska, Bull. Acad. Pol., Chim. 28 (1980) 173.
- 3 H. Bayreuther und A. Haas, Chem. Ber. 106 (1973) 1418.
- 4 A. Haas, D. Kortmann, R. Hoffmann und W. Vömel, J. Fluorine Chem. 11 (1978) 337.
- 5 J. W. L. Martin, N. C. Payne und Ch. J. Willis, Inorg. Chem. 17 (1978) 3478.
- 6 E. Konefal, S. J. Loeb, D. W. Stephan und Ch. J. Willis, Inorg. Chem. 23 (1984) 538.
- 7 P. J. McCarthy, R. J. Hovey, K. Ueno und A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 5820.
- 8 L. F. Lindoy, W. E. Moody und D. Taylor, Inorg. Chem. 16 (1977) 1962.
- 9 W. Żankowska-Jasińska und I. Holak, in Vorb.