

Über das koordinationschemische Verhalten von Pyridin-2,6-di-thiocarbomethylamid*

Von

E. Gagliardi und A. Popitsch

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Graz

Mit 3 Abbildungen

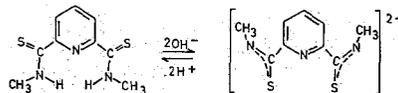
(Eingegangen am 31. Januar 1972)

The Chelating Behaviour of Pyridine-2,6-di-thiocarbomethylamide

Copper, nickel and iron chelates of pyridine-2,6-di-thiocarbomethylamide were prepared. The discussion about the constitution of the obtained complex compounds is based on magnetic, spectroscopic, thermogravimetric and conductometric studies. 6-Methyl-2-thiocarbomethylamide reacts with copper(II) to give a copper(I) chelate.

Die Komplexbildung von Pyridin-2,6-di-thiocarbomethylamid mit Kupfer-, Nickel- und Eisensalzen wird beschrieben. Die Konstitution der erhaltenen Komplexverbindungen wird an Hand magnetischer, spektroskopischer sowie thermogravimetrischer und konduktometrischer Untersuchungen diskutiert. 6-Methyl-2-thiocarbomethylamid reagiert mit Kupfer(II) unter Bildung von Kupfer(I)-Komplexen.

Bei Untersuchungen über schwefelhaltige organische Ligandensysteme interessierten die komplexchemischen Eigenschaften von Pyridin-2,6-di-thiocarbomethylamid (*tlisma-H₂*).



Dieser dreizählige ampholytische Ligand verfügt über zwei acide NH- (in der Thionamidform) bzw. SH-Gruppen (in der Thiolimidform) in koordinationsgünstiger Position zur basischen N-Donatorfunktion.

Diese Anordnung ermöglicht, unter Einschluß des Metallatoms, die Bildung von fünfgliedrigen Ringen, die wegen des Chelateffektes eine

* Herrn Prof. Dr. Otto Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

erhöhte Stabilität und somit für die Analytik günstige Eigenschaften aufweisen.

Zusätzliche Möglichkeiten ergeben sich daraus, daß hier — abhängig von den Reaktionsbedingungen — sowohl in Wasser schwerlösliche Fünfering-neutralchelate als auch wasserlösliche kationische Komplexe gebildet werden können. Da mit dem hier untersuchten Liganden stickstoff- wie schwefelaffine Kationen (*B*-Kationen bzw. weiche Säuren nach *Pearson*¹) reagieren können, ist eine ähnliche Vielfalt bei analytischen Reaktionen zu erwarten wie beim Dithizon, das seit geraumer Zeit zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Schwermetallionen verwendet wird.

Auch im Hinblick auf biochemische Aspekte erscheint eine komplex-chemische Untersuchung wünschenswert. Es wird in neuerer Zeit des öfteren über ähnliche Substanzen [z. B. Pyridin-2-thiocarbanilid (*tpan*-H)] in medizinischen und chemotherapeutischen Abhandlungen berichtet².

*Markov*³ weist auf eine gewisse Parallelität im Wirkungsspektrum und Wirkungsmechanismus zwischen *tpan*-H und 8-Hydroxychinolin hin. „Beide Substanzen wirken, vermutlich auf Grund ihrer Komplexophilie, gegenüber Schwermetallionen beim Versuchstier diabetogen“ („Dithizondiabetes“).

Biochemisches Interesse finden aber auch Modellsubstanzen, die Oxidationsstufen und Komplexstabilität in Beziehung zu bringen und zu klären versuchen, sowie Komplexe mit Fe_2S_2 -, Fe_2S_3 - und $\text{Fe}_2\text{S}_4\text{Fe}$ -Gruppierungen, die die Strukturzuordnung spektraler Daten bei redox-aktiven Nichthämeisenproteinen (z. B. Ferredoxin, Fe-Flavoproteinen) erleichtern sollen⁴.

Kupfer

Das Neutralchelate des Kupfers wurde durch tropfenweise Zugabe von methanol. Kupferacetatlösung zur acetonischen Lösung des Liganden erhalten, wobei ein in Alkoholen wenig löslicher amorpher Niederschlag entsteht, der jedoch sehr leicht von Pyridin oder Aminien (Cyclohexylamin, Diäthylamin) mit rotbrauner Farbe gelöst wird. Daher wurde zur Reinigung aus Pyridin/Benzol umkristallisiert, wobei das Chelat in verfilzten Nadeln ausfiel. Das Acetat wurde eingesetzt, weil die Ligandendeprotonierung nicht nur durch die koordinierenden Metallionen, sondern auch durch die zu den entsprechenden kationischen Komplexen gehörenden Anionen beeinflusst wird. Qualitativ folgt, daß die kationischen Chelate mit schwach koordinierenden Anionen leichter deprotoniert werden als solche, die Anionen mit koordinierenden Eigenschaften enthalten (z. B. Darstellung der Chloratokomplexe). Durch Analyse und thermogravimetrische Messung (Abb. 1) konnte Pyridin als zusätzlicher Ligand identifiziert werden.

Eine deutliche Verschiebung zu höheren Frequenzen (1575 cm^{-1}) zeigt im IR-Spektrum die Thioamid-I-Bande (*Lig.* 1530 cm^{-1}). Das Auftreten

einer Absorption bei 368 cm^{-1} sowie das Fehlen von Banden, die den NH-Schwingungen zuzuordnen sind, geben weitere Hinweise dafür, daß die Koordination über die Schwefelatome der Thioamidgruppen erfolgt. Das UV/vis.-Spektrum zeigt (in CHCl_3) Maxima bei 298, 340 sh, 392 und 538 μ (*Lig.* 320 und 394 μ).

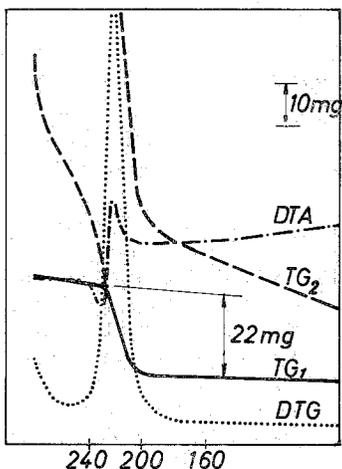
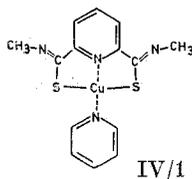


Abb. 1. Thermogramm von $[\text{Cu}(\text{tlsm})\text{py}]$. Einwaage 100,7 mg, Aufheizgeschwindigkeit $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, Atmosphäre $\text{N}_2/560\text{ Torr}$, Bezugssubstanz Al_2O_3 , Gerät: Thermoanalyzer 2 von Mettler

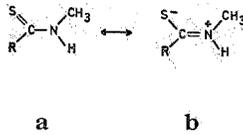
Nach diesen Daten ist als sehr wahrscheinlich die planarquadratische Struktur (IV/1) anzunehmen, die auch die energetisch günstigste Anordnung darstellt, weil dadurch die aus dem IR-Spektrum ersichtliche CN-Doppelbindung mit dem heterocyclischen Ring ein Mesomerie-stabilisiertes System bilden kann.



Zu den spektroskopischen Untersuchungen

Obwohl bei sekundären Thioamiden grundsätzlich die Möglichkeit zur Ausbildung einer Thionamid—Thiolimid—Tautomerie besteht, konnte in den Spektren des Liganden die Thiolform nicht nachgewiesen werden.

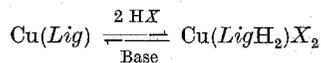
Die Thionamidform kann man in zwei mesomeren Grenzformen (a, b) anschreiben.



Modellrechnungen an einem vereinfachten System ergeben eine Bindungsordnung, die die Grenzform **b** im kristallinen Zustand nahelegt. Diese würde ein eingeebnetes Thioamidsystem fordern, bei dem die CS-Bindung gegenüber einer CS-Doppelbindung verlängert, die CN-Bindung jedoch hinsichtlich einer CN-Einfachbindung verkürzt erscheint.

Bei Komplexbildung treten in den Spektren charakteristische Veränderungen auf, die es ermöglichen, zwischen kationischen und Neutralchelaten zu unterscheiden (NH-Valenzschwingung). Sie geben aber auch Anhaltspunkte dafür, durch welches Atom der Thioamidgruppe das Zentralion koordiniert ist (Thioamidbanden). Die Thioamid-I-Bande kann man — wie es *Desseyn et al.*⁵ bei Dithiooxamiden und deren Komplexen angeben — überwiegend der CN-Valenzschwingung zuordnen. Wird sie bei Komplexbildung zu höheren Frequenzen verschoben, so bedeutet dies im Sinne der oben skizzierten Form **b**, daß der Doppelbindungscharakter der CN-Bindung auf Kosten desjenigen der CS-Bindung zunimmt. Diese Verschiebung gibt somit einen Hinweis dafür, daß bei der Komplexbildung die Koordination über das Schwefelatom der Seitenkette erfolgt ist. Hingegen würde eine Frequenzerniedrigung dieser Bande eine Stickstoffkoordination nahelegen.

Die kationisch geladenen Chelate wurden aus wäßrig-äthanol. Lösung hergestellt und fielen sofort als dunkelgrüne Kristalle aus; präparativ einfacher erhält man sie, indem man das Neutralchelate (z. B. in acetonischer Lösung) mit verdünnter Säure behandelt. Dabei tritt offenbar das folgende pH-abhängige Gleichgewicht in Erscheinung:



Mit Kupfer(II)-chlorid ergibt der Ligand einen 1,1-Komplex. Die konduktometrische Messung zeigt überraschenderweise, daß dieser in Methanol (in Acetonitril ist er praktisch unlöslich) als binärer Elektrolyt erscheint (Tab. 1). Aus thermogravimetrischen Messungen geht hervor, daß bei Bildung des Komplexes ein Lösungsmittelmolekül (H_2O) als zusätzlicher Ligand eingebaut und erst bei 180 °C vollständig abgegeben wird. Im IR-Spektrum werden die bei S-Koordination gefundenen Frequenzänderungen der Thioamidbanden beobachtet (3260, 1580, 342, 305 cm^{-1} ; Ligand 3330, 3300, 3270*, 1530 cm^{-1}).

* Die Aufspaltung der NH-Valenzschwingung könnte durch die von *Walter*⁶ untersuchte *E/Z*-Isomerie bei sekundären Thioamiden erklärt werden.

Tabelle 1. Magnetische und konduktometrische Eigenschaften der untersuchten Komplexe

Verbindung	Farbe	Magn. Moment μ_{eff} in μ_B^*	Leitfähigkeit, $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1} **$
<i>tlisma</i> -H ₂	gelb		
[Cu(<i>tlisma</i> -H ₂)(H ₂ O)Cl]Cl	grün	1,90	102 (M)
[Cu(<i>tlisma</i> -H ₂) ₂][NO ₃] ₂ · H ₂ O	dunkelgrün	1,86	172 (M) 138 (A)
[Ni(<i>tlisma</i> -H ₂) ₂][Cl] ₂ · 2 H ₂ O	braun	2,82	151 (M)
[Ni(<i>tlisma</i> -H ₂) ₂][NO ₃] ₂ · 1,5 H ₂ O	braun	2,92	174 (M) 207 (A)
[Fe(<i>tlisma</i> -H ₂) ₂][Cl] ₂ · 2 H ₂ O	blau	dia	150 (M)
[Fe(<i>tlisma</i>) ₂][N(<i>et</i>) ₄] ₂ · H ₂ O	blauviolett	dia	245 (A)
[Cu(<i>tlisma</i>) ₂ py]	braun	2,21	
[Ni(<i>tlisma</i>) ₂ py]	rotbraun	dia	
[Cu(<i>mtpma</i> -H) ₂]Cl	braunviolett	dia	

* Gemessen bei 20 °C.

** Die Λ_c -Werte gelten für 10⁻⁴m-Lösungen in Methanol (M) bzw. Acetonitril (A) bei 18 °C.

Die magnetische Messung ergibt für [Cu(*tlisma*-H₂)(H₂O)Cl]Cl ein Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,90 \mu_B$. Im sichtbaren Bereich hat der Komplex ein breites Absorptionsmaximum bei 638 m μ , $\log \epsilon = 2,48$ (in Wasser). In Alkoholen (z. B. Methanol, $\lambda_{\text{max}} = 682$, $\log \epsilon = 2,6$) wird eine bathochrome Verschiebung und ein Ansteigen des Extinktionskoeffizienten beobachtet. Das Ergebnis der konduktometrischen Messung und die relative Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkoholen lassen auf einen dimeren Aufbau im Kristallgitter schließen. Es kann eine tetragonal verzerrte oktaedrische Anordnung mit koordinativer Beteiligung der Schwefelatome diskutiert werden, wobei ein Chloridion und das Wassermolekül die z-Achse in *Trans*stellung besetzen, hingegen der zweite Säurerest ionogen in der äußeren Sphäre verbleibt.

Daß der Ligand mit Kupfer(II)-ionen auch 1,2-Komplexe bilden kann, zeigt die Darstellung des Nitratokomplexes [Cu(*tlisma*-H₂)₂][NO₃]₂ · H₂O. Auch er zeigt (in Acetonitril) die Eigenschaften eines binären Elektrolyten, hingegen wird in Methanol der erwartete Wert für einen ternären Elektrolyten gemessen. Das Absorptionsmaximum liegt (in Äthanol) bei 645 m μ ($\log \epsilon = 2,52$).

Nickel

Das Neutralchelate wurde analog dem Kupferkomplex hergestellt und aus Pyridin umkristallisiert. Auch hier deutet das IR-Spektrum eine Koordinationsbeteiligung der Schwefelatome an (1565 cm⁻¹; *Lig.*

1530 cm^{-1}). Das Absorptionsspektrum hat im Sichtbaren ein Maximum bei 462 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,35$). Eine quadratisch planare Anordnung des Komplexes, wie sie beim Kupfer (IV/1) vorgeschlagen wurde, wird auch hier durch das diamagnetische Verhalten und die Spektren angezeigt. Oktaedrische Assoziate konnten weder in Pyridin noch in anderen koordinierenden Solventien beobachtet werden.

Während Kupfer(II) sowohl 1,1- als auch 1,2-Komplexe mit (*tlisma*- H_2) bildet, konnten mit Nickel(II)-Ionen nur 1,2-Chelate erhalten werden (I/2, I/5, II/1). Sie zeigen sowohl in Methanol wie in Acetonitril den Charakter von ternären Elektrolyten (Tab. 1). Im IR-Spektrum von I/5 findet man — wie beim Kupfernitratokomplex I/4 — die stärkste Bande bei 1386 cm^{-1} , die dem Nitration zuzuordnen ist. Es kann daraus jedoch nicht mit Sicherheit auf eine koordinative Bindung der beiden Nitratogruppen geschlossen werden. Vergleichbare Maxima treten in den Spektren von $\text{Ni(en)}_2(\text{NO}_3)_2$ bei 1420 cm^{-1} und NaNO_3 bei 1405 cm^{-1} auf⁷.

Eisen

Der im stark alkalischen Bereich gebildete blauviolette 1,2-Eisenkomplex konnte als Tetraäthylammoniumsalz gefällt werden. Daß dieses Molverhältnis von 1 : 2 (Fe : *Lig.*) auch in wäßriger Lösung vom Na-Salz des Komplexes gebildet wird, konnte durch eine Ligandenzahlbestimmung nach Yoe und Jones⁸ bestätigt werden.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigt diamagnetisches Verhalten, woraus auf einen low-spin-Komplex des zweiwertigen Eisens geschlossen werden kann. Doch soll im Hinblick auf die unten beschriebenen Beobachtungen einschränkend bemerkt werden, daß Aussagen über die Wertigkeit von Zentralionen, bei denen sowohl das Zentralatom als auch der Ligand redoxaktiv sind, mit Vorbehalt gemacht werden sollen. Es sei in diesem Zusammenhang auf vielfältige Möglichkeiten verwiesen, die man bei Dithiolenen (Derivaten des *cis*-Äthylen-1,2-dithiols) beobachten konnte⁹.

Aus der thermogravimetrischen Messung geht hervor, daß der Komplex bis 207 °C stabil ist.

Das Absorptionsspektrum (gemessen in Wasser) zeigt ein Maximum bei 588 $\text{m}\mu$ mit einem molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 17\ 200$ (Abb. 2*; zum Vergleich: Terpyridin $\lambda_{\text{max}} = 552$, $\epsilon = 12\ 500$).

Beim Waschen des blauvioletten Eisenchelates mit 1,2-Dichlorbenzol fiel auf, daß immer wieder eine grügefärbte Substanz in Lösung ging. Durch Zusatz von Benzol konnte diese auch in kristalliner Form erhalten werden.

* Über die analytische Anwendbarkeit dieser Substanzklassen wird an anderer Stelle berichtet.

Es handelt sich dabei offensichtlich um einen Oxidationsvorgang: Durch Zugabe von Alkalistannat(II) zur wäßrigen Lösung des Oxidationsproduktes kann die blauviolette Färbung des ursprünglichen Chelates wieder erhalten werden. Diese Luftoxidation ist auch aus Abb. 2 ersichtlich.

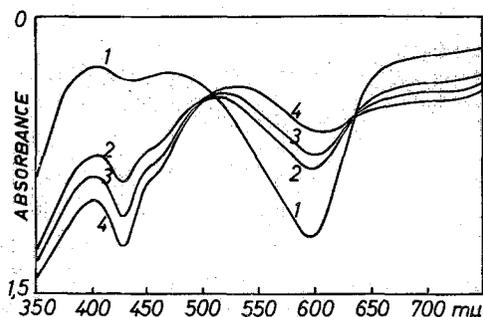


Abb. 2. Luftoxidation von $[\text{Fe}(\text{thsma})_2][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Hier wurde die methanol. Lösung von $[\text{Fe}(\text{thsma})_2][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach 5, 7, 9 und 11 Min. im Bereich zwischen 350 und 750 $m\mu$ vermessen. Die Kurven 1 bis 4 zeigen deutlich die Extinktionsabnahme und eine geringe bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums bei 595 $m\mu$, gleichzeitig tritt ein neues Maximum bei 428 $m\mu$ mit einer Schulter bei 454 $m\mu$ auf. Diese Maxima zeigt aber auch der grüne Komplex; sie sind in Chloroform bathochrom verschoben, $\lambda_{\text{max}} = 433, 462 \text{ sh}, 635, 726 \text{ sh } m\mu$ (Abb. 3).

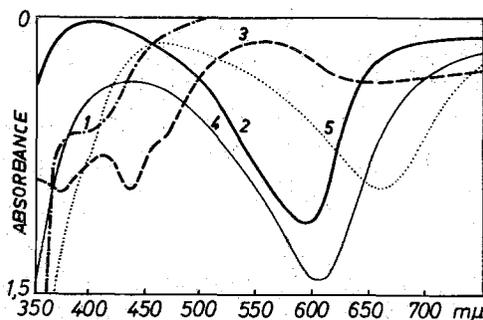


Abb. 3. UV/vis.-Absorptionsspektren. 1 $(\text{thsma}-\text{H}_2)$ in Methanol, 2 $[\text{Fe}(\text{thsma})_2][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{SnCl}_2$ in Wasser, 3 Oxidierte Verbindung in Methanol, 4 $[\text{Fe}_2(\text{thsma}-\text{H}_2)_5][\text{ClO}_4]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 2-Pentanon, 5 $[\text{Fe}_2(\text{thsma}-\text{H}_2)_5][\text{ClO}_4]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril

In den IR-Spektren werden jene Banden, die den NH-Schwingungen zuzuordnen sind, nicht beobachtet. Die Thioamid-I-Bande tritt in den

Spektren beider Substanzen bei 1465 cm^{-1} auf, woraus man — nach den früher angestellten Überlegungen — auf eine Stickstoffkoordination der Seitenkette schließen kann.

Hervorgehoben seien folgende Unterschiede in den Spektren: in der oxidierten Verbindung wird um 930 cm^{-1} (blauer Komplex 922 cm^{-1} ; Ligand 935 cm^{-1}) keine Bande beobachtet, hingegen treten bei 400 und 345 cm^{-1} zwei mittelstarke Banden neu auf.

Aus den Analysenergebnissen (Fe = 7,36%, N = 13,15%, C = 54,77%, H = 7,25%) diskutieren wir eine Solvatbildung mit Benzol, wie sie auch bei anderen Eisenneutralchelaten [z. B. Bis-2-pyridyl-(2)-amino-4-pyridyl-(2)-thiazolato-eisen(II)]¹⁰ beobachtet wurde.

Berechnet für ein Molekulargewicht von 750 ergibt die magnetische Messung ein $\mu_{\text{eff}} = 2,14\ \mu_B$; die konduktometrische Untersuchung indiziert einen binären Elektrolyten. Experimentelle Beobachtungen machen einen low-spin-Komplex des dreiwertigen Eisens wahrscheinlich, jedoch sind diesbezügliche Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

Bemerkenswert ist auch der Unterschied in der Zusammensetzung des $[\text{Fe}(\text{tisma-H}_2)_2][\text{Cl}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und jener des Eisenperchloratokomplexes. Die Analyse ergibt einen Zweikernkomplex beim $[\text{Fe}_2(\text{tisma-H}_2)_5][\text{ClO}_4]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei ein Molekül (tisma-H_2) als Bindeglied anzunehmen ist.

Versuche zeigen, daß die intensiv blaue Farbe des kristallinen II/2 in Alkoholen nur bei hoher Konzentration bestehen bleibt. Da offenbar durch fortschreitende Verdünnung das verbindende (tisma-H_2) durch Lösungsmittelmoleküle ersetzt wird, verblaßt die Lösung. Ähnliches beobachtet man in DMF als Solvens. Auf Zusatz einiger Tropfen H_2O_2 tritt eine intensiv blauviolette Färbung auf. Acetonitril (oder Ketone, z. B. 2-Pentanon) hingegen löst auch sehr geringe Mengen mit tiefblauer Farbe ($\lambda_{\text{max}} = 672\text{ m}\mu$, $\epsilon = 11\ 400$; s. Abb. 3). Es ist nicht verwunderlich, daß gerade Eisen(II) mit dem Liganden eine so intensive Färbung ergibt, wenn man die an der Chelatisierung beteiligte Atomgruppierung betrachtet, denn diese läßt — zwar mit etwas veränderter Elektronenverteilung — doch einen Vergleich mit der bekannten Terroin-Gruppierung zu.

E. Bayer¹¹ deutet die tiefe Farbe sowie die Oxidationsbeständigkeit bei Komplexen des Ferrointyps [z. B. Tri- α, α' -dipyridyleisen(II)chlorid] mit der Bildung eines cyclisch konjugierten quasiaromatischen Ringes. Das Fe(II) kann sechs d-Elektronen zur Bildung der π -Elektronensextette in den drei Fünferingen beisteuern. Hingegen kann sich Fe(III) — mit nur fünf d-Elektronen — nicht „aromatisieren“.

Es sei gesondert auf die thermische Labilität der Perchloratkomplexe verwiesen, die beim Erwärmen auf $\sim 150^\circ\text{C}$ heftig verpuffen (detonieren).

Kupferkomplex des 6-Methylpyridin-2-thiocarbomethylamids

Hervorzuheben ist das eigenartige Verhalten dieses Liganden bei der Komplexbildung mit Kupfer(II). Denn obwohl Cu(II)-chlorid zur Darstellung des geladenen Komplexes eingesetzt wurde, zeigt die Messung der magnetischen Suszeptibilität Diamagnetismus. Daher wird bei der Reaktion offenbar Cu(II) vom Liganden zu Cu(I) reduziert und erst dieses ist zur Komplexbildung befähigt. Dasselbe Verhalten wurde auch von *Kluiber*¹² bei der Darstellung des Kupfer-Neutralchelates mit dem Liganden 6-Methylpyridin-2-thiocarbo-n-butylamid — aber auch bei anderen schwefelhaltigen Liganden beobachtet (s. weitere Literaturzitate bei¹²).

In diesem Zusammenhang sei auf die Cu(I)-spezifischen Cuproinreagentien, wie z. B. 6,6'-Dimethyl-2,2'-dipyridyl, hingewiesen. Man macht hier die sterische Hinderung der Methylgruppe in 6-Stellung für die Spezifität verantwortlich.

Wir danken Herrn Doz. Dr. *F. Höfler* für Diskussionsbeiträge sowie für die Durchführung von Modellrechnungen.

Experimenteller Teil

Die magnetische Suszeptibilität wurde nach der *Faraday*-Methode bestimmt. Als Meßgerät diente ein Magnet B-E-15 der Fa. Bruker mit elektronischer Mikrowaage 4138 und digitalem Anzeigegerät der Fa. Sartorius. Die Berechnung der effektiven magnetischen Momente erfolgte in bekannter Weise, die erhaltenen Werte wurden mittels der *Pascalschen* Inkremente korrigiert. Der diamagnetische Anteil der Ionen wurde durch Werte, wie sie bei *Figgis*¹³ angeführt sind, berücksichtigt.

IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge an den Spektralphotometern 225 von Perkin-Elmer und IR-20 der Fa. Beckman aufgenommen. Für Absorptionsspektren wurde das Spektralphotometer 137-UV der Fa. Perkin-Elmer verwendet. Konduktometrische Messungen wurden am Konduktoskop E 365 B von Metrohm durchgeführt.

Darstellung von Pyridin-2,6-di-thiocarbomethylamid (tisma-H₂)

Der Ligand wurde durch Einwirken von Schwefel auf 2,6-Lutidin in Gegenwart von Methylformamid erhalten*.

64 g 2,6-Dimethylpyridin, 107 g Methylformamid und 115 g Schwefel werden 36 Stdn. auf 160 °C erhitzt, bis die Gasabspaltung beendet ist. Die nicht umgesetzten Basen und 6-Methylpyridin-2-thiocarbomethylamid (*mtpma-H*) werden durch Vakuumdestillation bei 0,5 Torr (bis 120 °C) abgetrennt. Der Rückstand wird in der Wärme in wenig Essigester gelöst, worauf

* Die Anwendung von *Willgerodt—Kindler*-Reaktionsbedingungen auf Alkylheterocyclen wurde erstmals 1953 von *Emmert*¹⁴ untersucht, später haben dann *Wegler et al.*¹⁵ eine Reihe von Thioamiden unter ähnlichen Bedingungen hergestellt.

beim Abkühlen das Thioamid auskristallisiert (62 g). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol — unter Zusatz von Tierkohle — erhält man gelbe Nadeln, Schmp. 168—196 °C* (Lit. 168—170 °C¹⁵).

6-Methylpyridin-2-thiocarbomethylamid (*mtpma*-H)

Das durch partielle Umsetzung erhaltene *mtpma*-H wurde durch Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne gereinigt. Sdp._{0,5} = 124—126 °C (Sdp.₁₂ = 172—176 °C¹⁵).

Bemerkung: Bei der Darstellung von (*tsma*-H₂) entsteht in einer Neben-

reaktion *N,N'*-Dimethyloxamid, $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_3$, das beim Erhitzen leicht sublimiert und dadurch den Kühler verstopfen kann (Explosionsgefahr).

Darstellung der Komplexe

I. 0,04 Mol des Liganden wurden in 20 ml Äthanol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0,02 Mol Metallsalz (in Äthanol/Wasser 3 : 1) versetzt. Sofort oder nach Stehen über Nacht im Eisschrank fielen kristalline Niederschläge aus. Zur Vervollständigung der Fällung kann man noch tropfenweise etwas Äther zusetzen. Die Komplexe wurden abgesaugt, mit wenig Äthanol, dann mit Äther gewaschen und im Exsikkator über CaCl₂ getrocknet. Auf diese Weise wurden dargestellt:

I/1. Pyridin-2,6-di-thiocarbomethylamido)-chloro-aquokupfer(II)-chlorid [Cu(*tsma*-H₂)(H₂O)Cl]Cl, grüne Kristalle, Wasserabgabe > 165 °C, Λ_c : 102 Ω⁻¹ cm² Mol⁻¹ (*M*)*, > 220 °C (Zers.).

C₉H₁₃Cl₂CuN₃OS₂ (377,8). Ber. C 28,61, H 3,46, Cl 18,78.
Gef. C 28,85, H 3,41, Cl 18,64.

I/2. [Ni(*tsma*-H₂)₂][Cl]₂ · 2 H₂O, braune Kristalle; Schmp. 268 °C (Zers.). Λ_c : 151 Ω⁻¹ cm² Mol⁻¹ (*M*).

C₁₈H₂₆Cl₂N₆NiO₂S₄ (616,6). Ber. C 35,09, H 4,26, Cl 11,49.
Gef. C 35,00, H 4,25, Cl 11,50.

I/3. [Fe(*tsma*-H₂)₂][Cl]₂ · 2 H₂O, blaue Kristalle; Schmp. 211 °C. Λ_c : 150 Ω⁻¹ cm² Mol⁻¹ (*M*).

C₁₈H₂₆Cl₂FeN₆O₂S₄ (597,7). Ber. C 36,20, H 4,39, N 14,06, Fe 9,34.
Gef. C 35,76, H 4,22, N 14,01, Fe 9,50.

I/4. [Cu(*tsma*-H₂)₂][NO₃]₂ · H₂O, dunkelgrüne Kristalle, > 165 °C (Zers.). Λ_c : 172 Ω⁻¹ cm² Mol⁻¹ (*M*); Λ_c : 138 Ω⁻¹ cm² Mol⁻¹ (*A*)**.

C₁₈H₂₄CuN₈O₇S₄ (656,5). Ber. C 32,96, H 3,69, N 17,07.
Gef. C 33,14, H 3,82, N 17,19.

I/5. [Ni(*tsma*-H₂)₂][NO₃]₂ · 1,5 H₂O, braune Kristalle; Schmp. 194 °C (Zers.). Λ_c : 174 Ω⁻¹ cm² Mol⁻¹ (*M*); Λ_c : 207 Ω⁻¹ cm² Mol⁻¹ (*A*).

* Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

** Die Λ_c -Werte gelten für 10⁻⁴*m*-Lösungen in Methanol (*M*) und Acetonitril (*A*) bei 18 °C.

$C_{18}H_{22}N_8O_6S_4Ni \cdot 1,5 H_2O$ (660,7). Ber. C 32,75, H 3,82, N 16,96.
Gef. C 32,98, H 3,82, N 16,94.

II. Darstellung wie unter I., nur wurde zur Metallsalzlösung — es wurden Sulfate verwendet, weil SO_4^{2-} -Ionen koordinativ kaum wirksam sind — noch ein Überschuß an $LiClO_4$ zugesetzt.

II/1. Bis(pyridin-2,6-di-thiocarbomethylamido)-nickel(II)-perchlorat, $[Ni(tlsma-H_2)_2][ClO_4]_2$, braune Kristalle. Die Verbindung verpufft heftig beim Erwärmen; Zers. $\sim 150^\circ C$. Λ_c : $172 \Omega^{-1} cm^2 Mol^{-1}$ (M); Λ_c : $273 \Omega^{-1} cm^2 Mol^{-1}$ (A).

$C_{18}H_{22}Cl_2N_6NiO_8S_4$ (708,57). Ber. C 30,54, H 3,13, Cl 10,01.
Gef. C 30,60, H 3,14, Cl 10,16.

II/2. $[Fe_2(tlsma-H_2)_5][ClO_4]_4 \cdot H_2O$, blaue Kristalle; die Substanz verpufft heftig beim Erwärmen; Zers. $\sim 150^\circ C$. Λ_c : $352 \Omega^{-1} cm^2 Mol^{-1}$ (M); Λ_c : $575 \Omega^{-1} cm^2 Mol^{-1}$ (A).

$C_{45}H_{57}Cl_4Fe_2N_{15}O_{17}S_{10}$ (1654,4). Ber. C 32,99, H 3,51, Cl 8,66, N 12,82.
Gef. C 32,42, H 3,41, Cl 8,70, N 12,70.

III. Tetraäthylammonium-bis(pyridin-2,6-di-thiocarbomethylamidato)-ferrat(II)-hydrat, $[Fe(tlsma)_2][N(C_2H_5)_4]_2 \cdot H_2O$. (*tlsma-H₂*) wird in 2*n*-NaOH gelöst und tropfenweise mit einer wäßr. Eisen(II)-sulfatlösung versetzt, der einige Tropfen verd. H_2SO_4 zugesetzt wurden. Das gebildete $Fe(OH)_3$ wird ggf. abfiltriert und das Salz durch langsame Zugabe einer 25proz. Lösung von $(C_2H_5)_4NOH$ gefällt. Das Komplexsalz wird durch eine G 2-Fritte abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert und im Exsikkator ($CaCl_2$) getrocknet; Blauviolette Kristalle; Schmp. $> 207^\circ C$ (Zers.). Λ_c : $245 \Omega^{-1} cm^2 Mol^{-1}$ (A).

$C_{34}H_{60}N_8OS_4Fe$. Ber. N 14,34, Fe 7,15. Gef. N 14,44, Fe 7,09.

IV/1. Pyridono-(pyridin-2,6-di-thiocarbomethylamidato)-kupfer(II), $[Cu(tlsmapy)]$. (*tlsma-H₂*) wird in Aceton gelöst und tropfenweise mit der äquivalenten Menge Kupferacetat in Methanol versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird mit Wasser, dann mit Methanol gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Schließlich wurde aus Pyridin umkristallisiert. Das Pyridinaddukt bildet braune Nadeln. Pyridinabgabe und Zersetzung s. Abb. 1.

$C_{14}H_{14}CuN_4S_2$. Ber. N 15,31. Gef. N 15,37.

IV/2. $[Ni(tlsmapy)]$, rotbraune Nadeln; Schmp. $180^\circ C$ (Zers.).

$C_{14}H_{14}N_4NiS_2$. Ber. N 15,11. Gef. N 15,29.

V. Bis(6-Methylpyridin-2-thiocarbomethylamido)-kupfer(I)-chlorid. $[Cu(mtpma-H)_2]Cl$, braunviolette Blättchen; Schmp. $> 220^\circ C$ (Zers.). Zu 4 mMol (*mtpma-H*), gelöst in THF, werden unter Rühren 2 mMol $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ in Methanol getropft. Der Niederschlag wird aus Wasser/Methanol umkristallisiert, mit wenig Methanol und Äther gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet.

$C_{16}H_{20}ClCuN_4S_2$. Ber. C 44,53, H 4,67. Gef. C 44,60, H 4,69.

Literatur

- ¹ R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).
- ² A. Spassov, E. Golovinsky und K. J. Markov, C. r. Acad. Sci. de Bulgarie **13**, 87 (1960); H. Celibonova-Lorer, S. Pančeva-Golovinska und E. Golovinsky, C. r. Acad. Sci. de Bulgarie **16**, 49 (1963); E. Golovinsky und S. Pančeva-Golovinska, Arzneimittelforsch. **18**, 1232 (1968).
- ³ K. I. Markov, Naturwissensch. **47**, 450 (1960); K. I. Markov und E. V. Golovinsky, C. r. Acad. Sci. de Bulgarie **13**, 199 (1960).
- ⁴ G. A. Heath und L. R. Stewart, Austral. J. Chem. **22**, 83 (1969); K. Knauer, P. Hemmerich und J. W. D. van Voorst, Angew. Chem. **79**, 273 (1967); A. Röder und E. Bayer, Angew. Chem. **79**, 274 (1967).
- ⁵ H. O. Desseyn und M. A. Herman, Spectrochim. Acta **23 A**, 2457 (1967); H. O. Desseyn, W. A. Jacob und H. A. Herman, Spectrochim. Acta **25 A**, 1685 (1968).
- ⁶ W. Walter und H. P. Kubersky, Spectrochim. Acta **26 A**, 1155 (1970).
- ⁷ K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, 1970; H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1966.
- ⁸ I. Yoe, A. Jones, Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. **16**, 111 (1944).
- ⁹ I. A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem. **10**, 49 (1968), Interscience, New York; E. Hoyer, W. Dietzsch, H. Hennig und W. Schroth, Chem. Ber. **102**, 603 (1969).
- ¹⁰ R. N. Sylva und H. A. Goodwin, Austral. J. Chem. **21**, 1081 (1968).
- ¹¹ E. Bayer, Angew. Chem. **76**, 76 (1964).
- ¹² R. W. Klüber, Inorg. Chem. **4**, 829 (1965).
- ¹³ B. N. Figgis und J. Lewis, Technique of Inorg. Chemistry, Vol. IV, p. 137, Interscience, New York 1965.
- ¹⁴ B. Emmert und M. Groll, Chem. Ber. **86**, 205, 208 (1953).
- ¹⁵ R. Wegler, E. Kühle und W. Schäfer, Angew. Chem. **70**, 351 (1958).