

Komplexe von N,N-Di-(β-hydroxyäthyl)-dithiocarbaminat mit Übergangs- und Nachübergangs-Elementen

Von

Balachandra G. Sejekan und Gopalaswamiengar Aravamudan

Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras, Indien

(Eingegangen am 7. März 1977)

Complexes of N,N-Di-(β-hydroxyethyl)-dithiocarbamate With Transition and Post Transition Elements

The complexation tendencies of N,N-di-(β-hydroxyethyl)-dithiocarbamic acid [*DEADTCH*, (CH₂CH₂OH)₂NCSSH] towards a large number of metal ions have been examined. The complexes formed with transition and post-transition metal ions in slightly acidic and neutral solutions have the general formula *M(DEADTC)_x*, where *x* is the valence state of the metal, *M* = Cr(III), Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Tl(I), and Tl(III). In addition the interesting mixed ligand complex CHg(*DEADTC*) was prepared. These complexes have been characterised through X-ray, magnetic, conductance and spectral (UV and IR) measurements.

Einleitung

Über Metalldithiocarbamate, die in der analytischen Chemie weite Anwendung finden, liegt reichlich Literatur vor^{1, 2}. Industriell werden sie als Ultrabeschleuniger bei der Vulkanisation von Kautschuk, als Antioxidantien bei Schmiermitteln und in der Landwirtschaft als Fungicide angewendet. Die Dithiocarbamatgruppe weist die allgemeine Formel



auf und ergibt einen der am besten bekannten chelatbildenden Liganden³ der Koordinationschemie. *Chatt* und Mitarb.^{4, 5} und andere⁶ zeigten, daß die C=N-Bindung teilweise Doppelbindungscharakter aufweist. Während in den meisten Fällen die Dithiocarbamatgruppe als zweizähliger chelatbildender Ligand wirkt, wird für einige Fälle, hauptsächlich auf Grund von IR-Messungen, berichtet, daß sie als

einzähliger Ligand auftritt^{6, 7}. Aufspaltungen der Frequenzen der C—N- und C—S-Valenzschwingungen, die allgemein im Bereiche von 1450—1650 cm^{-1} bzw. 950—1000 cm^{-1} bei den Metalldithiocarbamaten auftreten, deuten auf mehr als einen Koordinationstyp hin. Es sind ferner polymere Metalldithiocarbamate bekannt, worin die Dithiocarbamatgruppe eine starke Chelatbindung nach der Stelle eines Metalles, aber auch eine schwache Bindung über eines ihrer Schwefelatome mit einem anderen Metallion aufweist. Beispiele hierfür sind die Cu-, Zn- und Cd-N,N-Diäthylthiocarbamate mit der Koordinationszahl 5⁸⁻¹¹.

Die Oxidationsstufen, bei welchen Metalle durch Chelierung mit Dithiocarbamat stabilisiert werden, und die Strukturen der Metalldithiocarbamate sind unterschiedliche. So ist Cu(II) wesentlich stabiler als Cu(I) und die Oxidationszahl drei ist stabiler als die zweite im Falle von Mangan, Eisen und Kobalt. Im Falle von Nickel(II) entstehen äußerst stabile, diamagnetische, quadratische, ebene Bis-dithiocarbamatkomplexe, die wenig Neigung zeigen³ — zum Unterschied von Kupfer-, Zink- und Cadmiumdithiocarbamaten¹² —, die Koordinationszahl des Metalles durch Ligation mit anderen Donormolekülen zu erhöhen. Es ist ferner bekannt, daß ungewöhnliche Wertigkeiten: Kupfer(III)¹³, Nickel(IV)¹⁴ und Eisen(V)¹⁵, durch die Koordination mit Dithiocarbamat stabilisiert werden.

Durch neuere Kristallstrukturuntersuchungen wurde gezeigt¹⁶⁻¹⁸, daß die Cr(III)-, Fe(III)- und Co(III)-Trisdithiocarbamate allgemein eine trigonal verzerrte oktaedrische Konfiguration der sechs Schwefel-Donoratome aufweisen. Die Trisdithiocarbamate von Fe(III) sind eine äußerst interessante Klasse von Komplexen, da in vielen von ihnen ein Gleichgewicht zwischen den Zuständen mit hohem Spin ($^6A_{1g}$) und niederem Spin ($^2T_{2g}$) vorhanden ist; dies führt zu Werten der magnetischen Suszeptibilität, die durch die relative Population der Zustände mit hohem und mit niederem Spin bei irgendeiner bestimmten Temperatur bestimmt sind¹⁸. Sowohl Tl(I)- als auch Tl(III)-Dithiocarbamate sind bekannt¹⁹. Auch ist bekannt, daß das Dipropyl-dithiocarbamat von Tl(I) polymer ist²⁰. Es sind keine Arbeiten über die Kristallstruktur von Tl(III)-Dithiocarbamaten bekannt. Das Tl(III)-Derivat $\text{Tl}(\text{SSCN}Et)_3$ ist in Lösung monomer und das IR-Spektrum läßt auf die Gegenwart von zweizähligen Dithiocarbamatgruppen schließen, wonach die Verbindung koordinativ sechswertiges Thallium enthält²¹.

¶ Vor Kurzem berichteten *Aravamudan* und Mitarb.¹² über die präparativen und strukturellen Aspekte von Dithiocarbamatkomplexen, welche sich von dem Heterocyclus Morpholin ableiten. Es schien uns von Interesse, in der vorliegenden Arbeit die Bildung und Charakteristika

von Dithiocarbamatkomplexen zu untersuchen, die sich von dem sehr ähnlichen sekundären Amin Diäthanolamin ableiten. Es war zu erwarten, daß die Gegenwart der hydrophilen Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ an Stelle der heterocyclischen Gruppe des Morpholins wesentliche Unterschiede der Löslichkeiten der entsprechenden Dithiocarbamatkomplexe mit sich bringt. Dithiocarbamate mit Alkyl-, Aryl- und heterocyclischen Substituenten sind in einer großen Zahl unpolarer und polarer organischer Lösungsmittel löslich, beispielsweise in C_6H_6 , CCl_4 , CHCl_3 , Alkoholen, Äthern und Aceton. Durch die Einführung hydrophiler Substituenten R_1 und R_2 sollte die Löslichkeit in unpolaren und sogar in polaren organischen Lösungsmitteln, die keine O-Donorstellen enthalten, vermindert werden.

Es wurde zwar über einige analytische Anwendungen von N,N-Di-(β -hydroxyäthyl)-dithiocarbamat [$(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NCSS}^-$, *DEADTC*] in löslicher Phase berichtet²²⁻²⁸, jedoch wurde die Isolierung und die Charakterisierung der festen Komplexe nicht systematisch untersucht. Die vorliegende Arbeit behandelt das komplexbildende Verhalten der N,N-Di-(β -hydroxyäthyl)-dithiocarbamat-Gruppe gegen Cr(III), Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II), Tl(I) und Tl(III). Allgemein sind Dithiocarbamatgruppen starke Liganden und lassen andere Liganden während der Bildung der Metallkomplexe nicht mit sich konkurrieren. Durch geeignete Änderung der Substituenten R_1 und R_2 sollte es jedoch möglich sein, die Koordinationsneigung der Gruppe $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} \rangle \text{NCSS}^-$ in einem solchen Maße zu beeinflussen, daß auch Komplexe mit gemischten Liganden entstehen können. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit durchgeführt und zwar insbesondere bei den Komplexen mit Quecksilber(II) und Tellur(IV)²⁹.

Experimenteller Teil

N,N-Di-(β -hydroxyäthyl)-dithiocarbaminsäure [*DEADTCH*, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NCSSH}$] wurde in jedem Falle durch die Reaktion von redestill. Diäthanolamin [$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$, 2,2'-Iminodiäthanol] (20 mMol, 2,2 g) mit überschüss. (60 mMol, 3,8 g) CS_2 in 50 ml Methanol hergestellt. Für jeden Komplex wurden die optimalen Herstellungsbedingungen aufgesucht. Es ist zu bemerken, daß auch kleinere Änderungen der exper. Bedingungen zu ganz verschiedenen Verbindungen, oder zu Gemischen, führen können.

1. *Tris-[N,N-di-(β -hydroxyäthyl)-dithiocarbaminato]-chrom(III)*,
 $\text{Cr}(\text{DEADTC})_3 = \text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_6\text{Cr}$

60 mMol frisch hergestellter Ligand in 50 ml MeOH wurden in der Kälte zu 50 ml einer wäßr. Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2,5 g, 10 mMol) und

Kaliumhydrogenphthalat (2,4 g, 10 mMol) hinzugefügt. Hierbei entstand eine bläulich-grüne Lösung, aus welcher sich langsam blaue Kristalle abschieden. Diese wurden mit Wasser, einem Wasser—Acetongemisch und Äther gewaschen und schließlich aus heißem *MeOH* umkristallisiert. Ausb. $\approx 90\%$. Blaue Kristalle, Schmp. 200 °C.*

2. $\text{Fe}(\text{DEADTC})_3$

Eine Lösung von 100 mMol Ligand in 100 ml Wasser wurde langsam unter ständigem Rühren zu 100 ml einer wäbr. Lösung von 9,7 g (10 mMol). $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ hinzugefügt. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Versuche zur Herstellung des Komplexes in alkohol. Medium mißlingen infolge der sehr hohen Löslichkeit. Umkristallisieren aus *MeOH* oder Aceton führte zu Zersetzung; Ausb. $\approx 80\%$. Löslichkeiten ähnlich der Chromverbindung (1.0). Schwarz, Schmp. 150 °C.*

3. $\text{Co}(\text{DEADTC})_3$

Zu einer Lösung von 5,8 g (20 mMol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml *MeOH* wurde langsam die Lösung von 40 mMol des Liganden in 100 ml *MeOH* hinzugefügt. Die entstandene Lösung wurde bei Raumtemp. eingedampft. Die nach 6—8 Stdn. abgeschiedenen dunkelgrünen Kristalle wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus *MeOH* umkristallisiert. So wie bei den anderen Dithiocarbamatkomplexen entstand unter Luftoxidation ausschließlich der *DEADTC*-Komplex von Co(III). Ausb. 90%, Schmp. 220 °C. Löslich in *MeOH* und Aceton, etwas löslich in Wasser, unlöslich in *Et*₂O, C₆H₆ und CCl₄.

4. $\text{Ni}(\text{DEADTC})_2$

100 ml *MeOH*, enthaltend 50 mMol frisch bereiteten Liganden, wurden langsam einer Lösung von 5,7 g (20 mMol) $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml *MeOH* hinzugefügt. Beim Abkühlen und Rühren schieden sich grüne Nadeln des Komplexes aus, welche mit Wasser gewaschen und aus *MeOH* umkristallisiert wurden; Ausb. $\approx 95\%$. Löslichkeiten ähnlich dem Co-Komplex. Schmp. 200 °C.

5. $\text{Cu}(\text{DEADTC})_2$

2,4 g (10 mMol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml 2*N*-HNO₃ gelöst und die Lösung in der Kälte tropfenweise und unter ständigem Rühren einer methanolischen Lösung von 25 mMol Ligand in 50 ml *MeOH* hinzugefügt. Die entstandenen Kristalle wurden mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. $\approx 85\%$. Schwarz, Schmp. 180 °C; Löslichkeiten ähnlich wie bei m Ni-Komplex.

6. $\text{Zn}(\text{DEADTC})_2$

2,8 g (10 mMol) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 50 ml Wasser gelöst und dieser Lösung 50 mMol des Liganden in 100 ml 20proz. *MeOH* hinzuge-

* Alle Schmelzpunkte (Schmp.) unter Zersetzung; sie wurden der thermographischen Kurve entnommen.

fügt. Beim Kühlen und Rühren schieden sich weiße Nadeln aus; diese wurden mehrmals mit Wasser gewaschen und aus *MeOH*—Wasser (1 : 1) umkristallisiert; Ausb. $\approx 95\%$. Farblos, Schmp. 150°C^* . Etwas löslich in Wasser und *MeOH*, unlöslich in Aceton, *Et*₂O, C₆H₆ und CCl₄.

7. Cd(*DEADTC*)₂

Hier wurden 1,89 g (10 mMol) Cadmiumchlorid als Ausgangsmaterial verwendet und im übrigen wie oben verfahren; Ausb. $\approx 95\%$. Farblos, Schmp. 150°C^* . Löslichkeiten ähnlich wie bei Zn(*DEADTC*)₂.

8. ClHg(*DEADTC*)

6,5 g (20 mMol) Hg(NO₃)₂ wurden in 50 ml 2*N*-HNO₃ gelöst und 50 ml Wasser zugesetzt. Hierauf wurde unter Rühren eine Lösung von 50 mMol Ligand in 100 ml 20proz. *MeOH* hinzuge tropft. Beim Kühlen unter wiederholtem Rühren schieden sich gelbe Kristalle aus. Diese wurden mit wenig *MeOH* und Äther gewaschen und über CaCl₂ getrocknet; Ausb. $\approx 95\%$. Für die Herstellung des Komplexes sind saure Bedingungen erforderlich, da sonst der Ligand das Mercurinitrat in allen Molverhältnissen (0,5 : 1, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1 und 6 : 1) reduziert. Waschen mit Wasser in Abwesenheit von Säure führt zu Hydrolyse und schließlich zur Zersetzung bis zu elementarem Quecksilber und anderen Produkten. Blaßgelb, Schmp. 150°C^* . Etwas löslich in *MeOH*, unlöslich in Wasser, Aceton, C₆H₆ und CCl₄.

9. Hg(*DEADTC*)₂

Zu einer Lösung von 6,4 g (20 mMol) HgCl₂ in 50 ml *MeOH*, 30 mMol des Liganden in 50 ml *MeOH* hinzugefügt. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle aus, die mit *MeOH*, Aceton und Äther gewaschen und über CaCl₂ aufbewahrt wurden. Während der Herstellung des Komplexes wurde jeder Überschuß des Liganden vermieden. Ausb. 80%. Gelb, Schmp. 160°C^* . Etwas löslich in Wasser, löslich in *MeOH*, unlöslich in C₆H₆, *Et*₂O und CCl₄.

10. Tl(*DEADTC*)

5,0 g (20 mMol) TlNO₃ wurden in 50 ml Wasser gelöst und dieser Lösung unter Rühren eine Lösung von 25 mMol des Liganden in 100 ml 20proz. *MeOH* hinzugefügt; die blaßgelben Kristalle wurden mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und über konz. H₂SO₄ aufbewahrt. Ausb. $\approx 90\%$. Schmp. 170°C . Löslichkeiten ähnlich Hg(*DEADTC*)₂.

11. Tl(*DEADTC*)₃

Dieses wurde hergestellt durch Zugabe der wäßr. Lösung des frischen Liganden zu einer 0,05*M*-Lösung von Thallium(III)-chlorid in 2*N*-HCl, derart, daß das Molverhältnis 6 : 1 betrug. Aus den leuchtend gelben Kri-

* Alle Schmelzpunkte (Schmp.) unter Zersetzung; sie wurden der thermographischen Kurve entnommen.

Tabelle 1. *Pulver-Röntgen-diagramme (d, in Å)*

$\text{Fe}(\text{DEADTC})_3$	$\text{Co}(\text{DEADTC})_3$	$\text{Ni}(\text{DEADTC})_2$	$\text{Cu}(\text{DEADTC})_2$
7,60 w	5,16 s	5,23 s	5,87 vs
6,32 vs	4,67 s	4,40 w	4,79 m
5,42 s	4,36 s	4,13 vs	4,70 m
5,02 s	3,97 vs	3,23 s	4,15 s
4,03 vs	3,37 m	2,45 m	3,82 s
3,46 vw	2,94 vw	2,33 m	3,30 m
3,04 vw	2,71 w	2,22 m	3,07 w
2,68 w	2,47 s	2,08 w	2,80 m
2,43 vs	2,40 m	2,01 w	2,60 m
2,35 m	2,26 w	1,92 w	2,54 vw
2,29 w	2,08 vw	1,72 vw	2,19 w
2,09 w	1,98 vw	1,62 vw	1,95 w
2,01 vw			

Abkürzungen: vs = sehr stark; s = stark; m = mittelstark;

stallen wurden mit dest. Wasser andere Ionen ausgewaschen und die Kristalle über konz. H_2SO_4 getrocknet. Ausb. 90%. Tiefgelb, Schmp. 190 °C; Löslichkeiten ähnlich $\text{Hg}(\text{DEADTC})_2$.

Analytische Methoden

C und H wurden mikroanalytisch, N nach *Kjeldahl* bestimmt³⁰. Dithiocarbamat-S in den Komplexen wurde bestimmt, indem man die Komplexe mit einem HNO_3 — Br_2 -Gemisch oxidierte und anschließend das entstandene Sulfat gravimetrisch bestimmte³⁰. In dem Quecksilberkomplex erhaltenes Chlorid wurde bestimmt, indem man den Liganden mit überschüss. KMnO_4 zersetzte, durch Zusatz von FeSO_4 MnO_2 ausfällte und hierauf das Chlorid gravimetrisch durch Zusatz von überschüss. AgNO_3 bestimmte. Zur Bestimmung der Metallionen wurden die Komplexe allgemein durch Zusatz eines HNO_3 — Br_2 -Gemisches zersetzt und die erhaltene Lösung zur Bestimmung der Metallionen nach üblichen Methoden³⁰ verwendet.

Alle angegebenen Formeln sind durch Analysen gesichert.

Physikalische Messungen

Die Röntgen-Pulverdiagramme der kristallinen Komplexe wurden in einer Philips 114,6 mm-Diakamera unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen (Tab. 1). Leitfähigkeitsmessungen wurden in $10^{-3}M$ -Methanollösung bei 25 °C unter Verwendung einer Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke Modell PR 9500 ausgeführt. Die magnetischen Charakteristika wurden unter Verwendung einer *Gouy*-Waage untersucht. Die Elektronenspektren wurden in $\approx 10^{-3}M$ — $10^{-5}M$ -methanol. Lösung unter Verwendung des registrierenden Prismenspektrophotometers DMR-21 von Carl Zeiss aufgenommen. Die IR-Spektren wurden in Nujolmull und mit KBr-Scheiben unter Verwendung eines PE 257 Doppelstrahl-Diffractions-

der Metall—N,N-Di-(β -hydroxyäthyl)-dithiocarbamate

Zn(DEADTC) ₂	Cd(DEADTC) ₂	Hg(DEADTC) ₂	CiHg(DEADTC)
5,59 s	5,85 m	5,46 vs	5,62 vw
5,15 m	5,14 m	4,36 s	4,38 s
4,70 w	4,84 w	4,13 s	3,80 w
3,97 vs	4,32 w	3,77 w	3,62 vs
3,70 m	4,13 m	3,34 m	3,30 m
3,52 m	3,68 vs	3,07 m	2,86 w
3,28 s	3,52 s	2,61 m	2,52 m
2,68 m	3,30 w	2,30 m	2,18 m
2,59 m	2,71 w	2,24 m	1,89 w
2,41 w	1,58 m	2,17 w	1,65 vw
2,20 w	2,43 vw	2,10 w	
1,92 w		1,93 vw	
1,80 vw	2,14 w		

w = schwach; vw = sehr schwach.

Spektrophotometers (4000—625 cm^{-1}) aufgenommen. Spektren im fernen IR (600—200 cm^{-1}) wurden auf einem Beckman IR-12-Diffractions-Spektrophotometer aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Alle löslichen Komplexe erwiesen sich in Methanol als Nicht-elektrolyte. N,N-Di-(β -hydroxyäthyl)-dithiocarbaminsäure bildet in saurer Lösung mit Ionen der Übergangs- und Nachübergangsmetalle feste Komplexverbindung $M(\text{DEADTC})_x$, wobei x die Oxidationsstufe des Metalls bedeutet. Das Quecksilber(II) bildet überdies einen Komplex $\text{CiHg}(\text{DEADTC})$. Während Metallkomplexe von N,N-Diäthyl-dithiocarbaminsäure in Benzol und vielen anderen nichtpolaren Lösungsmitteln gut löslich sind, stellt man fest, daß die Komplexe der N,N-Di-(β -hydroxyäthyl)-dithiocarbaminsäure (wegen der OH-Gruppen) in diesen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Die meisten unserer DEADTC-Komplexe konnten durch Behandlung der Suspension der festen Komplexe mit einer Lösung von Natriumdiäthyl-dithiocarbamat (NaEt_2DTC) leicht in die entsprechenden Diäthyl-dithiocarbamat-Komplexe übergeführt werden. Dies wird mit der Anwesenheit der stärker elektronenziehenden $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe in dem DEADTC⁻ und der hiedurch erfolgenden Schwächung der Bindung von DEADTC⁻ an die Metallionen erklärt.

Die DEADTC-Komplexe sind im allgemeinen an der Luft völlig stabil. Eine Ausnahme bilden die Quecksilber-Komplexe, die sich beim Stehen langsam, unter Bildung von HgS und Hg, zersetzen. Bei langer

Berührung mit Wasser zeigen die Eisen-, Kobalt- und Chromkomplexe die Neigung, langsam zu hydrolysieren.

Eine interessante Eigentümlichkeit wurde bei der Reaktion einer Suspension von Thallium(III)-trisdithiocarbamaten mit einem Überschuß an HgCl_2 -Lösungen beobachtet, wobei die Dithiocarbamat-Gruppen Diäthylthiocarbamat, 2,2'-Iminodiäthanol- und Morpholin-carbodithioat waren. Es wurde erwartet, daß die Reaktion zur Bildung von TlCl_3 und dem entsprechenden Quecksilber(II)-dithiocarbamat-Komplex führen sollte. Jedoch wurde beobachtet, daß während der Reaktion Thallium(III) quantitativ zu Thallium(I) reduziert wurde. Das legt die Annahme nahe, daß das Thallium(III)-ion nur durch drei gleichzeitig vorhandene Dithiocarbamat-Gruppen stabilisiert werden kann und die Entfernung einer Dithiocarbamat-Gruppe durch die Zugabe eines weicheren Metallions wie Quecksilber(II) Redoxreaktionen zwischen den restlichen Dithiocarbamat-Gruppen und Thallium(III) verursacht, was zur Bildung von Thallium(I) führt. Dies zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Redoxverhalten der Oxalatokomplexe von Kobalt(III) und Mangan(III), da bei diesen die Redoxstabilität des Komplexes bei Anwesenheit der Höchstzahl von Oxalatgruppen, nämlich drei, am größten ist.

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden bei Raumtemperatur (30 °C) durchgeführt und nachstehende Werte für μ_{eff} für die in der vorliegenden Arbeit isolierten Komplexe gefunden: $\text{Cr}(\text{DEADTC})_2$ — 3,84; $\text{Fe}(\text{DEADTC})_3$ — 5,23; $\text{Co}(\text{DEADTC})_3$ 0; $\text{Ni}(\text{DEADTC})_2$ 0 und $\text{Cu}(\text{DEADTC})_2$ — 1,85 μ_{B} . Der hier zu beobachtende Trend steht im Einklang mit dem bei anderen Dithiocarbamaten für die entsprechenden Metallionen beobachteten. Die Werte stützen die Annahme einer oktaedrischen Umgebung von niederem Spin für das d^6 -Cobalt(III)-System und einer quadratischen, planaren Umgebung für das d^8 -Nickel(II)-System. $\text{Fe}(\text{DEADTC})_3$ weist bei 30 °C ein magnetisches Moment von 5,23 μ_{B} auf, und dies ist ein klarer Hinweis dafür, daß in diesem Komplex, ebenso wie in anderen Eisen(III)-trisdithiocarbamaten, ein Gleichgewicht von hohem Spin (${}^6\text{A}_{1g}$) und niederem Spin (${}^2\text{T}_{2g}$) in der idealisierten O_h -Symmetrie vorliegt; dies führt zu magnetischen Momenten, die zwischen den für den Fall von niederem Spin ($\approx 1,85$ — $2,1 \mu_{\text{B}}$) und hohem Spin ($\approx 5,95$ — $6,28 \mu_{\text{B}}$) in einem d^5 -System zu erwartenden Extremwerten liegen¹⁸.

Die Elektronenspektren und die hauptsächlichsten IR-Banden der Metall—2,2'-Iminodiäthanolcarbodithioat-Komplexe sind in Tab. 2 aufgeführt. Eine sehr verdünnte Lösung von N,N-Di-(β -hydroxyäthyl)-dithiocarbaminsäure in Methanol lieferte drei sehr ausgeprägte Banden im UV-Bereich, nämlich bei 46 730, 38 770 und 33 900 cm^{-1} , mit ϵ_{max} -Werten von $\approx 65\,000$, 35 000 bzw. 40 000. Diese Banden

Tabelle 2. Wichtigste Elektronen-Absorptionen und IR-Banden der Metall—N,N-Di-(β -hydroxyäthyl)-dithiocarbamate

Nr.	Komplex	Elektronenübergänge, cm^{-1} ($\times 10^3$)		IR-Frequenzen, cm^{-1}						
		e-Werte in Klammern ($\text{Mol}^{-1}\text{cm}^2$)			C—N M—S, asymm. symm.					
	DEADTC	46 730 (64 300)	— (38 770) (35 000)	— 33 900 (40 000)	— — —	— — —	— — —	— — —		
1.	Cr(DEADTC) ₃	47 620 (11 500)	— (24 300)	31 150 sh (7 250)	— (315)	21 050 (315)	16 000 (295)	1 480 vs 370 s	325 s 350 s	+
2.	Fe(DEADTC) ₃	50 500 (23 400)	— (45 400)	28 980 (12 900)	26 670 sh (10 400)	19 760 (2 840)	17 420 sh (1 810)	1 480 vs	—	—
3.	Co(DEADTC) ₃	49 500 (18 200)	43 480 sh (26 100)	41 670 (32 600)	36 760 (40 000)	31 250 (25 200)	15 680 br (660)	1 480 vs	360 s	325 s
4.	Ni(DEADTC) ₂	53 900 (16 000)	47 180 (26 800)	31 540 (37 260)	31 540 (46 400)	25 770 (7 100)	15 750 br (120)	1 520 vs	380 s	345 s
5.	Cu(DEADTC) ₂	49 030 (28 000)	45 860 sh (27 000)	40 820 (28 000)	37 030 (71 000)	34 720 (390 0)	16 650 br (300)	1 490 vs	360 s	345 s
6.	Zn(DEADTC) ₂	49 030 (15 700)	— (15 700)	38 460 (33 300)	36 370 sh (23 000)	35 460 (20 500)	— (100)	1 470 vs	390 s	385 s
7.	Cd(DEADTC) ₂	48 310 (26 000)	46 080 (20 900)	38 770 (35 000)	35 460 (20 500)	30 040 (320)	—	1 490 vs	350 s	340 s
8.	CuHg(DEADTC)	48 540 (18 650)	— (18 650)	39 530 (12 600)	36 560 (13 300)	—	—	1 490 vs	390 s	345 s
9.	Hg(DEADTC) ₂	48 540 (43 600)	— (43 600)	41 320 (21 100)	37 240 (34 700)	—	—	1 490 vs	390 s	375 s
10.	Tl(DEADTC)	48 500 (25 000)	— (25 000)	39 000 (20 000)	36 500 (14 500)	—	—	1 460 vs	—	—
11.	Tl(DEADTC) ₃	48 770 (30 500)	— (30 500)	40 000 (35 000)	37 050 (20 000)	—	—	1 520 vs	—	—

Abkürzungen: vs = sehr stark; s = stark; sh = Schulter; br = breit.

können $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden^{31, 32}. Die Intraligandenübergänge in den Metall—*DEADTC*-Komplexen sind kräftig und erfolgen im UV-Bereich mit großen ϵ_{\max} -Werten (Tab. 2). Dies steht im Einklang mit einem ähnlichen Bericht über Intraligandenübergänge bei anderen Dithiocarbamaten³².

Außer den Intraligandenübergängen sind bei manchen der Übergangsmetall—*DEADTC*-Komplexe $d-d$ -Übergänge erkennbar. So können in dem Chromkomplex die beiden Peaks bei 16 000 und 21 050 cm^{-1} dem Übergang ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ bzw. ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ zugeschrieben werden. Für den Eisenkomplex können die beiden Peaks bei 17 420 und 19 760 cm^{-1} dem Übergang ${}^2T_2 \rightarrow {}^2T_1$ bzw. ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E_1$ auf Grund der für $\text{Fe}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ berichteten Werte¹² zugeordnet werden. Die beobachteten Absorptionen bei 15 680 und 21 270 cm^{-1} für den diamagnetischen Kobalt(III)-Komplex würden den Übergängen ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ und ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ für das d^6 -System mit gepaartem Spin, in O_h -Symmetrie, entsprechen. Zwei andere Peaks sind vermutlich durch Ladungsübergänge verursacht. Die Banden bei 15 750 und 21 040 cm^{-1} stehen in Verbindung mit $d-d$ -Übergängen des quadratischen, planaren NiS_4 -Chromophors. Die Bande bei 15 750 cm^{-1} wird den elektronischen Übergängen $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ zugeschrieben, wie sie bei $\text{Ni}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ von *Dingle*³³ und *Jorgenson*³⁴ beobachtet wurden. Die höheren Banden bei 23 530 und 25 770 cm^{-1} stehen in Verbindung mit den orbital-verbotenen Metall—Ligand-Übergängen $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^* a_u$ bzw. den orbital zulässigen Metall—Ligand-Übergängen $d_{xz, yz} \rightarrow \pi^* a_u$. Die Banden 15 750, 21 040, 23 530 und 25 770 cm^{-1} sind Charakteristika diamagnetischer Nickel(II)-Komplexe, wie dies früher für Bismorpholin-4-carbodithioato-Nickel(II) berichtet worden war¹². In ähnlicher Weise besteht eine ausgezeichnete Übereinstimmung bei den Nicht-Intraligand-Übergängen für $\text{Cr}(\text{DEADTC})_3$, $\text{Co}(\text{DEADTC})_3$ und $\text{Cu}(\text{DEADTC})_2$ mit den entsprechenden $\text{Cr}(\text{morph. DTC})_3$ -, $\text{Co}(\text{morph. DTC})_3$ - und $\text{Cu}(\text{morph. DTC})_2$ -Komplexen¹².

Auch die IR-Daten für die Komplexe sind in Tab. 2 aufgeführt. Allgemein weisen Dithiocarbamate charakteristische Frequenzen von C—N- und C—S-Valenzschwingungen um 1500 bzw. 1000 cm^{-1} auf, die für Strukturaufklärungen verwendet werden können³⁵. Die — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe des Diäthanolamins absorbiert jedoch im Bereiche von 1000 cm^{-1} wegen der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CC})$ -Modi. Daher ist die eindeutige Zuordnung der C—S-Valenzschwingungen schwierig. Hingegen konnte die C—N-Frequenz im Bereiche von 1450 bis 1500 cm^{-1} beobachtet werden. Im Gegensatz zu Diäthanolamin, welches, infolge von $\delta_{\text{C-OH}}$, nur eine Bande mittlerer Intensität bei 1450 cm^{-1} liefert, tritt bei dem 2,2'-Iminodiäthanolaldithiocarbamat-Liganden eine scharfe, intensive Bande in dem gleichen Bereich auf,

die hauptsächlich auf die C—N-Schwingung zurückgeführt werden kann. Daß die Oxidationsstufe des Metallions zu einer Verschiebung der Lage der Bande der ν_{CN} -Werte führt, geht aus dem Vergleich der Werte für Tl(I) und Tl(III) hervor, da die charakteristische Bande für die Tl(III)-Komplexe bei höheren Frequenzen beobachtet wird als die für die Tl(I)-Komplexe. Es ist recht überraschend, daß die ν_{CN} -Bande des Ni(DEADTC)₂-Komplexes bei der viel höheren Frequenz von 1520 cm⁻¹ auftritt, während bei den Komplexen des dreiwertigen Eisens, Kobalts und Chroms die niedrigere Frequenz von 1480 cm⁻¹ beobachtet wird. Dies mag auf die schwächere M—S-Bindung in den pseudo-verzerrten oktaedrischen Komplexen infolge der sterischen Zusammendrängung der —CH₂CH₂OH-Gruppen zurückzuführen sein; und eine zusätzliche Ursache für die höhere ν_{CN} -Frequenz des Nickelkomplexes mag die stärkere Einbeziehung von π durch Reaktionen des d⁸-Systems in quadratischer, planarer Stereochemie sein. Im Falle des Thallium(III)-Komplexes wird ν_{CN} bei 1520 cm⁻¹ beobachtet und ist daher höher als bei den Cr(III)-, Fe(III)- und Co(III)-Komplexen; infolge der größeren Raumerfüllung von Thallium(III) ist eine viel geringere sterische Zusammendrängung zu erwarten. Die Untersuchung der Spektren im fernen IR zeigte, daß die 2,2'-Iminodiäthandithiocarbamat-Komplexe der Metalle das $\nu_{\text{(M-S)}}$ in demselben Bereich aufweisen, in welchem es auch bei anderen Dithiocarbamaten anderer Metalle beobachtet wird^{17, 36, 37}.

Es ist bekannt, daß Diäthylthiocarbaminsäure- und Morpholin-4-carbodithioat-Komplexe von Zink und Cadmium mit N-haltigen Liganden, wie Pyridin, Morpholin und Ammoniak, zur Bildung von Mischkomplexen mit verschiedenen Liganden führen. In der vorliegenden Arbeit wurde beobachtet, daß Zn(DEADTC)₂ und Cd(DEADTC) stabile 1:1-Addukte mit Morpholin und Pyridin ergaben. Im Falle des Cadmium-Adduktes ging die Base verloren, wenn man die Verbindung der Atmosphäre aussetzte. Auf Grund der früheren Mitteilung¹² konnte der Schluß gezogen werden, daß in den 1:1-Addukten das Metallion hexakoordiniert in der Umgebung eines tetragonal verzerrten Oktaeders ist. Der Nickelkomplex Ni(DEADTC)₂ bildet kein Addukt mit Morpholin oder Pyridin. Fe(DEADTC)₃ und Co(DEADTC)₃ bildeten Addukte von schlecht definierter Zusammensetzung mit Pyridin und Morpholin; diese Addukte waren instabil und verloren die Base, wenn man die Proben in einem Exsikkator über Schwefelsäure stehen ließ. Der Cu(DEADTC)₂-Komplex absorbierte enorme Mengen Morpholin und Pyridin und ging in eine tiefblau gefärbte, halbflüssige Masse über. In dieser wurde auch nach mehrstündigem Trocknen über Schwefelsäure eine große Menge der Base zurückgehalten. Über ähnliche Beobachtungen sowohl bei Diäthylthiocarba-

mat- als auch bei Morpholin-4-carbodithioat-Komplexen war bereits früher berichtet worden. Diese Eigenschaften stehen in Übereinstimmung mit den Strukturen und den adduktbildenden Eigenschaften von Metall-dithiocarbamaten im allgemeinen¹².

Literatur

- ¹ *G. D. Thorn* und *R. A. Ludwig*, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*. New York: Elsevier. 1962.
- ² *A. Hulanicki*, *Talanta* **14**, 1371 (1967).
- ³ *D. Coucouvanis*, *Progress in Inorganic Chemistry (S. J. Lippard, Hrsg.)*, Vol. 11, S. 233. Interscience. New York: Wiley. 1970.
- ⁴ *J. Chatt*, *L. A. Duncanson* und *L. M. Venanzi*, *Suomen. Kem.* **B 29**, 75 (1956).
- ⁵ *J. Chatt*, *L. A. Duncanson* und *L. M. Venanzi*, *Nature* **177**, 1042 (1956).
- ⁶ *F. Bonati* und *R. Ugo*, *J. Organomet. Chem.* **10**, 257 (1967).
- ⁷ *V. M. Agre*, *E. A. Shugam* und *E. G. Rukhadze*, *J. Strukt. Chem.* **7**, 834 (1964).
- ⁸ *A. Domenicano*, *L. Torelli*, *A. Vaciago* und *L. Zambelli*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1351.
- ⁹ *M. Bonamico*, *M. G. Mazzone*, *A. Vaciago* und *L. Zambonelli*, *Acta Cryst.* **19**, 898 (1965).
- ¹⁰ *B. Bonamico*, *G. Dessey*, *A. Mugnoli*, *A. Vaciago* und *L. Zambonelli*, *Acta Cryst.* **19**, 886 (1965).
- ¹¹ *E. A. Shugam* und *V. M. Levina*, *Kristallografiya [russ.]* **5**, 257 (1960).
- ¹² *G. Aravamudan*, *D. H. Brown* und *D. Venkappayya*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2744.
- ¹³ *P. T. Beurskens*, *J. A. Cras* und *J. J. Steggerda*, *Inorg. Chem.* **7**, 810 (1968).
- ¹⁴ *A. Avdeef*, *J. P. Fackler, jr.*, und *R. G. Fisher*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6972 (1970).
- ¹⁵ *R. M. Golding*, *C. M. Harris*, *K. J. Jessop* und *W. C. Tennant*, *Austral. J. Chem.* **25**, 2567 (1972).
- ¹⁶ *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., S. 567. New York: Interscience. 1972.
- ¹⁷ *A. H. Ewald*, *R. L. Martin*, *E. Sinn* und *A. H. White*, *Inorg. Chem.* **8**, 1837 (1969).
- ¹⁸ *R. L. Martin* und *A. H. White*, *Transition Metal Chemistry (R. L. Carlin, Hrsg.)*, Vol. 4, S. 113. New York: Dekker. 1968.
- ¹⁹ *S. Akerstrom*, *Acta Chem. Scand.* **18**, 824 (1964).
- ²⁰ *L. Nilson* und *R. Hesse*, *Acta Chem. Scand.* **23**, 1951 (1969).
- ²¹ *F. Bonati*, *S. Cenin* und *R. Ugo*, *J. Organomet. Chem.* **9**, 395 (1967).
- ²² *E. J. Serfass* und *W. S. Levine*, *Chemist Analyst* **36**, 557 (1947).
- ²³ *H. Yoshida*, *M. Yamamoto* und *S. Hikime*, *Bunseki Kagaku* **11**, 197 (1962).
- ²⁴ *W. Hass* und *T. Schwarz*, *Mikrochim. Technoanal. Acta*, **1963**, 253.
- ²⁵ *P. Balatre* und *M. Pinkas*, *Chim. Anal.* **43**, 433 (1961).
- ²⁶ *S. Hikime* und *H. Yoshida*, *Bunseki Kagaku* **10**, 832 (1961).
- ²⁷ *E. Geiger* und *H. G. Muller*, *Helv. Chim. Acta* **26**, 996 (1943).
- ²⁸ *A. Zaman*, *J. Stary*, *J. Rusika* und *E. Kleekova*, *Talanta* **10**, 685 (1963); **11**, 1143 (1964).

- ²⁹ *B. G. Sejekan, Chh. Janakiram und G. Aravamudan*, J. Inorg. nucl. chem., in press.
- ³⁰ *A. I. Vogel*, Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, 3. Aufl. The ELBS and Longsman's Green, 1961.
- ³¹ *M. L. Shankaranarayan und C. C. Patel*, Acta Chem. Scand. **19**, 113 (1965).
- ³² *G. St. Nikolov, N. Jordanov und I. Havezov*, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 1055 (1971).
- ³³ *R. Dingle*, Inorg. Chem. **10**, 1141 (1971).
- ³⁴ *C. K. Jorgensen*, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1571 (1962).
- ³⁵ *R. A. Nyquist und W. J. Potts*, Spectrochim. Acta **17**, 679 (1961).
- ³⁶ *D. C. Bradley und M. H. Gilitz*, J. Chem. Soc. **A** **1969**, 1152.
- ³⁷ *T. Ojima, T. Onishi, T. Iwamoto, N. Inamoto und K. Tamaru*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 65 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. G. Aravamudan
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology
Madras 600 036
Indien