

Reaktionen von Diaminosulfanen mit Kupfer(II)-Salzen

Guillermo González*, Carlos Díaz und Sylvia Copaja

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas,
Universidad de Chile, Santiago, Chile

(Eingegangen 30. Juni 1982. Angenommen 9. August 1982)

Reactions of Diaminosulfanes with Copper(II) Salts

Reactions of bis(diethylamino)- and dimorpholinosulfane with $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ in acetonitrile and with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ethanol yield Cu(I) compounds and SO_2 . The reaction product of dimorpholinosulfane and CuCl_2 in ethanol is $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NSOC}_2\text{H}_5$. The reactions are discussed.

[*Keywords:* Sulfoxylic acid, redox properties; Sulfur(II) compounds, hydrolysis of; Thiobisamine]

Einleitung

Reaktionen von Diaminosulfanen mit Phosphorverbindungen, bei denen eine Spaltung der S—N-Bindungen des Sulfans und ein Austausch der Liganden am Schwefelatom erfolgen, sind bekannt¹⁻³. Die Bildung von Addukten mit Lewis-Säuren des Typs BX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) sind ebenfalls beschrieben^{4,5}. Im Gegensatz zu diesen, in inerten, nichtprotischen Lösungsmitteln verlaufenden Reaktionen verhalten sich Diaminosulfane in Wasser hauptsächlich als Oxidationsmittel^{6,7}. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Kenntnis der Chemie der Diaminosulfane haben wir Reaktionen von Bis(diethylamino)- und Dimorpholinosulfanen mit Kupfersalzen durchgeführt.

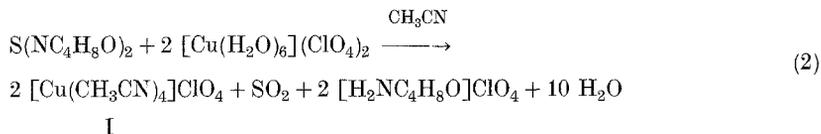
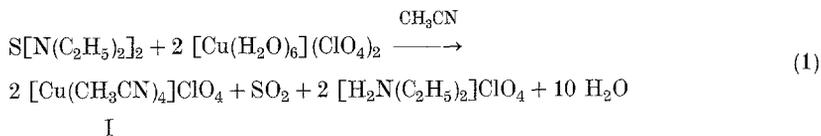
Ergebnisse

Reaktionen von Diaminosulfanen mit Hexaaqua-kupfer(II)-perchlorat in Acetonitril

Bei der Einwirkung von Bis(diethylamino)- oder Dimorpholinosulfan auf eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril tritt bei Zimmertemperatur Entwicklung von Schwefeldioxid auf.

Versetzt man die Kupfer(II)-Lösung mit dem Diaminosulfan, so beobachtet man mittels potentiometrischer Titration eine Stöchio-

metrie von 2 : 1. Die Umsetzungen lassen sich durch die Reaktionsgleichungen (1) und (2) darstellen:



Das IR-Spektrum des kupferhaltigen Produktes ist identisch mit dem der Verbindung $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)$, die auf direktem Weg durch die Umsetzung von Cu(I)-Oxid mit Perchlorsäure in Acetonitril⁸ synthetisiert wurde. Die ¹H-NMR-Spektren der Filtrate zeigen Resonanzsignale, die den Morpholinium- bzw. Diethylammoniumionen zuzuordnen sind.

Die durch Reaktionsgl. (1) und (2) beschriebenen Reaktionsabläufe sind die Folge der Bildung durch Hydrolyse und folgende Oxidation von Sulfoxylsäure^{7, 9, 10}.

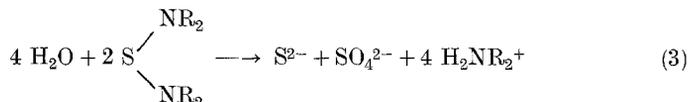
Reaktionen von Diaminosulfanen mit Hexaqua-kupfer(II)-perchlorat in Ethanol

Bei den vorhin beschriebenen Reaktionen (1) und (2) ist das Hauptprodukt ein durch das Lösungsmittel stabilisierter Komplex. Setzt man aber Diaminosulfan einer ethanolischen Lösung von Kupfer(II)-perchlorat zu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der seiner Zusammensetzung nach aus Kupfer(I)-sulfid, Kupfer(II)-sulfat und wenig Kupfer(II)-sulfid besteht. In der Lösung kann Morpholinium- bzw. Diethylammoniumion nachgewiesen werden.

Die Bestandteile des Reaktionsproduktes zeigen, daß in diesem Fall zwei Reduktionsvorgänge parallel abgelaufen sind, nämlich die Reduktion von Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer(I)-sulfid und die Reduktion des Schwefel(II) zu Sulfidionen. Als Oxidationsprodukt ist nur Sulfation nachzuweisen.

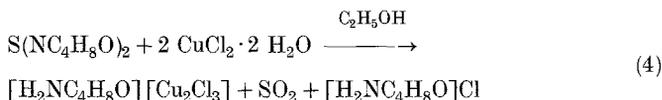
Der Verlauf dieser Reaktionen läßt sich gut verstehen, wenn man neben den Redoxvorgängen des Sulfans auch die Stabilisierung der auftretenden Kupfer(I)-Ionen in Betracht zieht. Die Reduktion der Metallionen erfolgt nur in Gegenwart eines Lösungsmittels oder Anions, die das reduzierte Kupferion stabilisieren.

Im vorliegenden Fall wirken die Sulfidionen stabilisierend. Die Disproportionierung des Diaminosulfans, die bei solchen Vorgängen auftritt, läßt sich wie folgt formulieren:



Reaktionen von Diaminosulfanen mit Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in Ethanol

Die Bedeutung der Natur der Anionen des Kupfer(II)-Salzes für die Reaktionen mit Diaminosulfanen läßt sich an der Umsetzung von Dimorpholinosulfan mit Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in Ethanol erkennen. Dabei bildet sich unter Entwicklung von Schwefeldioxid ein farbloses, kristallines Kupfer(I)-Salz. Wegen der Fähigkeit des Chlorions, beide Oxidationsstufen des Kupfers zu stabilisieren¹¹, läßt sich diese Umsetzung auf analoge Weise wie die Reaktionen mit Kupferperchlorat in Acetonitril beschreiben.

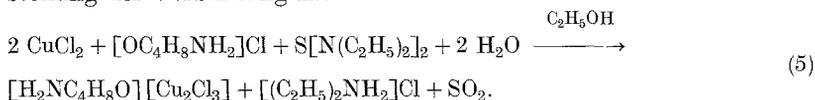


II

Die bei der Reaktion beobachteten Farbveränderungen zeigen, daß intermediär der Komplex $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Morpholin}$ entsteht (Absorption im Bereich von 600—950 m μ).

Setzt man andererseits Kupfer(II)-chlorid-dihydrat mit Bis(diethylamino)sulfan um, so bekommt man im Gegensatz zur oben beschriebenen Umsetzung mit Dimorpholinosulfan eine Mischung von Kupferchlorid und Kupfersulfid. In der Lösung bleiben Kupfer(II)-sulfat und Diethylammoniumsalze zurück.

Die unterschiedliche Reaktionsweise der beiden Diaminosulfane liegt in der Natur der durch die Hydrolyse der Aminosulfane freigesetzten Amine. Versetzt man dann eine Lösung von Kupfer(II)-chloriddihydrat in Ethanol, die Morpholiniumchlorid enthält, mit Bis(diethylamino)sulfan und ermöglicht dadurch den Austausch des Diethylamins durch Morpholin, so verläuft die Reaktion unter Entstehung der Verbindung II:



II

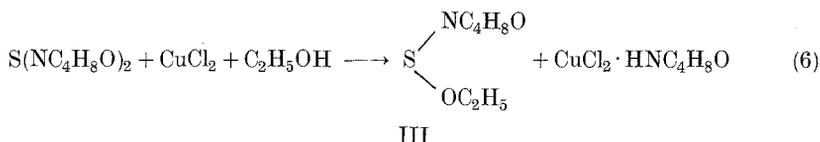
Das entstandene Kupfer(I)-chlorid ist durch Bildung des Morpholiniumsalzes II stabilisiert. Dagegen ist die entsprechende Verbindung $[(C_2H_5)_2NH_2][Cu_2Cl_3]$ unbeständig.

Reaktionen von Diaminosulfanen mit Tetradoxan-Kupfer(II)-perchlorat in Ether

Die Reaktionsprodukte der bisher beschriebenen Umsetzungen zeigen, daß sie die Reaktion zwischen Sulfan und Wasser voraussetzen. Versucht man Tetradoxan-kupfer(II)-perchlorat mit Dimorpholino- bzw. Bis(diethylamino)sulfan in wasserfreiem Ether als protonenfreiem Lösungsmittel umzusetzen, so läßt sich keinerlei Reaktion beobachten.

Reaktionen von Dimorpholinosulfan mit Kupfer(II)-chlorid in wasserfreiem Ethanol

Die bislang beschriebenen Reaktionen können unter der Annahme erklärt werden, daß als erste Stufe des Reaktionsverlaufs eine Hydrolyse des Diaminosulfans eintritt. Mit anderen protischen Reagenzien wie Ethanol sollten danach die entsprechenden Alkoholysenprodukte erhalten werden. Setzt man Dimorpholinosulfan mit $CuCl_2$ in wasserfreiem Ethanol um, so reagiert das Sulfan nach Reaktionsgleichung (6) unter Bildung der Verbindung III neben $CuCl_2 \cdot HNC_4H_8O$.



Die Produkte dieser Reaktionen sind durch Analyse und IR- bzw. NMR-Spektroskopie identifiziert worden. Im IR-Spektrum von III kann eine Bande im Bereich 875 cm^{-1} der S—O-Schwingung zugeordnet werden. III verhält sich gegenüber $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in Ethanol wie das entsprechende Sulfan.

Diskussion

Die Reaktionsweise der Diaminosulfane bei den beschriebenen Umsetzungen mit Kupfer(II)-Salzen hängt von den Hydrolyse- bzw. Alkoholysenprodukten ab. Bei der Bildung dieser Zwischen- bzw. Endprodukte scheinen sich die Schwefel- und Stickstoffatome in Diaminosulfan gegenüber Wasser, Alkohol und Kupfer(II)-Ionen als elektrophile bzw. nucleophile Zentren zu verhalten. Diese Annahme steht im Einklang mit dem teilweisen Doppelbindungscharakter der S—N-Bindung¹² in den Diaminosulfanen.

Dank

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. *E. Fluck* danken wir für wertvolle Hinweise und Anregungen. Dem Servicio de Desarrollo Científico y Creación Artística de la Universidad de Chile danken wir für Unterstützung.

Experimenteller Teil

Bis(diethylamino)- und Dimorpholinosulfan werden nach *Blake*¹³ dargestellt und durch Destillation bzw. Kristallisation gereinigt. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ wurde durch Umsetzung von Kupfer(II)-oxid mit Perchlorsäure erhalten. $[\text{Cu}(\text{Dioxan})_4](\text{ClO}_4)_2$ wurde nach Literaturmethoden präpariert¹⁴. Wasserfreies Kupfer(II)-chlorid erhielten wir durch Entwässerung des Dihydrats im Vakuum bei 100 °C. Der Cu-Gehalt in Lösungen von wasserhaltigen Kupferverbindungen wurde jodometrisch bestimmt¹⁵. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet¹⁶. Die potentiometrischen Titrationsen wurden mit einem PHM-62-Potentiometer, die Aufnahme der IR- und ¹H-NMR-Spektren mit einem Spektrophotometer Perkin-Elmer 621 bzw. einem ¹H-NMR-Spektrometer Varian T-60 durchgeführt. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind, wenn nicht anders angegeben, auf Tetramethylsilan bezogen, das als innerer Standard benutzt wurde. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken.

Umsetzung von Bis(diethylamino)- und Dimorpholinosulfan mit Hexa-aqua-kupfer(II)-perchlorat in Acetonitril

Die Umsetzungen wurden analog durchgeführt. Es wird die Reaktion mit Dimorpholinosulfan beschrieben.

Eine Lösung von 3,68 g (10^{-2} mol) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ in 50 ml Acetonitril wird bei Zimmertemperatur langsam mit einer Lösung von 1 g ($5,1 \cdot 10^{-3}$ mol) Dimorpholinosulfan in 50 ml Acetonitril versetzt. Die Reaktion verläuft unter Schwefeldioxidentwicklung und Entfärbung der Lösung. Geringe Mengen grüner, unlöslicher Festprodukte werden durch Filtration der noch warmen Lösung entfernt. Im Filtrat scheiden sich farblose Kristalle ab, die aus Acetonitril umkristallisiert werden. Ausb. 2,6 g (80% d. Th.). Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei Multipletts bei 1,85 und 1,25 ppm, die vom Dimorpholiniumion herrühren.



IR (nujol, cm^{-1}): 2 720 (s), 2 650 (s), 2 400 (s), 2 300 (m), 1 000—1 200 (st, br), 940 (s), 780 (s), 630 (st).

Zum Vergleich wurde I aus CuO und Perchlorsäure in Acetonitril synthetisiert⁸.

Umsetzungen von Bis(diethylamino)- und Dimorpholinosulfan mit Hexa-aqua-Kupfer(II)-perchlorat in Ethanol

Die Umsetzungen beider Sulfane führen zu analogen Produkten. Es wird die Umsetzung mit Dimorpholinosulfan beschrieben.

2,1 g (10^{-2} mol) Dimorpholinosulfan werden mit 7,4 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ versetzt. Es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab, der nur Kupfer und Schwefel enthält. Die Lösung wird farblos. Nach Einengen des Filtrats kann eine Mischung von Morpholiniumsulfat und Morpholiniumperchlorat isoliert werden.

Umsetzung von Bis(diethylamino)- und Dimorpholinosulfan mit Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in Ethanol

a) *Bis(diethylamino)sulfan*: 0,88 g ($2,0 \cdot 10^{-2}$ mol) Bis(diethylamino)sulfan und 0,875 g ($2,0 \cdot 10^{-2}$ mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ml Ethanol umgesetzt. Die Reaktion verläuft unter Farbveränderungen und Schwefeldioxidentwicklung und führt zu einem schwarzen Niederschlag, der Kupfer, Schwefel und Chlor enthält.

b) *Dimorpholinosulfan*: Eine Lösung von 0,66 g ($3,2 \cdot 10^{-3}$ mol) in 60 ml Ethanol wird bei Zimmertemperatur in 1,15 g ($6,7 \cdot 10^{-3}$ mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 60 ml Ethanol getropft. Die Reaktion verläuft unter Farbveränderungen. Nach Hinzufügen eines Drittels des Sulfans zeigte das Spektrum der Reaktionsmischung im Sichtbaren, daß $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Morpholin}$ entstanden war. Am Ende der Umsetzung entfärbt sich die Lösung bei gleichzeitiger SO_2 -Entwicklung und es scheidet sich ein farbloser kristalliner Niederschlag ab, der aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 0,6 g (60% d. Th.); Zers. 110—111 °C.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NOCl}_3\text{Cu}_2$ (II) (320,5). Ber. Cu 39,51 Cl 33,08. Gef. Cu 39,44 Cl 32,87.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 180 (m), 3 060 (st), 2 860 (m), 1 575 (st), 1 440 (m), 1 390 (m), 1 375 (m), 1 300 (s), 1 280 (s), 1 210 (s), 1 180 (s), 1 100 (sst), 1 038 (m), 875 (m), 865 (m), 580 (s), 433 (s), 415 (s).

II wurde auch aus CuCl und Morpholiniumchlorid hergestellt¹⁷. Das IR-Spektrum und die Zersetzungspunkte beider Produkte stimmen überein.

c) *Bis(diethylamino)sulfan und Morpholiniumchlorid*: 0,94 g ($5,5 \cdot 10^{-3}$ mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 20 ml Ethanol vermischt. Dabei entsteht eine Suspension von Morpholinium-tetrachlorocuprat(II), in die 0,49 g ($2,75 \cdot 10^{-3}$ mol) Bis(diethylamino)sulfan getropft wird. Während der Umsetzung wird Schwefeldioxidentwicklung beobachtet. Zum Schluß fällt ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Zersetzungspunkt und IR-Spektrum dieses Produkts sind mit denen der Verbindung II identisch. Die Umsetzung läßt sich auch durch Gebrauch einer Glaselektrode verfolgen, wobei nach Zusatz von 0,51 ml des Sulfans [ber. f. Reaktionsgl. (5) 0,50 ml] ein Sprung des *pH*-Wertes beobachtet wird.

Reaktion von Dimorpholinosulfan mit Kupfer(II)-chlorid in wasserfreiem Ethanol

Eine Lösung von 0,11 g ($8,0 \cdot 10^{-4}$ mol) CuCl_2 in 40 ml Ethanol wird mit 0,08 g ($4 \cdot 10^{-4}$ mol) Dimorpholinosulfan versetzt. Es entsteht ein gelbbrauner Niederschlag ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{Morpholin}$). Die reine Verbindung III kann auf folgende Weise erhalten werden: 3,1 g ($2,3 \cdot 10^{-2}$ mol) CuCl_2 werden mit 3,9 g ($1,9 \cdot 10^{-2}$ mol) Dimorpholinosulfan und 3,0 ml Ethanol in 30 ml CCl_4 umgesetzt. Das feste Produkt wird abfiltriert, das Filtrat durch eine Al_2O_3 -Kolonnen gegeben und die Kolonne mit CCl_4 eluiert. Die Lösung wird dann im Rotationsverdampfer eingengt und die zurückbleibende Flüssigkeit durch Vakuumdestillation gereinigt. Kp. 42 °C (0,2 mm Hg). Ausb. 0,8 g (25% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ (III) (163,16). Ber. C 44,24 H 8,02 N 8,58 S 19,72.
Gef. C 42,23 H 7,50 N 8,42 S 19,72.

IR (fl. KBr, cm^{-1}): 2970 (st), 2 850 (st), 1 445 (st), 1 380 (s), 1 355 (s), 1 320 (ss), 1 290 (m), 1 255 (sst), 1 194 (s), 1 150 (s), 1 110 (sst), 1 065 (st), 1 010 (st), 1 020 (st), 925 (s), 875 (st), 844 (m), 690 (st), 640 (m), 590 (s), 460 (s), 400 (s).

Literatur

- ¹ *Fluck E., González G., Binder H.*, Z. anorg. allg. Chem. **406**, 161 (1974).
- ² *González G.*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1969.
- ³ *González G., Fluck E., Binder H.*, Res. XII Congreso Latinamer. Quím. Q-I. Quito 1976.
- ⁴ *Nöth H., Mikulaschek G.*, Chem. Ber. **97**, 709 (1964).
- ⁵ *Nöth H., Mikulaschek G.*, Chem. Ber. **94**, 634 (1961).
- ⁶ *Goehring M.*, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 304 (1947).
- ⁷ *Goehring M.*, Naturwiss. **32**, 42 (1944).
- ⁸ *Hemmerich P., Sigwart C.*, Experientia **19**, 488 (1963).
- ⁹ *Goehring M., Stamm H.*, Angew. Chem. **60**, 147 (1948).
- ¹⁰ *Goehring M., Stamm H.*, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 56 (1942).
- ¹¹ *Cotton F. A., Wilkinson G.*, Advanced Inorganic Chemistry, 4. Aufl., S. 804 und 812. New York-Chichester-Brisbane-Toronto: Wiley. 1980.
- ¹² *Hu V. W., Giljs J. W., Bopp T. T.*, Inorg. Chem. **12**, 955 (1973).
- ¹³ *Blake E. S.*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1267 (1943).
- ¹⁴ *Karayannis N. M., Mikulski C. M., Speca A. N., Cronin J. T., Pytlewsky L. L.*, Inorg. Chem. **11**, 2330 (1972).
- ¹⁵ *Kolthoff I. M., Sandell E. B., Meehan E. J., Buckenstein.* Quantitative Chemical Analysis, 4. Aufl., S. 854. London: Macmillan. 1971.
- ¹⁶ *Weissberger A., Proskauer E. S.*, Organic Solvents. Technique of Organic Chemistry, Vol. 7, 2. Aufl. New York-London: Interscience. 1955.
- ¹⁷ *Rueggeberg W. H. C., Jarman G. N., Wearn R. B.*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1222 (1947).