

Thiobenzamid-thiobenzimid-bromo-kupfer(II), [Cu(PhCSNH₂)(PhCSNH)Br]₂

Thiobenzamide-thiobenzimide-bromo-copper(II),
[Cu(PhCSNH₂)(PhCSNH)Br]₂

Pilar Souza, Agueda Arquero, Azucena García-Onrubia, Vicente Fernández*

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,
Canto Blanco, E-28049 Madrid, Spanien

Ana María Leiva

Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile,
Casilla 6177, Santiago, Chile

Ulrich Müller

Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **44b**, 946–950 (1989); eingegangen am 13. März 1989

Thiobenzamide-thiobenzimide-bromo-copper(II), Synthesis, Spectra, Crystal Structure

The title compound **1** was obtained by the reaction of CuBr₂ and thiobenzamide in methanol. Its magnetic susceptibility and its EPR spectrum show it to be a Cu(II) compound. The two different ligands PhCSNH₂ (**2**) and [PhCSNH][−] (**3**) show up by distinct absorption bands in the IR spectrum. The crystal structure of **1** was determined by X-ray diffraction (1289 observed, unique reflexions, *R* = 0.048). Crystal data: monoclinic, space group P2₁/*n*, *Z* = 2, *a* = 912.0(2), *b* = 1859.7(8), *c* = 1006.2(6) pm, *β* = 110.73(4)°. There are dimeric, centrosymmetric molecules in which the copper atoms are linked *via* the sulfur atoms of either **2** or **3**, probably **3**. The copper atoms show the coordination of a flattened tetrahedron.

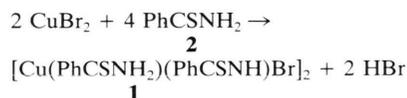
Einleitung

Von Liganden mit Schwefel- und Stickstoffatomen wie z. B. Thioharnstoffen oder Thioamiden kennt man zahlreiche Metallkomplexe [1]. Komplexe von Thiobenzamiden sind allerdings weniger gut bekannt, möglicherweise bedingt durch ihr kompliziertes Reaktionsverhalten und durch ihre leichte Hydrolysierbarkeit unter Bildung von Metallsulfiden [2]. In den meisten Fällen haben die Thioamide eine ausgeprägte Tendenz, sich über das Schwefelatom ihrer Thiocarbonylgruppe an ein Metallatom zu binden, im Sinne der Theorie der harten und weichen Säuren und Basen [3].

Die vorliegende Arbeit über das Reaktionsprodukt von Kupfer(II)-bromid mit Thiobenzamid (Benzolcarbothiamid) ist ein Teil unserer Untersuchungen über Strukturen und Eigenschaften von Thioamidderivaten [4].

Synthese, IR- und EPR-Spektrum sowie magnetische Eigenschaften von [Cu(PhCSNH₂)(PhCSNH)Br]₂ (**1**)

Die Verbindung **1** entsteht mit mäßiger Ausbeute bei der Reaktion von Kupfer(II)-bromid mit Thiobenzamid in Methanol:



Da die unten genannten Messungen für **1** eindeutig die Anwesenheit von Cu(II) anzeigen, muß einer der Liganden ein Proton abgegeben haben, d. h. es liegt ein Thioamid- und ein Thioimidligand vor. Dies steht im Einklang mit dem beobachteten IR-Spektrum (Tab. I). Wie für ein Thioamid zu erwarten, beobachtet man beim PhCSNH₂ zwei NH₂-Valenzschwingungen (3358 und 3155 cm^{−1}), eine NH₂-Deformationsschwingung (1625 cm^{−1}) und eine C–N-Valenzschwingung (1400 cm^{−1}) [6, 7]. Diese Schwingungen sind erwartungsgemäß, mit leichten Frequenzverschiebungen, auch bei **1** zu beobachten. Zusätzlich beobachten wir aber noch eine weitere NH-Valenzschwingung sowie eine Bande im Bereich von

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. V. Fernández.

Tab. I. IR-Spektrum von **1** im Vergleich zu dem von freiem PhCSNH₂ (**2**) im Bereich 200–4000 cm⁻¹.

1	2 [5, 6]	Zuordnung
3350 m	3358	ν_{as} NH ₂ (2)
3265 st		ν NH (3)
3180 m	3155	ν_s NH ₂ (2)
3105 st		Phenyl-CH
1631 st	1625	δ NH ₂ (2)
1619 st		ν C=N (3)
1597 vw	1586	Phenyl
1491 vw	1485	Phenyl
1453 m	1400	ν C-N (2)
1434 w		} Phenyl
1330 w		
1322 w	1319	
1312 w		
1300 w	1305	} ρ NH ₂ (2)
1273 st	1280	
1188 vw	1178	Phenyl
1139 vw	1135	Phenyl
1081 w		
1026 vw		
999 w	998	Phenyl
886 m	885	ν CS (2)
878 st		ν CS (3)
778 st	771	Phenyl
732 m	725	ω NH ₂
704 st	701	} Phenyl
693 st	689	
659 m		
620 m		
528 w		
492 w		
472 vw		
405 vw		

st = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach.

1620 cm⁻¹, die sich als C=N-Valenzschwingung deuten läßt; diese Schwingungen lassen sich dem Thioimidliganden zuordnen. Die Lage und Kontur der NH-Valenzschwingungen zeigt die Abwesenheit von Wasserstoffbrücken an.

1 ist nicht feuchtigkeitsempfindlich. Es löst sich in Dimethylformamid und in Acetonitril und teilweise auch in anderen organischen Lösungsmitteln. Die Leitfähigkeit einer Lösung in Acetonitril weist **1** als Nichtelektrolyten aus (88,5 S cm² mol⁻¹ bei 10⁻³ mol/l).

Das magnetische Moment von $\mu_{eff} = 1,05$ B.M. zeigt den für eine Kupfer(II)-Verbindung zu erwartenden Paramagnetismus an. Die Erniedrigung gegenüber dem Wert für ein ungepaartes Elektron (1,73 B.M.) kann durch Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferatomen im Molekül **1** gedeutet werden und wird auch sonst beobachtet, wenn zwei

Kupferatome über ein Zwischenatom miteinander verbunden sind [7]. Das EPR-Spektrum zeigt im X-Band (9,504 GHz) ein Signal bei 0,1578 T, was für dimere Cu(II)-Verbindungen charakteristisch ist. Im Gegensatz zur Reaktion von Kupfer(II)-Verbindungen mit Thioacetamid [8] und einigen anderen Thioamiden [9] wird in unserem Fall das Kupfer demnach nicht zum diamagnetischen Cu(I) reduziert.

Im elektronischen Anregungsspektrum des orangefarbenen **1** (Tab. II) sind vor allem zwei Banden bei 12121 und 21276 cm⁻¹ zu nennen, von denen die erste einem d-d-Übergang und die zweite möglicherweise der dimeren Molekülstruktur zuzuschreiben ist [10].

Kristallstruktur

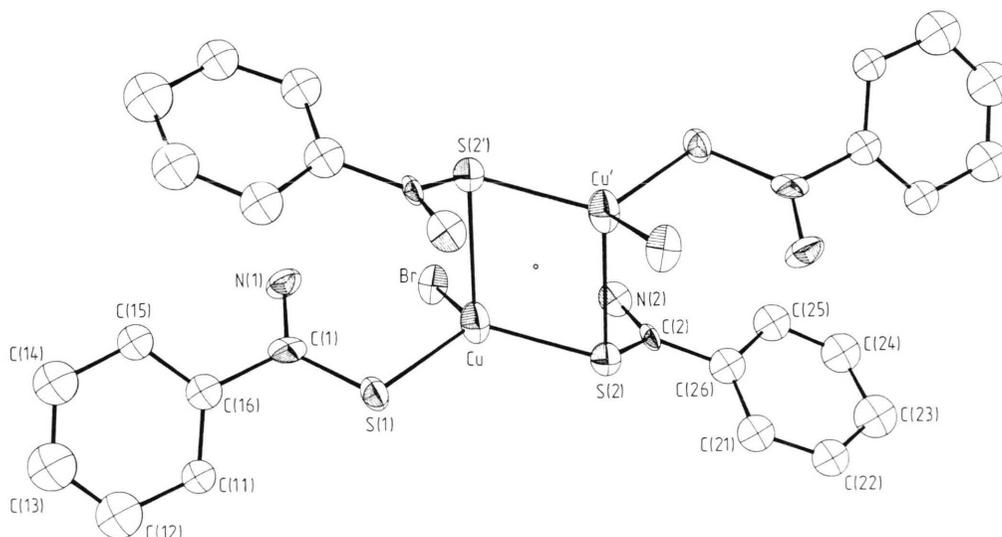
Die Kristalldaten für **1** sind in Tab. III aufgeführt. Die Kristalle sind aus dimeren, zentrosymmetrischen Molekülen aufgebaut, in denen die Kupferatome über Schwefelatome miteinander verbunden sind (Abb. 1). Von den beiden unterschiedlichen Liganden PhCSNH₂ (**2**) und [PhCSNH]⁻ (**3**) ist der eine an der Verbrückung der Cu-Atome beteiligt, während der andere als terminaler Ligand wirkt. Die Bindungsabstände CN, CS und SCu sind für die beiden Liganden sehr ähnlich (Tab. IV), so daß wir nicht mit Sicherheit entscheiden können, welcher von ihnen das Thioamid **2** bzw. das Thioimid **3** ist. Die Positionen der Wasserstoffatome, die darüber Auskunft geben würden, konnten wir nicht zuverlässig

Tab. II. Elektronenanregungsspektrum von **1** im festen Zustand und in Lösung in Dimethylformamid im Vergleich zum Spektrum von **2** (Bandenmaxima in cm⁻¹).

	1		2	
	fest	Lösung	fest	Lösung
$n-\pi^*$	27397	25641	28169	25641
$\pi-\pi^*$	37735	34482	35398	34188
d-d	6250		-	
	11111			
	12121	12048		
weitere Banden	16666		16949	
	21276		-	
	25974		26315	
	32258	30303	-	
	40816		41237	
	43859		44053	

Gitterkonstanten	$a = 912,0(2)$, $b = 1859,7(8)$, $c = 1006,2(6)$ pm, $\beta = 110,73(4)^\circ$
Zellvolumen	$1596 \cdot 10^{-30}$ m ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$ Dimere
Dichte (berechnet)	$1,73$ g cm ⁻³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Ausgelöschte Reflexe	$0k0$ mit $k = 2n+1$, $h0l$ mit $h+l = 2n+1$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator), 71,07 pm
Meßtemperatur	20 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	18; $12^\circ < \theta < 20^\circ$
Meßbereich, Abtastungsmodus	$\theta < 22^\circ$; ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	1381
Zahl der unabhängigen Reflexe	1381
Zahl der unbeobachteten Reflexe	92 mit $F < 2\sigma(F)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorption ($\mu = 38,7$ cm ⁻¹)
Strukturaufklärung	Patterson-Synthese
Verfeinerung	Minimieren von $\sum w(F_o - F_c)^2$, $w = 1/\sigma^2(F)$
Restriktionen	Phenylgruppen als starre Einheiten behandelt (C–C 139,5 pm, C–H 108 pm); isotrope Temperaturfaktoren für die Phenylatome
Verwendete Rechenprogramme	[17–20]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[21, 22]
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	4,8% für 1289 beobachtete Reflexe
$wR = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$	3,0%

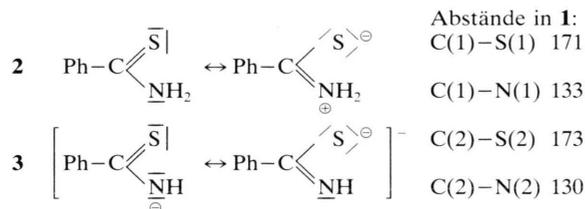
Tab. III. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.



Tab. IV. Bindungsabstände (pm) und Winkel (Grad).

Cu–Br	249,1(3)	Br–Cu–S(1)	110,3(1)
Cu–S(1)	228,7(4)	Br–Cu–S(2)	116,8(1)
Cu–S(2)	227,2(3)	Br–Cu–S(2')	96,8(1)
Cu–S(2')	265,9(4)	S(1)–Cu–S(2)	120,9(1)
Cu···Cu	304,9(3)	S(1)–Cu–S(2')	103,5(1)
C(1)–S(1)	171(1)	S(2)–Cu–S(2')	104,1(1)
C(1)–N(1)	133(1)	Cu–S(2)–Cu'	75,9(1)
C(1)–C(16)	149(1)	Cu–S(2)–C(2)	110,2(3)
C(2)–S(2)	173(1)	Cu'–S(2)–C(2)	100,7(3)
C(2)–N(2)	130(1)	Cu–S(1)–C(1)	107,4(4)
C(2)–C(26)	148(1)	S(1)–C(1)–N(1)	123,0(8)
		S(1)–C(1)–C(16)	118,2(7)
		N(1)–C(1)–C(16)	118,7(8)
		S(2)–C(2)–N(2)	121,4(7)
		S(2)–C(2)–C(26)	119,1(7)
		N(2)–C(2)–C(26)	119,5(9)

ermitteln. Der etwas kürzere Bindungsabstand C(2)–N(2) von 130 pm gegenüber C(1)–N(1) von 133 pm ist ein schwaches Indiz zugunsten von C(2)–N(2) als Imidgruppe. Dies erscheint auch plausibel, da man vom Liganden **3** eher als vom Liganden **2** erwarten kann, daß sich sein Schwefelatom an zwei Kupferatome koordiniert, denn bei **3** sollte die rechts-, bei **2** die linksstehende Grenzformel größere Bedeutung haben:



Bei beiden Liganden scheint die π -Bindung aber weitgehend delokalisiert zu sein, da die Bindungsabstände zwischen den üblichen Werten für Einfach- und Doppelbindungen liegen. Typische Vergleichswerte sind: C(sp²)–S 176 pm ((MeS)₂C=C(SMe)₂ [11]), C=S 163 pm (Phenyl-naphthylthioeton [12]), C–N 147 pm, C=N 128 pm (H₂C=N–N=CH₂ [13], Me₃C–N=CH–CH=N–CMe₃ [14]). In Thioamiden werden Bindungsabstände für CS um 168 pm und für CN um 133 pm beobachtet (z. B. [15, 16]). Die Schwierigkeit, die Liganden **2** und **3** zu unterscheiden, kann auch auf einer fehlgeordneten Verteilung beruhen.

Im Cu₂S₂-Ring treten zwei unterschiedliche Cu–S-Abstände auf (227,2 bzw. 265,9 pm). Das Koordinationspolyeder um ein Kupferatom entspricht einem

gestauchten Tetraeder. Verglichen zu den Idealwinkeln des Tetraeders sind zwei gegenüberliegende Winkel, nämlich S(1)–Cu–S(2') und S(2)–Cu–Br, auf 120,9° bzw. 116,8° aufgeweitet, während die übrigen auf Werte zwischen 96,8° und 104,1° verkleinert sind. Das gestauchte Tetraeder ist wegen des Jahn-Teller-Effekts das charakteristische Koordinationspolyeder für Kupfer(II) bei Koordinationszahl 4.

Experimenteller Teil

[Cu(PhCSNH₂)(PhCSNH)Br]₂

Zu einer Lösung von 623 mg (2,8 mmol) wasserfreiem CuBr₂ in wasserfreiem Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 820 mg (6,0 mmol) Benzamid (Fluka, umkristallisiert aus Benzol) in Methanol getropft. Nach 8 h Rühren wurde eine Trübung abfiltriert. Nach Abkühlung der Lösung auf 4 °C entstanden orangefarbene Kristalle, sie wurden abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 190 mg (16%). Schmp. 157 °C.

C₂₈H₂₆N₄S₄Cu₂Br₂ (833,39)

Ber. C 40,34 H 3,14 N 6,72,

Gef. C 40,09 H 3,30 N 6,22.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit einem Konduktometer E-518 von Metrohm gemessen. Das IR-Spektrum wurde mit Geräten Perkin-Elmer 683 und Nicolet 5DX von KBr-Preßlingen registriert. Das Elektronenanregungsspektrum wurde mit den Spektrometern Pye Unicam SP8-100, Beckman DK-20A mit Reflektionsphotometerzusatz Beckman 24500 und mit dem Densitometer zur Dünnschichtchromatographie Shimadzu Dual Wavelength TLC Scanner CS-130 gemessen. Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden im Temperaturbereich von 20–160 °C nach der Faraday-Methode mit einer magnetischen Waage Brucker BE 15 gemessen. Zur Messung des EPR-Spektrums der festen Probe diente ein Gerät Varian E12.

Zur Kristallstrukturanalyse mit einem Einkristall wurden zunächst Präzessionsaufnahmen angefertigt, die zur Prüfung der Kristallqualität und der Auslöschungsgesetze dienten. Zu den Messungen mit dem Diffraktometer und zur Datenauswertung siehe Tab. III. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. V zusammengestellt. Die Parameter der anisotropen thermischen Schwingung und die Liste der Strukturparameter sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt; sie können dort unter der Angabe der Autoren, des Zeitschriften-

Tab. V. Atomkoordinaten und Parameter für den isotropen (Phenyl-C-Atome) bzw. äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2\text{Usin}^2\theta/\lambda^2)$, U-Werte als 10^{-4} -fache in pm^2 ($= \text{Å}^2$).

	x	y	z	U
Cu	0,4368(2)	0,07339(7)	0,0209(1)	0,0422(6)
Br	0,1499(1)	0,09224(6)	-0,1013(1)	0,0391(4)
S(1)	0,5674(3)	0,1804(1)	0,0460(3)	0,034(1)
S(2)	0,5107(3)	-0,0108(1)	0,1957(3)	0,034(1)
N(1)	0,363(1)	0,2040(5)	-0,217(1)	0,039(4)
N(2)	0,213(1)	-0,0513(5)	0,0985(9)	0,036(4)
C(1)	0,475(2)	0,2305(5)	-0,103(1)	0,035(5)
C(2)	0,350(1)	-0,0587(5)	0,198(1)	0,027(4)
C(11)	0,5619(6)	0,3503(3)	0,0155(5)	0,031(3)
C(12)	0,6072(6)	0,4216(3)	0,0101(5)	0,044(3)
C(13)	0,6144(6)	0,4495(3)	-0,1161(5)	0,046(3)
C(14)	0,5763(6)	0,4063(3)	-0,2368(5)	0,045(3)
C(15)	0,5310(6)	0,3350(3)	-0,2314(5)	0,042(3)
C(16)	0,5238(6)	0,3070(3)	-0,1052(5)	0,028(3)
C(21)	0,4824(6)	-0,0985(3)	0,4487(7)	0,051(3)
C(22)	0,4972(6)	-0,1462(3)	0,5596(7)	0,055(4)
C(23)	0,3982(6)	-0,2057(3)	0,5370(7)	0,053(3)
C(24)	0,2843(6)	-0,2174(3)	0,4034(7)	0,050(3)
C(25)	0,2694(6)	-0,1697(3)	0,2924(7)	0,045(3)
C(26)	0,3684(6)	-0,1102(3)	0,3150(7)	0,030(3)

zitats und der Hinterlegungsnummer CSD 53762 angefordert werden.

Wir danken der Dirección General de Investigación Científica y Tecnológica (Spanien) für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt PB 87-0125) sowie der Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (Chile) und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung von Forschungsstipendien.

- [1] E. W. Ainscough und A. M. Brodie, *Coord. Chem. Rev.* **27**, 59 (1978).
- [2] D. P. N. Satchell, *Chem. Soc. Rev.* **6**, 345 (1977).
- [3] R. G. Pearson (Ed.), „Hard and Soft Acids and Bases“, Dowden, Hutchinson und Ross Inc., Stroudsburg, Pennsylvania (1973).
- [4] A. Castiñeiras, A. Arquero, J. R. Masaguer, A. Ruiz-Amil, S. Martínez-Carrera und S. García-Blanco, *Polyhedron* **4**, 143 (1985).
- [5] A. J. Aarts, H. O. Desseyne, B. J. van der Veken und M. A. Herman, *Can. J. Spectr.* **24**, 29 (1979).
- [6] K. Jensen und P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **20**, 597 (1966).
- [7] A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **5**, 45 (1971).
- [8] R. R. Iyengar, D. N. Sathyanarayana und C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1088 (1972).
- [9] M. W. Fuller, V. Constanzo, K. S. Murray, D. S. C. Black, T. W. Hambley und M. R. Snow, *Austral. J. Chem.* **38**, 865 (1985).
- [10] A. B. P. Lever, „Inorganic Electronic Spectroscopy“, Elsevier, Amsterdam (1984).
- [11] R. C. Collins und R. E. Davis, *Acta Crystallogr.* **B34**, 283 (1978).
- [12] P. Arjunan, V. Ramamurthy und K. Ventakesan, *Acta Crystallogr.* **C40**, 556 (1984).
- [13] McCullough, I. C. Paul und D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 893 (1972).
- [14] I. Hargittai und R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **A30**, 540 (1976).
- [15] M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1960**, 997.
- [16] P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1965**, 396.
- [17] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg (1971).
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
- [19] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [20] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [21] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [22] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).