

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  $^1\text{H-NMR}$ ) 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  $^1\text{H-NMR}$ ) folgender trifunktionaler 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 zweizählige Chelatliganden. Die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Komplexe werden mitgeteilt. Mercaptane verdrängen die neuen Liganden unter Ausbildung polymerer Koordinationsverbindungen.

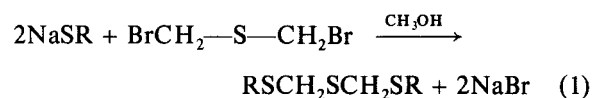
## EINLEITUNG

Die voranstehende Arbeit<sup>1</sup> gibt eine Literaturübersicht über Koordinationsverbindungen bifunktionaler Thioether als zweizählige Chelatliganden an den  $d^8$ -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 trifunktionaler 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  $\text{RSNa}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{PhCH}_2$  und  $\text{Ph}$ ) 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 vermindertem 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 Experimentaltel.

Die Infrarotdaten im Bereich unter  $1000\text{ cm}^{-1}$  sind in Tabelle I angegeben. Die Verbindungen sind unter  $360\text{ cm}^{-1}$  transparent.

In Tabelle II sind die einfach zu interpretierenden  $^1\text{H-NMR}$ -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.

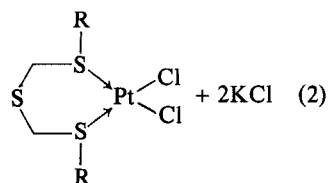
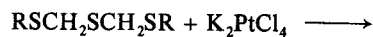
Tetrachloroplatinat(II) reagiert dagegen mit den vier Trithioethern unter Bildung von Komplexen des Typs  $[\text{PtCl}_2\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{Trithioether}$ ) nach

TABELLE I  
IR-Daten

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

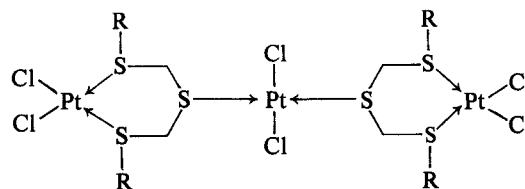
TABELLE II  
NMR-Daten

(EtSCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S 1		Triplett	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -S
	1,25	Quartett	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -S
	2,55	Singulett	-S-CH <sub>2</sub> -S
( <i>n</i> -ButSCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S 2	3,78	Multipllett	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-
	0,75-2,00	Triplett	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-
	2,65	Singulett	-S-CH <sub>2</sub> -S
	3,80	Singulett	-S-CH <sub>2</sub> -S
(PhSCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S 3	3,77	Singulett	-S-CH <sub>2</sub> -S
	6,50-7,13	Multipllett	PhS-
(PhCH <sub>2</sub> SCCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S 4	3,50	Singulett	Ph-CH <sub>2</sub> -S-
	3,63	Singulett	-S-CH <sub>2</sub> -S-
	7,03	Singulett	Ph-CH <sub>2</sub> -S-

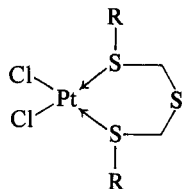
 $\delta$ -Werte in ppm.

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 Infrarotfrequenzen 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

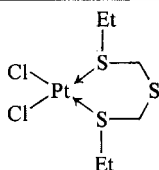
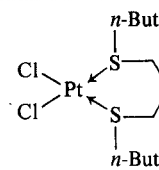
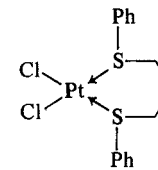
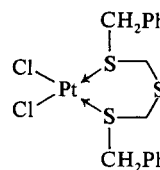
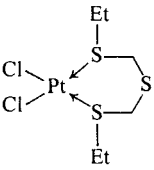
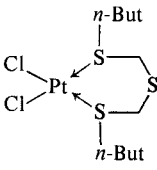
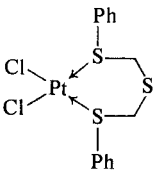
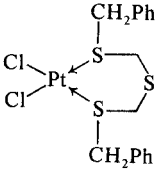
				
6	7	5	8	
295sh	300sh	261s	247s	
309vs	311vs	300sh	300sh	
323vs	324vs	314vs	314vs	$\nu_{(\text{Pt}-\text{Cl})}$
338sh	338sh	328vs	329vs	
350sh	350sh	338sh	338sh	
375s	375m	360m	350m	$\nu_{(\text{Pt}-\text{S})}$
409s	389m	384m	375sh	
420m	399s	409m	384m	
		420s	396m	
		446s	473s	
		483vs		
618m	622m	499vs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

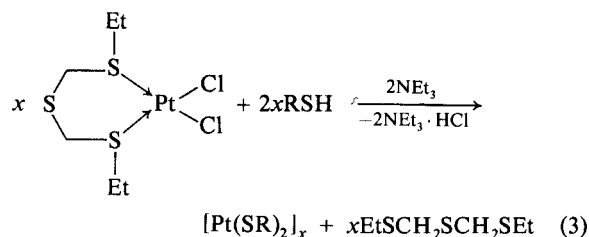
TABELLE IV  
Raman-Daten

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

Feld verschoben, im Bereich von  $\delta = 4,60\text{--}4,00$  ppm als Multipletts (Ausnahme bei 1,3-Bis-phenylthio-2-thiopropandichloroplatinat(II), (5)). Diese Aussage läßt sich durch Hochtemperaturspektren von 1,3-Bis-ethylthio-2-thiopropandichloroplatinat(II), (6), und 1,3-Bis-n-butylthio-2-thiopropandichloroplatinat(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.

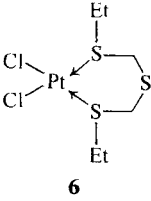
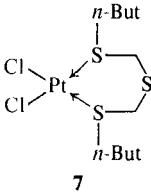
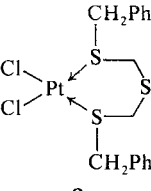
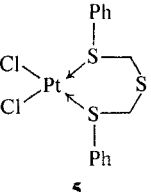
Die Reaktivität der Verbindungen wurde bis jetzt am Beispiel (6) untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß Reaktion des Komplexes mit verschiedenen Mercaptanen in jedem Fall zum Austausch der neutralen Liganden unter Bildung

polymerer Verbindungen des allgemeinen Typs  $[(\text{RS})_2\text{Pt}]_x$  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

 6	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—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> -entkoppelt: Singulett mit Pt-Sat. $^3J_{Pt-H} = 27,5$ ppm)
	1,35	Triplett	—S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>
 7	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	Triplett mit Pt-Sat.	—S—CH <sub>2</sub> —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> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>
	0,90	Triplett	—S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>
 8	7,60–7,20	Multiplett	Ph
	4,68–4,24	Multiplett	—S—CH <sub>2</sub> —S—
	3,80	Singulett	—S—CH <sub>2</sub> —Ph (Bedingt durch <i>cis-trans</i> -Isomerie?)
	3,70	Singulett	—S—CH <sub>2</sub> —Ph
 5	7,60–7,20	zwei überlag. Multipletts	Ph (Bedingt durch <i>cis-trans</i> -Isomerie?)
	4,30	Singulett	—S—CH <sub>2</sub> —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.

## 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>2</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%).

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.

## 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	484vs
			564s	
			617s	615s
645w			665s	665sh
675w			694vs	683vs
701s				
720sh	722s	723b		734vs
742s	737s			
756vs	778s		764vs	
775sh	802b	818b	802m	805m, b
837w				832m
849w	850w	851s	859b	
	870s			
	895sh	896s		
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	15,3 (15,1)	3,11 (3,70)	19,8 (20,1)		60,6 (61,0)
(10)			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	36,3 (38,1)	3,18 (3,20)	15,5 (14,5)		46,2 (44,2)
(13)			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-thiopropandichloroplatinat(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. Säger, noch unveröffentlicht.
5. E. Weissflog und M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* Im Druck.