

Metallkomplexe naphthyl-substituierter Thioharnstoffderivate

U. Schröder*, R. Richter und L. Beyer

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Universität

J. Angulo-Cornejo, M. Lino-Pacheco

Lima/Peru, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química

A. Guillen

Malaga/Spain, Universidad, Facultad de Ciencias

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 2003.

Inhaltsübersicht. Es wurden das Thioharnstoffderivat *N,N*-Diethyl-*N'*-2-naphthoylthioharnstoff (**1**) und drei *N*-(Dialkylaminothiocarbonyl)-*N'*-(1-naphthyl)-arylamidine (**2-4**) synthetisiert und mit diesen Cu^{II}-, Ni^{II}- und Pd^{II}-Komplexe dargestellt. Die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen zeigen, daß **1** mit Cu^{II} und Ni^{II} unter Deprotonierung neutrale Bichelate von nahezu quadratisch-planarer Koordination mit einer *cis*-Anordnung der *O*- und *S*-Ligato-

ratome bildet. **2-4** binden in deprotonierter Form über ihre N- und S-Atome in 1,3-Stellung an Cu^{II} und Pd^{II} zu neutralen Bichelaten – im Fall von Cu^{II} mit verzerrt tetraedrischer Koordination. Pd^{II} wird quadratisch-planar koordiniert und hat, offenbar aufgrund des sterischen Einflusses der 1-Naphthylgruppen, eine *trans*-Anordnung der N- und S-Ligatortome.

Metal Complexes of Naphthyl-substituted Thiourea Derivatives

Abstract. The thiourea derivative *N,N*-diethyl-*N'*-2-naphthoylthiourea (**1**) and three *N*-(dialkylaminothiocarbonyl)-*N'*-(1-naphthyl)-arylamidines (**2-4**) have been synthesized and Cu^{II}-, Ni^{II}- and Pd^{II}-complexes of them have been prepared. According to the X-ray structure analyses **1** with Cu^{II} and Ni^{II} under deprotonation forms neutral bis-chelates of nearly square-planar coordination with a *cis* arrangement of the *O* and *S* ligator atoms. Using their N and S atoms in 1,3 position as ligators, **2-4** in deprotonated form coordi-

nate to Cu^{II} and Pd^{II} as neutral bis-chelates, in the case of Cu^{II} with a distorted tetrahedral coordination. Pd^{II} is coordinated square planar and has, probably due to the spatial influence of the 1-naphthyl groups, a *trans* arrangement of the N and S ligator atoms.

Keywords: Thiourea; Naphthyl substituents; Transition metal complexes; Crystal structure

Einleitung

Bei 2:1-Acylthioharnstoffmetallchelaten wird in der Regel *cis*-Koordination beobachtet. Bisher ist erst ein davon abweichender Ausnahmefall, nämlich das Naphthylgruppen-tragende *trans*-Bis(*N,N*-dibutyl-*N'*-1-naphthoylthioureato)-platin(II) [1, 2], dargestellt und strukturell charakterisiert worden. Andererseits haben sich naphthylsubstituierte Liganden, die Schwefel- und Stickstoffatome als potentielle Ligatortome enthalten, in jüngster Zeit für fluoresszenz-analytische Bestimmungen von umweltchemisch relevanten Schwermetallen [3, 4] und auch für die Anionenanalytik von Carbonat, Hydrogencarbonat und Hydrogenphosphat [5] als geeignet erwiesen.

Durch diese Sachverhalte wurden wir motiviert, einige neue Vertreter der von uns erstmalig komplexchemisch beschriebenen Metallchelate von *N*-Acylthioharnstoffen [6] und *N*-Thiocarbamoylbenzamidinen [7] mit Naphthyl-Resten darzustellen und strukturanalytisch zu charakterisieren. Darüber wird im folgenden berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese

Die Synthese der naphthylsubstituierten Thioharnstoff-Liganden *N,N*-Diethyl-*N'*-2-naphthoylthioharnstoff **1**, *N*-(Diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-1-naphthylbenzamidin **2**, *N*-(4-Morpholinthiocarbonyl)-*N'*-1-naphthylbenzamidin **3** und *N*-(Diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-(1-naphthyl)-2'-naphthylamidin **4** sowie von deren Komplexen (siehe Schema 1) erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften [6–11]. *N*-(Diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-(1-naphthyl)-2'-naphthylamidin **4** ist in Lösung unter Lichteinfluß bei Zimmertemperatur nicht stabil. In Ethanol z.B. zersetzt es sich unter

* Dr. Uwe Schröder
Universität Leipzig
Institut für Anorganische Chemie
Johannisallee 29
D-04103 Leipzig
e-mail: schroeder.uw@gmx.de

diesen Bedingungen innerhalb weniger Tage, weshalb die Kristallisation im Kühlschrank durchgeführt werden muß. Einen ähnlich destabilisierenden Einfluß haben die Naphthylgruppen offenbar in den Kupfer(II)-Komplexen **2a** und **4a** auf deren Beständigkeit in Lösung. So konnten die im festen Zustand luft- und lichtbeständigen Verbindungen aus CHCl_3 /iso-Propanol im Falle von **2a** nur im Dunkeln bei 4 °C kristallin erhalten werden, während das zwei Naphthylgruppen pro Ligand tragende **4a** sich selbst im Kühlschrank in der Dunkelheit zersetzte, so daß eine Isolierung von Kristallen dieses Kupferkomplexes nicht möglich war. Die Palladium(II)-Komplexe von **2** und **4** (**2c** und **4c**) sowie die Komplexe von **1** mit Cu^{II} und Ni^{II} (**1a** und **1b**) dagegen sind in organischen Lösungsmitteln stabil. Für eine mögliche Verwendung der hier vorgestellten naphthylsubstituierten Thioharnstoffliganden im o.g. Sinne zur fluoreszenzanalytischen Bestimmung von Schwermetallen ist es notwendig, daß sowohl die Liganden als auch deren Schwermetallkomplexe in Lösung unter Lichteinfluß bei Zimmertemperatur stabil sind. Mit den untersuchten naphthylsubstituierten Liganden stünden also mit **1** für Cu^{II} und Ni^{II} sowie mit **2** und – mit gewissen Einschränkungen, was die Stabilität des Liganden in organischen Lösungsmitteln angeht – **3** für Pd^{II} neue potentielle Kandidaten für eine solche Anwendung zur Verfügung.

Molekülstrukturen

1a: Die Molekülstruktur von **1a** ist in Abbildung 1 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zu finden.

In **1a** bildet der zweizählige Ligand durch Koordination über S und O ein Bichelat mit einer *cis*-Anordnung der Ligandoratome. Die Koordination weicht nur wenig von einer quadratisch-planaren Anordnung ab (Cu1S1O1/Cu1S2O2 11,1°). Die Chelatringe sind leicht gewellt. Die Abstände von Cu1 zu den mittleren Ebenen durch S1C1N1C2O1 bzw. S2C17N3C18O2 betragen jeweils 0,22 Å.

In den Chelatringen herrscht weitgehender Bindungsausgleich mit nur geringfügig längeren N–C-Bindungen (1,342 Å; 1,357 Å) auf der Thioharnstoff-Seite im Vergleich zu den N–C-Bindungen (1,334 Å; 1,318 Å) auf der Naphthoyl-Seite.

Die Naphthylgruppen sind gegenüber den Chelatringen um 9,5(4)° bzw. 8,0(6)° verdreht und liegen damit nahezu in den Chelatringebenen.

1b: Die Molekülstruktur von **1b** ist in Abbildung 2 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zu finden.

Die Molekülstruktur des Ni^{II} -Komplexes ähnelt der Molekülstruktur des Cu^{II} -Komplexes, beide Komplexe sind jedoch nicht isostrukturell. Auch hier wird eine Koordination über S und O mit einer *cis*-Anordnung der Ligandoratome gefunden. Die Abweichung der Koordination von einer quadratisch-planaren Anordnung ist etwas geringer (Ni1S1O1/Ni1S2O2 3,5°). Die Chelatringe sind weniger ge-

wellt als in **1a**. Die Abstände von Ni1 zu den mittleren Ebenen durch S1C1N1C2O1 bzw. S2C17N3C18O2 betragen 0,06 Å bzw. 0,19 Å.

Bindungsausgleich in den Chelatringen liegt vor und zeigt sich auch hier in nur geringfügig längeren N–C-Bindungen (1,339 Å; 1,340 Å) auf der Thioharnstoff-Seite im Vergleich zu den N–C-Bindungen (1,325 Å; 1,322 Å) auf der Naphthoyl-Seite.

Die Naphthylgruppen sind wiederum nur geringfügig gegenüber den Chelatringen verdreht (3,7(5)° und 15,2(4)°).

2: Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 3 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zu finden.

Das Molekül liegt in der tautomeren Form vor, in welcher das Amidin-H-Atom am N-Atom N3 lokalisiert ist. Das zeigt sich auch im relativ kurzen N1–C2-Abstand (1,307 Å) gegenüber dem deutlich längeren N1–C1-Abstand (1,376 Å). Stabilisiert wird dieses Tautomere durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung N3–H3...S1 (N3–H3 0,90 Å; N3...S1 3,056 Å; H3...S1 2,324 Å; N3–H3...S1 138,3°).

Trotz der intramolekularen H-Brücke weicht das Fragment S1C1N1C2N3 deutlich von der Planarität ab ($\tau(\text{S1C1N1C2}) = 40,2^\circ$; $\tau(\text{N3C2N1C1}) = 2,8^\circ$).

Die benachbarten Naphthyl- und Phenylreste behindern sich sterisch in erheblichem Maße und bilden deshalb miteinander einen Winkel von 67,7°. Auch gegenüber der Gruppierung N1C2N3 sind beide Reste deutlich verdreht (Naphthyl 50,5°; Phenyl 37,5°).

2a: Die Molekülstruktur von **2a** ist in Abbildung 4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zu finden.

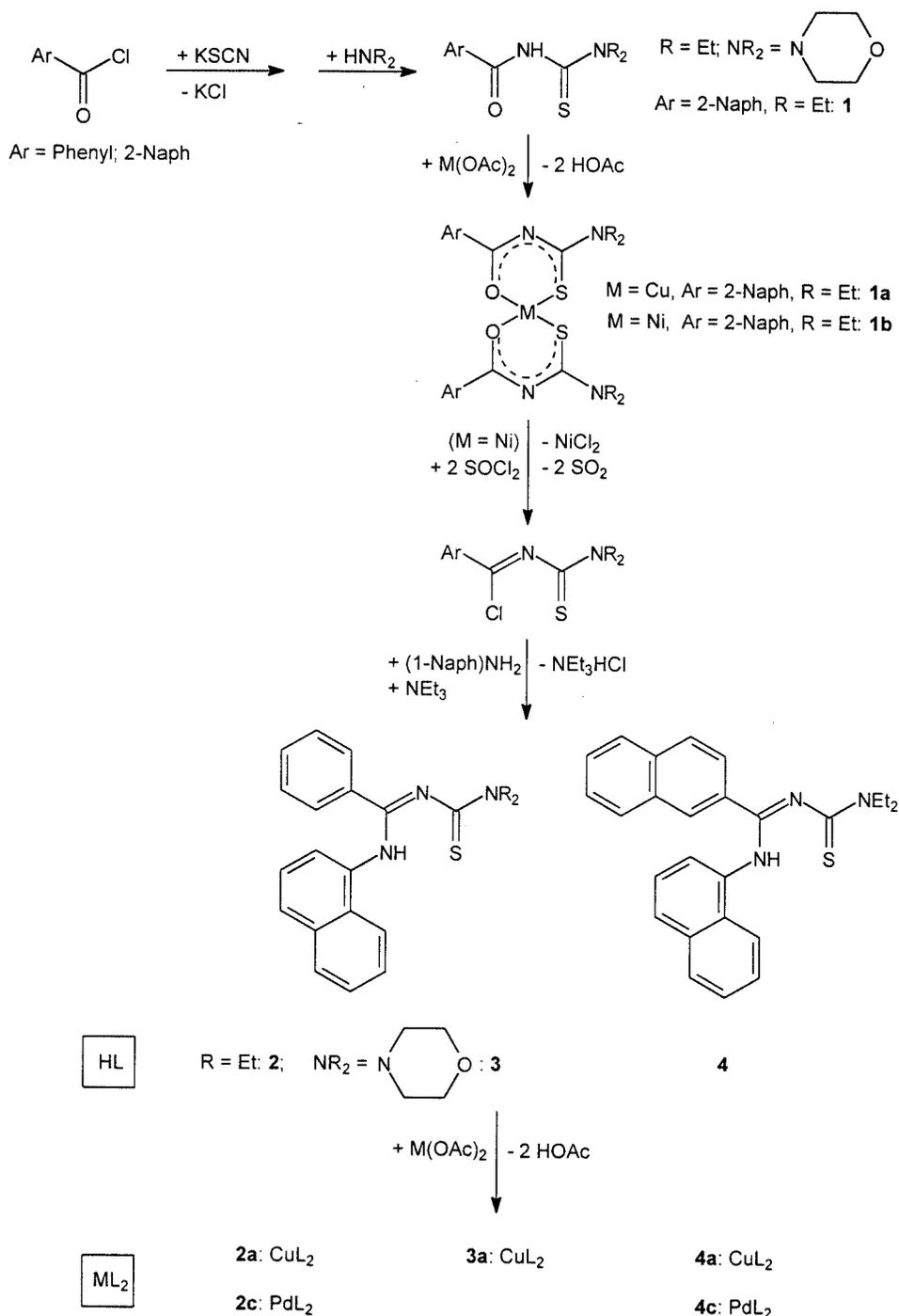
Der zweizählige Ligand **2** koordiniert über S und N unter Bildung eines Bichelats mit der Molekülsymmetrie C_2 . Die Koordination ist verzerrt tetraedrisch (Cu1S1N3/Cu1S1'N3' 62,2°). Der Chelatring ist deutlich gewellt. Der Abstand von Cu1 zur mittleren Ebene durch S1C1N1C2N3 beträgt 0,72 Å.

Im Chelatring liegt wiederum Bindungsausgleich vor, erkennbar an den zwei gleichlangen von N1 ausgehenden N–C-Bindungen (1,334 Å und 1,338 Å) im deutlichen Gegensatz zu den entsprechenden Bindungen im Liganden **2** (1,376 Å und 1,307 Å).

Die Phenylgruppen und die Naphthylgruppen bilden mit dem Chelatring Winkel von 65,8(2)° bzw. 82,6(1)° und untereinander einen Winkel von 60,4(1)°.

2c: Die Molekülstruktur von **2c** ist in Abbildung 5 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 zu finden.

Auch hier koordiniert der zweizählige Ligand **2** über S und N unter Bildung eines Bichelats, in diesem Fall mit der Molekülsymmetrie C_i . Die Koordination ist quadratisch-planar mit einer *trans*-Anordnung der Ligandoratome (Pd1S1N3/Pd1S1'N3' 0°). Die Chelatringe sind noch stärker gewellt als in **2a**. Der Abstand von Pd1 zur mittleren Ebene durch S1C1N1C2N3 beträgt 1,30 Å.



Schema 1

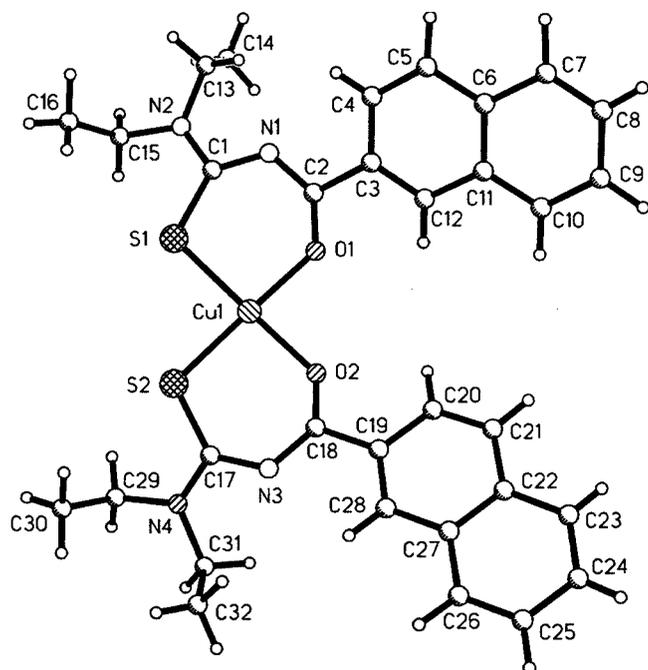
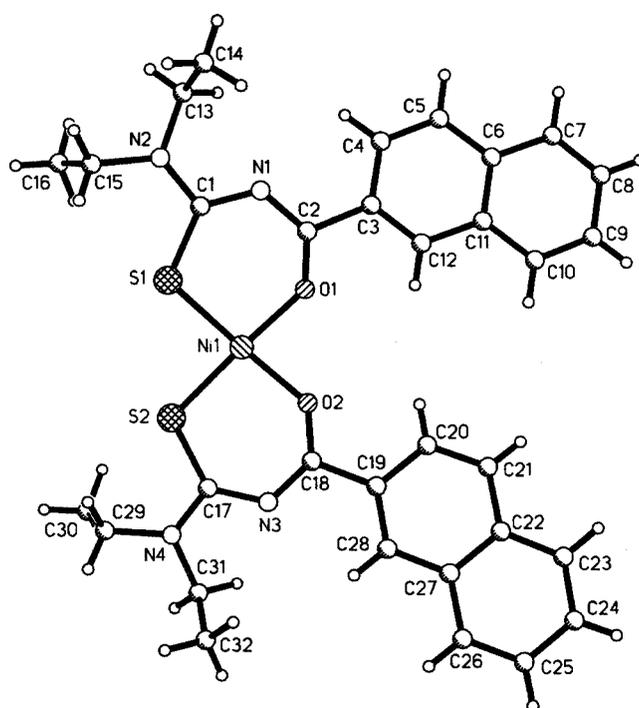
Die von N1 ausgehenden N–C-Bindungen sind infolge des Bindungsausgleichs im Chelatring fast gleichlang (1,328 Å und 1,344 Å).

Die Phenylgruppe und die Naphthylgruppe bilden mit dem Chelatring ähnliche Winkel wie im Cu^{II}-Komplex **2a** (51,1(2)° bzw. 74,7(2)°). Der Winkel zwischen beiden Gruppen beträgt 58,3(1)°.

4: Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 6 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zu finden.

Das Amidin-H-Atom ist am N-Atom N3 lokalisiert, was sich auch im relativ kurzen N1–C2-Abstand (1,289 Å) gegenüber einem deutlich längeren N1–C1-Abstand (1,362 Å) zeigt. Analog zu **2** wird auch hier das Molekül durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung N3–H3...S1 (N3–H3 0,79 Å; N3...S1 3,063 Å; H3...S1 2,436 Å; N3–H3...S1 137,5°) stabilisiert.

Ungeachtet der intramolekularen H-Brücke weicht das Fragment S1C1N1C2N3 deutlich von der Planarität ab ($\tau(\text{S1C1N1C2}) = 48,4^\circ$; $\tau(\text{N3C2N1C1}) = -2,1^\circ$).

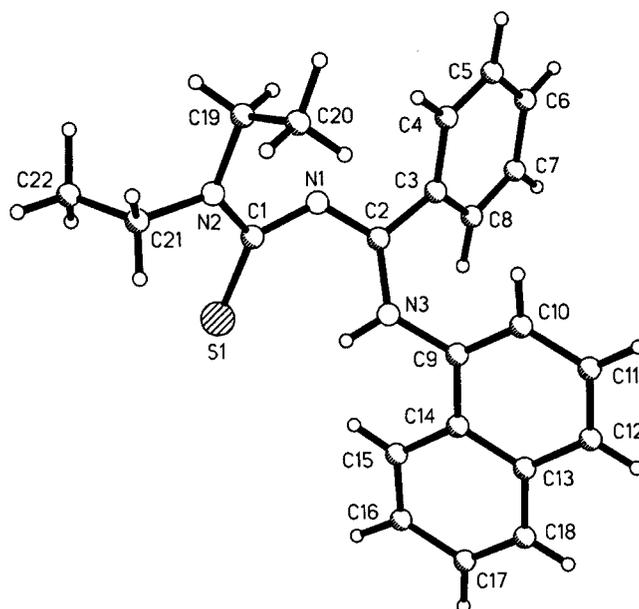
Abb. 1 Molekülstruktur von **1a**Abb. 2 Molekülstruktur von **1b**Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **1a** (M=Cu) und **1b** (M=Ni)

	1a	1b		1a	1b
M-S1	2,261(1)	2,146(1)	S1-M-O1	93,3(1)	94,6(1)
M-S2	2,250(1)	2,145(1)	S2-M-O2	92,8(1)	94,4(1)
M-O1	1,933(2)	1,847(2)	M-S1-C1	105,6(1)	108,6(1)
M-O2	1,961(2)	1,854(2)	M-S2-C17	107,0(1)	108,7(1)
S1-C1	1,732(3)	1,737(3)	M-O1-C2	130,9(2)	134,9(2)
S2-C17	1,729(3)	1,741(2)	M-O2-C18	127,8(2)	134,2(2)
O1-C2	1,256(4)	1,258(3)	C1-N1-C2	124,2(3)	123,4(2)
O2-C18	1,269(4)	1,261(3)	C17-N3-C18	123,6(3)	123,2(2)
N1-C1	1,342(4)	1,339(3)	S1-C1-N1	126,8(2)	128,4(2)
N1-C2	1,334(4)	1,325(3)	O1-C2-N1	128,9(3)	129,2(2)
N2-C1	1,352(4)	1,346(3)	S2-C17-N3	126,5(2)	128,2(2)
N3-C17	1,357(4)	1,340(3)	O2-C18-N3	128,8(3)	129,7(2)
N3-C18	1,318(4)	1,322(3)			
N4-C17	1,337(4)	1,340(3)			
C2-C3	1,499(4)	1,495(3)			
C18-C19	1,502(4)	1,493(3)			

Die sterische Hinderung der beiden Naphthylgruppen führt zu einer gegenseitigen Verdrehung von $69,3(1)^\circ$. Mit der Gruppierung N1C2N3 bilden die beiden Naphthylgruppen Winkel von $33,0^\circ$ und $62,7^\circ$.

4c: Die Molekülstruktur von **4c** ist in Abbildung 7 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zu finden.

Der Ligand **4** koordiniert über S und N unter Bildung eines Bischelats mit der Molekülsymmetrie C_i . Die Koordination ist quadratisch-planar, die Ligatortome sind *trans*-angeordnet (Pd1S1N3/Pd1S1'N3' 0°). Der Chelatring zeigt den gleichen Grad an Nichtplanarität wie in **2c**. Das Zentralatom Pd1 hat einen Abstand von $1,27 \text{ \AA}$ zur mittleren Ebene durch S1C1N1C2N3.

Abb. 3 Molekülstruktur von **2**

Auch hier sind die von N1 ausgehenden N–C-Bindungen infolge Bindungsausgleichs im Chelatring fast gleichlang ($1,326 \text{ \AA}$ und $1,341 \text{ \AA}$).

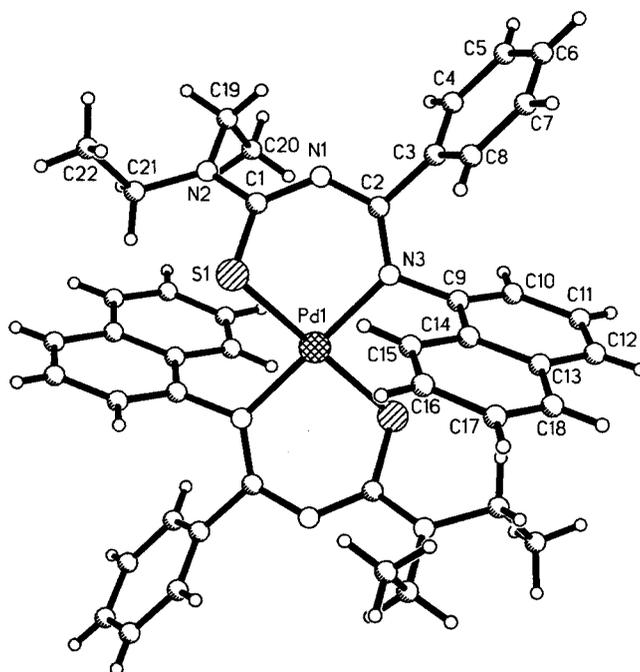
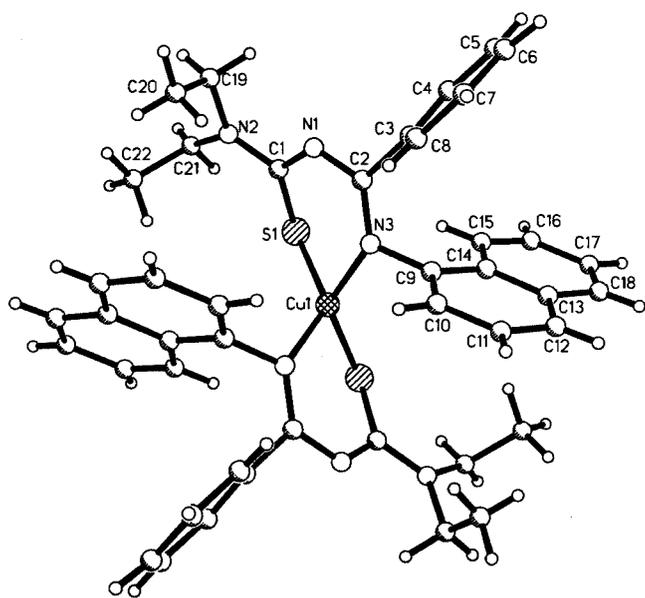
Die beiden Naphthylgruppen bilden mit dem Chelatring Winkel von $41,7(3)^\circ$ und $65,0(3)^\circ$. Der Diederwinkel zwischen den Naphthylgruppen beträgt $55,9(1)^\circ$.

Diskussion

Die Molekülstrukturen der beiden Naphthoylthioharnstoff-Chelate **1a** und **1b** stimmen mit denen der entsprechenden

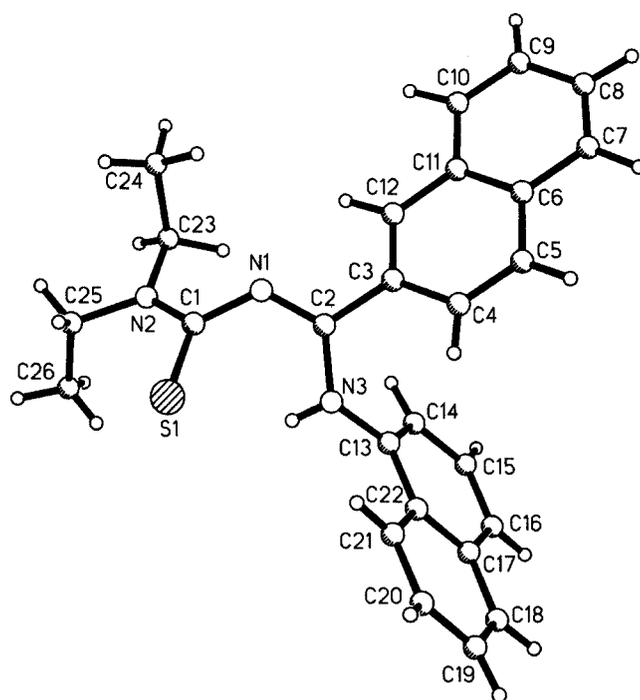
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **2**, **2a** (M=Cu) und **2c** (M=Pd)

	2	2a	2c
M-S1	—	2,247(1)	2,332(1)
M-N3	—	1,965(2)	2,057(2)
S1-C1	1,694(2)	1,756(2)	1,758(2)
N1-C1	1,376(2)	1,334(3)	1,328(3)
N1-C2	1,307(3)	1,338(3)	1,344(3)
N2-C1	1,345(3)	1,342(3)	1,348(3)
N3-C2	1,354(3)	1,316(2)	1,314(3)
N3-C9	1,415(3)	1,428(2)	1,439(3)
N3-H3	0,90(3)	—	—
C2-C3	1,486(3)	1,502(3)	1,503(3)
S1-M-N3	—	94,5(1)	86,2(1)
M-S1-C1	—	100,2(1)	93,6(1)
C1-N1-C2	125,2(2)	126,1(2)	123,8(2)
M-N3-C2	—	127,4(1)	124,1(2)
M-N3-C9	—	109,6(1)	116,7(1)
C2-N3-C9	127,8(2)	119,4(2)	119,3(2)
C2-N3-H3	115(2)	—	—
C9-N3-H3	117(2)	—	—
S1-C1-N1	124,6(2)	126,6(2)	124,3(2)
S1-C1-N2	121,9(2)	118,1(2)	119,1(2)
N1-C1-N2	113,4(2)	115,0(2)	116,5(2)
N1-C2-N3	124,1(2)	126,8(2)	125,4(2)
N1-C2-C3	115,6(2)	113,4(2)	113,1(2)
N3-C2-C3	120,2(2)	119,7(2)	121,4(2)

**Abb. 5** Molekülstruktur von **2c****Abb. 4** Molekülstruktur von **2a**

Benzylthioharnstoff-Chelate [12, 13] weitgehend überein. Nur der Koordinationswinkel im Cu^{II}-Chelat sinkt von 31,6° [12] auf 11,1° in **1a**.

1a und **1b** koordinieren damit in der für verzerrt tetraedrische bzw. quadratisch-planare Komplexe mit bidentaten *N,N*-Dialkyl-*N'*-acylthioharnstoff-*S,O*-Chelatliganden üblichen und regelmäßig gefundenen [12–17] *cis*-Anordnung der Ligandatome. Der *trans*-Komplex des *N,N*-Di(*n*-butyl)-*N'*-1-naphthoylthioharnstoffs mit Pt^{II} [1] bleibt also das bislang einzige röntgenstrukturanalytisch abgesicherte Beispiel derartiger Komplexe, in dem, vermutlich verursacht

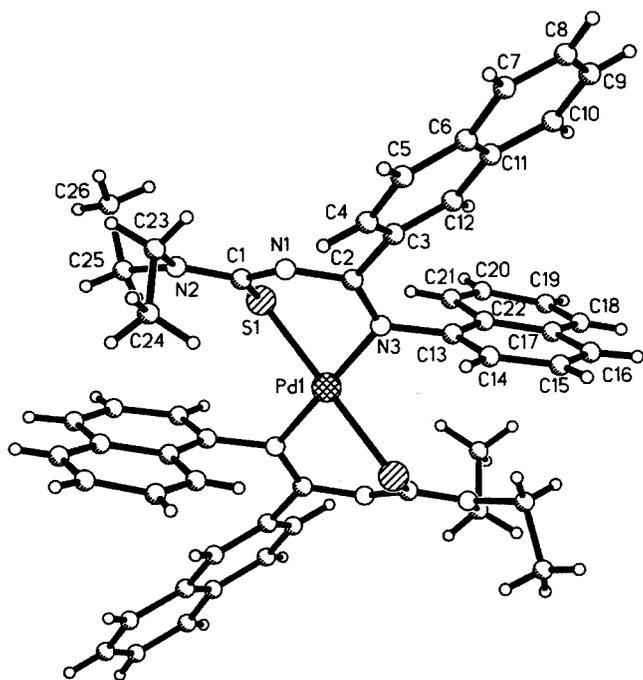
**Abb. 6** Molekülstruktur von **4**

durch den sterischen und/oder elektronischen Einfluß der 1-Naphthyl-Gruppen, die *O*- und *S*-Ligandatome auch *trans*-angeordnet sein können.

Die Molekülstruktur von **2** unterscheidet sich bezüglich des vorliegenden Tautomeren nicht vom entsprechenden an N3 phenylsubstituierten *N*-(Diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-phenyl-benzamidin [18]. In beiden Strukturen liegt die Form vor, in der das Amidin-H-Atom am N-Atom N3 lo-

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **4** und **4c**

4		4c		4		4c	
Pd1–S1	–	2,320(1)		S1–Pd1–N3	–	87,5(1)	
Pd1–N3	–	2,046(2)		Pd1–S1–C1	–	94,7(1)	
S1–C1	1,733(4)	1,743(3)		C1–N1–C2	125,2(3)	125,3(2)	
N1–C1	1,362(5)	1,326(4)		Pd1–N3–C2	–	122,5(2)	
N1–C2	1,289(4)	1,341(3)		Pd1–N3–C13	–	117,0(2)	
N2–C1	1,315(5)	1,344(3)		C2–N3–C13	126,4(4)	120,5(2)	
N3–C2	1,373(5)	1,319(3)		C2–N3–H3	110(3)	–	
N3–C13	1,416(4)	1,446(3)		C13–N3–H3	117(3)	–	
N3–H3	0,79(3)	–		S1–C1–N1	122,0(3)	125,6(2)	
C2–C3	1,478(5)	1,503(4)		S1–C1–N2	120,4(3)	118,6(2)	
				N1–C1–N2	117,4(4)	115,7(3)	
				N1–C2–N3	123,9(4)	125,9(2)	
				N1–C2–C3	118,2(3)	111,1(2)	
				N3–C2–C3	117,8(3)	122,8(2)	

**Abb. 7** Molekülstruktur von **4c**

kalisiert ist. Einen deutlichen Unterschied zeigt jedoch der Vergleich der Konfigurationen. Zwar hat der Torsionswinkel $\tau(\text{S1C1N1C2})$ in beiden Strukturen vergleichbare Größe ($40,2^\circ$ in **2** und $61,0^\circ$ im Phenylanalogen), aber die NH-Gruppierung, die im Phenylanalogen *trans*-angeordnet ist ($\tau(\text{N3C2N1C2}) -171,1^\circ$), ist in **2** *cis*-angeordnet ($\tau(\text{N3C2N1C2}) 2,8^\circ$). Diese *cis*-Anordnung wird in **2** durch eine intramolekulare H-Brücke N–H...S stabilisiert, während im Phenylanalogen eine intermolekulare H-Brücke N–H...S ausgebildet wird.

Von dem zu **2** analogen, anstelle naphthyl- phenylsubstituierten, Liganden sind die Strukturen des Cu^{II} - [7] und Ni^{II} -Komplexes [19] bekannt. Die beiden Cu^{II} -Komplexe ähneln sich in ihrer stark verzerrten Koordination mit Koordinationswinkeln von $62,2^\circ$ in **2a** bzw. $47,5^\circ$ im Phenylanalogen, wobei in **2a** die sperrigen Naphthyl-Gruppen eine noch größere Aufdrehung des Koordinationswinkels gegen-

über einer quadratisch-planaren Anordnung hervorrufen. Dagegen wird für den Pd^{II} -Komplex **2c** eine offenbar sterisch verursachte *trans*-Anordnung der quadratisch-planar koordinierenden Ligatortome gefunden – ein bemerkenswertes Ergebnis.

Die Molekülstrukturen der beiden Liganden **2** und **4** ähneln einander und stimmen in Konfiguration, der vorliegenden tautomeren Form und einigen Bindungslängen gut überein. Im Pd^{II} -Komplex **4c** sind in Analogie zu **2c** die Ligatortome S und N ebenfalls bei quadratisch-planarer Koordination *trans*-angeordnet. Auch die Naphthylgruppen sind in beiden Pd^{II} -Komplexen untereinander und zum Chelatring stark verdreht.

Experimenteller Teil

Es kamen folgende Geräte zur Anwendung: Schmelztisch nach *Boëtius* (korrigierte Werte); Bruker DRX 400, Varian Gemini 200 bzw. 300 (NMR); V.G. ZAB-HSQ (FAB-MS); V.G. Plattform 1 (ESI-MS; Lösungsmittel wie angegeben, Konzentration 0,001 mol/l, Flußrate 10 $\mu\text{l}/\text{min}$, Temperatur der Quelle 60°C). Die Kupferbestimmung wurde nach Standardmethode mittels EDTA-Titration des $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschlusses durchgeführt.

Die Daten für die Kristallstrukturbestimmungen wurden mit einem Siemens-CCD-SMART-Diffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bei einer Meßtemperatur von -60°C gesammelt und mit SADABS absorptionskorrigiert. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert, bei **2** mit Extinktionskorrektur [20]. Die H-Atome wurden Differenzfourier-Synthesen entnommen und isotrop verfeinert. Nur bei **4** wurden die U_{iso} -Werte der H-Atome mit dem 1,2fachen der U_{iso} -Werte der benachbarten C-Atome fixiert.

Details der Kristalldaten und der Strukturbestimmungen sind in Tabelle 4 zu finden.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummern CCDC-204388 (**1a**), CCDC-204389 (**1b**), CCDC-204390 (**2**), CCDC-204391 (**2a**), CCDC-204392 (**2c**), CCDC-204393 (**4**), CCDC-204394 (**4c**) angefordert werden.

Der *N,N*-Diethyl-*N'*-2-naphthoylthioharnstoff **1** wurde nach [8] synthetisiert.

Die verwendeten Aroylimidoylchloride wurden in Anlehnung an [9] nach einer verbesserten Vorschrift [10] dargestellt. Diethylaminothiocarbonyl-2-naphthylimidoylchlorid wurde bisher noch nicht beschrieben, deshalb sind seine analytischen Daten nachfolgend aufgeführt. Die Benzamidine **2-4** wurden in der in [9] beschriebenen Weise erhalten. Die Darstellung der Komplexe erfolgte analog zu [6] bzw. [11].

Diethylaminothiocarbonyl-2-naphthylimidoylchlorid:

Gelbe Prismen. Ausbeute: 58 %, Schmp. $119\text{--}121^\circ\text{C}$ (Aceton). $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{S}$ (304,84 g/mol) ber.: C 63,04; H 5,62; Cl 11,63; N 9,19; S 10,52 %; gef.: C 63,20; H 5,75; Cl 11,69; N 9,41; S 11,40 %.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 1,17 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,34 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,42 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,98 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7,48–7,60

Tabelle 4 Kristalldaten und einige Details der Strukturbestimmungen

	1a	1b	2	2a	2c	4	4c
Summenformel	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ O ₂ S ₂ Cu	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ O ₂ S ₂ Ni	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ S	C ₄₄ H ₄₄ N ₆ S ₂ Cu	C ₄₄ H ₄₄ N ₆ S ₂ Pd	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ S	C ₅₂ H ₄₈ N ₆ S ₂ Pd
M _r /g·mol ⁻¹	634,29	629,46	361,49	784,51	827,37	411,55	927,48
Farbe, Habitus	schwarze Prismen	rote Rhomben	gelbe Prismen	schwarzgrüne Prismen	orange Prismen	hellgelbe Prismen	orange Prismen
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P1	C2/c	P2 ₁ /n	Pna2 ₁	P2 ₁ /n
a / Å	11,725(1)	10,826(1)	10,301(1)	22,635(3)	10,453(1)	11,407(3)	10,837(2)
b / Å	20,792(2)	10,130(1)	10,353(1)	7,489(1)	12,849(2)	25,560(7)	13,525(2)
c / Å	13,523(1)	27,539(2)	10,665(1)	25,586(4)	14,703(2)	7,770(2)	15,969(3)
α / °			73,667(2)				
β / °	114,160(2)	97,895(2)	71,052(2)	114,845(2)	98,192(2)		107,322(3)
γ / °			69,507(2)				
V / Å ³	3008,0(5)	2991,5(4)	989,5(2)	3935,7(10)	1954,8(4)	2265,3(11)	2234,4(7)
Z; F(000)	4; 1324	4; 1320	2; 384	4; 1644	2; 856	4; 872	2; 960
ρ _{ber} /g·cm ⁻³	1,401	1,398	1,213	1,324	1,406	1,207	1,379
Kristallabmessung /mm	0,50x0,16x0,13	0,41x0,39x0,27	0,43x0,31x0,27	0,38x0,38x0,23	0,32x0,13x0,10	0,41x0,21x0,05	0,17x0,14x0,07
Meßbereich 2θ / °	3,9 – 58,0	5,0 – 58,0	4,3 – 58,0	4,0 – 58,6	4,2 – 58,7	3,2 – 54,0	4,0 – 58,7
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	0,901	0,825	0,173	0,701	0,622	0,160	0,552
Gemessene Reflexe	19137	19424	6565	12524	12618	13477	14317
Unabhängige Reflexe	7069	7229	4522	4906	4857	4774	5465
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5139	4774	3614	4081	3883	2360	4181
Anzahl der verfeinerten Parameter	506	506	328	328	329	347	373
wR ₂	0,1231 für 7069 unabh. Reflexe	0,1023 für 7229 unabh. Reflexe	0,1625 für 4522 unabh. Reflexe	0,1058 für 4906 unabh. Reflexe	0,0738 für 4857 unabh. Reflexe	0,1183 für 4774 unabh. Reflexe	0,0840 für 5465 unabh. Reflexe
R1	0,0483 für 5139 beobachtete Reflexe	0,0433 für 4774 beobachtete Reflexe	0,0551 für 3614 beobachtete Reflexe	0,0401 für 4081 beobachtete Reflexe	0,0331 für 3883 beobachtete Reflexe	0,0618 für 2360 beobachtete Reflexe	0,0414 für 4181 beobachtete Reflexe
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0,47 und -0,96	0,39 und -0,40	0,31 und -0,42	0,94 und -0,32	0,48 und -0,79	0,22 und -0,24	0,67 und -0,39

(m, 2H, Naph); 7,80-7,92 (m, 3H, Naph); 8,07 (d, 1H, Naph); 8,56 (s, 1H, *I*-Naph). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 11,6 13,0 (CH₃); 45,7 46,3 (CH₂); 119,7 124,4 127,0 127,7 128,3 128,6 129,3 131,3 132,4 135,2 (Naph); 143,9 (ClCN); 186,3 (CS).

N,N-Diethyl-*N'*-2-naphthylthioharnstoff 1:

Farblose Nadeln. Ausbeute: 60 %, Schmp. 174-176 °C (EtOH). C₁₆H₁₈N₂OS (286,39 g/mol) ber.: C 67,10; H 6,33; N 9,78; O 5,59; S 11,19 %; gef.: C 66,90; H 7,12; N 9,36; O 5,75; S 10,30 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1,24-1,32 (m, 6H, -CH₂CH₃); 3,58 (q, 2H, -CH₂CH₃); 3,99 (q, 2H, -CH₂CH₃); 7,46-7,56 (m, 2H, Naph); 7,78-7,87 (m, 4H, Naph); 8,32 (s, 1H, *I*-Naph); 8,99 (s, 1H, *NH*). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 11,4 13,2 (CH₃); 47,6 47,8 (CH₂); 123,8 126,9 127,6 128,3 128,5 129,0 129,1 129,5 132,2 135,1 (Naph); 164,0 (CO); 179,5 (CS).

N-(Diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-*I*-naphthylbenzamidin 2:

Gelbe Prismen. Ausbeute: 47 %, Schmp. 140-142 °C (EtOH). C₂₂H₂₃N₃S (361,50 g/mol) ber.: C 73,09; H 6,41; N 11,62; S 8,87 %; gef.: C 72,90; H 6,80; N 11,40; S 8,55 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1,35 (t, 6H, -CH₂CH₃); 3,96 (q, 2H, -CH₂CH₃); 4,02 (q, 2H, -CH₂CH₃); 6,71 (d, 1H, Naph); 7,13 (t, 1H, Arom); 7,18 (t, 1H, Arom); 7,30 (t, 1H, Arom); 7,44 (d, 2H, *o*-Ph); 7,53-7,66 (m, 4H, Arom); 7,85 (d, 1H, Naph); 8,48 (d, 1H, Naph); 12,63 (s, 1H, *NH*). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 12,6 14,3 (CH₃); 45,6 46,5 (CH₂); 122,8 123,2 125,6 126,0 127,2 127,5 128,6 128,7 128,8 129,7 131,1 134,7 135,8 135,9 (Arom); 160,8 (NCN); 185,8 (CS).

N-(4-Morpholinothiocarbonyl)-*N'*-*I*-naphthylbenzamidin 3:

Braungelbe Prismen. Ausbeute: 50 %, Schmp. 128-129 °C (EtOH). C₂₂H₂₁N₃OS (375,49 g/mol) ber.: C 70,37; H 5,64; N 11,19; O 4,26; S 8,54 %; gef.: C 70,00; H 5,72; N 11,10; O 4,58; S 8,37 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3,77 (t, 2H, -CH₂CH₂-); 3,81 (t, 2H, -CH₂CH₂-); 4,30 (q, 4H, -CH₂CH₂-); 6,76 (d, 1H, Naph); 7,12-7,20 (m, 3H, Arom); 7,31 (t, 1H, Arom); 7,41 (d, 2H, *o*-Ph); 7,54-7,66 (m, 3H, Arom); 7,86 (d, 1H, Naph); 8,45 (d, 1H, Naph); 13,17 (s, 1H, *NH*). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 48,3 48,5 67,2 67,3 (CH₂); 123,2 123,4 125,7 126,5 127,3 127,7 128,7 128,8 128,9 129,6 131,2 134,7 135,6 135,9 (Arom); 162,9 (NCN); 186,4 (CS). MS (FAB⁺, Matrix: 3-NBA): m/z 376 ([M + H]⁺, 48 %); 289 (M⁺ - Morph, 50 %); 230 (PhCNNaph⁺, 100 %).

N-(Diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-(*I*-naphthyl)-2'-naphthylamidin 4:

Hellgelbe Prismen. Ausbeute: 41 %, Schmp. 128-130 °C (EtOH). C₂₆H₂₅N₃S (411,56 g/mol) ber.: C 75,88; H 6,12; N 10,21 %; gef.: C 75,90; H 6,91; N 10,30 %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1,37 (t, 3H, -CH₂CH₃); 1,40 (t, 3H, -CH₂CH₃); 3,98-4,08 (m, 4H, -CH₂CH₃); 6,73 (d, 1H, Naph); 7,06 (dd, 1H, Naph); 7,36-7,76 (m, 9H, Naph); 7,87 (d, 1H, Naph); 8,08 (s, 1H, *I*-2-Naph); 8,53 (d, 1H, Naph); 12,74 (s, 1H, *NH*). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 12,2 13,9 (CH₃); 45,3 46,1 (CH₂); 122,4 122,8 125,2 125,6 125,8 126,4 126,8 127,1 127,5 127,7 128,2 128,4 128,8 129,8 132,7 132,8 134,3 135,4 (Naph); 160,4 (NCN); 185,2 (CS).

Bis(*N,N*-diethyl-*N'*-2-naphthylthioureato-*O,S*)kupfer(II) 1a:

Schwarze Prismen. Ausbeute: 91 %, Schmp. 164-166 (DMF). C₃₂H₃₄CuN₄O₂S₂ (634,31 g/mol) ber.: C 60,59; H 5,40; Cu 10,02; N 8,83; O 5,04 %; gef.: C 60,20; H 4,14; Cu 10,3; N 8,13; O 4,41 %.

Bis(*N,N*-diethyl-*N'*-2-naphthylthioureato-*O,S*)nickel(II) 1b:

Rote Rhomben. Ausbeute: 96 %, Schmp. 190-192 °C (Aceton). C₃₂H₃₄N₄NiO₂S₂ (629,46 g/mol) ber.: C 61,06; H 5,44; N 8,90; O 5,08 %; gef.: C 60,50; H 4,79; N 8,23; O 5,63 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1,31 (t, 3H, -CH₂CH₃); 1,32 (t, 3H, -CH₂CH₃); 3,81 (q, 2H, -CH₂CH₃); 3,89 (q, 2H, -CH₂CH₃); 7,49-7,59 (m, 2H, Naph); 7,85-7,90 (dd, 2H, Naph); 7,97 (d, 1H, Naph); 8,26-8,29 (dd, 1H, Naph); 8,77 (s, 1H, *l*-Naph).
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 12,7 13,3 (CH₃); 45,8 46,3 (CH₂); 125,9 126,2 127,5 127,53 127,8 129,5 130,4 132,9 134,4 135,2 (Naph); 172,5 172,7 (CO, CS).

Bis[*N*-(diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-*l*-naphthylbenzamidinato-*N,S*]kupfer(II) **2a**:

Schwarzgrüne Prismen. Ausbeute: 87 %, Schmp. 184-185 °C (CHCl₃ / EtOH). C₄₄H₄₄CuN₆S₂ (784,53 g/mol) ber.: C 67,36; H 5,65; Cu 8,10; N 10,71; S 8,17 %; gef.¹⁾: C 67,2; H 5,39; Cu 7,94; N 10,60; S 7,74 %.

MS (ESI⁺, CH₃CN/H₂O): m/z 785 ([M + H]⁺, 25 %); 360 (L⁺, 100 %).

Bis[*N*-(diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-*l*-naphthylbenzamidinato-*N,S*]palladium(II) **2c**:

Orange Prismen. Ausbeute: 86 %, Schmp. 221-223 °C (CHCl₃ / *i*-PrOH). C₄₄H₄₄N₆PdS₂ (827,41 g/mol) ber.: C 63,87; H 5,36; N 10,16; S 7,75 %; gef.¹⁾: C 61,7; H 5,99; N 9,61; S 7,40; Cl 5,97; O 1,45 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1,08-1,13 (m, 6H, -CH₂CH₃); 3,44 (b, 2H, -CH₂CH₃); 3,71 (b, 2H, -CH₂CH₃); 6,80-6,92 (m, 7H, Arom); 7,13 (b, 1H, Arom); 7,51 (d, 2H, *o*-Ph); 7,78 (b, 1H, Arom); 8,86 (d, 1H, Naph).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 13,8 14,1 (CH₃); 44,8 46,7 (CH₂); 124,1 124,9 125,8 126,2 127,1 127,4 127,7 128,0 128,2 128,5 131,5 134,4 140,2 147,1 (Arom); 169,8 170,1 (NCN, CS).

MS (ESI⁺, CH₃CN/H₂O): m/z 827 (M⁺, 100 %).

Bis[*N*-(4-morpholinthiocarbonyl)-*N'*-*l*-naphthylbenzamidinato-*N,S*]kupfer(II) **3a**:

Schwarzbraunes feinkristallines Pulver. Ausbeute: 62 %, Schmp. 188 °C (Methanol). C₄₄H₄₀CuN₆O₂S₂ (812,50 g/mol) ber.: C 65,04; H 4,96; Cu 7,82; N 10,34; O 3,94; S 7,89 %; gef.: C 64,30; H 4,19; Cu 7,41; N 9,94; O 4,51; S 7,24 %.

MS (ESI⁺, CH₃CN/CHCl₃): m/z 813 ([M + H]⁺, 25 %); 374 (L⁺, 100 %).

Bis[*N*-(diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-(*l*-naphthyl)-2'-naphthylamidinato-*N,S*]kupfer(II) **4a**:

Dunkelbraunes feinkristallines Pulver. Ausbeute: 54 %, Schmp. 191-193 °C (Chloroform). C₅₂H₄₈CuN₆S₂ (884,65 g/mol) ber.: C 70,60; H 5,47; N 9,50; S 7,25 %; gef.: C 70,50; H 5,64; N 9,32; S 6,98 %.

MS (ESI⁺, CH₃CN/CHCl₃): m/z 885 ([M + H]⁺, 3 %); 412 ([HL + H]⁺, 100 %).

Bis[*N*-(diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-(*l*-naphthyl)-2'-naphthylamidinato-*N,S*]palladium(II) **4c**:

Orange Prismen. Ausbeute: 56 %, Schmp. 225-227 °C (CHCl₃ / *i*-PrOH). C₅₂H₄₈N₆PdS₂ (927,52 g/mol) ber.: C 67,34; H 5,22; N

9,06; S 6,91 %; gef.¹⁾: C 64,9; H 5,89; N 8,53; S 6,91; Cl 4,92; O 0,95 %.

MS (ESI⁺, CH₃CN/CHCl₃/H₂O): m/z 927 (M⁺, 100 %); 464 (M²⁺, 95 %).

Die Autoren (J. A. C., M. L. P. und A. G.) danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] K. R. Koch, J. du Troit, M. R. Caira, C. Sacht, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 785.
- [2] K. R. Koch, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216–217, 473.
- [3] G. Hennrich, W. Walther, U. Resch-Genger, H. Sonnenschein, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 641.
- [4] M. Sandor, F. Geistmann, M. Schuster, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 388, 19.
- [5] G. Hennrich, H. Sonnenschein, U. Resch-Genger, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 2805.
- [6] L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, R. Kirmse, H. Hartmann, J. Liebscher, *J. Prakt. Chem.* **1975**, 317, 829.
- [7] R. Richter, L. Beyer, V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984** 513, 123.
- [8] H. Hartmann, I. Reuther, *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 144.
- [9] L. Beyer, J. Hartung, R. Widera, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 40, 405.
- [10] B. Olk, L. Beyer, *Monatsh. Chem.* **1996**, 127, 291.
- [11] J. Hartung, G. Weber, L. Beyer, R. Szargan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 523, 153.
- [12] R. Richter, L. Beyer, J. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 67.
- [13] P. Knuutila, H. Knuutila, H. Hennig, L. Beyer, *Acta Chem. Scand.* **1982**, A36, 541.
- [14] R. A. Bailey, K. L. Rothaupt, R. K. Kullnig, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 147, 233.
- [15] G. Fitzl, L. Beyer, J. Sieler, R. Richter, J. Kaiser, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 433, 237.
- [16] A. Irving, K. R. Koch, M. Matoetoe, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 206, 193.
- [17] J. R. B. Gomes, M. A. V. Ribeiro da Silva, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 149.
- [18] U. Braun, J. Sieler, R. Richter, I. Leban, L. Golič, *Cryst. Res. Techn.* **1988**, 23, 35.
- [19] J. Sieler, R. Richter, L. Beyer, O. Lindqvist, L. Andersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 515, 41.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, A Program System for the Solution and Refinement of X-ray Crystal Structures, Univ. Göttingen, Germany **1997**.

¹⁾ Die gefundenen Werte weichen teilweise deutlich von den berechneten ab. Außerdem wurden Cl und O in den angegebenen Mengen nachgewiesen. Dies wird auf das Vorhandensein einer nicht genau bekannten und zudem variierenden Menge an Lösungsmittel (CHCl₃, *i*-PrOH, H₂O) im kristallinen Material von **2c** bzw. **4c** erklärt, obwohl sich in den für die Röntgenstrukturanalyse benutzten Kristallen keine Hinweise auf enthaltene Lösungsmittelmoleküle fanden.