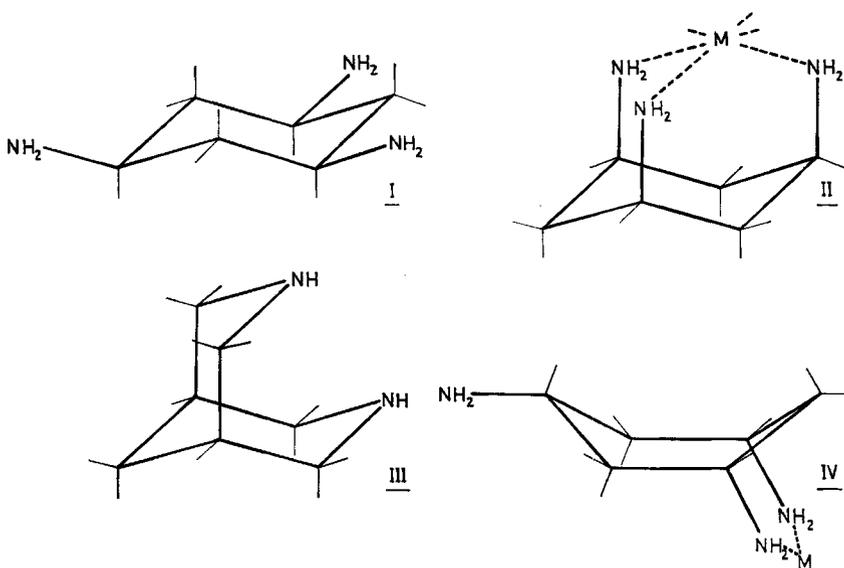


## 241. Metallkomplexe mit Polyaminen XII:

Mit *cis-cis*-1,3,5-Triaminocyclohexanvon Phyllis A. Brauner<sup>1)</sup> und G. Schwarzenbach

(24. VIII. 62)

Drei an den Atomen 1, 3 und 5 des Cyclohexans sitzende Substituenten, die alle *cis*-Stellung zueinander haben, werden gewöhnlich in äquatorialer Lage von der Ebene des in Sesselform sich befindenden Ringes abstehen (Formel I). Durch Zuführen weniger Calorien sollte die Molekel aber zum Umklappen gebracht werden können, wodurch die drei Substituenten in axiale Lage gelangen und nun derart nah beieinander sitzen, dass die gleichzeitige Anlagerung an ein Metallkation, etwa durch Besetzung der Ecken der Dreiecksfläche eines Koordinationsoktaeders (Formel II) oder Tetraeders möglich wäre, analog wie die Sauerstoffatome des Phosphoesters<sup>2)</sup> von  $\alpha$ -Phloroglucit dem P-Atom als Koordinationspartner dienen.



Diese Überlegung veranlasste uns, die Komplexbildung des *cis-cis*-1,3,5-Triaminocyclohexans zu studieren. Man kann die Base in allerdings nur geringer Ausbeute durch Reduktion von Phloroglucin-trioxim mit Natrium erhalten. Dass die Aminogruppen alle in *cis* zueinander stehen, ist RÖNTGEN-kristallographisch bewiesen worden<sup>3)</sup> und geht auch daraus hervor, dass die SCHIFF'sche Base des Tri-

<sup>1)</sup> National Science Foundation Fellow am Laboratorium für Anorg. Chemie der ETH, 1960/61.

<sup>2)</sup> H. STETTER & K. H. STEINACKER, Chem. Ber. 85, 451 (1952).

<sup>3)</sup> O. HASSEL & K. LUNDE, Research 3, 454 (1950).

amins mit drei Molekeln  $\alpha$ -Pyridinaldehyd<sup>4</sup>) einen Eisen(II)-komplex liefert, bei dem alle 6 Stickstoffatome der Molekel am Metall koordiniert sind, was bei einer anderen sterischen Lage der Aminogruppen als *cis-cis* nicht möglich wäre.

Im folgenden wird die Triaminmolekel mit B bezeichnet. Alle Gleichgewichte sind in wässriger Lösung bei einer mit KCl oder NaNO<sub>3</sub> auf den konstanten Wert von  $\mu = 0,1$  gehaltenen ionalen Stärke bei 20° untersucht worden.

### 1. Protonaddition

Aus der Neutralisationskurve des Triammoniumions H<sub>3</sub>B<sup>3+</sup> (Kurve A, Fig. 1) wurden folgende pK-Werte erhalten: [20°,  $\mu = 0,1$  (KCl)]

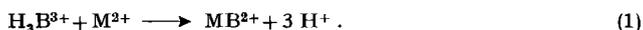
$$pK_1 = 10,4; pK_2 = 8,7; pK_3 = 6,9.$$

Die Unterschiede  $pK_1 - pK_2 = 1,7$  und  $pK_2 - pK_3 = 1,8$  sind genau gleich gross wie beim Trimethyldiamin ( $\Delta pK = 1,76$ ), was bedeutet, dass die Abstände zwischen den Stickstoffatomen etwa der maximalen Entfernung, wie sie eine 5gliedrige Atomkette N–C–C–C–N erlaubt, entsprechen, mit normalen Tetraederwinkeln zwischen den Bindungen. Das steht in Übereinstimmung mit der erwarteten äquatorialen Lage der drei Aminogruppen (Formel I). In axialer Lage hätten die N etwa denselben Abstand voneinander wie im Methyldiamin NH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>, da man sie ja durch ein Kohlenstoffatom miteinander zum Atomgerüst des Triaza-Adamantans verknüpfen könnte. Wie gross die Unterschiede  $\Delta pK$  bei axialer Lage der Aminogruppen wären, kann man aus den Basizitätskonstanten des Bispidins (III) ersehen<sup>5</sup>), bei dem die beiden N ebenfalls Bestandteile einer Struktur sind, welche durch Einfügen eines Kohlenstoffs zwischen die Stickstoffe zum Adamantangerüst vervollständigt wird. Bispidin hat die pK-Werte<sup>6</sup>) 11,29 und 5,75, so dass die Differenz  $\Delta pK$  5,75 Einheiten ausmacht, also mehr als das Dreifache des beim 1,3,5-Triaminocyclohexans gefundenen Betrages.

### 2. Metallkomplexierung

Die Bildung von Metallkomplexen wurde durch Aufnahme von Neutralisationskurven des Kations H<sub>3</sub>B<sup>3+</sup> in Gegenwart verschiedener Metall-Ionen untersucht. Drei derartige Kurven, und zwar 1:1-Kurven (entstanden durch Titration äquivalenter Gemische von H<sub>3</sub>B<sup>3+</sup> und Metall-Ion), sind ebenfalls in Fig. 1 abgebildet.

Schon eine qualitative Betrachtung dieser Kurven lässt erkennen, dass sich das Triaminocyclohexan als Komplexbildner nicht so verhält, wie es erhofft wurde. Eine Bindung des Metall-Ions mit den Aminogruppen in triaxialer Lage müsste nämlich zur Folge haben, dass die drei Protonen von H<sub>3</sub>B<sup>3+</sup> gleichzeitig herausgeworfen werden. Wegen der räumlichen Nähe der Stickstoffatome ist es undenkbar, dass deren nur eines oder zwei koordiniert werden, während die andern noch ein Proton tragen, was besagen will, dass im Verlauf des Vorganges keine Hydrogenkomplexe MH<sub>2</sub>B<sup>4+</sup> und MHB<sup>3+</sup> auftreten sollten. Vielmehr müsste die Komplexbildung gemäss folgender Gleichung in einem Schritt, ohne Zwischenstufen ablaufen:

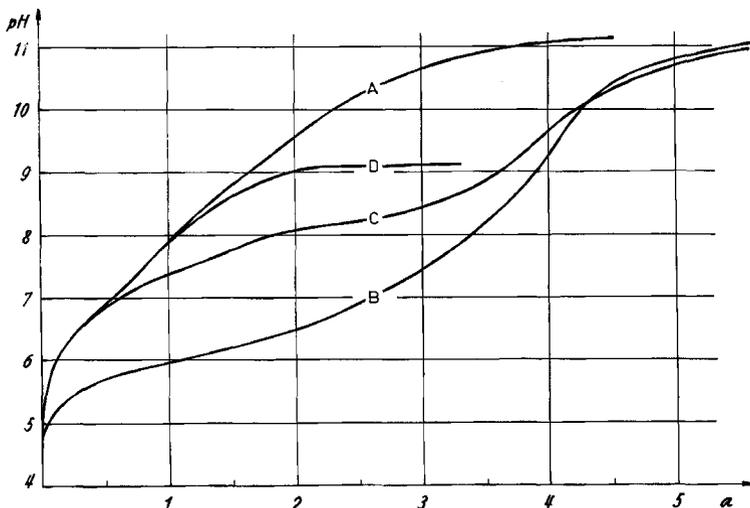


<sup>4</sup>) J. LIONS & K. V. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. 79, 1572 (1957).

<sup>5</sup>) H. STETTER und Mitarbeiter, Chem. Ber. 90, 868 (1957).

<sup>6</sup>) F. P. EMMENEGGER, Diplomarbeit ETH, Zürich 1959.

Eine solche Reaktion hätte aber ein viel flacheres Puffergebiet als es die experimentellen 1:1-Kurven aufweisen. Daraus kann man schliessen, dass die Hydrogenkomplexe nicht vernachlässigt werden dürfen. Enttäuschend ist weiter, dass die Kurven durch die Gegenwart des Metall-Ions nur wenig nach tieferen pH-Werten verschoben werden, was bedeutet, dass die sich bildenden Assoziante von nur geringer Stabilität sind.



Neutralisationskurve von  $H_3B^{3+}$  (Kurve A), auch aufgenommen in Gegenwart äquivalenter Mengen von  $Cu^{2+}$  (Kurve B),  $Zn^{2+}$  (Kurve C) und  $Ni^{2+}$  (Kurve D) bei  $\mu = 0,1$ ,  $20^\circ$   
 $a$  = Mole NaOH pro Triamin

Die quantitative Auswertung solcher Neutralisationskurven ist im Falle der gleichzeitigen Bildung mehrerer Hydrogenkomplexe eine schwierige Aufgabe. Für deren strenge mathematische Analyse, bei der gleichzeitig alle möglichen Assoziante berücksichtigt werden müssten, benötigt man für eine Serie von Gleichgewichtsgemischen verschiedener Totalkonzentrationen  $[M]_t$ ,  $[B]_t$ ,  $[H]_t$  nicht nur die Messgrösse  $[H]$ , sondern auch die Kenntnis von  $[M]$ , der Konzentration des nicht komplexierten Metalls<sup>7)</sup>. Gewöhnlich kann  $[M]$  nicht direkt gemessen werden, da es nur für wenige Metall-Ionen sauber konzentrationsrichtig ansprechende Elektroden gibt. Sind die Komplexe so stabil, dass sich deren Bildung bei genügend niedrigen pH-Werten abspielt, so kann man das Metall-Ion im Überschuss zugeben (Überschusskurven mit  $[M]_t \gg [B]_t$ ) und  $[M] = [M]_t$  setzen<sup>8)</sup>. Beim Triaminocyclohexan sind die Assoziante aber so schwach, dass die Komplexbildung zur Hauptsache oberhalb  $pH = 6$  verläuft, wo das überschüssig zugegebene Metall-Ion  $OH^-$  anzulagern beginnt. Überschusskurven mit  $Cu^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  sind aufgenommen und in ihrem ersten Teil ausgewertet worden.

Unsere Resultate wurden jedoch vornehmlich aus 1:1-Kurven erhalten. Die Auswertung geschah nach einem Näherungsverfahren, bei dem angenommen wurde, dass in einem bestimmten, begrenzten Kurvenstück jeweils nur ein einziger bestimmter 1:1-Komplex vorherrschend sei und alle übrigen konzentrationsmässig nicht ins Gewicht fallen würden. Die Anwesenheit von 1:2-Komplexen ist in äquimolekularen Gemischen von  $[M]_t$  und  $[B]_t$  sehr unwahrscheinlich, so dass nur die

<sup>7)</sup> G. SCHWARZENBACH & I. SZILARD, *Helv.* 45, 1222 (1962).

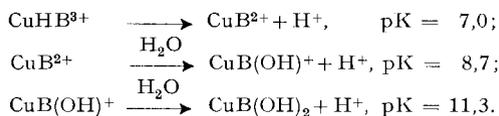
<sup>8)</sup> G. SCHWARZENBACH, B. MAISSEN & H. ACKERMANN, *Helv.* 35, 2333 (1952).

Assoziat  $\text{MH}_2\text{B}^{4+}$ ,  $\text{MHB}^{3+}$  und  $\text{MB}^{2+}$  zu berücksichtigen sind. Man nimmt nun zunächst an, dass sich im ersten Kurvenstück nur  $\text{MH}_2\text{B}^{4+}$  bilde, und kann dann für eine Reihe von Kurvenpunkten die Konzentrationen  $[\text{MH}_2\text{B}]$ ,  $[\text{M}]$ ,  $[\text{H}_3\text{B}]$ ,  $[\text{H}_2\text{B}]$ ,  $[\text{HB}]$  und  $[\text{B}]$  ausrechnen. Die Richtigkeit der Annahme wird durch Einsetzen der Konzentrationen in geeignete Massenwirkungsausdrücke geprüft, da sich dabei für eine genügende Serie von Kurvenpunkten Konstanten ergeben müssen. Ist das nicht der Fall, so wird die Annahme gewechselt und die Rechnung mit der primären Bildung von  $\text{MHB}^{3+}$  probiert usw.

*Kupfer(II)-Ion* beginnt die Reaktion (Kurve B) mit der Bildung von  $\text{CuHB}^{3+}$ , ohne Auftreten des Dihydrogenkomplexes  $\text{CuH}_2\text{B}^{4+}$ . Das Assoziat hat in 0,1 M KCl folgende Stabilität [ $20^\circ$ ,  $\mu = 0,1$  (KCl)]:

$$\log[\text{CuHB}]/[\text{Cu}] \cdot [\text{HB}] = 6,7.$$

Im oberen Teil der 1:1-Kurve findet dann lediglich eine Deprotonierung von  $\text{CuHB}^{3+}$  statt, die über  $\text{CuB}^{2+}$  und  $\text{CuBOH}^+$  bis zum Dihydroxokomplex  $\text{CuB}(\text{OH})_2$  führt:



Diese Befunde sind mit der Sesselform der Triaminmolekel nicht verständlich. Da das  $\text{Cu}^{2+}$  gerne 4 N in quadratischer Stellung anlagert, ist die triaxiale Form des Amins recht ungeeignet für dieses Metall-Ion. Wie oben bemerkt, könnte sich wegen der räumlichen Nähe der Aminogruppen dann kein Hydrogenkomplex bilden. Sind andererseits die drei Aminogruppen in äquatorialer Lage der Sesselform des Cyclohexanringes (Formel I), ist es sterisch unmöglich, dass zwei von ihnen sich gleichzeitig an ein Metallatom anlagern, und es kann sich also kein Chelatring bilden. Das Assoziat  $\text{CuHB}^{3+}$  ist aber zweifellos ein Chelatkomplex, denn sonst dürfte seine Stabilität nicht grösser sein als diejenige des 1:1-Komplexes mit einem Monamin oder mit  $\text{NH}_3$  ( $\log K_{\text{CuA}} = 4,3$ ). Auch ist nicht einzusehen, weshalb mit der äquatorialen Form kein  $\text{CuH}_2\text{B}^{4+}$  entstehen soll, denn die beiden in verhältnismässig grosser Entfernung vom koordinierten Metall sitzenden noch freien Aminogruppen könnten sehr wohl je ein Proton anlagern.

Einzig die Wannenförmigkeit des Cyclohexanringes kann die Befunde erklären. Diese ist derart flexibel, dass sich zwei der Aminogruppen so nahe kommen können, dass ein Chelatring leicht möglich ist, während die dritte  $\text{NH}_2$ -Gruppe gleichzeitig in verhältnismässig grossem Abstand gehalten wird, was es begreiflich macht, dass ihre Basizität gegenüber dem Proton durch das gebundene  $\text{Cu}^{2+}$  nur wenig geschwächt wird (Formel IV). Dieses Bild macht auch die ermittelte Stabilitätskonstante von  $\text{CuHB}^{3+}$  verständlich, denn wenn wir von der Wannenförmigkeit des Komplexbildners  $\text{HB}^+$  in der richtigen Konstellation ausgehen könnten, so müsste die Stabilität von  $\text{CuHB}^{3+}$  etwa so gross sein wie diejenige des 1:1-Komplexes mit Trimethyldiamin ( $\log K_{\text{Cupu}} \approx 10$ ). Da aber die Sesselförmigkeit des Cyclohexanringes um etwa 5 Cal stabiler ist als die Wannenförmigkeit<sup>9)</sup>, ist noch dieser Energiebetrag aufzu-

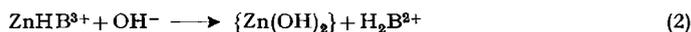
<sup>9)</sup> W. S. JOHNSON, J. L. MARGRAVE, V. J. BAUER, M. A. FRISCH, L. H. DREGER & W. N. HUBBARD, J. Amer. chem. Soc. 82, 1255 (1960); N. L. ALLINGER & L. A. FREIBERG, *ibid.* 82, 2393 (1960).

wenden, wenn  $\text{CuHB}^{3+}$  entstehen soll, was bedeutet, dass die freie Enthalpie der Bildung von  $\text{CuHB}^{3+}$  um etwa 5 Cal kleiner sein sollte als diejenige von  $\text{Cu}(\text{pn})$ , was in der Tat annähernd der Fall ist. Auch die im alkalischen Gebiet eintretende Bildung der Hydroxokomplexe ist verständlich, da das Triamin höchstens zwei Koordinationsstellen absättigen kann. Der Komplex  $\text{CuHB}^{3+}$  wird deshalb nicht nur das am N sitzende Proton verlieren ( $\rightarrow \text{CuB}^{2+}$ ), sondern auch noch je eines aus den Wassermolekeln, die zur Vervollständigung seiner Koordinationshülle 4 noch am Metall sitzen, was zu  $\text{CuBOH}^+$  und  $\text{CuB}(\text{OH})_2$  führt.

Zink-Ion bildet ebenfalls keinen Dihydrogenkomplex, sondern direkt  $\text{ZnHB}^{3+}$ , dessen Bildungskonstante sowohl aus der 1:1-Kurve als auch der Überschusskurve erhalten worden ist [ $20^\circ$ ,  $\mu = 0,1$  (KCl)]:

$$\log[\text{ZnHB}]/[\text{Zn}] \cdot [\text{HB}] = 3,7.$$

Nach  $a = 2$  führt die 1:1-Kurve (C in der Figur) in ein aussergewöhnlich flaches Puffergebiet, das nicht einfach durch Deprotonieren von  $\text{ZnHB}^{3+}$  entstehen kann. Es bilden sich vielmehr Polynucleare, und auch die Bildung von schwerlöslichem  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ist denkbar:



Aus der angegebenen Bildungskonstante von  $\text{ZnHB}^{3+}$  in Kombination mit dem pK-Wert von  $\text{H}_2\text{B}^+$  und dem Löslichkeitsprodukt von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ( $\log K_{sp} = -16,5$ ) kann man ausrechnen, dass die Gleichgewichtskonstante von Reaktion (2)  $10^{7,8}$  beträgt, so dass man oberhalb  $\text{pH} = 7$  mit der Bildung von Zinkhydroxid oder von polynuclearen Hydroxokomplexen rechnen muss.

Auch mit dem Zink-Ion, obschon dieses gern vier N in Tetraedersymmetrie anlagert, bildet sich also kein Komplex mit der Adamantanstruktur II. Offenbar sind die Bindungsabstände Zn-N, die etwa 2 Å sein dürften, so viel grösser als C-N, dass eine Struktur vom Typus II stark gespannt wäre. Auch das sich bildende  $\text{ZnHB}^{3+}$  muss sich von der Wannenform des Cyclohexanringes ableiten (Formel IV), da dessen Stabilität so gross ist, dass es sich nur um einen Chelatkomplex handeln kann.

Mit den Kationen  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  findet keine nennenswerte Komplexbildung statt. Die 1:1-Kurven (D in Fig. 1) folgen bis  $a = 1$  der einfachen Neutralisationskurve A. Nachher kommt es zu kleinen Abweichungen, bevor ein Umbiegen in einen nahezu horizontalen Ast das Ausfallen des betreffenden Metallhydroxids anzeigt.

Dass sich auch mit den Kationen oktaedrischer Koordination nicht der Komplex-typ der Formel II bildet, hat sicher wiederum sterische Gründe (unpassende Bindungslängen und Bindungswinkel). Deshalb kann sich das Metall-Ion nur entweder an eine der Aminogruppen der äquatorischen Form I ansetzen, wobei im sauren Gebiet zunächst  $\text{MH}_2\text{B}^{4+}$  entstehen müsste, oder einen Chelatkomplex  $\text{MHB}^{3+}$  vom Typus IV bilden. Weder für den einen, noch für den andern dieser Komplexe ist eine Stabilitätskonstante von über  $10^8$  zu erwarten, so dass bei Totalkonzentrationen  $[\text{B}]_t = [\text{M}]_t = 10^{-3}$  nur wenige Prozente vom Metall und vom Amin in Komplexe übergehen können, bevor das Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxids überschritten wird.

Beim Silber mit seiner starken Tendenz zur Bindung von N sind die Verhältnisse wieder günstiger. Die Bevorzugung der Koordinationszahl 2 mit gestreckter An-

ordnung N–Ag–N lässt natürlich keinen Komplex der Struktur II zu. Die Messungen zeigen, dass sich wiederum direkt der Komplex mit noch einem Proton bildet:  $\text{AgHB}^{2+}$ , der dann beim Zugeben von Alkalihydroxid bei etwa pH 9 entprotoniert wird. Bei Gegenwart von überschüssigem Silberion bildet sich das binucleare Assoziat  $\text{Ag}_2\text{B}^{2+}$  [ $20^\circ$ ,  $\mu = 0,1$  ( $\text{NaNO}_3$ )]:

$$\log[\text{AgHB}]/[\text{Ag}] \cdot [\text{HB}] = 5,3; \log[\text{H}] \cdot [\text{AgB}]/[\text{AgHB}] = -8,8; \log[\text{Ag}_2\text{B}]/[\text{Ag}] \cdot [\text{AgB}] = 2,4.$$

Da  $\text{NH}_3$  und Monoamine mit  $\text{Ag}^+$  1:1-Assoziat mit Stabilitätskonstanten von nur  $10^3$  bis  $10^4$  geben<sup>10)</sup>, muss  $\text{AgHB}^{2+}$  ein Chelatkomplex sein und die Struktur IV haben. Auch in  $\text{AgB}^+$  und  $\text{Ag}_2\text{B}^{2+}$  ist der Cyclohexanring sehr wahrscheinlich in der Wannenform vorhanden.

Mit *Quecksilber(II)-Ion* bildet das Triaminocyclohexan Niederschläge, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt worden sind.

### Experimenteller Teil

Triaminocyclohexan wurde durch Reduktion von aus Phloroglucin hergestelltem 1,3,5-Cyclohexantrion-trioxim erhalten. Als Reduktionsmittel dienten Natrium und Alkohol und als Lösungsmittel, wie von LIONS<sup>4)</sup> angegeben, flüssiges Ammoniak. Da nach der Vorschrift von LIONS nur sehr wenig Triamin erhalten werden konnte, wurde dieselbe wie folgt abgeändert<sup>11)</sup>: In einen mit Trockeneis-Aceton gekühlten 1-Liter-Kolben wurden 600 ml Ammoniak kondensiert, darin wurden 10 g Trioxim (0,06 Mole) aufgelöst und 70 ml Äthanol zugegeben. Unter kräftigem Rühren mit einem Vibromischer wurden nun innerhalb einer einzigen Minute 25 g unter Äther in feine Scheiben geschnittenes Natrium eingetragen. Es ist notwendig, das Metall möglichst auf einmal zuzugeben, da das bald nach Einsetzen der heftigen Reaktion ausfallende Natriumäthylat die Masse zu einem dicken Brei werden lässt, so dass nachträglich noch zugegebenes Metall einfach auf der Oberfläche bleibt und nicht mehr verteilt werden kann. Der Kolben wurde nach Zugabe des Natriums noch 2 Std. im Kältebad belassen, dann wurden 50 ml Äthanol und nach etwa 15 Min. 20 ml Wasser in kleinen Anteilen zugegeben, um die Reaktion mit noch vorhandenem Metall nicht zu heftig werden zu lassen. Jetzt wurde das Kältebad entfernt und der Kolben offen über Nacht stehengelassen, wobei der grösste Teil des  $\text{NH}_3$  weggeht. Die verbleibende Lösung wurde in einem Rotationseindampfer im Vakuum völlig eingedampft, der weitgehend trockene Rückstand mit 50 ml Wasser herausgelöst, diese Lösung noch mit 10 g festem NaOH versetzt und 24 Std. im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des Extraktes mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Wegdampfen des Äthers verblieben 4 g Rohamin im Kolben. Mehrere Chargen wurden gesammelt und dann destilliert, wobei das Triamin bei etwa 1 Torr zwischen  $111^\circ$  und  $113^\circ$  überging. Ausbeute an Reinamin etwa 2 g (= 0,016 Mole). Das Hydrochlorid kann aus konz. HCl umkristallisiert werden

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3, 3\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$	Ber. C 28,08	H 7,86	N 16,38	Cl 41,45%
(25,64)	Gef. ,, 28,15	,, 7,93	,, 16,40	,, 41,43%

HASSEL<sup>9)</sup> hat das von ihm RÖNTGEN-kristallographisch untersuchte Präparat etwas anders dargestellt, indem seine Reaktionsmischung viel mehr Alkohol und weniger Ammoniak enthielt. In einer solchen ist das metallische Natrium praktisch unlöslich, so dass sich die Reduktion nur an der Metalloberfläche abspielt, während bei Gegenwart von viel Ammoniak sich das Natrium weitgehend blau auflöst. Die Reduktionsbedingungen sind also verschieden und es war deshalb zu prüfen, ob auch bei der wesentlich grössere Ausbeuten liefernden neuen Reduktionsmethode das *cis-cis*-Triaminocyclohexan entsteht. Deshalb wurde auch eine kleine Menge des Triamins nach HASSEL dargestellt. Die Hydrochloride der nach den beiden Methoden hergestellten Präparate zeigten dieselbe Neutralisationskurve, so dass deren Identität angenommen werden durfte.

<sup>10)</sup> G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **36**, 23 (1953).

<sup>11)</sup> Diese Vorschrift wurde von Herrn A. HALBEIS ausgearbeitet.

Für die Bestimmung der pK-Werte wurden Neutralisationskurven des Trihydrochlorides der Konzentration  $10^{-3}$  M in 0,1 M KCl aufgenommen (Kurve A, Fig. 1). Auch die Komplexbildung mit  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  wurde in 0,1 M KCl untersucht.

Für das Studium der Silber- und Quecksilberkomplexe wurde das Trihydrochlorid des Triamins durch Fällen des  $\text{Cl}^-$  mit einer äquivalenten Menge  $\text{AgNO}_3$  in das Trinitrat verwandelt.

#### SUMMARY

The 1:1-metal complexes of *cis-cis*-1,3,5-triamino cyclohexane (denoted by B) have been investigated.  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  and  $\text{Ag}^{\text{I}}$  are forming a protonated complex of composition  $\text{MHB}^{3+}$  and  $\text{AgHB}^{2+}$  respectively, and their stability shows them to be chelates with the cyclohexane ring in the boat form. At higher pH-values deprotonation to  $\text{MB}^{2+}$ ,  $\text{AgB}^+$  takes place. With silver a bimetallic complex  $\text{Ag}_2\text{B}^{2+}$  is also formed. Complex formation with  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  at equimolecular concentrations of  $10^{-3}$  M is negligible.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule

## 242. Schwingungsspektren der Äthylen-di-thioketale von Cyclanonen

### Partielle Zuordnung für den Thioketalring

von H. Fuhrer<sup>1)</sup> und Hs. H. Günthard

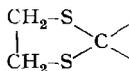
(24. VIII. 62)

#### 1. Einleitung

Über die Schwingungsspektren organischer Molekeln mit Thioäther- und Thioketal-Gruppen sind verhältnismässig wenig Untersuchungen bei Frequenzen unterhalb  $500 \text{ cm}^{-1}$  ausgeführt worden. Zurzeit betrachtet man die Zuordnung einer Infrarotabsorption zwischen  $700 \dots 600 \text{ cm}^{-1}$  zur C-S-Bindung als gesichert<sup>2)</sup>. Weitere charakteristische Banden sind bisher nicht aufgefunden worden.

Im Verlaufe von Arbeiten über die Schwingungsspektren von Cyclanen untersuchten wir die Schwingungsspektren der Äthylen-di-thioketale<sup>3)</sup> einer homologen Reihe von Cyclanonen mit 5 bis 10 Ringgliedern zwischen  $4000 \dots 300 \text{ cm}^{-1}$ . Aus dem Vergleich dieser Spektren scheinen einige Korrelationen zwischen den Schwingungsspektren und dem Äthylen-di-thioketal-Ring zu folgen, über die wir in dieser Arbeit berichten. Zur Vervollständigung untersuchten wir auch einige niedrige Äthylen-di-thioketale bzw. -acetale, die für den Heterocyclus im wesentlichen dieselben spektroskopischen Merkmale lieferten.

Aus dem Vergleich von RAMAN- und Infrarot-Spektrum scheint überdies hervorzugehen, dass der Heterocyclus



<sup>1)</sup> Teile der Dissertation von H. FUHRER, ETH, Zürich 1962.

<sup>2)</sup> S. z. B. L. J. BELLAMY, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, p. 290, 1954.

<sup>3)</sup> Über die Massenspektren berichten wir in einer anderen Veröffentlichung.