

# Wasserstoffbrücken in 1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthioharnstoff und seinen Nickel(II)- und Kupfer(II)-Chelat-Komplexen

## Hydrogen Bonds in 1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthiourea and its Nickel(II)- and Copper(II)-Chelate Complexes

Jorge Angulo Cornejo, Ketty Ayala, Rainer Richter, Heinz Böhlig, Lothar Hennig und Lothar Beyer\*

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

Leipzig, Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 2005.

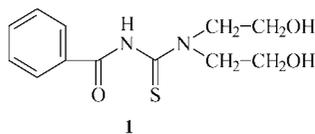
**Abstract.** The ligand 1,1-bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthiourea HL, (**1**), yields with nickel(II) and copper(II) ions neutral complexes  $[\text{NiL}_2]$ , (**2**), and  $[\text{CuL}_2]$ , (**3**). By X-ray structure analysis and IR spectroscopy different intramolecular hydrogen bonds (OH...O) and (OH...N) could be identified in both equally coordinated li-

gands of the  $[\text{NiL}_2]$  molecule. For comparison X-ray and IR data were also estimated for **1** and **3**.

**Keywords:** Acylthioureas; Transition metal complexes; Hydrogen bonds; Crystal structure; IR spectroscopy

### Einleitung

Unser Interesse galt dem Liganden 1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthioharnstoff HL, (**1**) im Zusammenhang mit seiner relativ guten Löslichkeit in wässrig-organischen Medien [1] und als Edukt für die Herstellung von Heterozyklen durch Oxidation mittels Kaliumiodat [2] bzw. Umsetzung mit organischen Dihalogenverbindungen [3]. Insofern lag es nahe, dessen Nickel(II)-Komplex,  $[\text{NiL}_2]$ , (**2**) zu synthetisieren und zu charakterisieren, um ihn ggf. als Edukt für Folgereaktionen am koordinierten Liganden nutzen zu können [4]. Das nachfolgend beschriebene ungewöhnliche Ligandverhalten gab Veranlassung, zum Vergleich den Kupfer(II)-Komplex,  $[\text{CuL}_2]$ , (**3**) herzustellen und beide Komplexe sowie den Liganden röntgenkristallstrukturanalytisch zu untersuchen. **1** und **2** wurden außerdem einer vertieften IR-spektroskopischen Analyse hinsichtlich der ausgebildeten Wasserstoffbrücken unterzogen.



Schema 1

\* Prof. Dr. Dr. h. c. Lothar Beyer  
Universität Leipzig  
Fakultät für Chemie und Mineralogie  
Johannisallee 29  
D-04103 Leipzig  
e-mail: beyinorg@chemie.uni-leipzig.de

### Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese von **1** erfolgte in einer analog zu [1] geringfügig variierten Weise durch Umsetzung des Benzoylisothiocyanats mit Diethanolamin in acetonischer Lösung. **1** fällt in Form von farblosen Kristallen an. Die Darstellung des Nickel(II)-Komplexes **2** wurde durch Umsatz von **1** mit  $\text{Ni}(\text{Oac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und die von **3** mit  $\text{Cu}(\text{Oac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  jeweils in methanolischer Lösung realisiert. Die Verbindungen **1** und **3** wurden aus Methanol und **2** aus Aceton umkristallisiert.

### Röntgenkristallstrukturanalysen

Die beiden im Komplex Bis[1,1-bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthioureato]-nickel(II) (**2**) koordinierten, deprotonierten Ligandreste L sind am Nickel-Atom über die Ligatoren S und O zweizählig in *cis*-Konfiguration koordiniert (Abb. 1). Die innere Koordinationssphäre  $[\text{Ni1S1S2O1O2}]$  ist bezüglich der Anbindung beider deprotonierter Ligandmoleküle hinsichtlich Bindungslängen und -winkel in dieser fast planaren Struktureinheit identisch. Es war jedoch eine überraschende Feststellung, dass sich die beiden Ligandmoleküle in der äußeren Sphäre des Komplexmoleküls unterschiedlich anordnen. Dieser Effekt ist eine Folge der an den Stickstoffatomen N2 und N4 eingebrachten, insgesamt vier  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  Gruppen (Ethanolreste) pro Komplexmolekül, welche zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken untereinander und konkurrierend mit den Stickstoffatomen N1 und N3 befähigt sind. In diesem Falle tritt nun der seltene Fall auf, dass sich in dem einen koordinierten Ligandmolekül seine beiden Ethanolreste untereinander durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke lagestabilisieren (*intra-O6-H...O5-Brücke*), wohingegen im anderen, am gleichen Zentralatom koordinierten Ligandmolekül ein Ethanol-

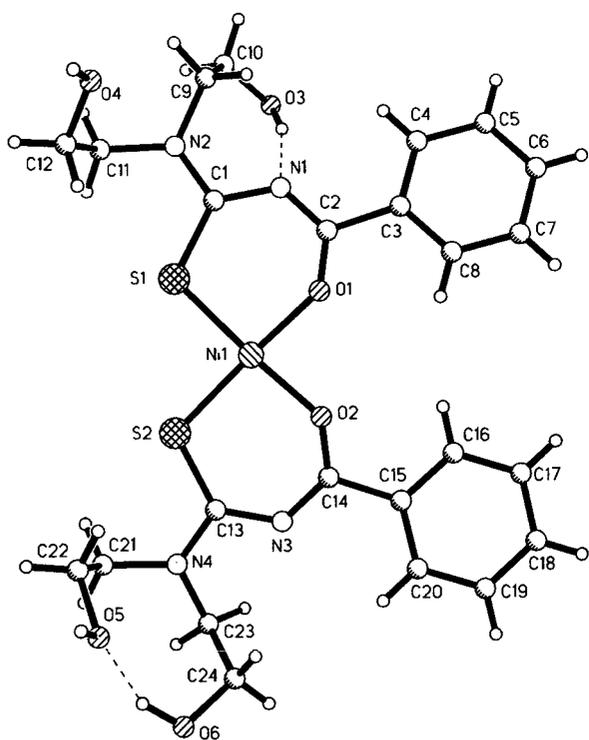


Abb. 1 Molekülstruktur von Bis[1,1-bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthioureato]-nickel(II) [NiL<sub>2</sub>] (2)

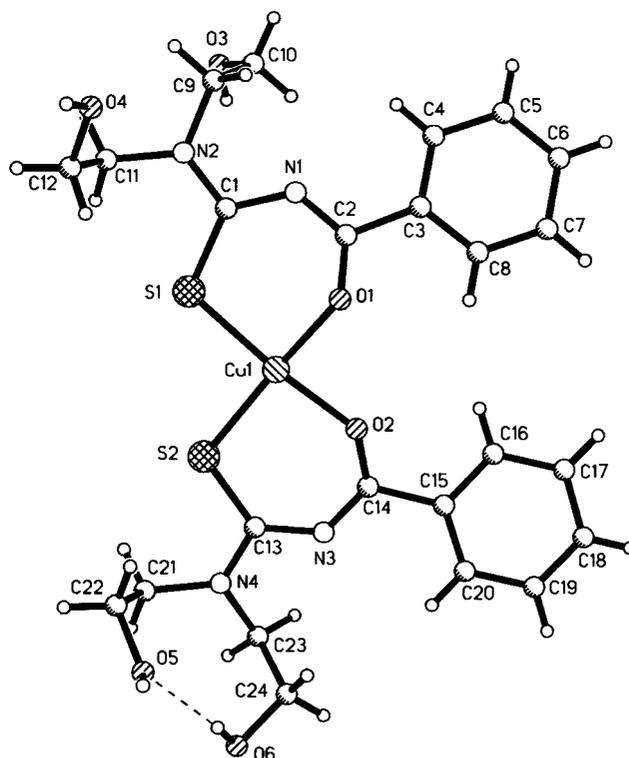


Abb. 2 Molekülstruktur von Bis[1,1-bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthioureato]-kupfer(II) [CuL<sub>2</sub>] (3)

Rest die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu N1 bevorzugt (*intra-O3-H...N1-Brücke*). Die verbleibenden Ethanol-Reste mit O4-H und O5-H sind intermolekular verknüpft. In der Verallgemeinerung dieses Sachverhalts kann man von einer speziellen Form von Ligandenisomerie sprechen.

Um zu klären, ob dieses Erscheinungsbild auch bei anderen Metallkomplexen mit diesem Liganden HL zu beobachten ist, wurde der entsprechende Kupfer(II)-Komplex 3 ebenfalls röntgenkristallstrukturanalytisch untersucht (Abb. 2). Obwohl beide Komplexe in derselben Raumgruppe Pna<sub>2</sub> kristallisieren und sehr ähnliche Gitterkonstanten aufweisen, sind sie nicht isostrukturell, sondern zeigen Unterschiede in den Molekülstrukturen. Diese Unterschiede betreffen jedoch nur die Anordnung der OH-Gruppe mit dem Atom O3, während alle anderen Molekülteile nahezu gleiche Konfigurationen aufweisen. Diese veränderte Anordnung der O3-H-Gruppe im Kupfer(II)-Chelat 3 läßt im Gegensatz zum Nickel(II)-Chelat 2 keine intramolekulare O-H...N-Brücke mehr zu und O3 bildet eine intermolekulare H-Brücke. Unverändert gegenüber dem Nickel(II)-Chelat ist das H-Brücken-Schema für die O-Atome O4 (intermolekular), O5 (intermolekular) und O6 (intramolekular). Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der koordinierten Liganden im Nickel(II)-Komplex und im Kupfer(II)-Komplex hängt – als Postulat – mit den abweichenden Winkeln der jeweiligen Chelatringebenen zusammen (Koordinationswinkel Ni1S1O1/Ni2S2O2 3,3(2)°, Cu1S1O1/Cu1S2O2 11,4(2)°).

Auch im Liganden 1 (Abb. 3) existieren im festen Zustand H-Brücken: eine intramolekulare N-H...O-Brücke

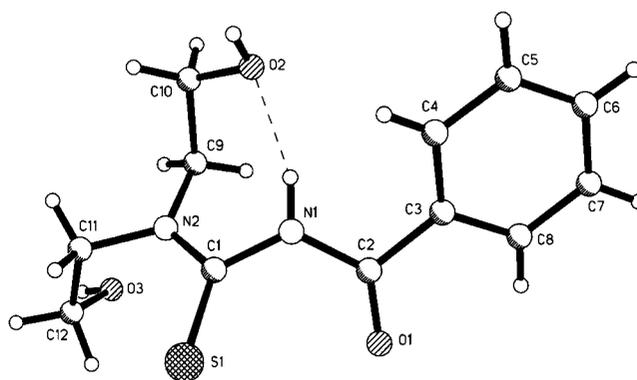


Abb. 3 Molekülstruktur von 1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthioharnstoff HL (1)

(N1-H...O2) und jeweils eine intermolekulare O-H...O (O2-H...O3) und O-H...S-Brücke (O3-H...S1). Die Konfiguration des Liganden 1 wird durch die intramolekulare H-Brücke bestimmt. Der Ligand liegt in Z,Z'-Konfiguration vor ( $\tau(\text{S1C1N1C2}) = 43,8(2)^\circ$ ,  $\tau(\text{O1C2N1C1}) = 8,8(2)^\circ$ ).

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die in den Kristallstrukturen von 1, 2 und 3 auftretenden H-Brücken. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst und zeigen die aus Strukturbestimmungen an anderen 1,1-disubstituierten 3-Acylthioharnstoffen und ihren Nickel(II)- und Kupfer(II)-Chelaten erwarteten Werte [5-9].

**Tabelle 1** Wasserstoffbrücken in den Kristallstrukturen von **1**, **2** und **3**

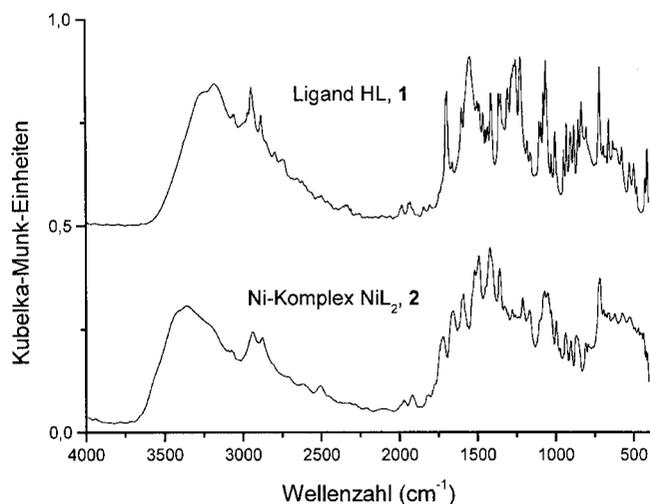
Donor D–H–Akzeptor A	D–H /Å	H ... A /Å	D ... A /Å	D–H ... A /°	Typ
<b>1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-3-benzylthioharnstoff 1</b>					
N1 – H1 ... O2	0.86(2)	1.91(2)	2.726(1)	157(2)	intra
O2 – H2 ... O3 [-x+1, y+0.5, -z+0.5]	0.79(2)	1.97(2)	2.732(2)	163(2)	inter
O3 – H3 ... S1 [x-1, y, z]	0.82(2)	2.36(2)	3.185(1)	178(2)	inter
<b>Bis[1,1-bis(2-hydroxyethyl)-3-benzylthioureato]-nickel(II) 2</b>					
O3 – H3 ... N1	0.96	1.91	2.853(5)	165	intra
O4 – H4 ... O6 [x+0.5, -y+0.5, z]	0.97	1.87	2.843(5)	176	inter
O5 – H5 ... O3 [x, y-1, z]	0.85	2.14	2.876(5)	145	inter
O6 – H6 ... O5	0.97	1.85	2.737(5)	151	intra
<b>Bis[1,1-bis(2-hydroxyethyl)-3-benzylthioureato]-kupfer(II) 3</b>					
O3 – H3 ... O5 [x, y+1, z]	0.82	2.33	2.783(6)	115	inter
O4 – H4 ... O6 [x+0.5, -y+0.5, z]	0.89	1.96	2.828(5)	164	inter
O5 – H5 ... O3 [x, y-1, z]	0.84	2.06	2.783(6)	144	inter
O6 – H6 ... O5	0.89	1.91	2.723(5)	150	intra

**Tabelle 2** Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° in **1**

S1-C1	1.678(1)	N1-C1	1.392(2)
O1-C2	1.215(2)	N1-C2	1.377(2)
O2-C10	1.427(2)	N2-C1	1.339(2)
O3-C12	1.427(2)		
C1-N1-C2	126.8(1)	O1-C2-N1	123.6(1)
S1-C1-N1	122.4(1)		

**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° in **2** (M = Ni) und **3** (M = Cu)

	<b>2</b>	<b>3</b>
M-S1	2.154(1)	2.234(1)
M-S2	2.148(1)	2.222(1)
M-O1	1.856(3)	1.938(3)
M-O2	1.853(3)	1.902(3)
S1-C1	1.743(4)	1.737(5)
S2-C13	1.733(4)	1.741(4)
O1-C2	1.262(4)	1.271(5)
O2-C14	1.268(4)	1.265(5)
O3-C10	1.377(7)	1.319(8)
O4-C12	1.431(6)	1.405(6)
O5-C22	1.424(6)	1.429(6)
O6-C24	1.408(5)	1.409(6)
N1-C1	1.355(5)	1.348(6)
N1-C2	1.322(5)	1.310(6)
N2-C1	1.334(5)	1.332(6)
N3-C13	1.356(5)	1.336(5)
N3-C14	1.327(5)	1.318(5)
N4-C13	1.342(5)	1.342(5)
S1-M-O1	93.6(1)	91.3(1)
S2-M-O2	93.9(1)	93.1(1)
M-S1-C1	108.5(1)	107.6(1)
M-S2-C13	108.7(1)	107.8(2)
M-O1-C2	132.9(3)	127.4(3)
M-O2-C14	132.5(2)	132.1(3)
C1-N1-C2	123.0(3)	124.9(4)
C13-N3-C14	122.9(3)	124.7(4)
S1-C1-N1	127.6(3)	127.3(3)
O1-C2-N1	128.5(4)	128.0(4)
S2-C13-N3	127.9(3)	128.7(3)
O2-C14-N3	128.9(3)	129.5(4)

**Abb. 4** DRIFT-Spektren des Liganden HL (**1**) und des Nickel(II)-Komplexes [NiL<sub>2</sub>] (**2**) (Zur Gewinnung der korrekten Ordinatenwerte im Spektrum des Liganden müssen von den gegebenen Werten jeweils 0,5 Kubelka-Munk-Einheiten subtrahiert werden.)

### IR-spektroskopische Untersuchungen

#### Ligand **1** und Nickel(II)-Komplex **2** als Festkörper

Die DRIFT-Spektren des Liganden HL, **1** und des Nickel(II)-Komplexes [NiL<sub>2</sub>], **2** sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Frequenzpositionen der Assoziatbanden im OH- bzw. NH-Valenzschwingungsbereich sowie ihre Zuordnung zu konkreten Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Es ist offensichtlich, dass weder freie OH-Valenz- (in Alkoholen im Bereich 3650–3600 cm<sup>-1</sup> [10]) noch freie NH-Valenzschwingungen (in sekundären Aminen und N-substituierten trans-Amiden im Frequenzbereich 3320–3280 cm<sup>-1</sup> [10]) in den Spektren zu erkennen sind. Die OH-Gruppen in Ligand und Komplex und die NH-Gruppe des Liganden liegen also sämtlich in H-brückengebundener Form vor.

**Tabelle 4** Zuordnung der im Assoziatbereich vermessenen OH- bzw. NH-Valenzschwingungen im Liganden **1** und im Nickel(II)-Komplex **2** zu konkreten O-H...O-, N-H...O- und O-H...N-Brücken

		Wellenzahl cm <sup>-1</sup>	H-Brücke	Typ	Beteiligte Atome	r(X...Y) Å
<b>Ligand</b>	HL ( <b>1</b> )					
	<b>Festkörper</b>	3249	O-H...O	inter* L-L	O2...O3'	2,73
		3183	N-H...O	intra	N1...O2	2,73
	<b>THF-Lösung</b>	3426	O-H...O	inter L-THF		
		3293	N-H...O	inter L-THF		
		3225	N-H...O	intra		
<b>Ni-Komplex</b>	NiL <sub>2</sub> ( <b>2</b> )					
	<b>Festkörper</b>	3412	O-H...O	inter** k-K	O5...O3'	2,88
			O-H...O	inter K-K	O4...O6'	2,84
		3358	O-H...N	intra	O3...N1	2,85
		3206	O-H...O	intra	O6...O5	2,74
	<b>THF-Lösung</b>	3432	O-H...O	inter K-THF		
		3217	O-H...O	intra		

\* O2 ist gleichzeitig als Akzeptor an der intramolekularen N1...O2-Bindung beteiligt.

\*\* O5 ist gleichzeitig als Akzeptor an der intramolekularen O6...O5-Bindung beteiligt.

Der Assoziatbandenkomplex von HL, **1** besteht aus zwei breiten, sich stark überlagernden Banden mit Intensitätsmaxima bei 3249 und 3183 cm<sup>-1</sup>. Da die Röntgenkristallstrukturanalyse zwei relativ kurze Abstände O...O und N...O erbringt (O2...O3', 2,73 Å bzw. N1...O2 2,73 Å, ähnlich dem O...O-Abstand im hexagonalen Eis Ih von 2,76 Å [11]), die auf starke Wasserstoffbrücken schließen lassen, kann die höherwellige Teilbande der OH-Valenzschwingung der intermolekularen O2-H2...O3'-Brücke mit einer Frequenzverschiebung  $\Delta\nu = \nu_{\text{frei}} - \nu_{\text{ass.}}$  von ca. 376 cm<sup>-1</sup> zugeordnet werden (da die Gasphasenfrequenzen unbekannt sind, wurde für  $\nu_{\text{frei}}$  der Mittelwert des oben angegebenen Bereichs für die  $\nu(\text{OH})$  benutzt). Die langwellige Teilbande resultiert dann aus der NH-Valenzschwingung der intramolekularen N1-H1...O2-Brücke mit einer Frequenzverschiebung von  $\Delta\nu = 117$  cm<sup>-1</sup>. Für das Auftreten schwacher O-H...S-Wasserstoffbrücken liefern die DRIFT-Spektren keine Anhaltspunkte.

Im [NiL<sub>2</sub>], **2** ist der Assoziatbandenkomplex bis auf eine, allerdings deutlich ausgeprägte Schulter insgesamt nach höheren Wellenzahlen verschoben, was auf schwächere Wasserstoffbrücken und damit größere Abstände X...Y verweist. Die langwellige Schulter bei 3206 cm<sup>-1</sup> mit einer Wellenzahlverschiebung von  $\Delta\nu = 419$  cm<sup>-1</sup> muss der kürzesten O-H...O-Brücke zugeordnet werden. Das ist im Falle von [NiL<sub>2</sub>] (**2**) die intramolekulare O6-H6...O5-Brücke (O...O 2,74 Å). Die kurzwellige Teilbande bei 3412 cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu = 213$  cm<sup>-1</sup>) kann den beiden intermolekularen Wasserstoffbrücken O4-H4...O6' (O...O 2,84 Å) und O5-H5...O3' (O...O 2,88 Å), die sich im O...O-Bindungsabstand nur wenig unterscheiden, zugeordnet werden. Die verbleibende Teilbande bei 3358 cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu = 267$  cm<sup>-1</sup>) muss dann auf die intramolekulare O3-H3...N1-Brücke (O...N 2,85 Å) zurückgeführt werden.

#### Ligand **1** und Nickel(II)-Komplex **2** in Tetrahydrofuran-Lösung

Die Wellenzahlen der Absorptionsbanden von HL (**1**) und [NiL<sub>2</sub>] (**2**) in Tetrahydrofuran (THF)-Lösung im OH- und NH-Valenzschwingungsbereich sind zusammen mit ihrer Zuordnung zu konkreten H-Brücken in Tab. 4 aufgeführt. In THF-Lösung können die Moleküle von HL (**1**) bzw. [NiL<sub>2</sub>] (**2**) wegen der großen Verdünnung nicht mehr untereinander assoziieren, sondern nur noch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel ausbilden; das heißt, die im Festkörper HL (**1**) zu beobachtende intermolekulare OH...O-Brücke (3249 cm<sup>-1</sup>) entfällt und wird durch intermolekulare OH...O-Brücken zwischen den OH-Gruppen von HL (**1**) und den Sauerstoffakzeptoratomen des THF ersetzt, die sich im Spektrum durch die breite Absorptionsbande bei 3426 cm<sup>-1</sup> zu erkennen geben. Die intramolekulare NH...O-Brücke (3183 cm<sup>-1</sup>) wird zu höheren Wellenzahlen verschoben (3225 cm<sup>-1</sup>), weil sich der mittlere NH...O-Abstand wegen der zunehmenden Molekularbewegung vergrößert. Die zusätzlich auftretende Absorption bei 3293 cm<sup>-1</sup> kann versuchsweise intermolekularen NH...O-Brücken zwischen HL (**1**) und THF zugewiesen werden. Dabei kann es sich nur um sehr schwache H-Brücken handeln, weil sich die THF-Moleküle wegen der sterischen Behinderung durch Nachbargruppen im Molekül von HL (**1**) der NH-Gruppe von HL (**1**) nur wenig nähern können.

Die intermolekularen OH...O-Brücken zwischen Molekülen des [NiL<sub>2</sub>] (**2**) im festen Zustand (3412 cm<sup>-1</sup>) werden in THF-Lösung durch intermolekulare OH...O-Brücken zwischen den OH-Gruppen von [NiL<sub>2</sub>] (**2**) und den Sauerstoffakzeptoratomen des THF ersetzt (3432 cm<sup>-1</sup>). Die schwache Absorptionsbande bei 3217 cm<sup>-1</sup> zeigt, daß ein

**Tabelle 5** Kristalldaten und Details der Strukturbestimmungen

	1	2	3
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cu
M <sub>r</sub> /g·mol <sup>-1</sup>	268.33	593.35	598.18
Farbe, Habitus	farblose Prismen	braune Nadeln	grüne Prismen
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>
a /Å	7.352(1)	22.192(5)	21.913(2)
b /Å	10.456(2)	13.154(3)	13.206(1)
c /Å	17.463(3)	8.842(2)	8.982(1)
V /Å <sup>3</sup>	1342.3(4)	2580.8(10)	2599.1(3)
Z; F(000)	4; 568	4; 1240	4; 1244
ρ <sub>ber</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1.328	1.527	1.529
Kristallgröße /mm	0.5x0.5x0.4	0.4x0.1x0.1	0.5x0.1x0.05
Meßbereich 2θ /°	4.5 – 58.5	3.6 – 58.6	3.6 – 56.0
Temperatur /K	220(2)	220(2)	220(2)
μ(MoKα) /mm <sup>-1</sup>	0.243	0.961	1.048
Gemessene Reflexe	8729	16193	16056
Unabhängige Reflexe	3313	6251	5975
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3108	5525	5179
Verfeinerte Parameter	227	334	335
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0254	0.0487	0.0576
wR <sub>2</sub> (unabhängige Reflexe)	0.0688	0.1075	0.1221
Flack-Parameter	0.00(5)	0.03(2)	0.03(2)
Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	0.23/-0.18	1.10/-0.39	1.32/-0.53

Teil der intramolekularen OH···O-Brücken von NiL<sub>2</sub> (**2**) auch in THF-Lösung noch erhalten bleibt. Die im Vergleich zu den intramolekularen OH···O-Brücken schwächeren intramolekularen OH···N-Brücken (in [NiL<sub>2</sub>] (**2**) bei 3358 cm<sup>-1</sup>) werden in THF-Lösung offensichtlich durch intermolekulare OH···O-Brücken, die bei 3432 cm<sup>-1</sup> absorbieren, ersetzt (Fehlen der Bande bei 3358 cm<sup>-1</sup>).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die durch die gemessenen O···O- bzw. O···N-Abstände nahegelegte Existenz intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen (HL, **1**: N1-H1···O2; [NiL<sub>2</sub>] (**2**): O3-H3···N1, O6-H6···O5) nicht nur mit den im Assoziatvalenzschwingungsbereich diskutierten Schwingungsspektren verträglich sind, sondern dass ihre Existenz eine zusätzliche Stützung erfährt.

## Experimentelles

### Synthesen

#### 1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthioharnstoff, HL, **1**:

Man bringt 0,2 mol von KSCN (19,44 g) in einen Zweihalskolben und fügt 100 ml Aceton hinzu. Danach tropft man unter Rühren rasch 0,2 mol Benzoylchlorid (28,11 g, entspricht 23,2 ml) hinzu. Am Rückfluss wird bei konstantem Rühren zwei Stunden bei einer Temperatur von 50 °C gehalten. Danach lässt man abkühlen und fügt tropfenweise eine Lösung von 0,21 mol des sekundären Amins HN(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub> (22,08 g), gelöst in 60 ml Aceton, hinzu. Es wird erwärmt und während einer halben Stunde gerührt, danach wird die Lösung warm abfiltriert. Der Niederschlag wird gewaschen mit 4 Portionen von je 10 ml warmem Aceton. Die Lösungen werden vereinigt und am Rotationsverdampfer bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeengt. Man lässt im Kühlschrank erkalten und nach etwa einer Stunde kristallisiert ein reichlicher, gelblich gefärbter Niederschlag. Es wird filtriert und der Nieder-

schlag aus Methanol umkristallisiert. Es bilden sich farblose Kristalle in einer Ausbeute von 30 g (56 %).

Schmelzpunkt: 118-120 °C, Molmasse 268,33 g/mol; C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S Elementaranalyse: ber C 53,71 (gef. 53,50); H 6,01 (5,20); N 10,44 (9,39); O 17,89 (16,20); S 11,95 (11,80)%.

**Massen-Spektrum:** m/e (rel. Int.%) 269 (88; M<sup>+</sup>); 206 (10); 148 (46); 105 (100; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>); 77 (22; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). **ESCA-Spektrum:** E<sub>6</sub>N1s 398,5 eV (=N-), 400,0 eV (>N-); E<sub>2</sub>S2p<sub>3/2</sub> 161,8 eV (S=C); E<sub>5</sub>O1s 531,4 eV (>C=O), 532,6 eV (C-OH). **<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (DMSO-d<sub>6</sub>; 600 MHz; H,H-COSY): δ 10.88 (1H, NH); 7.86 (2H, H-4,8); 7.60 (1H, H-6); 7.51 (2H, H-5,7); 5.65 (1H, OH-3); 4.87 (1H, OH-2); 3.99 (2H, CH<sub>2</sub>-9); 3.77 (2H, CH<sub>2</sub>-10); 3.72 (CH<sub>2</sub>-11), 3.70 (CH<sub>2</sub>-12). **<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (DMSO-d<sub>6</sub>; 150 MHz; HMQC, HMBC): δ 181.15 (C-1); 164.53 (C-2); 133.52 (C-3); 132.36 (C-6); 128.60 (C-5,7); 127.86 (C-4,8); 59.23 (C-12); 57.58 (C-10); 55.09 (C-11); 54.98 (C-9).

#### Bis[1,1-bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthioureato]-nickel(II); [NiL<sub>2</sub>], **2**:

Es werden 10 mmol (2,68 g) von **1** in 30 ml warmem Methanol gelöst. Danach werden 5 mmol (1,24 g) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, gelöst in 30 ml Methanol, hinzugefügt.

Die Mischung wird etwa 2 Stunden gerührt und leicht erwärmt. Es wird ein deutlicher Geruch von Essigsäure wahrgenommen. Man entfernt schonend fast das gesamte Lösungsmittel und nimmt mit 20 ml Aceton auf. Die Operation wird zweimal wiederholt. Danach wird in Aceton gelöst. Das Lösungsmittel wird verdunstet, bis sich Kristalle bilden.

Ausbeute: 2,4 g (81% d. T.). Schmelzpunkt: 147 °C; C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Ni, Molmasse: 593,35 g/mol.

Elementaranalyse: ber C 48,58 (gef. 47,60); H 5,10 (4,82); N 9,44 (9,26); O 16,18 (15,80); S 10,81 (10,01).

**Massen-Spektrum:** m/e (rel. Int.%) 593 (100; M<sup>+</sup>); 557 (15); 485 (7); 453 (39); 292 (10); 235 (17); 154 (35); 105 (100; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>); 77 (25; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

#### Bis[1,1-bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthioureato]-kupfer(II); [CuL<sub>2</sub>], **3**:

Es werden 2,5 mmol (0,67 g) von **1** in 10 ml warmem Methanol gelöst. Dazu werden 1,25 mmol (0,25 g) Cu(Oac)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, gelöst

in 10 ml warmem Methanol gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Es wird 40 Minuten lang gerührt und dabei erwärmt. Man lässt erkalten und lässt im Kühlschrank stehen, wobei sich nadelförmige, dunkelgrüne Kristalle bilden. Diese werden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,49 g (66 %). Schmelzpunkt: 121–123 °C,  $C_{24}H_{30}N_4O_6S_2Cu$ , Molmasse: 598,18 g/mol.

Elementaranalyse: ber C 48,19 (gef. 47,50); H 5,05 (5,23); N 9,37 (9,19); S 10,72 (12,30).

Massen-Spektrum: m/e (rel. Int.%) 598 (14;  $M^+$ ); 331 (21); 235 (22); 105 (100;  $C_6H_5CO^+$ ).

### Röntgenkristallstrukturanalysen

Die Daten für die Kristallstrukturbestimmungen wurden mit einem Siemens-CCD-SMART-Diffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von  $MoK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) bei einer Meßtemperatur von 220 K gesammelt und bezüglich Absorption korrigiert. Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst und anisotrop verfeinert [12].

In **1** wurden die H-Atome Differenzfouriersynthesen entnommen und isotrop verfeinert. In **2** wurden die H-Atom-Positionen geometrisch berechnet mit Ausnahme der H-Atome an den O-Atomen der vier Hydroxylgruppen, deren Koordinaten Differenzfouriersynthesen entnommen wurden. Für die weitere Verfeinerung wurden diese Koordinaten und die  $U_{iso}$ -Werte (1,5faches der  $U_{eq}$ -Werte der zugehörigen O-Atome) fixiert. In **3** liegt eine nicht auflösbare partielle Fehlordnung der Atome C12 und O3 vor, was ein experimentelles Auffinden der Position des an O3 gebundenen H-Atoms unsicher machte. Deshalb wurde diese Position geometrisch berechnet (AFIX 147). Die H-Positionen der übrigen drei Hydroxylgruppen wurden Differenzfouriersynthesen entnommen und wie in **2** behandelt. Alle anderen H-Atom-Positionen wurden geometrisch berechnet.

Details der Kristalldaten und der Strukturbestimmungen sind in Tabelle 5 zu finden.

Weitere Einzelheiten können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummern CCDC-278305 (**1**), CCDC-278306 (**2**) und CCDC-278307 (**3**) angefordert werden.

Die Strukturbestimmung von **1** ist eine Neubestimmung der 1995 von Koch et al. [13] publizierten Struktur. Letztere war bei Raumtemperatur bestimmt worden, wodurch eine experimentelle Bestimmung und isotrope Verfeinerung nur für einen Teil der H-Positionen möglich war, was zu etwas höheren R-Werten und Standardabweichungen führte.

### Infrarotspektren

Die Schwingungsspektren im MIR-Bereich ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden mit Hilfe eines System 2000R Spektrometers der Firma Perkin-Elmer unter Akkumulation von jeweils 32 Scans und mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Zur Apodisation wurde eine Norton-Beer-Funktion (Strong) verwendet.

Zur Gewinnung der DRIFT-Spektren der festen Proben des Liganden und des Komplexes diente ein Praying Mantis diffuse reflection attachment von Harrick. Als Standard wurde KBr eingesetzt.

Die gesättigten Lösungen des Liganden und des Komplexes in Tetrahydrofuran (THF) wurden mit Hilfe einer mit einem ZnSe-Kristall ausgestatteten ATR-Zelle vermessen.

### ESCA-, NMR- und Massenspektren, Schmelzpunkte

Es kamen folgende Geräte zur Anwendung: Das ESCA-Spektrum wurde mit dem Photoelectronenspektrometer VG (Vacuum Generators) ESCALAB 220i XL mit  $Al K\alpha$ -Strahlung ( $U = 12 \text{ kV}$ ,  $I = 20 \text{ mA}$ ) aufgenommen. Das Vakuum betrug  $3 \cdot 10^{-8}$  Torr. Standard: C1s-peak 285,0 eV. Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker DRX-600 „Avance“ und einem Varian Gemini 2000 bei Raumtemperatur, die Massenspektren an VG ZAB HSEQ; MAT 8200 gemessen. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Schmelztisch nach Boettius (korrigierte Werte) ermittelt.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst Bonn wird für Unterstützung im Projektprogramm „Hochschulpartnerschaften mit Entwicklungsländern: Universität Leipzig – San Marcos Universität Lima“ gedankt.

Die Autoren danken Frau Dr. Monika Ackermann für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dr. K.-H. Hallmeier für die Anfertigung des ESCA-Spektrums.

### Literatur

- [1] F. Dietze, S. Schmidt, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 35.
- [2] J. R. Angulo-Cornejo, K. Ayala-León, G. García Herbosa, J. V. Cuevas, V. Diez, R. Richter, L. Hennig, L. Beyer, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 945.
- [3] T. Ristau, Dissertation, Univ. Leipzig, 2000.
- [4] L. Beyer, R. Widera, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1881.
- [5] R. Richter, L. Beyer, J. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 67.
- [6] P. Knuuttila, H. Knuuttila, H. Hennig, L. Beyer, *Acta Chem. Scand.* **1982**, A36, 541.
- [7] U. Schröder, R. Richter, L. Beyer, J. Angulo-Cornejo, M. Lino-Pacheco, A. Guillen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1051.
- [8] W. Hernández, E. Spodine, A. Vega, R. Richter, J. Griebel, R. Kirmse, U. Schröder, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1381.
- [9] M. Kampf, R. Richter, S. Gerber, R. Kirmse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1437.
- [10] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Inc., New York **1991**.
- [11] G. Geiseler, *Z. Chem.* **1977**, 18, 1.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELX-97: A Program for the Solution and Refinement of X-ray Crystal Structures, Univ. Göttingen 1997.
- [13] K. R. Koch, C. Sacht, S. Bourne, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 232, 109.