

Synthese von Trimethyl- und Triphenylsulfonium- Cyanometallaten

Kurze Mitteilung

Katarína Györyová*, Ján Skoršepa, and Jozef Chomič

Lehrstuhl für anorganische Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät,
P. J. Šafarik-Universität, Košice, Tschechoslowakei

(Eingegangen 23. Mai 1983. Angenommen 21. Juni 1983)

Synthesis of Trimethyl and Triphenyl Sulfonium Cyano Metallates (Short Communication)

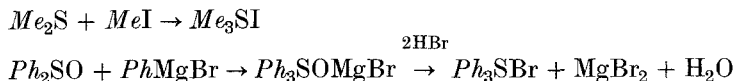
Two cyano complexes of the type $[R_3S]_2 [Pd(CN)_4]$ ($R_3S^+ = Me_3S^+$, Ph_3S^+ cations) were prepared. The identity of the obtained samples was verified by chemical analysis and investigated by IR-spectroscopy. The ν_{CN} stretching frequencies of the complexes were compared with similar frequencies of the corresponding alkaline cyano complex. The thermal decomposition of the compounds was examined.

[*Keywords: Cyano palladate(II); Trimethyl sulfonium, cyanometallates; Triphenyl sulfonium, cyanometallates*]

Es wurden zwei Cyanocomplexe des Typs $[R_3S]_2 [Pd(CN)_4]$, $R = Me$ bzw. Ph , hergestellt.

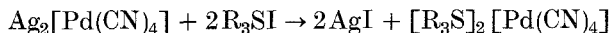
Die Eigenschaften der neuen hergestellten Verbindungen sind ähnlich den von und früher beschriebenen Komplexen¹. Die thermische Stabilität der Trimethylsulfonium-Cyanometallate ist bedeutend kleiner als die Stabilität der entsprechenden Phenylderivate und hängt direkt mit der Elektronenstruktur der Sulfoniumkationen zusammen. Die ν_{CN} -Valenzfrequenzen liegen im Falle der Triphenyl- und Trimethyl-Cyanopalladate niedriger als in den entsprechenden Alkalimetallverbindungen.

Die Herstellung der neuen Doppelkomplexe wurde in drei Schritten durchgeführt. Zuerst stellten wir die Grundverbindungen — die die tertiäre Sulfoniumkationen liefernden Halogenide 2,3 und die die Anionen enthaltenden Alkalimetallverbindungen — dar. Die Abfolge der experimentellen Arbeiten kann wie folgt aufgeteilt werden:



Ph_3SI wurde durch Reaktion von Ph_3SBr mit HI hergestellt. $K_2[Pd(CN)_4]$ and $Ag_2[Pd(CN)_4]$ wurden nach den aus der Literatur⁴ bekannten üblichen Methoden dargestellt.

Die Sulfonium-Cyanometallate werden beim Vermischen der kationischen Grundverbindung mit Silber-Cyanometallat gebildet⁵:



Die Sulfonium-Cyanometallate wurden aus dem Filtrat kristallisiert. Vor Licht und Feuchtigkeit bewahrt sind die Präparate beständig.

Die hergestellten Verbindungen wurden mittels CHN-Analysator, Hewlett Packard Modell 185, identifiziert. Die Bestimmung von Palladium erfolgte komplexometrisch. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit Hilfe eines Perkin-Elmer Modell 577 Gerätes (KBr, Bereich 4 000-200 cm^{-1}).

Analytische Ergebnisse und Meßdaten:

1. $[Me_3S]_2[Pd(CN)_4]$. Weiße Kristalle, Ausbeute 55%.

Ber. C 32,93, H 4,93, N 15,36, Pd 29,19.

Gef. C 33,01, H 4,86, N 15,59, Pd 29,17.

IR (KBr): ν_{CH} 3 000, 2985, 2900; δ_{CH} 1438, 1422; ν_{CN} 2 110; ν_{MC} 424.

Löslich in H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH , *DMFA*, *DMSO*.

Unlöslich in C_6H_6 , CH_3OCH_3 , $CHCl_3$, CCl_4 .

2. $[Ph_3S]_2[Pd(CN)_4]$. Weiße Kristalle, Ausbeute 45%.

Ber. C 65,18, H 4,07, N 7,60, Pd 14,44.

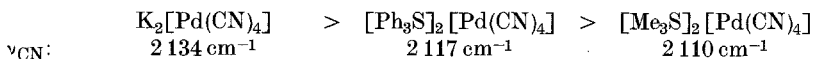
Gef. C 65,05, H 3,98, N 7,55, Pd 14,40.

IR (KBr): ν_{CH} 3 100, 2990; δ_{CH} 756,680; $\nu_{C=C}$ 1596, 1440; ν_{CN} 2 117; ν_{MC} 490 cm^{-1} .

Löslich in H_2O , C_2H_5OH , CH_3OH , CCl_4 , $CHCl_3$.

Unlöslich in C_6H_6 , CH_3OCH_3 , *DMFA*, *DMSO*.

Die ν_{CN} -Valenzschwingungen liegen, verglichen mit den Alkalisalzen, bei niedrigeren Wellenzahlen.



Literatur

- ¹ *Emeléus H. J., Heal H. G.*, J. Chem. Soc. **1946**, 1126.
- ² *Wildi B. S., Taylor S. W., Potratz H. A.*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1965 (1951).
- ³ *Sharpe A. G.*, The Chemistry of Cyano Complexes of Transition Metals. New York: Academic Press 1976.
- ⁴ *Györgyová K., Mohai B.*, Z. Anorg. Allg. Chem. **492**, 175 (1982).