

# FRIEDRICH DRAWERT, KARL-HEINZ REUTHER und FRITZ BORN

## Über Xanthogenate von Alkoholen

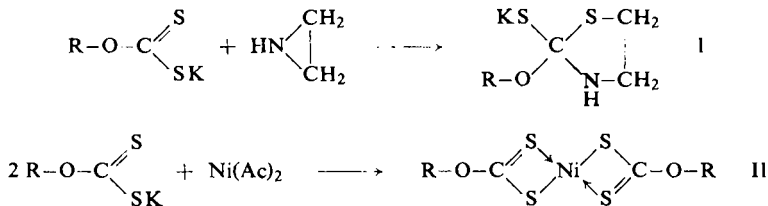
Aus der Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung, Geilweilerhof, Abteilung Biochemie und Physiologie, Siebeldingen über Landau (Pfalz)

(Eingegangen am 29. Juni 1960)

*Meinem Lehrer, Professor Richard Kuhn zum 60. Geburtstag  
in Verehrung gewidmet. F. Drawert*

Alkohole reagieren mit Alkali und Schwefelkohlenstoff in guten Ausbeuten zu Alkyl-xanthogenaten, die ebenfalls mit guten Ausbeuten weiter zu Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplexen oder zu 2-Alkyloxy-2-mercapto-thiazolidinen umgesetzt wurden. Sowohl die Ni-Komplexe, als auch die Alkyloxy-mercapto-thiazolidine sind wasserunlöslich, womit eine Methode zur Anreicherung von Alkoholen aus stark verdünnten Lösungen gegeben ist. Nach Spaltung werden die Anreicherungsgemische reaktions-gaschromatographisch auf Alkohole untersucht. Die Papierchromatographie von K-Alkyl-xanthogenaten wird beschrieben. UV- und IR-Spektren der aus K-Alkyl-xanthogenaten dargestellten Nickel-Verbindungen lassen in Übereinstimmung mit chemischen und physikalisch-chemischen Befunden auf das Vorliegen von Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplexen schließen.

Alkohole reagieren auch in verdünnten wäßrigen Lösungen mit Alkali und Schwefelkohlenstoff in guten Ausbeuten zu Alkylxanthogenaten. Läßt man die gebildeten Xanthogenate entweder mit Äthylenimin zu 2-Alkyloxy-2-mercapto-thiazolidinen (I) oder mit Nickelsalzen zu Ni-Komplexen (II) weiterreagieren, so erhält man wasserunlösliche Verbindungen. 2-Alkyloxy-2-mercapto-thiazolidine fallen als gelbe, schwere



Öle an, Ni-Komplexe als dunkle, metallisch glänzende Niederschläge. Beide Verfahren sind gut geeignet, um Alkohole aus verdünnten wäßrigen Lösungen anzureichern und verdienen nach unseren Erfahrungen einen gewissen Vorzug vor anderen Methoden<sup>1)</sup>. Bei guten Ausbeuten ist der Zeitbedarf zur Herstellung von 2-Alkyloxy-2-mercapto-thiazolidinen und Ni-Komplexen relativ gering. Erstere spalten leicht den Alkyloxyrest als Alkohol ab, letztere können in die Ausgangskomponenten zerlegt werden.

<sup>1)</sup> K. DIMROTH, Alkohole, Thioalkohole, Thioäther, in Hoppe-Seyler/Thierfelder, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 10. Aufl., Bd. 3/1, S. 330, Springer-Verlag, Heidelberg 1955.

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Alkohole machten wir von beiden Möglichkeiten Gebrauch. Über reaktions-gaschromatographische Spaltungen von 2-Alkyloxy-2-mercapto-thiazolidinen und gaschromatographische Bestimmungen der abgespaltenen Alkohole als Olefine wird in einer nachfolgenden Arbeit berichtet<sup>2)</sup>.

#### ALKYL-XANTHOGENATE UND NICKEL-KOMPLEXE

*Xanthogenate* werden zweckmäßig nach der eleganten Methode von TH. LIESER und W. NAGEL<sup>3)</sup> dargestellt, indem wäßrige alkoholische Lösungen mit Barytlauge und Schwefelkohlenstoff im Überschuß versetzt werden. Diese Methode hat den Vorteil, daß Trithiocarbonat, welches durch Reaktion von Alkalien mit Schwefelkohlenstoff als Nebenprodukt entsteht, nach beendeter Xanthogenierung durch Einblasen von CO<sub>2</sub> zerlegt, entstehender Schwefelwasserstoff ausgetrieben und überschüssiges Bariumhydroxyd als unlösliches Bariumcarbonat entfernt werden kann. Alkali- und Erdalkalisalze der Dithiokohlensäure-*O*-ester (Xanthogensäuren) sind im Gegensatz zu ihren Schwermetallverbindungen in Wasser enthaltenden Lösungsmitteln gut löslich.

Zur präparativen Gewinnung der Alkali-xanthogenate geht man besser von reinen Alkoholen im Überschuß aus, die mit Alkalimetall oder Alkalihydroxyd zu Alkoholaten und dann weiter mit Schwefelwasserstoff zu Xanthogenaten umgesetzt werden<sup>4)</sup>.

Zur präparativen Gewinnung der Nickel-Komplexe löst man reine K-Xanthogenate in Wasser/Methanol (80:90) und läßt unter Turbinieren 10-proz. methanolische Nickelacetatlösung im Überschuß eintropfen. Die Ni-Komplexe fallen so in hoher Reinheit als metallisch glänzende Pulver, Blättchen oder Nadeln an.

Während die K-Xanthogenate der Alkohole C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> durchweg hellgelb sind, zeigen die Ni-Komplexe charakteristische Farbunterschiede. Die Ni-Komplexe der Xanthogenate, die als *O*-Ester unverzweigte Alkohole enthalten, sind dunkler als die entsprechenden iso-Verbindungen. Ein weiterer Farbvergleich der Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplexe zeigt, daß die Komplexe mit geradzahligen Alkoholkomponenten tiefer farbig sind, als die mit ungeradzahligen. Auch die Schmelzpunkte der Ni-Komplexe weisen, wie die der K-Alkyl-xanthogenate, einen strukturabhängigen Gang auf. Auch Thallium-xanthogenate<sup>5)</sup> zeigen strukturabhängige Schmelzpunkte.

Nach unseren Befunden handelt es sich bei den Ni-Verbindungen der Xanthogenate um echte Ni-Komplexe, wie u. a. aus der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, den UV- und IR-Spektren und aus der Tatsache, daß sie bei ca. 10<sup>-3</sup> Torr teilweise unzersetzt sublimieren, zu folgern ist. Mit organischen Basen wie Pyridin entstehen unter Farbänderungen die entsprechenden Koordinationsverbindungen.

<sup>2)</sup> F. DRAWERT und K.-H. REUTHER, Chem. Ber. 93, 3066 [1960], nachstehend.

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 494, 235 [1932].

<sup>4)</sup> E. MYLIUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 974 [1872]; H. FRERICHS und O. RENTSCHLER, C. 1906 I, 1874; G. DACCOMO, Liebig-Kopps Jahresber. Fortschr. Chem. 1892 I, 669; L. TSCHUGAEFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3332 [1899]; M. RAGG, Chemiker-Ztg. 32, 630, 654, 677 [1908]; 34, 82 [1910]; E. TREIBER, Mh. Chem. 82, 53 [1951]; Dtsch. Bundes-Pat. 896 651 (1950), AKTIEBOLAGET PHARMACIA (Erf.: J. A. WANGEL), C. 1955, 6083; Amer. Pat. 2678939 (1954), B. F. GOODRICH Co. (Erf.: J. C. MCCOOL), C. 1955, 2551; M. BÖGEMANN et al., Methoden zur Herstellung und Umwandlung von schwefelhaltigen Kohlensäurederivaten, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 772, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>5)</sup> J. W. SPANYER und J. P. PHILLIPS, Analytic. Chem. 28, 253 [1956].

Analysen des Ni-Gehaltes der Komplexe ergeben ein Verhältnis von Ni:Xanthogen = 1:2. Die Ni-Komplexe sind gegen Säuren relativ stabil. Dimethylglyoxim bildet nur aus neutralen Lösungen beim Erhitzen oder aus alkalisierten Lösungen bei Raumtemperatur den charakteristischen roten Niederschlag.

Tab. 1. K-Alkyl-xanthogenate und Ni-Komplexe

Alkoholkomponente	K-Alkyl-xanthogenat	Nickel-Komplexe	
	Schmp. °C (Zers.)	Schmp. °C	Farbe
Methanol	222—224	> 250 [158—160] **)	ocker
Äthanol	222 <sup>+) </sup>	148 [137] *)	dunkel rotbraun
		[134—135] **)	
Propanol-(1)	227—228	117 [103] **)	dunkel oliv,
			metallische Nadeln
Propanol-(2)	252	128	oliv,
			metallische Nadeln
Butanol-(1)	244—245	103 [88—89] **)	oliv,
			metallische Blättchen
2-Methyl-propanol-(1)	260	108 [118—119] **)	olivgelb,
			metallische Blättchen
Pentanol-(1)	247	72	braunoliv,
			metallische Blättchen
2-Methyl-butanol-(4)	257	105 [90—91] **)	gelboliv,
(Gärungsamylalkohol)			metallische Blättchen
Hexanol-(1)	244	71	dunkel oliv,
			metallische Blättchen
Heptanol-(1)	230	74	dunkel ocker,
			metallische Blättchen
Octanol-(1)	243—244	80	dunkel oliv,
			metallische Blättchen
Nonanol-(1)	229—230	88	rotbraun,
			metallische Blättchen
Decanol-(1)	237—239	86	braunoliv,
			metallische Blättchen
Methylglykol	217	143	dunkel oliv,
			metallische Blättchen
Benzylalkohol	173	127	

<sup>+)</sup>  215,3° nach W. F. WHITMORE und E. LIEBER, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 7, 127 [1935].

<sup>\*)</sup>  Schmp. nach J. v. DUBSKY, J. prakt. Chem. 93, 142 [1916].

<sup>\*\*)</sup>  Schmp. nach M. DELÉPINE und L. COMPIN, Bull. Soc. chim. France [4] 27, 469 [1920]. Schmp. von Thallium-xanthogenaten<sup>5)</sup>: Methyl 134—135°, Äthyl 140—141°, n-Propyl 153—154°, Isopropyl 172—173°, n-Butyl 156—157°, Isobutyl 185—187°, sek.-Butyl 145°, n-Amyl 138°, Isoamyl 163—164°.

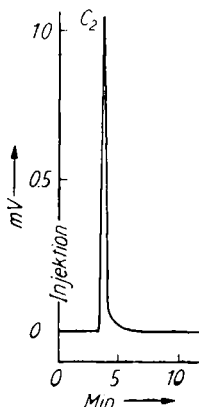
#### REAKTIONS-GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE DER Ni-KOMPLEXE

Von der Umkomplexierung mit Dimethylglyoxim machten wir beim Bis-[äthyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplex Gebrauch, um die Äthanolkomponente des Komplexes reaktions-gaschromatographisch zu bestimmen.

Der Komplex wurde in Dioxan gelöst und mit Dimethylglyoxim zerlegt. Das blanke Filtrat wurde nach Ansäuern mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf die Füllung Sterchamol/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2:1) eines Reaktors<sup>6)</sup>

<sup>6)</sup> F. DRAWERT, R. FELGENHAUER und G. KUPFER, Angew. Chem. 72, 555 [1960].

gespritzt und das beim Ansäuern freigewordene Äthanol als Äthylen<sup>7)</sup> gaschromatographisch bestimmt (Abbild. 1).



Abbild. 1

Reaktions-gaschromatographische  
Bestimmung des Äthanol-Gehaltes  
im Spaltungsansatz.

Injektion: 0.03 ccm Dioxanlösung.

Trennsäule: 6.3 m Dinonyl-  
phthalat/Sterchamol (35:100), 125°.

Reaktor:

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Sterchamol (1:1), 280°.

Durchfluß 60 ccm H<sub>2</sub>/Min.

#### PAPIERCHROMATOGRAPHIE DER K-XANTHOGENATE

Die papierchromatographische Analyse der Xanthogenate wird infolge Schwanzbildung erschwert. Das von T. KARIYONE, Y. HASHIMOTO und M. M. KIMURA<sup>8)</sup> verwendete Fließmittel, 2% KOH in n-Butanol, führte bei unseren papierchromatographischen Versuchen (auf- und absteigend) nur zu ungenügenden Auftrennungen. Sowohl auf- wie absteigend konnten wir bei Verwendung des Gemisches n-Butanol/Pyridin/Wasser (4:1:1) gute Trennungen erzielen.

Dem Sichtbarmachen der Xanthogenat-Flecken mit GROTES-Reagenz<sup>8,9)</sup> oder Ammoniummolybdat<sup>10)</sup> zogen wir das Besprühen mit Nickelacetat-Lösung (5-proz., wäßrig) vor, das zu polychromen Flecken führt.

Tab. 2. R<sub>F</sub>-Werte von K-Xanthogenaten

Alkoholkomponente	R <sub>F</sub> aufsteigend	R <sub>F</sub> absteigend	Farbe der Ni-Komplexe auf Papier
Methanol	0.29	0.22	gelborange
Äthanol	0.38	0.35	rotorange
Propanol-(1)	0.44	0.47	gelb-gelbgrün
Butanol-(1)	0.57	0.56	gelb-gelbgrün

Papier: Schleicher & Schüll 2043 b. Fließmittel: n-Butanol/Pyridin/Wasser (4:1:1)

#### UV- UND IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

In Anlehnung an Arbeiten von A. WERNER wurden Schwermetallsalze der Dithiocarbamid- und Xanthogensäuren von M. DELÉPINE und L. COMPIN<sup>11)</sup> sowie von J. VON DUBSKY<sup>12)</sup> als innere Komplexsalze bezeichnet. A. HANTZSCH und W. BUCCERIUS<sup>13)</sup> diskutieren in einer

<sup>7)</sup> F. DRAWERT, R. FELGENHAUER und G. KUPFER, *Angew. Chem.* **72**, 385 [1960].

<sup>8)</sup> *Nature* [London] **168**, 511 [1951].

<sup>9)</sup> I. W. GROTE, *J. biol. Chemistry* **93**, 25 [1931].

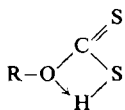
<sup>10)</sup> F. FEIGL, *Spot Tests in Organic Analysis*, 5. Aufl., S. 174, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1956.

<sup>11)</sup> *Bull. Soc. chim. France* [4] **27**, 469 [1920].

<sup>12)</sup> *J. prakt. Chem.* **93**, 142 [1916].

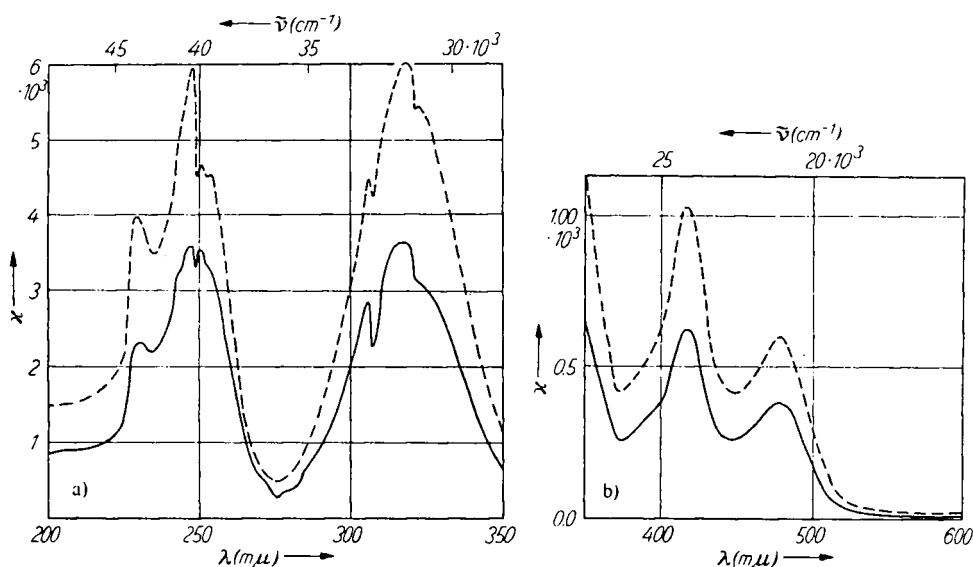
<sup>13)</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **59**, 793 [1926].

ausführlichen Arbeit die Besonderheiten von Xanthogenaten und deren Schwermetallverbindungen im Vergleich zu Dithiocarbonsäuren  $\text{RCS}_2\text{H}$  und Dithiocarbamidsäuren  $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{H}$ . Durch Messungen von Zerfallsgeschwindigkeiten, Dissoziationsgleichgewichten und vor allem durch Vergleiche der Absorptionsspektren im sichtbaren und UV-Bereich gelangen sie, wie auch H. VON HALBAN, A. MACKERT und W. OTT<sup>14)</sup>, zu der Folgerung, eine optische Anomalie der Xanthogensäuren ergebe sich aus der Bildung einer Pseudosäure in konzentrierteren wäßrigen Lösungen und dem daraus resultierenden raschen Zerfall in Schwefelkohlenstoff und Alkohol.



Die UV-Spektren der Pseudosäuren (nebenstehende Formel) sind nach HANTZSCH identisch mit denen der Ester, wogegen die Spektren echter Säuren mit denen echter Salze übereinstimmen. Pseudosäuren werden von HANTZSCH als Wasserstoffester bezeichnet, die bei starker Verdünnung stabile Hydroxoniumsalze bilden (Übergang in echte Säuren). Ihre Spektren werden mit denen ihrer Salze identisch. Die Schwermetallverbindungen der Xanthogenate sind dann analog aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften als „Metallester“ aufzufassen, welche ebenfalls bei starker Verdünnung in salzähnliche Verbindungen (Hexaquoverbindungen) übergehen.

Ähnlich wie bei HANTZSCH kommen in unseren Spektren die großen Unterschiede zwischen Salz und Metallkomplex deutlich zum Vorschein (Abbild. 2 und 3).



Abbild. 2. Absorptionsspektren von Bis-[äthyl-xanthogenato]-nickel(II) — und Bis-[nonyl-xanthogenato]-nickel(II) — im ultravioletten (a) und sichtbaren (b) Spektralbereich

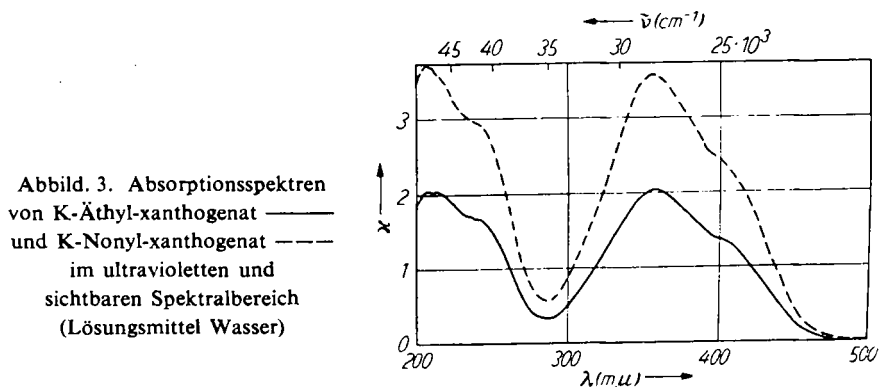
(Lösungsmittel Chloroform);  $x = \frac{2.303}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$  (Zeiss Spektralphotometer PMQ II)

Im allgemeinen findet man bei solchen Komplexen drei charakteristische Hauptabsorptionsbereiche im Sichtbaren und UV.

Die erste Bandengruppe erscheint gewöhnlich zwischen 450 und 550 mμ.

<sup>14)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 29, 445 [1923].

Die zweite Bandengruppe im Bereich von 320–400 m $\mu$  kommt nach T. H. MEAD<sup>15)</sup>, J. P. MATHIEU<sup>16)</sup> und R. TSUCHIDA<sup>17)</sup> durch Energiedifferenzen in den Anregungszuständen von Bindungselektronen zustande. Hypsochrome oder bathochrome Verschiebungen sind auf Ligandeneinflüsse zurückzuführen. Die zweite Bande wird von TSUCHIDA als Hauptcharakteristikum des Spektrums eines Komplexes angesehen, da sie als eine Funktion der Komplexbindung erscheint.



Die dritte Bandengruppe wird gewöhnlich zwischen 195 und 250 m $\mu$  gefunden. R. TSUCHIDA<sup>18)</sup> erklärt diese Bande als eine Polarisationerscheinung, die nur auftritt, wenn zwei negative Gruppen in der Koordinationssphäre die Position von Antipoden einnehmen.

In den Spektren der Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplexe finden wir diese drei für Komplexe charakteristischen Hauptbandengruppen vor:

Tab. 1. Absorptionsbereiche im Sichtbaren und im UV bei Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplexen

		1. Gruppe		2. Gruppe		3. Gruppe		
Bis-[äthyl-xanthogenato]-nickel(II)	$\lambda_{\max}$	478	418	318	305.7	250.5	248	230.5
	$\kappa$	380	625	3635	2850	3560	3600	2310
Bis-[nonyl-xanthogenato]-nickel(II)	$\lambda_{\max}$	478	418	318	305.7	250.5	248	230
	$\kappa$	600	1030	6030	4480	4640	5950	3950
K-Äthyl-xanthogenat	$\lambda_{\max}$	420 (Schulter)		354		238 (Schulter)		205
	$\kappa$	1360		2030		1650		2030
K-Nonyl-xanthogenat	$\lambda_{\max}$	420 (Schulter)		354		238 (Schulter)		205
	$\kappa$	2405		3590		2970		3710

Die zweite Bandengruppe als Hauptcharakteristikum für Komplexe gibt gleichzeitig ein Maß für deren Stabilität. Diese ist im allgemeinen umso größer, je weiter diese Bandengruppe im Vergleich zum Chelatbildner hypsochrom verschoben ist. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, liegen die charakteristischen Banden der zweiten Gruppe (318 bzw. 305.7 m $\mu$ ) an der kurzwelligen Grenze dieses Bereiches, was in Übereinstimmung

<sup>15)</sup> Trans. Faraday Soc. 30, 1052 [1934].

<sup>16)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 3, 463 [1936].

<sup>17)</sup> Bull. chem. Soc. Japan [5] 13, 388 [1938].

<sup>18)</sup> Bull. chem. Soc. Japan [5] 11, 721 [1936].

mit chemischen Experimenten auf relativ stabile Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplexe schließen läßt.

Untersuchungen im *infraroten Spektralgebiet* bestätigen die Befunde im Sichtbaren und UV (Abbild. 4)\*).

In den IR-Spektren der Xanthogenate und Xanthogenato-nickel-Komplexe sind im Bereich von  $3.30\text{--}3.55\ \mu$  ( $3030\text{--}2817/\text{cm}$ ) scharfe Banden der CH-Valenzschwingungen und von  $6.75\text{--}7.00\ \mu$  ( $1481\text{--}1429/\text{cm}$ ) Banden für CH-Deformationsschwingungen zu erkennen.

Schwache bis mittlere Banden zwischen  $7.10$  und  $7.60\ \mu$  ( $1408$  und  $1316/\text{cm}$ ) sind der C—S-Bindung zuzuordnen. Dieser Bereich ist in den Spektren der Xanthogenate nur mit schwachen Banden besetzt. Die iso-Verbindungen (iso-Propyl, iso-Butyl und iso-Amyl) geben sich jeweils durch eine Doppelbande zu erkennen. In den Spektren der Ni-Komplexe sind mehrere und intensive Banden vorhanden. Sowohl das K-Methyl-xanthogenat als auch der entsprechende Ni-Komplex haben in diesem Bereich keine Banden.

Zwischen  $7.70$  und  $8.10\ \mu$  ( $1299$  und  $1235/\text{cm}$ ) haben die Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplexe im Gegensatz zu den K-Alkyl-xanthogenaten starke Banden, deren Lage strukturbedingt ist. Die Isopropyl- und Isobutyl-Komplexe weisen in diesem Bereich nur eine Bande auf ( $7.80$  und  $7.85\ \mu$ ,  $1282$  und  $1274/\text{cm}$ ). Bis zum n-Propyl-Komplex verschieben sie sich nach kürzeren Wellenlängen. Vom n-Butyl-Komplex an aufwärts bleibt die Bandenlage dann konstant. Diese Banden liegen in Übereinstimmung mit J. CHATT, L. A. DUNCANSON und L. M. VENANZI<sup>19)</sup> genau im Absorptionsbereich ungesättigter Äther.

Xanthogenate haben hier nur wenige, schwache Banden. Es fällt auf, daß die Banden ihrer n-Verbindungen mit steigender C-Zahl ins Langwellige verschoben werden.

Im Gebiet von  $8.33\text{--}9.09\ \mu$  ( $1200\text{--}1100/\text{cm}$ ) sind die Frequenzen für die R—O—C-Bindung zu erwarten. In Übereinstimmung mit Befunden von F. G. PEARSON und R. B. STASIAK<sup>20)</sup>, die Pb-, Cu- und Zn-Verbindungen von Xanthogenaten untersucht haben, finden wir bei K-Alkyl-xanthogenaten eine starke Besetzung dieses Bereiches mit mittleren bis starken Banden, wogegen die Spektren unserer Ni-Komplexe hier nur wenige mittlere und schwache Banden aufweisen.

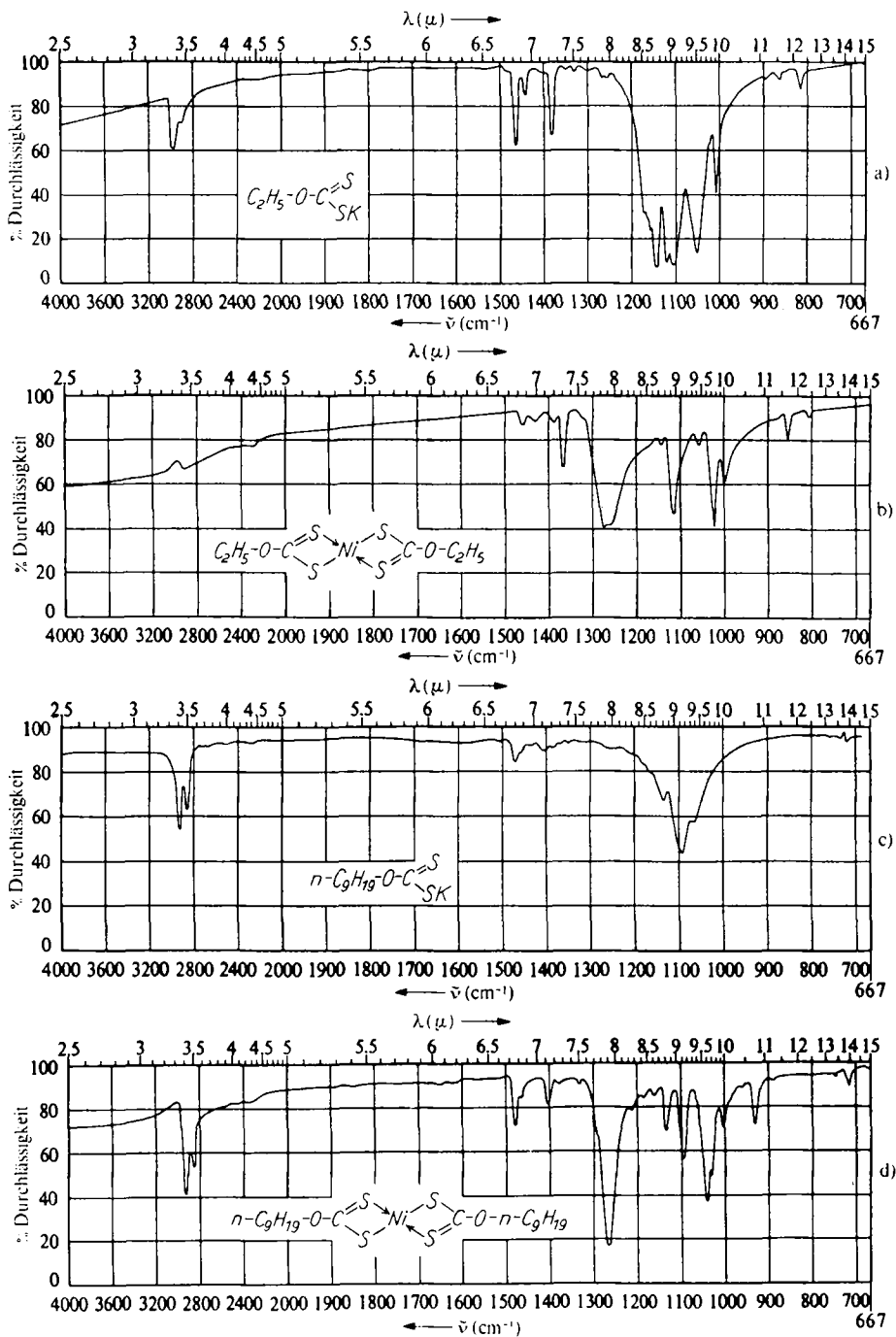
K-Alkyl-xanthogenate haben im Bereich von  $9.01\text{--}9.17\ \mu$  ( $1110\text{--}1090/\text{cm}$ ) Absorptionsbanden, deren Lage von der C-Zahl abhängt: C<sub>1</sub> und C<sub>3</sub> bei  $9.15\ \mu$  ( $1093/\text{cm}$ ), C<sub>2</sub> und C<sub>4</sub> bei  $9.02\ \mu$  ( $1109/\text{cm}$ ), ab C<sub>6</sub> konform bei  $9.15\ \mu$  ( $1093/\text{cm}$ ).

Vor allem bei den Ni-Komplexen sind in dem Bereich von  $9.10\text{--}9.80\ \mu$  ( $1099$  bis  $1020/\text{cm}$ ) starke strukturabhängige Absorptionen festzustellen. Eine Bande bei  $9.22\ \mu$  ( $1085/\text{cm}$ ), die ausnahmsweise schon beim Isopropyl-Komplex auftritt, prägt sich ab n-C<sub>6</sub> stärker aus und verlagert sich mit steigender C-Zahl in den kurzwelligeren Spektralbereich (C<sub>10</sub> bei  $9.10\ \mu$ ,  $1099/\text{cm}$ ). Eine zweite Bandenfolge, ebenfalls beginnend mit iso-Propyl, folgt demselben Gang:  $9.86$  nach  $9.55$  ( $9.62\ \mu$ ); [ $1014$  nach  $1047$

\*<sup>3)</sup> Die IR-Spektren einer Anzahl weiterer K-Alkyl-xanthogenate und Ni-Komplexe werden in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2, veröffentlicht.

<sup>19)</sup> Nature [London] 177, 1042 [1956].

<sup>20)</sup> Appl. Spectroscopy 12, 116 [1958]; DMS-Lit.-Karte Nr. 1306.

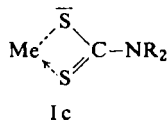
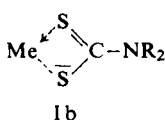
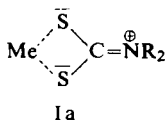


Abbild. 4. IR-Spektren. a) K-Äthyl-xanthogenat; b) Bis-[äthyl-xanthogenato]-nickel(II); c) K-Nonyl-xanthogenat; d) Bis-[nonyl-xanthogenato]-nickel(II) (Substanzen als KBr-Preßlinge aufgenommen, IR-Spektrograph Leitz)



(1040/cm]. Im Gegensatz zu den Spektren der Xanthogenate tritt bei den Ni-Komplexen ab n-Propyl eine weitere mittelstarke Bandengruppe um  $10.8\mu$  (925/cm) auf.

Während Carbamat-Komplexe „Thioureid-Ion“-Banden<sup>19)</sup> im Bereich von  $6.48$  bis  $6.76\mu$  (1543–1479/cm) haben, die übereinstimmend mit Dipolmessungen auf einen beträchtlichen Anteil einer kationischen Grenzform Ia am Komplex hinweisen,



fehlen diese Banden in den Spektren der Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplexe. Grenzformen, wie  $-\overset{\ominus}{S}_2C\equiv\overset{\oplus}{O}R$  können demnach für Ni-Xanthogenat-Komplexe kaum in Betracht gezogen werden. Der größere Anteil der Grenzform Ia bei Dithiocarbamat-Komplexen wird auf die höhere elektronenverschiebende Tendenz der  $R_2N$ -Gruppe, im Vergleich mit der RO-Gruppe zurückgeführt.

Die von F. G. PEARSON und R. B. STASIAK<sup>20)</sup> von Pb-, Cu- und Zn-Xanthogenat-Verbindungen aufgenommenen Spektren stimmen mit unseren Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Spektren nur im Bereich von  $9.43$ – $10.00\mu$  (1060–1000/cm) überein. Während unsere Ni-Komplexe strukturabhängige Hauptbanden im Bereich von  $7.70$ – $8.10\mu$  (1299–1235/cm) aufweisen, liegen die Hauptbanden der Pb-, Cu- und Zn-Verbindungen im längerwelligen Bereich bei  $8.30$ – $8.40\mu$  (1200–1190/cm) bzw.  $8.93$ – $9.01\mu$  (1120–1100/cm). Diese Unterschiedlichkeit deutet im Vergleich mit Xanthogenat-Spektren darauf hin, daß die Ni-Komplexe weit weniger Salzcharakter als die Pb-, Cu- und Zn-Verbindungen haben, was wiederum in Übereinstimmung mit chemischen Befunden steht.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *K-Alkyl-xanthogenate*

Zur Darstellung der K-Xanthogenate der Alkohole Methanol, Äthanol, Propanol-(1), Propanol-(2), Butanol-(1), 2-Methyl-propanol-(1), 2-Methyl-butanol-(4) (Gärungsamylalkohol), Pentanol-(1), Hexanol-(1), Heptanol-(1), Octanol-(1), Nonanol-(1), Decanol-(1), Benzylalkohol und des Methylglykols (Äthylenglykol-monomethyläther) wurde jeweils 1 Mol feingepulvertes Kaliumhydroxyd (56 g) in der zur Auflösung des Kaliumhydroxyds notwendigen Menge Alkohols bzw. Glykols gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ließ man im Verlauf von 30 Min. 1 Mol Schwefelkohlenstoff (76 g) unter Turbinieren zutropfen. Es wurde noch etwa 1 Sde. weiter gerührt. Die K-Xanthogenate fielen nach Versetzen mit Äther im Überschuß aus. Nach Umkristallisieren aus Äthanol hellgelbe Nadeln, die sich beim Aufbewahren im Dunkeln kaum noch zersetzen. Ausb. 80–95% d. Th.

*K-Methyl-xanthogenat*, Schmp.  $222$ – $224^\circ$  (Zers.)\*).

$C_2H_3OS_2K$  (146.3) Ber. C 16.42 H 2.68 S 43.84 Gef. C 16.35 H 2.29 S 44.86

*K-n-Propyl-xanthogenat*, Schmp.  $227$ – $228^\circ$  (Zers.).

$C_4H_7OS_2K$  (174.3) Ber. C 27.65 H 4.05 S 36.80 Gef. C 26.74 H 4.05 S 37.37

\*) Alle Schmelzpunkte wurden im Berl-Block ermittelt und sind unkorrigiert.

*K-iso-Amyl-xanthogenat*, Schmp. 257° (Zers.).

$C_6H_{11}OS_2K$  (202.4) Ber. S 31.69 Gef. S 31.37

*Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplexe*: Man löst die gereinigten K-Xanthogenate in Methanol/Wasser (80 : 20) und versetzt mit überschüss. 10-proz. methanol. Nickelacetat-Lösung, wobei die Ni-Komplexe augenblicklich ausfallen. Aus Äthanol metallisch glänzende Nadeln oder Blättchen.

Tab. 2. Bis-[alkyl-xanthogenato]-nickel(II)-Komplexe

Alkylrest	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
			C	H	S	Ni
Methyl	250	$C_4H_6O_2S_4Ni$ (273.0)	Ber. 17.54 Gef. 17.28	2.20 2.57		
Äthyl	148	$C_6H_{10}O_2S_4Ni$ (301.7)	Ber. 23.93 Gef. 23.94	3.32 3.48	42.59 41.72	
Isopropyl	128	$C_8H_{14}O_2S_4Ni$ (329.1)	Ber. 29.20 Gef. 29.58	4.28 4.45	38.96 39.57	
n-Butyl	103	$C_{10}H_{18}O_2S_4Ni$ (357.2)	Ber. 33.62 Gef. 32.75	5.08 4.69	35.91 35.86	
Isoamyl	105	$C_{12}H_{22}O_2S_4Ni$ (385.2)	Ber. 37.41 Gef. 37.74	5.75 5.76	33.29 33.73	
n-Hexyl	71	$C_{14}H_{26}O_2S_4Ni$ (413.3)	Ber. 40.68 Gef. 40.73	6.34 6.32	31.03 31.75	14.22 14.28 *
n-Octyl	80	$C_{18}H_{34}O_2S_4Ni$ (469.4)	Ber. 46.06 Gef. 45.81	7.30 6.79	27.32 28.00	
Benzyl	127	$C_{16}H_{14}O_2S_4Ni$ (425.2)	Ber. 30.16 Gef. 29.57			
β-Methoxyäthyl	143	$C_8H_{14}O_4S_4Ni$ (360.1)	Ber. 26.60 Gef. 26.70	3.90 3.80	35.51 36.19	

\* Nach Veraschen von 20 mg des Komplexes mit 1.5 ccm  $H_2SO_4$  (d 1.84) unter Zusatz von einigen Tropfen Perhydrol, mit Dimethylglyoxim bestimmt.