

Untersuchungen zur Struktur von Co(III)- und Ni(II)-Komplexen der Pyridin-2,6-di(monothiocarbonsäure)

Structural Investigations of Co(III)- and Ni(II)-Complexes of Pyridine-2,6-di(monothiocarboxylic Acid)

Ulrich H. W. Hildebrand

Kernforschungsanlage Jülich GmbH, IRB, Postfach 1913, D-5170 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Johann Lex*

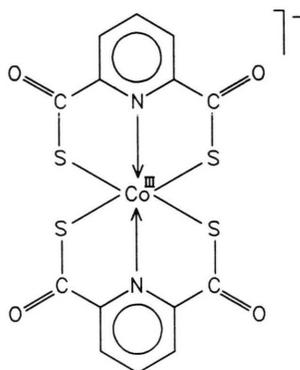
Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 4, D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

Z. Naturforsch. **44b**, 475–480 (1989); eingegangen am 7. November 1988

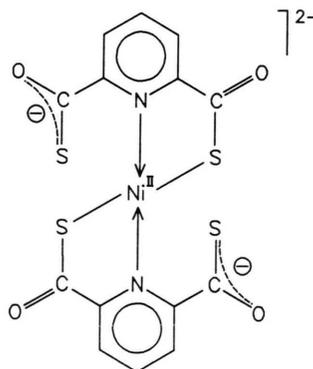
Pyridine-2,6-di(monothiocarboxylic Acid) Complexes

The preparation and structure elucidation of Co(III)- and Ni(II)-complexes of pyridine-2,6-di(monothiocarboxylic acid) are reported. The Co ion chelates two of these tridentate ligands to form the octahedral bis(pyridine-2,6-dicarbothioato)-cobaltat(III), whereas the Ni ion coordinates only with two of the three binding sites of each ligand to give a tetrahedral complex. Bis(pyridine-2,6-dicarbothioato)-nickelat(II) is stable only in the absence of O₂; it polymerizes by formation of disulfid bridges between the free thiocarboxyl groups if exposed to air.

Vor einigen Jahren wurde die Pyridin-2,6-di(monothiocarbonsäure) als Sekundärmetabolit verschiedener Bakterienstämme aus der Gattung der Pseudomonaden entdeckt [1, 2]. Sie wird von den Bakterien in das Kulturmedium abgegeben und kann dort in Gegenwart von Fe(II)- und Fe(III)-Ionen intensiv blau bzw. braun gefärbte Chelatkomplexe bilden [1, 3]. Auffällig ist, daß die Komplexe ein reversibles Redoxsystem mit einem Normalpotential bilden, das im Bereich des am Elektronentransport der bakteriellen Atmungskette beteiligten terminalen Cytochroms liegt [4]. Bemerkenswert ist auch die Stabilität des Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-ferrats(III), das z. B. von Cyanidionen nur in geringem Maße angegriffen wird [4]. In Ergänzung der früheren Arbeiten werden nun die synthetischen Co(III)- und Ni(II)-Komplexe der Pyridin-2,6-di(monothiocarbonsäure) sowie eines Polymeren des Nickelkomplexes beschrieben.

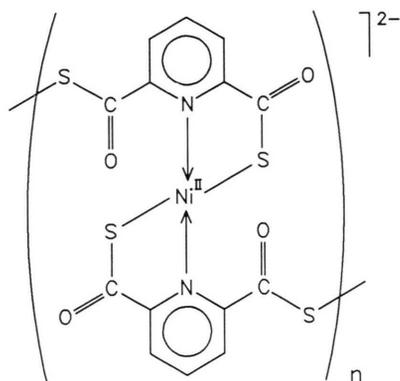


Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-cobaltat(III)



Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-nickelat(II)

* Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Lex.



Polymeres Disulfid von Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-nickelat(II)

Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-cobaltat(III)

Die Struktur des Co(III)-Komplexes ähnelt erwartungsgemäß stark der des entsprechenden Fe-Komplexes [3]. In beiden Fällen liegt eine verzerrt oktaedrische Struktur vor. Durch die Besetzung der d-Orbitale des Co(III)-Ions mit sechs Elektronen ist der Valence-Bond-Theorie zufolge die Bildung von d^2sp^3 -Hybridorbitalen bei der Komplexbildung vorgegeben, und die Geometrie der Hybridorbitale bestimmt die Struktur des Komplexes.

Wie die Röntgenstrukturanalyse belegt, sind die Bindungslängen der Co–N- und der Co–S-Bindung etwas kürzer als die entsprechenden Bindungen im

Fe(III)-Komplex (s. Tab. I). Besonders deutlich ist der Unterschied bei den Metall-Stickstoff-Bindungen. Während diese beim Fe-Komplex um durchschnittlich 14,8% kürzer sind als die Metall-Schwefel-Bindungen, sind die Co–N-Bindungen um 15,7% kürzer. Dies verstärkt die Verzerrung der oktaedrischen Struktur des Co-Komplexes im Vergleich zum Fe-Komplex, und es wird zusätzlich die Ebene der Thiocarboxylatgruppen aus der Ebene des Pyridinringes herausgedreht (s. Abb. 1).

Dieser Befund der Verkürzung der Bindungslängen steht im Einklang mit den Aussagen der Irving-Williams-Reihe über Komplexstabilitäten, die für Co(III)-Komplexe eine größere Stabilität als für Fe(III)-Komplexe angibt [5]. Die Erhöhung der Komplexstabilität und damit die Erhöhung der Bindungsstärken ist verbunden mit der Abnahme der Bindungslängen.

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen im Co(III)- und im Fe(III)-Komplex der Pyridin-2,6-di(monothiocarbonsäure); M = Metall.

Bindungslängen [Å] im	Co(III)-	Fe(III)-Komplex [3]
M–S(1)	2,265	2,299
M–S(2)	2,255	2,279
M–S(3)	s. M–S(1)	2,267
M–S(4)	s. M–S(2)	2,275
M–N(1)	1,907	1,948
M–N(2)	s. M–N(1)	1,939

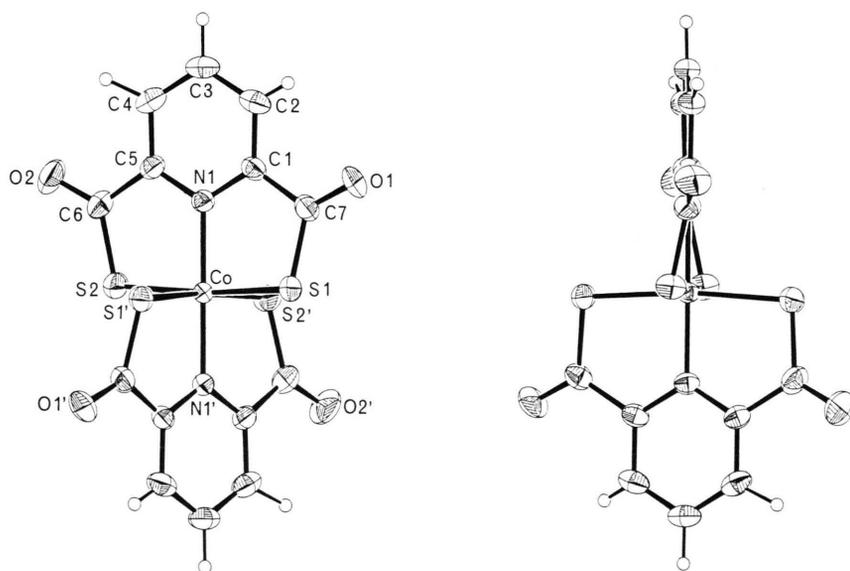


Abb. 1. Struktur des Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-cobaltat(III)-Anions im Kristall aus zwei verschiedenen Blickrichtungen.

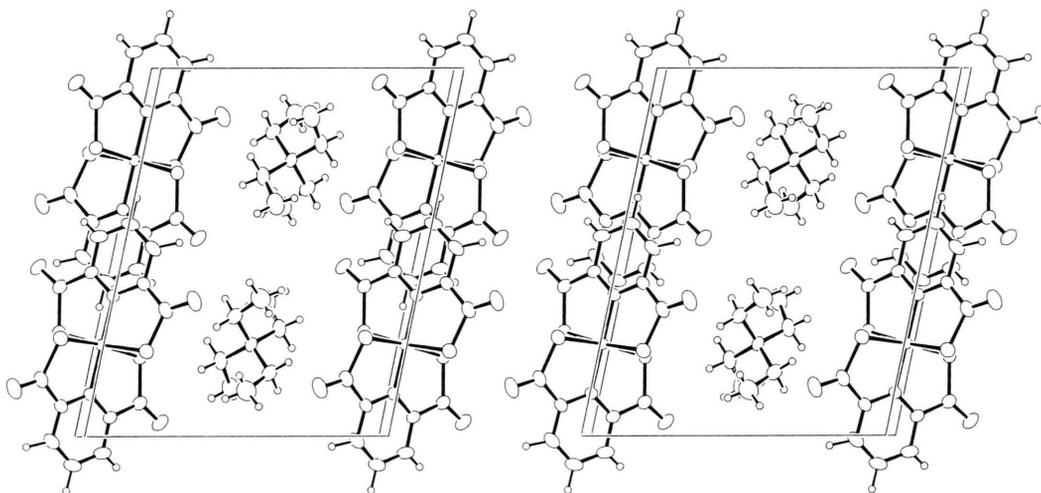


Abb. 2. Stereobild der Elementarzelle von Kristallen des Tetraethylammonium-bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-cobaltat(III).

Im Gegensatz zum d^5 -System des Fe(III)-Komplexes mit einem ungepaarten Elektron sind beim Co(III)-Komplex alle d-Orbitale voll besetzt, so daß der Co-Komplex diamagnetische Eigenschaften hat. Demzufolge unterliegt eine NMR-Messung der Co-Verbindung keiner paramagnetischen Störung wie im Falle des Fe-Komplexes, und die aromatischen Protonen der beiden Pyridinringe zeigen eine chemische Verschiebung von $\delta = 8,33$ (Triplet: H- γ) und 7,95 ppm (Dublett: H- β). Als Gegenion für das einfach negativ geladene Komplexanion liegt ein Tetraethylammoniumion vor, dessen ^1H -Signale bei $\delta = 3,18$ (Quartett: $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$) und bei 1,14 ppm (Triplet mit überlagelter Feinstruktur: $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$) gefunden werden.

Die Molekülschwingungen im Co(III)- und Fe(III)-Komplex sind durch die gleichartige Koordination der Liganden ebenfalls sehr ähnlich. Die Unterschiede erstrecken sich im wesentlichen nur auf eine geringfügige Verschiebung der Schwingungsfrequenzen, s. Tab. II.

Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-nickelat(II)

Völlig anders als bei dem Co- und dem Fe-Komplex sind die Verhältnisse beim Ni(II)-Komplex der Pyridin-2,6-di(monothiocarbonsäure). Hier deuten die spektroskopischen Meßwerte nicht auf ein oktaedrisches, sondern auf ein tetraedrisches Koordinationszentrum hin.

Tab. II. Molekülschwingungen im Co(III)- und im Fe(III)-Komplex der Pyridin-2,6-di(monothiocarbonsäure); in beiden Fällen wurde das Tetraethylammonium-Salz der Komplexe für die Messungen eingesetzt.

Molekülschwingungen [cm^{-1}] im		
Co(III)-	Fe(III)-Komplex [3]	
2988	2989:	aromatische C—H (Valenzschwingung)
1611	1618:	Carbonyl-Gruppe (Valenzschwingung)
1580	1586:	Carbonyl-Gruppe (Valenzschwingung)
1405	1404	
1257	1255	
928	921:	C—S* (Valenzschwingung)
824	823	
752	751:	aromatische C—H (Deformationsschwingung)
392	391	

* Die C—S-Schwingung liegt bei relativ hohen Wellenzahlen, weil diese Bindung Doppelbindungsanteile aufweist; gemessene Bindungslänge: 1,725 bzw. 1,726 Å im Co-Komplex, Literaturwerte für C=S: 1,61 Å und C—S: 1,81 Å [6].

Ein wesentlicher Hinweis liegt im IR-Spektrum, das im Bereich von 2800–2340 und 2260–1950 cm^{-1} Kombinationsschwingungen aufweist. Diese zeigen zusammen mit einer Bande bei 1634 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung) eine Thiocarboxylat-Gruppe an, die nicht koordinativ an das Nickelatom gebunden ist. Ein ganz ähnliches Schwingungsbanden-Muster wird auch bei Pyridinium-pyridinium-2,6-dicarbothioat beobachtet, in dem ebenfalls eine freie Thio-

carboxylatgruppe vorliegt [7]. Daneben deuten Schwingungsbanden bei 945 und im Bereich von 1400–1600 cm^{-1} auf C–S- und Carbonyl-Bindungen hin, wie sie auch beim Co- und Fe-Komplex gefunden werden. Somit fungiert des Pyridinium-2,6-dicarbothioat nicht als dreizähliger, sondern nur als zweizähliger Ligand des Nickels. Dies legt eine tetraedrische oder eine quadratisch-planare Struktur nahe.

Eine Entscheidung ermöglicht eine NMR-Messung, die den paramagnetischen Charakter des Komplexes anzeigt: Die Resonanzsignale der aromatischen Protonen im Pyridinium-2,6-dicarbothioat-System finden sich bei $\delta = 66,12$ sowie bei 19,55 ppm, und sie sind stark verbreitert. Da quadratisch-planare Nickel(II)-Komplexe auf Grund der dsp^2 -Hybridisierung immer diamagnetisch sind, muß im vorliegenden Fall eine sp^3 -Hybridisierung, die zwei d-Orbitale im einfach besetzten Zustand beläßt, angenommen werden [5]. Die sp^3 -Hybridorbitale wiederum geben die tetraedrische Struktur des Komplexes vor.

Der spektroskopische Befund wird auch durch das chemische Reaktionsverhalten des Komplexes untermauert: unter Lufteinwirkung wird der Schwefel der unkomplexierten Thiocarboxylatgruppe mit dem gleichen Strukturelement eines zweiten Komplexions leicht zu einer Disulfidbrücke oxidiert. Somit werden Oligomere bzw. Polymere des Nickel-Komplexes gebildet, die infolge ihrer geringen Löslichkeit als rosafarbener Niederschlag aus der Reaktionslösung ausfallen.

Polymeres Disulfid des Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-nickelat(II)

Die Disulfidbildung wird belegt durch charakteristische Unterschiede der IR-Spektren von monomeren und polymerem Komplex. Ein direkter Nachweis der S–S-Valenzschwingung ist wegen der erwartungsgemäß sehr geringen Intensität dieser Schwingung nicht möglich, doch zeigen sich charakteristische Veränderungen an den zur Disulfidbrücke benachbarten Carbonylgruppen. Deren Valenzschwingung verschiebt sich von 1634 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen (1715 cm^{-1}). Dies entspricht der Erwartung, denn durch die Reaktion am Schwefelatom wird die Elektronendelokalisierung der Thiocarboxylatgruppe aufgehoben, der C–O-Doppelbindungscharakter gestärkt und die Schwingungsfrequenz entsprechend erhöht. Zum Vergleich sei der

Wert von Dibenzoyldisulfid, $(\text{Ph}-\text{CO}-\text{S})_2$, angeführt, das bei 1699 und 1682 cm^{-1} Schwingungsbanden zeigt [8]. – Gestützt wird diese Interpretation durch das Fehlen jeglicher Kombinationsschwingungen im IR-Spektrum.

Die Carbonylbanden der komplexierten Thiocarboxylatgruppen finden sich bei 1646 und 1627 cm^{-1} . Das Muster der übrigen Schwingungsbanden ist dem der beiden anderen Komplexe sehr ähnlich (s. Exp. Teil).

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Eigenschaften des Nickelkomplexes werden durch die Disulfidbrückenbindung nicht wesentlich beeinflusst. Der paramagnetische Charakter des Komplexes bleibt erhalten und damit auch die paramagnetische Störung der NMR-Messung. Die aromatischen Protonen der Pyridinsysteme finden sich bei $\delta = 69,7$ und bei 18,04 ppm, die Protonen von Tetraethylammonium-Gegenionen bei 3,16 und bei 1,13 ppm. Zusätzlich zu den paramagnetischen Einflüssen wirkten sich die geringe Löslichkeit und ungelöstes Material des polymeren Disulfids in der DMSO- d_6 -Lösung störend auf die Messung aus, so daß die Integration der Meßsignale nicht möglich war. Das Verhältnis von komplexierten Liganden zu Tetraethylammoniumionen – und damit das Ausmaß der Polymerisation – ließ sich deshalb nicht ermitteln.

Neben einer intermolekularen Disulfidbrückenbindung wäre eine intramolekulare Disulfidbildung denkbar. Studien an einem Modell des Komplexes haben aber ergeben, daß dies aus sterischen Gründen unter Beibehaltung der tetraedrischen Struktur nicht möglich ist.

Bemerkenswert ist schließlich, daß die Neigung zur Ausbildung einer Disulfidbindung beim Nickelkomplex wesentlich größer ist als bei der unkomplexierten Säure. Die unkomplexierte Säure kann auch im gelösten Zustand über Monate hinweg unzersetzt aufbewahrt werden. – Die Reversibilität der Disulfidbildung konnte durch Reduktion mit Natriumdititionit erfolgreich geprüft werden.

Experimentelles

Geräte: Röntgen: Enraf-Nonius-Einkristalldiffraktometer CAD-4. NMR: Bruker AM 300 (300 MHz; Lösungsmittel: DMSO- d_6 , interner Standard: DMSO- d_5 mit $\delta = 2,49$ ppm; Meßtemperatur: 296 K). IR: Perkin-Elmer 283 (CsI-Preßling). UV/VIS: Beckmann Spectrophotometer 25 (Lösungsmittel Methanol).

Synthesen:**Tetraethylammonium-bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-cobaltat(III)****a) Synthese ausgehend von Pyridinium-pyridinium-2,6-dicarbothioat**

27,6 mg (ca. 0,1 mmol) Pyridinium-pyridinium-2,6-dicarbothioat wurden in 7,5 ml Wasser gelöst, mit 50 mg (ca. 0,4 mmol) Kobalt(II)-hydroxydcarbonat versetzt und zwei Minuten geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde die durch die Komplexbildung braun gefärbte Lösung filtriert, der Filtrerrückstand mit Wasser gründlich ausgewaschen und die Lösungen nach Vereinigung (zusammen ca. 25 ml) mit soviel Tetraethylammoniumchlorid versetzt, bis kein gelbbrauner Niederschlag mehr ausfiel (ca. 30 mg). Nach Abfiltrieren des Niederschlags, Auswaschen mit kaltem Wasser sowie erneutem Lösen des Niederschlags in 15 ml Aceton und 3,5 ml Wasser kristallisierten im Verlauf von einigen Wochen 17 mg (58% Ausbeute bezogen auf die Thiosäure) dunkelbraune, glänzende Kristalle in dem nicht verschlossenen Glasgefäß aus. – In Übereinstimmung mit Literaturangaben [9] wird das Co(II)-Ion während der Komplexierung zum Co(III) oxidiert.

b) Synthese ausgehend von Pyridin-2,6-di(monothiocarbonsäure)

40 mg (0,2 mmol) Pyridin-2,6-di(monothiocarbonsäure) wurden nach Lösen in 3 ml CH₂Cl₂ mit überschüssigem (50 mg) Kobalt(II)-hydroxydcarbonat (gelöst in 10 ml Wasser) versetzt und kräftig für zwei Minuten geschüttelt. Die braune Lösung wurde filtriert, der Filtrerrückstand mit 10 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Lösungen wie zuvor mit Tetraethylammoniumchlorid versetzt. Die Aufarbeitung des Niederschlags erfolgte entsprechend den obigen Angaben mit dem Unterschied, daß das Produkt aus 40 ml Aceton/Methanol = 4:1 und Zusatz von 2 ml Wasser umkristallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 35 mg (60%) Tetraethylammonium-bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-cobaltat(III).

Röntgendaten [10]:**Kristallparameter:**

$$a = 11,531(2) \text{ \AA}$$

$$b = 7,981(1) \text{ \AA}$$

$$c = 14,207(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 101,77(2)^\circ$$

Monoklin**Raumgruppe P2/c (Nr. 13)****Zellbesetzung Z = 2**

$$R = 0,029$$

$$R_w = 0,037$$

2626 Reflexe [I > 2σ(I)]

$$\text{Dichte (ber.) } 1,514 \text{ g cm}^{-3}$$

Bindungslängen (mit Standardabweichungen), [Å]

$$\text{Co-S(1), Co-S(1')} \quad 2,265(1)$$

$$\text{Co-S(2), Co-S(2')} \quad 2,255(1)$$

$$\text{Co-N(1), Co-N(1')} \quad 1,907(1)$$

$$\text{S(1)-C(7), S(1')-C(7')} \quad 1,725(2)$$

$$\text{S(2)-C(6), S(2')-C(6')} \quad 1,726(2)$$

$$\text{O(1)-C(7), O(1')-C(7')} \quad 1,221(3)$$

$$\text{O(2)-C(6), O(2')-C(6')} \quad 1,217(2)$$

$$\text{N(1)-C(1), N(1')-C(1')} \quad 1,350(2)$$

$$\text{N(1)-C(5), N(1')-C(5')} \quad 1,350(2)$$

$$\text{C(1)-C(7), C(1')-C(7')} \quad 1,494(2)$$

$$\text{C(5)-C(6), C(5')-C(6')} \quad 1,497(3)$$

Bindungswinkel (mit Standardabweichungen), [°]

$$\text{S(1)-Co-S(2), S(1')-Co-S(2')} \quad 173,90(2)$$

$$\text{S(1)-Co-N(1), S(1')-Co-N(1')} \quad 86,99(4)$$

$$\text{S(2)-Co-N(1), S(2')-Co-N(1')} \quad 86,96(4)$$

$$\text{S(1)-Co-N(1'), N(1)-Co-S(1')} \quad 93,47(4)$$

$$\text{S(2)-Co-N(1'), N(1)-Co-S(2')} \quad 92,57(4)$$

$$\text{S(1)-Co-S(2'), S(2)-Co-S(1')} \quad 88,92(2)$$

$$\text{S(1)-Co-S(1')} \quad 92,25(2)$$

$$\text{S(2)-Co-S(2')} \quad 90,54(2)$$

$$\text{N(1)-Co-N(1')} \quad 179,34(4)$$

$$\text{Co-S(1)-C(7), Co-S(1')-C(7')} \quad 97,64(7)$$

$$\text{Co-S(2)-C(6), Co-S(2')-C(6')} \quad 98,03(7)$$

¹H-NMR: 8,33 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H): aromatische Protonen, H-γ; 7,95 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H): aromatische Protonen, H-β; 3,18 (q, *J* = 7,5 Hz, 8H): N(CH₂CH₃)₄⁺; 1,14 ppm (m, *J* = 7,5 + 1,8 Hz, 12H): N(CH₂CH₃)₄⁺.

IR: 2988: ν_{C-H} (Aromat), 1611 + 1580: ν_{C=O}, 1490, 1456, 1444, 1405, 1395, 1257, 1177, 1145, 1001, 928: ν_{C-S}, 824, 789, 752, 392 cm⁻¹.

UV [λ_{max} (log ε)]: 240 (4,58), 268 sh (4,42), 365 (4,31), 490 sh (3,24).

Bispyridinium-bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-nickelat(II)

69,5 mg (0,25 mmol) Pyridinium-pyridinium-2,6-dicarbothioat wurde in 20 ml Aceton/Wasser = 1:1 gelöst, mit ca. 59 mg (1 mmol) Nickelpulver versetzt, bei 24 °C geschüttelt und nach 90 min das überschüssige Nickel abfiltriert. Während des langsamen Verdunstens des Lösungsmittels aus einem offenen Gefäß fielen zunächst 20 mg eines rosafarbenen Niederschlags [polymeres Disulfid vom Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-nickelat(II)] aus, der nach drei Tagen abfiltriert wurde. Anschließend schied sich 25 mg (33%) des kristallinen, schwarzbraunen Produktes (verunreinigt mit einer geringen Menge an Disulfid, das ausgelesen werden konnte) ab. – Die Darstellung des Komplexes durch Umsetzung

des elementaren Metalls wurde bereits beim Eisenkomplex mit Erfolg angewandt [3]. Selbstverständlich konnte der Nickelkomplex auch aus Ni(II)-Salzen synthetisiert werden. – Die Bildung des Disulfids kann durch Arbeiten unter Inertgas (Argon) deutlich eingeschränkt werden.

$^1\text{H-NMR}$: 66,12 (s, 4H) + 18,55 ppm (s, 2H): aromatische Protonen der Pyridinium-2,6-dicarbothioato-Liganden; ca. 11 ppm (stark verbreitertes Singulett, 2H): $\text{N}^+\text{-H}$ der Pyridiniumkationen; 8,75 (s, 4H) + 8,48 (s, 2H) + 7,95 ppm (s, 4H): aromatische Protonen der Pyridiniumkationen.

IR: 3082: $\nu_{\text{C-H}}$ (Pyridiniumionen), 2800–2340 + 2260–1950: Thiocarboxylat-Kombinationsschwingungen, 1634, 1589, 1546 + 1482 + 1450 sh + 1430 sh + 1400 sh: $\nu_{\text{C=O}}$, 1346, 1250, 1194, 1080, 1018, 999, 945: $\nu_{\text{C-S}}$, 821, 756, 745, 679, 593, 505, 405, 367, 229.

UV [λ_{max} (log ϵ): 242 sh (4,52), 249 (4,53), 255 (4,53), 262 (4,49), 332 (4,24), 581 (2,97).

Polymeres Disulfid von Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-nickelat(II)

Das Disulfid bildet sich zusammen mit Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-nickelat(II) bei der oben beschriebenen Synthese und kann, auch wenn die Löslichkeit sehr gering ist, aus Methanol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$

umkristallisiert werden. Es kristallisiert in Form von sehr feinen, rosafarbenen Nadelbüscheln aus.

Zur Bindung von Tetraethylammoniumionen an den endständigen Thiocarboxylatgruppen der Polymerketten wurden ca. 20 mg Pyridinium-pyridinium-2,6-dicarbothioat mit ca. 20 mg NiCl_2 und nach kurzem Schütteln mit etwa der gleichen Menge $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ versetzt. Der resultierende braune Niederschlag wurde filtriert, gründlich nachgewaschen (bis zur Neutralität des Wassers) und in Aceton erneut gelöst. Während des mehrwöchigen Stehens im offenen Glasgefäß fielen aus der zunächst braunen Lösung ca. 7 mg des rosafarbenen Disulfids aus. Der Austausch der Pyridiniumionen gegen $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -Ionen ist möglich, weil der zunächst monomere Pyridiniumkomplex wasserlöslich, der $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -Komplex dagegen wasserunlöslich ist.

$^1\text{H-NMR}$: 69,7 (sehr breites Singulett) + 18,04 ppm (sehr breites Singulett): aromatische Protonen der Pyridinium-2,6-dicarbothioato-Liganden; 3,16 ppm (s, 2H): $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$; 1,13 ppm (s, 3H): $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$.

IR: 3081: $\nu_{\text{C-H}}$ (Pyridiniumionen), 1715: $\nu_{\text{C=O}}$ (neben Disulfidbrücke), 1646 + 1617: $\nu_{\text{C=O}}$ (komplexierte Thiocarboxylatgruppen), 1599, 1491, 1452, 1268, 1218, 948, 894, 833, 764, 703, 650.

UV [λ_{max} (log ϵ): 235 sh (4,16), 257 sh (4,22), 265 (4,23), 327 sh (3,83).

- [1] W. Ockels, A. Römer, H. Budzikiewicz, H. Korth und G. Pulverer, „An Fe(II) complex of pyridine-2,6-di(monothiocarboxylic acid) – a novel bacterial metabolic product“, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3341.
- [2] H. Budzikiewicz, U. Hildebrand, W. Ockels, M. Reiche und K. Taraz, „Weitere aus dem Kulturmedium von ‚Pseudomonas putida‘ isolierte Pyridinderivate – Genuine Metaboliten oder Artefakte?“, *Z. Naturforsch.* **38b**, 516 (1983).
- [3] U. Hildebrand, J. Lex, K. Taraz, S. Winkler, W. Ockels und H. Budzikiewicz, „Untersuchungen zum Redox-System Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-ferrat(II)/-ferrat(III)“, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1607 (1984).
- [4] U. Hildebrand, K. Taraz, H. Budzikiewicz, H. Korth und G. Pulverer, „Dicyano-bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-ferrat(II)/-ferrat(III), ein weiteres eisenhaltiges Redoxsystem aus der Kulturlösung eines Pseudomonas-Stammes“, *Z. Naturforsch.* **40c**, 201 (1985).
- [5] E. Uhlemann, Einführung in die Koordinationschemie, S. 60, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1977).
- [6] A. F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.–90. Aufl., S. 129, Walter de Gruyter, Berlin (1976).
- [7] U. Hildebrand, W. Ockels, J. Lex und H. Budzikiewicz, „Zur Struktur eines 1:1-Adduktes von Pyridin-2,6-dicarbothiosäure und Pyridin“, *Phosphorus and Sulfur* **16**, 361 (1983). – Der Bereich der C=O-Valenzschwingungen im Pyridinium-pyridinium-2,6-dicarbothioat ist etwas unübersichtlich; neben zwei sehr intensiven Banden finden sich zwei schwache Schwingungen bei 1639 und 1619 cm^{-1} . Wegen ihrer relativ geringen Intensität wurden diese Banden ebenso wie die Kombinationsbanden von 2800 bis 2400 und von 2250 bis 1900 cm^{-1} in der Publikation [7] nicht aufgeführt. Für den Vergleich mit Bis(pyridin-2,6-dicarbothioato)-nickelat(II) sind sie dagegen von großer Bedeutung.
- [8] Ch. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 2. Aufl., Milwaukee (1975).
- [9] Ref. [5], S. 45.
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Ges. für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53717, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.