

Metallkomplexe von 3-Thiazolinen

Metal Complexes of 3-Thiazolines

Barbara Wagner^a, Jürgen Martens^b und Wolfgang Beck^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstraße 1, D-W-8000 München 2

^b Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, Postfach 2503, D-W-2900 Oldenburg

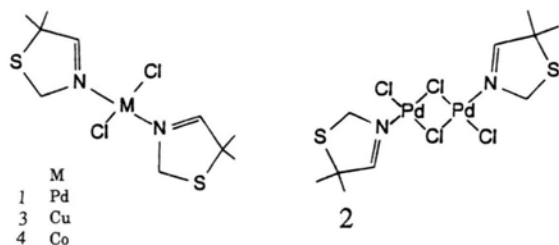
Z. Naturforsch. **47b**, 1343–1345 (1992); eingegangen am 19. Februar 1992

5,5-Dimethyl-3-thiazoline, Palladium(II) Complexes, Copper(II) Complexes

The reactions of 5,5-dimethyl-3-thiazoline (L) with PdCl_4^{2-} , PdCl_6^{2-} , CuCl_2 and CoCl_2 give the complexes ML_2Cl_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Co}$) and $\text{L}(\text{Cl})\text{PdCl}_2\text{Pd}(\text{Cl})\text{L}$. The crystal structure of *trans*- PdCl_2L_2 has been determined by X-ray diffraction.

3-Thiazoline entstehen durch Kondensation von α -Mercaptoaldehyden bzw. -ketonen mit Aldehyden oder Ketonen und Ammoniak (Asinger-Reaktion). 5,5-Dimethyl-2-isopropyl-3-thiazolin ist Zwischenprodukt für eine technische Synthese von Penicillamin; Cystein wird aus 2,2-Dimethyl-3-thiazolin hergestellt [1]. Von Dehand und Jordanov wurde eine Reihe von Palladium- und Platin(II)-Komplexen von substituierten 2-Thiazolinen [2] mit Aktivität gegen Hepatoma-Zellen [3] beschrieben. Aus unserem Arbeitskreis stammen z. B. Komplexe mit 2-Triazolinthion [4].

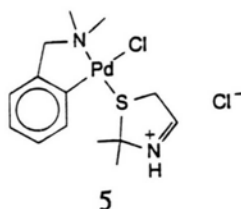
Wir setzten 5,5-Dimethyl-3-thiazolin mit PdCl_4^{2-} , PdCl_6^{2-} , CuCl_2 sowie CoCl_2 in Methanol um. Dabei konnten die Komplexe **1–4** isoliert werden.



* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/92/0900-1343/\$ 01.00/0

Mit 2,2-Dimethyl-3-thiazolin und 2,2,5,5-Tetramethyl-3-thiazolin verliefen diese Umsetzungen nicht erfolgreich. Offenbar verhindern die Methylsubstituenten am C-2-Atom die Koordination. Als Ausnahme hierzu findet man in **5**, das aus Di- μ -chlorobis(N,N-dimethylbenzylamin-2-C,N)dipalladium erhalten wurde, 2,2-Dimethyl-3-thiazolidin als Hydrochlorid über das Schwefelatom am Palladium gebunden.



Im IR-Spektrum von **5** treten die für NH^+ typischen Absorptionen bei $2678\text{--}2474\text{ cm}^{-1}$ auf. Dabei läßt sich nicht entscheiden, ob die Aminogruppe *trans* zum Chlor- oder zum Schwefel-Atom steht.

Aus einer Lösung von **1** in Dichlormethan wurden für eine Röntgenstrukturanalyse (Tab. I–III) geeignete Kristalle erhalten. Abb. 1 zeigt die *trans*-Struktur von **1**. Die Koordination des 3-Thiazolins erfolgt über das N-Atom, wie auch für Komplexe mit 2-Thiazolin gefunden wurde [2]. Das Molekül besitzt eine Punktsymmetrie mit dem Palladium-Atom als Inversionszentrum. Die Ebene des Thiazolin-Rings C1–N–C2–C3–S (mittlere Abweichung von dieser Ebene 4 pm) bildet mit der Koordinationsebene einen Winkel von 96° . Der Imin-Bindungsabstand C2–N ist mit $125,1(5)\text{ pm}$ gegenüber C=N-Abständen in Schiffbase-Komplexen verkürzt [5]. Die übrigen Bindungsabstände entsprechen der Erwartung.

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **1**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd	5000	0	5000	36(1)
Cl	2882(2)	-1201(1)	5160(1)	55(1)
S	3372(2)	4013(1)	6188(1)	51(1)
N	3895(5)	1778(3)	5076(4)	39(2)
C(1)	4564(7)	2413(5)	6465(5)	56(2)
C(2)	2613(6)	2385(4)	4043(5)	44(2)
C(3)	1829(6)	3650(4)	4268(4)	42(2)
C(4)	-22(7)	3304(6)	3938(7)	62(3)
C(5)	1786(9)	4855(7)	3356(7)	72(3)



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **1**.

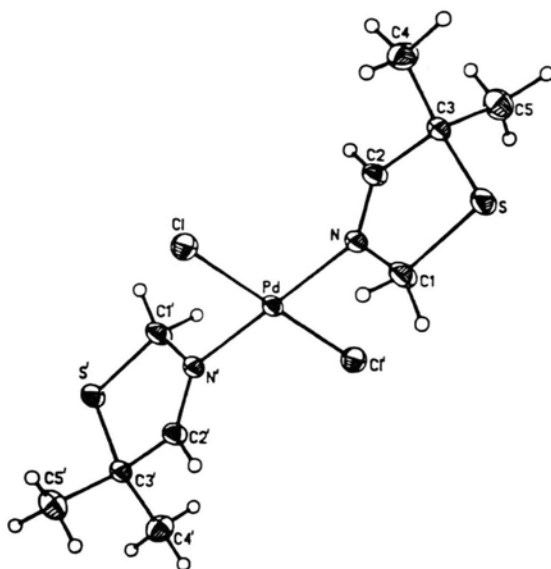
Pd–Cl	229,5(2)	Pd–N	200,3(4)
S–C1	180,8(5)	S–C3	183,9(4)
N–C1	144,3(6)	N–C2	125,1(5)
C2–C3	149,0(7)	C3–C4	152,5(8)
C3–C5	152,0(8)		
Cl–Pd–N	89,5(1)	Cl–Pd–Cl'	180,0(1)
N–Pd–Cl'	90,5(1)	Cl–Pd–N'	90,5(1)
N–Pd–N'	180,0(1)	Cl'–Pd–N'	89,5(1)
C1–S–C3	92,7(2)	Pd–N–C1	117,9(3)
Pd–N–C2	126,8(3)	C1–N–C2	115,2(4)
S–C1–N	107,8(3)	N–C2–C3	121,3(4)
S–C3–C2	108,7(4)	S–C3–C5	110,3(3)
C2–C3–C5	112,0(5)	C4–C3–C5	111,1(4)

Tab. III. Kristallographische Daten von **1**.

Kristall-Parameter	
Summenformel	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ S ₂ Pd
Molmasse [g/mol]	407,7
Kristallgröße [mm]	0,3 × 0,25 × 0,1
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [pm]	888,5(2)
b [pm]	966,9(2)
c [pm]	1091,6(2)
α [°]	90
β [°]	121,670(0)
γ [°]	90
V [nm ³]	0,7981(3)
Z	2
ρ _{ber} [g/cm ⁻³]	1,70
μ [mm ⁻¹]	1,72
Meßparameter	
Meßtemperatur [°C]	20
Meßbereich 2θ [°]	2–50
Meßgeschw. [°/min]	1,8–29,3
Scanbreite/Untergr. [°]	0,8/0,5
Reziprokes Gitter	±h, ±k, -l
Gemessene Reflexe	3021
Symm. unabh. Reflexe beobachtet mit I > 2σ(I)	1417
	1126
Strukturlösung und Verfeinerung	
Lösung Phasenproblem	direkte Methoden
R	0,0290
R _w	0,0282
g	0,0002
Verf. Parameter	106
GOOF	1,01
Restelektronendichte [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	+0,34/-0,58
Emp. Abs. korr. (min. rel. Trans.)	0,237

Experimenteller Teil

Darstellung der Verbindungen **1–4**: 0,43 mmol des entsprechenden Metallchlorids (Na₂PdCl₄,

Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; die Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

K₂PdCl₆, CuCl₂, CoCl₂) werden in 3 ml absolutem Methanol aufgenommen. Man tropft 100 mg (0,87 mmol) 5,5-Dimethyl-3-thiazolin zu und rührt bei R.T. Das Produkt fällt aus der Reaktionslösung aus und wird durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt. Man wäscht dreimal mit Methanol.

1: C₁₀H₁₈Cl₂N₂S₂Pd (407,7)

Gef. C 28,81 H 4,43 N 6,72%,
Ber. C 29,46 H 4,45 N 6,87%.

Gelbe Nadeln, Schmp. (Zers.) 219–227 °C, Ausb. 34%. – IR (cm⁻¹, KBr): 1663 s (C=N), 334 m, 320 sh (PdCl). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7,73 (t, 1H, 4-H), 5,30 (d, 2H, 2-H), 1,57 (s, 6H, CH₃).

2: C₁₀H₁₈Cl₄N₂S₂Pd₂ (585,0)

Gef. C 20,52 H 3,82 N 4,13%,
Ber. C 20,53 H 3,10 N 4,79%.

Orangefarben, Schmp. (Zers.) ab 248 °C, Ausb. 32%. – IR (cm⁻¹, KBr): 1656 m (C=N), 333 m, 303 m (PdCl).

3: C₁₀H₁₈Cl₂N₂S₂Cu · 3H₂O (418,9)

Gef. C 28,43 H 4,28 N 6,48%,
Ber. C 28,67 H 5,78 N 6,69%.

Farblos, Schmp. (Zers.) ab 242 °C, Ausb. 82%. – IR (cm⁻¹, KBr): 1637 m (C=N).

4: $C_{10}H_{18}Cl_2N_2S_2Co$ (360,2)

Gef. C 33,53 H 5,88 N 8,68%,

Ber. C 33,34 H 5,04 N 7,78%.

Blaugrün, Schmp. (Zers.) ab 249 °C, Ausb. 16%. – IR (cm^{-1} , KBr): 1646 s (C=N).

5: 180 mg (0,33 mmol) Di- μ -chloro-bis(N,N-dimethylbenzylamin-2-C,N)dipalladium(II) und 38 mg (0,33 mmol) 2,2-Dimethyl-3-thiazolin werden in 4 ml absolutem CH_2Cl_2 über Nacht bei R.T. gerührt. Aus der orangebraunen Reaktionslösung kann mit Ether ein dunkelorangeter Niederschlag gefällt werden, der abgetrennt und zweimal mit Ether gewaschen wird.

 $C_{14}H_{22}Cl_2N_2SPd$ (427,7)

Gef. C 40,42 H 5,34 N 6,39%,

Ber. C 39,31 H 5,18 N 6,55%.

Orangebraun, Schmp. (Zers.) ab 258 °C, Ausb. 77%. – IR (cm^{-1} , KBr): 2678–2474 m (NH), 1647 m (C=N), 325, 322 w (PdCl).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56145, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

-
- [1] J. Martens, H. Offermanns und P. Scherberich, *Angew. Chem.* **93**, 680 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 668 (1981) und dort zitierte Literatur.
[2] J. Dehand und J. Jordanov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 743; *Inorg. Chim. Acta* **17**, 37 (1976).
[3] J. Dehand, J. Jordanov und J. P. Beck, *Chem. Biol. Interact.* **11**, 605 (1975).

- [4] W. Beck und K. Burger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 173 (1977).
[5] Vgl. z. B. K. J. McCullough, P. Bladon, T. Janecki und P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2503; N. Steiner, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.* **121**, 1759 (1988).
[6] A. C. Cope und E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 909 (1968).