

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### ÜBER EINIGE TRIFUNKTIONELLE THIOETHER ALS ZWEIZÄHNIGE CHELATLIGANDEN AN PLATIN(II)

Max Schmidt<sup>a</sup>; Gerhard G. Hoffmann<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, Würzburg

**To cite this Article** Schmidt, Max and Hoffmann, Gerhard G.(1978) 'ÜBER EINIGE TRIFUNKTIONELLE THIOETHER ALS ZWEIZÄHNIGE CHELATLIGANDEN AN PLATIN(II)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 2, 249 — 255

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086647808076573

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808076573>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# ÜBER EINIGE TRIFUNKTIONELLE THIOETHER ALS ZWEIZÄHNIGE CHELATLIGANDEN AN PLATIN(II)

MAX SCHMIDT und GERHARD G. HOFFMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, 8700 Würzburg*

(Received September 28, 1977)

Preparation and spectroscopic properties (IR and <sup>1</sup>H-NMR) of the following trifunctional thioethers is reported: 3,5,7-trithio-*n*-nonane, 5,7,9-trithio-*n*-tridecane, 1,7-diphenyl-2,4,6-trithio-*n*-heptane, and 1,5-diphenyl-1,3,5-trithio-*n*-pentane. Nickel(II) salts do not form co-ordination compounds. With Potassiumtetrachloroplatinat(II) those thioethers react as bidentate chelate ligands. The spectroscopic properties of the new co-ordination compounds have been evaluated. Some mercaptanes react with the platinum complexes under formation of polymeric compounds, whereby the original ligand is set free.

Darstellung und spektroskopische Eigenschaften (IR und <sup>1</sup>H-NMR) folgender trifunktioneller Thioether werden beschrieben: 3,5,7-Trithio-*n*-nonan, 5,7,9-Trithio-*n*-tridecan, 1,7-Diphenyl-2,4,6-trithio-*n*-heptan und 1,5-Diphenyl-1,3,5-trithio-*n*-pentan. Mit Nickel(II)salzen reagieren sie nicht unter Komplexbildung. Mit Kaliumtetrachloroplatinat(II) reagieren sie als zweizähnige Chelatliganden. Die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Komplexe werden mitgeteilt. Mercaptane verdrängen die neuen Liganden unter Ausbildung polymerer Koordinationsverbindungen.

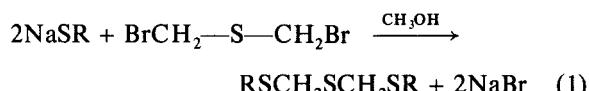
## EINLEITUNG

Die voranstehende Arbeit<sup>1</sup> gibt eine Literaturübersicht über Koordinationsverbindungen bifunktioneller Thioether als zweizähnige Chelatliganden an den d<sup>8</sup>-Metallen Nickel, Palladium und Platin. Besonders die Untersuchungen von Tschugaeff<sup>2,3</sup> haben gezeigt, daß dabei Sechsringe und Fünfringe bevorzugt werden—vom Nickel sind bis jetzt überhaupt nur fünfgliedrige Ringe bekannt geworden.

Uns interessiert die Frage nach dem Koordinationsverhalten trifunktioneller Thioether unter vergleichbaren Bedingungen. Zu diesem Zweck haben wir nach einem in unserem Arbeitskreis bereits gut bewährten Verfahren<sup>4</sup> einige trifunktionelle Sulfide synthetisiert und deren Koordinationsverhalten gegenüber Nickel- und Platinverbindungen untersucht.

## KOMPLEXLIGANDEN

1,3-Bisbromdimethylsulfid<sup>5</sup> reagiert mit den Mercaptiden RSNa (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, PhCH<sub>2</sub> und Ph) nach



Dabei erhält man 3,5,7-Trithio-*n*-nonan, (1), 5,7,9-Trithio-*n*-tridecan, (2), 1,7-Diphenyl-2,4,6-trithio-*n*-heptan, (3), und 1,5-Diphenyl-1,3,5-trithio-*n*-pentan, (4). Bei den Verbindungen (1), (2) und (4) handelt es sich um farblose bis schwach gelb gefärbte Flüssigkeiten, die sich (außer (4)) unter verminderter Druck destillieren lassen. Verbindung (3) ist ein Feststoff, der sich aus Ether in farblosen Nadeln umkristallisieren läßt. Schmelzpunkte bzw. Siedepunkte und analytische Daten dieser luft- und feuchtigkeitsstabilen Verbindungen finden sich im Experimentalteil.

Die Infrarotdaten im Bereich unter 1000 cm<sup>-1</sup> sind in Tabelle I angegeben. Die Verbindungen sind unter 360 cm<sup>-1</sup> transparent.

In Tabelle II sind die einfach zu interpretierenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zusammengestellt.

## KOMPLEXVERBINDUNGEN

Bei der Umsetzung der Trithioether mit Nickeldichloridhexahydrat konnten wir keine Reaktion feststellen, auch nicht unter drastischen Bedingungen; dies vereinbart sich gut mit den von Tschugaeff<sup>2,3</sup> gemachten Aussagen für bifunktionelle Sulfide.

Tetrachloroplatinat(II) reagiert dagegen mit den vier Trithioethern unter Bildung von Komplexen des Typs [PtCl<sub>2</sub>L] (L = Trithioether) nach

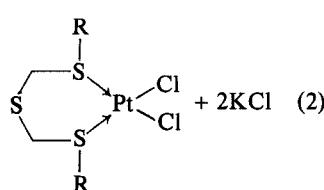
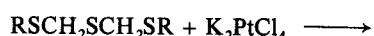
TABELLE I  
IR-Daten

$(EtSCH_2)_2S$ <b>1</b>	$(n\text{-}ButSCH_2)_2S$ <b>2</b>	$(PhCH_2SCH_2)_2S$ <b>3</b>	$(PhSCH_2)_2S$ <b>4</b>
361w, b 469w, b	471w, b	472vs	474vs 490b
		566vs 569vs	614s
650sh		650m	665sh
664s		674s	
669sh		696s	688vs
699s	705sh	727b	740b
732b	728b	756s	$\nu_{(C-S)}$
	744s	762s	
785sh	784s	799m	788vs
792s		811m	
813m		886s	853b
854s	848m 875m		CH <sub>2</sub> -rocking
900vs	900vs 915vs	914s	897s 910m
955sh	955m		960w
969s	967m		
975sh	1000w	997vs 1024vs	985w 1000vs 1024vs
			ring-banding

TABELLE II  
NMR-Daten

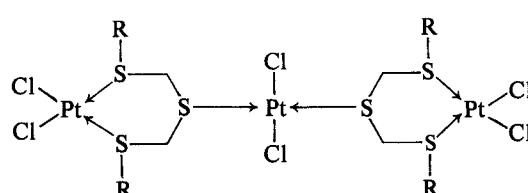
$(EtSCH_2)_2S$ <b>1</b>	1,25	Triplet	$\underline{CH_3}-CH_2-S$
	2,55	Quartett	$\underline{CH_3}-\underline{CH_2}-S$
	3,78	Singulett	$\underline{S}-\underline{CH_2}-S$
$(n\text{-}ButSCH_2)_2S$ <b>2</b>	0,75-2,00	Multiplett	$\underline{CH_3}-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-S$ $\underline{CH_3}-CH_2-CH_2-\underline{CH_2}-S$
	2,65	Triplet	
	3,80	Singulett	$\underline{S}-\underline{CH_2}-S$
$(PhSCH_2)_2S$ <b>3</b>	3,77	Singulett	$\underline{S}-\underline{CH_2}-S$
	6,50-7,13	Multiplett	PhS-
$(PhCH_2SCH_2)_2S$ <b>4</b>	3,50	Singulett	Ph-CH <sub>2</sub> -S-
	3,63	Singulett	$\underline{S}-\underline{CH_2}-S$
	7,03	Singulett	Ph-CH <sub>2</sub> -S-

$\delta$ -Werte in ppm.

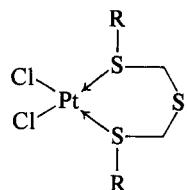


Die so gebildeten Verbindungen sind luftstabil, gelb bis orangegelb gefärbt und löslich in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.

Eine denkbare Bildung von Addukten der Art, in denen alle drei Schwefelatome als Donoren wirksam werden, kann aufgrund der analytischen Daten ausgeschlossen werden.



Offensichtlich liegen monomere Komplexe mit quadratisch-planarer Konfiguration am Platinatom und  $sp^3$ -Hybridisierung der Schwefelatome vor.



Dabei können die Gruppen R *cis* oder *trans* zueinander stehen.

Die Infrarotspektren für die Komplexe sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Die Raman-Spektren der Komplexe sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Tabelle V aufgeführt. Die Signale für die  $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}$ -Methylenprotonen sind bei den Komplexverbindungen, verglichen mit den freien Trithioethern, nach tieferem

TABELLE III  
IR-Daten

	6	7	5	8
295sh		300sh	261s	247s
309vs		311vs	300sh	300sh
323vs		324vs	314vs	314vs } 329vs }
338sh		338sh	328vs	338sh
350sh		350sh	338sh	350m
375s		375m	360m	350m
409s		389m	384m	375sh } 384m }
420m	399s		409m	396m
			420s	473s
			446s	
			483vs	
			499vs	
618m		622m	565s	565s
628m			612s	617s
654vs		656s	645w	669sh
674m		667m	671m	675b
			690vs	
			697vs	701s
721sh		713sh, s 730vs	721sh	
744vs		743vs	742vs	743vs
762vs		760sh, s	753vs	753s
			756sh, vs	765sh
			764vs	770vs
778w		774s		777vs
		788s		801m
799vs		799w	809vs	811sh
		805w	840w	838vs
			847m	848vs
860vs		855vs 877m 908s 919vs 927sh 966w	876vs 920w	899s 927b 968sh
973vs		973sh 995m	973sh 995sh	973sh 999w
			1002vs 1022vs	1002vs } 1029vs } ring-bending

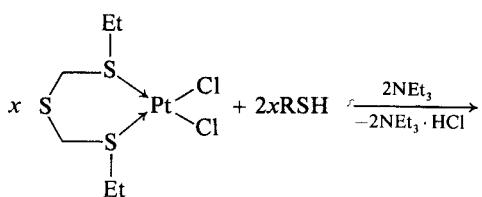
TABELLE IV  
Raman-Daten

 <b>6</b>		 <b>5</b>		 <b>7</b>		 <b>8</b>	
121m		121m		121vs		108s	
144m		139w		143vs		133sh	
				148vs			
167vs		161vs		163vs		152sh	
		174sh		170sh		167vs	
192sh		181m				177s	
233b		233b		217s			
				236w		240sh	
				251s		245m	
261s		261w		266m		257m	
						299w	
321sh		318sh		321sh		321sh	
329vs		329vs		331vs		334vs	$\nu_{(Pt-Cl)}$
357m		351s		365m		365sh	$\nu_{(Pt-S)}$
381m				390m			
412sh		406s		415m		404w	$\nu_{(Pt-S)}$
424s				448m			
				493m		448w	
623s				618m		621s	monosubst. Arom.
633s		630s		648s		643s	
657s		653s				657s	
677s		676m		677s		685s	
		718m		702s		721w	
748m		752m		747m		750w	
						775w	$\nu_{(C-S)}$
974w				999sh		809w	
				1005vs		1005vs	
				1027vs		1034s	ring-bending

Feld verschoben, im Bereich von  $\delta = 4,60\text{--}4,00$  ppm als Multipletts (Ausnahme bei 1,3-Bis-phenylthio-2-thiopropan-dichloroplatinat(II), (5)). Diese Aussage läßt sich durch Hochtemperaturspektren von 1,3-Bis(ethylthio)-2-thiopropan-dichloroplatinat(II), (6), und 1,3-Bis(n-butylthio)-2-thiopropan-dichloroplatinat(II), (7), stützen. Die bei  $90^\circ\text{C}$  aufgenommenen Spektren zeigen statt des Multipletts im Bereich von  $\delta = 4,60\text{--}4,00$  ppm jeweils ein Singulett mit Platin-Satelliten, deren Kopplungskonstanten im Falle von (6) 39 ppm und im Falle von (7) 38 ppm betragen.

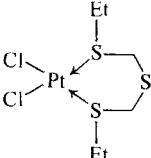
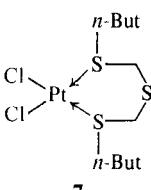
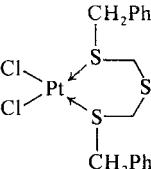
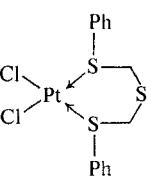
Die Reaktivität der Verbindungen wurde bis jetzt am Beispiel (6) untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß Reaktion des Komplexes mit verschiedenen Mercaptanen in jedem Fall zum Austausch der neutralen Liganden unter Bildung

polymerer Verbindungen des allgemeinen Typs  $[(RS)_2Pt]_x$  führt nach



Die anfallenden polymeren Verbindungen sind ebenfalls gelbe Feststoffe, die sich oberhalb  $270^\circ\text{C}$  zersetzen und deren analytische Daten in Tabelle VIII angegeben sind. Reaktionen mit folgenden

TABELLE V  
NMR-Daten

 <b>6</b>	4,60–4,06	Multiplett	—S—CH <sub>2</sub> —S— (Bei 90°C: Singulett mit Pt-Sat. $^3J_{Pt-H} = 39$ ppm)
	3,50–2,90	Quartett mit Pt-Sat.	—S— <u>CH<sub>2</sub></u> —CH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> -entkoppelt: Singulett mit Pt-Sat. $^3J_{Pt-H} = 27,5$ ppm)
	1,35	Triplet	—S—CH <sub>2</sub> — <u>CH<sub>3</sub></u>
 <b>7</b>	4,50–4,00	Multiplett	—S—CH <sub>2</sub> —S— (Bei 90°C: Singulett mit Pt-Sat. $^3J_{Pt-H} = 38$ ppm)
	3,40–2,90	Triplet mit Pt-Sat.	—S— <u>CH<sub>2</sub></u> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ( $^3J_{Pt-H} = 30$ ppm)
	1,90–1,18	Multiplett	—S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> — <u>CH<sub>2</sub></u> —CH <sub>3</sub>
	0,90	Triplet	—S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> — <u>CH<sub>3</sub></u>
 <b>8</b>	7,60–7,20	Multiplett	Ph
	4,68–4,24	Multiplett	—S—CH <sub>2</sub> —S—
	3,80	Singulett	—S— <u>CH<sub>2</sub></u> —Ph (Bedingt durch <i>cis-trans</i> -Isomerie?)
	3,70	Singulett	—S—CH <sub>2</sub> — <u>Ph</u>
 <b>5</b>	7,60–7,20	zwei überlag. Multipletts	Ph (Bedingt durch <i>cis-trans</i> -Isomerie?)
	4,30	Singulett	—S— <u>CH<sub>2</sub></u> —S— (Platinsatelliten konnten nicht gefunden werden)

$\delta$ -Werte in ppm.

Mercaptanen wurden untersucht: Ethyl-, *n*-Butyl-, Benzyl- und Phenylmercaptan, sowie 1,3-Propanedithiol. Die Infrarotdaten der entstandenen Polymeren sind in Tabelle VI zusammengefaßt.

Die übrigen Verbindungen wurden nach der gleichen Methode dargestellt, und, da es sich um Flüssigkeiten handelt, in Äther aufgenommen und, so weit möglich, durch Destillation gereinigt. Ausbeuten, Schmelz bzw. Siedepunkte und analytische Daten finden sich in Tabelle VII.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Darstellung der Trithioether

Zur Darstellung der Trithioether wurden jeweils 30 mmol Bisbromdimethylsulfid eingesetzt. Folgendes Beispiel gilt allgemein:

#### 1,7-Diphenyl-2,4,6-trithio-*n*-heptan

1,38 g (60 mmol) Natrium, 7,45 g (60 mmol) Benzylmercaptan und 6,60 g (30 mmol) Bisbromdimethylsulfid<sup>5</sup> werden eine Stunde lang in wenig Methanol auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert 1,7-Diphenyl-2,4,6-trithio-*n*-heptan als farbloser Feststoff, der aus Äther umkristallisiert wird (Ausbeute 5 g = 54,4%).

### Darstellung der Komplexverbindungen

Zur Darstellung der Komplexe wurden zwei Methoden angewandt.

#### Methode A

Zu einer wässrigen Lösung von 1,25 g (3 mmol) Kaliumtetrachloroplatinat(II) wurden 3 mmol des Trithioethers in Äther und Methanol zugegeben; dabei bildete sich sofort ein fleischfarbener Niederschlag. Das Gemisch wurde fünf Stunden unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen wurde der gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert, wiederholt mit Wasser, Methanol und *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

TABELLE VI  
IR-Daten

[Pt(SEt) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9)	[Pt(SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10)	[Pt(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S)] <sub>n</sub> (11)	[Pt(SCH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (12)	[Pt(SPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (13)
285sh	285sh	275sh		
300sh	300sh			
315s	314s	310b		
330sh	330sh		330b	330b
340sh	340sh			
348s	346s			400w 440w
471m	483m	470b	474b 564s	484vs
			617s	615s
645w			665s	665sh
675w			694vs	683vs
701s				
720sh	722s	723b		734vs
742s	737s			
756vs	778s		764vs	
775sh	802b	818b	802m	805m, b 832m
837w				
849w	850w 870s 895sh	851s 896s	859b	
900w	907vs		913s	906s
967s	969s	996s		

TABELLE VII  
Analysenwerte der Thioether

	Ausb. [%]	Mp./Kp. [°C/mmHg]	Analysen [gef.(ber.)] [%]		
			C	H	S
(PhSCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S 4	80,4	nicht unzersetzt destillierbar	60,3 (60,4)	5,18 (5,07)	34,9 (34,5)
(PhCH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S 3	54,4	45–46/	62,6 (62,7)	5,88 (6,00)	31,8 (31,7)
(EtSCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S 1	67,0	62–66/0,05	39,5 (39,5)	7,85 (7,74)	52,7 (52,7)
(n-ButSCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S 2	68,0	90–95/0,05	50,0 (50,4)	9,35 (9,38)	40,4 (40,8)

TABELLE VIII  
Analysenwerte

Verb.	Meth.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Analysen [gef.(ber.)] [%]				
				C	H	S	Cl	Pt
(5)	B	96,4	155–58	30,8 (30,9)	2,78 (2,60)	18,5 (17,7)	14,0 (13,0)	(35,8)
(6)	A	97,0	171	15,6 (16,1)	3,07 (3,15)	21,5 (21,5)	16,4 (15,8)	(43,5)
(7)	B	85,3	148–50	23,6 (23,8)	4,42 (4,40)	19,3 (19,1)	13,8 (14,1)	(38,9)
(8)	A	96,0	186–87	33,7 (33,7)	3,22 (2,83)	17,0 (16,9)	12,7 (12,4)	(34,4)
(9)		270	Zers.	15,3 (15,1)	3,11 (3,70)	19,8 (20,1)		60,6 (61,0)
(10)		270	Zers.	25,7 (25,7)	4,86 (4,86)	17,6 (17,2)		53,7 (52,2)
(11)				13,8 (12,0)	2,47 (2,01)	21,4 (21,3)		61,3 (64,8)
(12)		270	Zers.	36,3 (38,1)	3,18 (3,20)	15,5 (14,5)		46,2 (44,2)
(13)		270	Zers.	33,5 (34,9)	2,87 (2,44)	16,5 (15,5)		50,3 (47,2)

*Methode B*

Zu 1 mmol Trithioether in Methanol wurden 0,42 g (1 mmol) Kaliumtetrachloroplatinat(II) in 10 ml Wasser unter heftigem Rühren zugegeben, dabei bildete sich ein Niederschlag. Das Gemisch wurde fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde wie unter Methode A aufgearbeitet.

Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

*Reaktion von 1,3-Bis-ethylthio-2-thiopropan-dichloroplatin(II) mit verschiedenen Mercaptanen*

Zu 1 mmol Komplexverbindung in wenig Dimethylformamid wurden gleichzeitig 2 mmol Mercaptan in 10 ml Benzol und 2 mmol Triethylamin in 20 ml Dimethylformamid zugegeben.

Nach 24 Stunden wurde der entstandene gelbe bis orange Niederschlag abfiltriert, mit Ether, Methanol und *n*-Hexan mehrmals gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zersetzungspunkte und analytische Daten sind in Tabelle VIII zusammengefaßt.

## LITERATUR

1. M. Schmidt und G. G. Hoffmann, voranstehend.
2. L. Tschugaeff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 2222 (1908).
3. L. Tschugaeff und A. Kobljanski, *Z. anorg. Chem.* **83**, 8 (1913).
4. M. Schmidt, und E. Sänger, noch unveröffentlicht.
5. E. Weissflog und M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* Im Druck.