



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CAPACIDAD DE COORDINACION DE LOS  
1,3-DITIO-2-ARSA Y ESTIBACICLOPENTANOS  
HACIA LIGANTES DITIOCARBAMATO

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
JESUS ANTONIO WINGARTZ PLATA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1993





Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# CAPACIDAD DE COORDINACION DE LOS 1,3-DITIO-2-ARSA Y ESTIBACICLOPENTANOS HACIA LIGANTES DITIOCARBAMATOS

## Introducción

Los 2-cloro-1,3-ditioheterociclopentanos del grupo 15 se conocen desde 1931 como parte de una serie de compuestos de acción farmacológica (Tripanosomicida)<sup>(1)</sup>. El estudio de estos compuestos (los 2-cloro-1,3-ditioheterociclopentanos) cobra importancia a partir de los años '60 cuando Foster y col. informan acerca de las señales registradas por ellos en resonancia magnética nuclear<sup>(2)</sup> de <sup>119</sup>Sn de los correspondientes heterociclos de arsénico y antimonio. Dos años más tarde (en 1967) Bush y col. determinan, por difracción de rayos X, la estructura del 2-cloro-1,3 - ditio-2-estibaciclopentano<sup>(3)</sup> (Fig. 1). En 1971 Gates informa sobre los espectros de infrarrojo y Raman de los heterociclos de antimonio y bismuto, trabajo que concluye Davidson en 1983<sup>(4,7)</sup>. El estudio espectroscópico se ve terminado en 1990 cuando Gea y col. informan sobre los patrones de fragmentación, en espectrometría de masas, de los heterociclos de fósforo, arsénico, antimonio y bismuto<sup>(5,8)</sup>. En dicha publicación Gea y col. mencionan que los 2-cloro-1,3-ditio-2-arsa y estibaciclopentanos, son buenas materias primas para la síntesis de derivados de ditioarsinatos.

Los ditiocarbamatos han sido estudiados tradicionalmente en Química Inorgánica y ya en 1939 Malatesta<sup>(6)</sup> calcula los momentos dipolares del trisditiocarbamato de arsénico prediciendo, de paso, las bandas características que pueden presentar, en un espectro

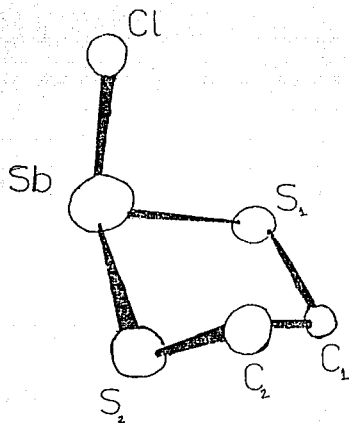


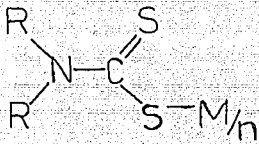
Figura Nº 1

Estructura molecular del 2-cloro-1,3-ditio-2-estibaciclo-pentano

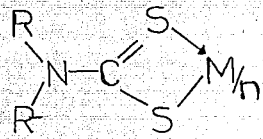
de infrarrojo según la modalidad del enlace M-S que presente el compuesto. En 1967 Ugo y Donati determinan experimentalmente el espectro de infrarrojo comprobando lo dicho por Malatesta al observar las bandas presentes en la región de los 1050-950  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales varían según la modalidad del enlace M-S pudiendo ser éste monodentado, bidentado, o anisobidentado<sup>(12)</sup> (fig. 2).

En el caso de los compuestos mencionados (los dialquilditiocarbamatos y los 2-cloro-1,3-ditio heterociclopentanos) con átomos del grupo 15 presentes en sus moléculas deben mencionarse, en general, en cuanto a sus estructuras:

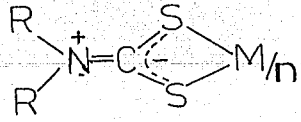
- Los átomos de azufre de los trisdialquilditiocarbamatos del grupo 15 presentan, entre sí, un ángulo cercano a los  $90^\circ$ <sup>(15,16)</sup>.
- Los trisdialquilditiocarbamatos del grupo 15 presentan una simetría  $C_{3v}$ .
- Los 2-cloro-1,3-ditio-2-arsa y estibaciclopentanos presentan, entre sus átomos de azufre, un ángulo de  $90^\circ$ .



a)



b)



c)

Figura Nº2.  
 Modalidades del enlace M-S en ditiocarbamatos  
 a) Monodentado b) Anisobidentado c) Bidentado

## Objetivos

- Efectuar la reacción entre tres distintos dialquilditlocarbamatos de sodio, 2-cloro-1,3-ditioarsacilclopentano y 2-cloro-1,3-ditioestibaclopentano.
- Caracterizar por medio de los análisis espectroscópicos a los productos de las reacciones arriba mencionadas.
- A partir de la evidencia espectroscópica, demostrar que en todos los casos de enlace M-S, intervienen los dos átomos de azufre presentes en el radical ditlocarbamato.
- Demostrar la presencia de un sistema  $MS_4$ .

## Parte Experimental

### Síntesis de los 2-cloro-1,3-ditio-2-arsa y estibaciclo-pentanos

#### 2-cloro-1,3-ditio-2-arsaciclo-pentano ( $\text{AsC}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{Cl}$ )

Se sintetizó según en la literatura<sup>[2]</sup>, es decir, se disolvieron, en un matraz redondo, cantidades equimolares de tricloruro de arsénico y 1,2-etanoditio-ol en tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ). La mezcla de reacción se enfrió espontáneamente mientras había una evolución de gas  $\text{HCl}$ , durante una hora se le enfrió a temperatura de hielo seco obteniéndose un producto cristalino que se filtró y se secó al aire, dando un rendimiento cercano al 90% con respecto a la reacción y con un punto de fusión de  $38^\circ\text{C}$  (reportado  $39^\circ\text{C}$ ).

#### 2-cloro-1,3-ditio-2-estibaciclo-pentano ( $\text{SbC}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{Cl}$ )

Se disolvieron, según lo marca la literatura cantidades equimolares de  $\text{SbCl}_3$  y 1,2-etanoditio-ol, en la mínima cantidad de ácido clorhídrico concentrado y en frío, y se filtró al vacío<sup>[3]</sup>, secándose al aire un producto cristalino, sensible a la luz, con un rendimiento superior al 90% con respecto a la reacción y con un punto de fusión de  $123^\circ\text{C}$  (reportado  $124^\circ\text{C}$ ).

### Síntesis de los ligantes

En general<sup>[4,5]</sup>, se colocaron cantidades estequiométricas de tres distintas aminas secundarias, a saber, dimetilamina, dietilamina, y diisopropilamina, cada una por separado fue enfriada añadiéndose, entonces, cantidades también estequiométricas de disulfuro de carbono e hidróxido de sodio disueltos en agua, de la

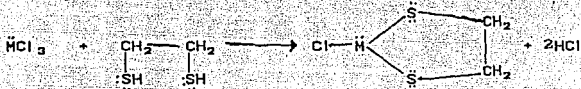


cual se recrystallizaron los respectivos ditio-carbamatos de sodio.

### Síntesis de los complejos.

Se tomaron cantidades equimolares de los tres dialquilditio-carbamatos de sodio y se disolvieron, cada uno por separado, en la mínima cantidad de etanol absoluto, haciendo lo mismo con los 2-cloro-1,3-ditio-2-arsa y estibaciclo-pentanos, en un matraz con agitación y en atmósfera de  $N_2$ .

A continuación se presenta un esquema general de síntesis en el que se muestran todos los procedimientos empleados para la obtención de los compuestos sintetizados y estudiados:



(M = As ó Sb)

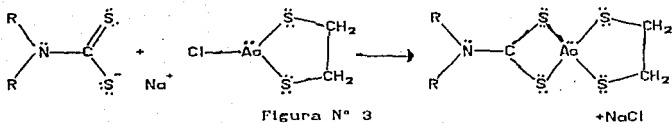
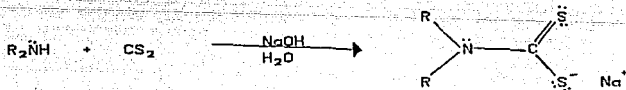


Figura N° 3

Los productos obtenidos fueron filtrados y secados al aire dando productos cristalinos, de olor característico y colores que van del blanco al amarillo pálido según el tamaño de la cadena orgánica unida al átomo de nitrógeno, así como del átomo del grupo 15 correspondiente.

En el Instituto de Química se determinaron los puntos de fusión de todos y cada uno de los productos obtenidos en un aparato Osyma. Así mismo los espectros de infrarrojo fueron tomados empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283-B utilizando pastillas de bromuro de potasio y dispersiones de nujol empleando una ventana de cloruro de cesio, para observar en la región de 400 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Varian FT-80 utilizando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y trimetilsilano como referencia interna.

Los pesos moleculares se determinaron empleando un osmómetro de presión al vacío. Las determinaciones de los espectros de masas se hicieron en un equipo Hewlett-Packard MS/DC 590 por impacto electrónico a 70 eV.

Los análisis elementales se realizaron en laboratorios comerciales determinándose carbono, hidrógeno, arsénico y antimonio.

## Resultados

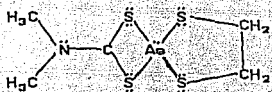
Los puntos de fusión obtenidos se agrupan en la Tabla I, observándose que, en el caso de los derivados de acetileno, el punto de fusión aumenta cuando aumenta el tamaño de la cadena orgánica unida al átomo de nitrógeno observándose, también, que al aumentar dicho tamaño de cadena, el punto de fusión de los derivados de antimonio disminuye.

En las siguientes páginas se reproducen los espectros correspondientes a los compuestos sintetizados en infrarrojo, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas, así como también las tablas en que se informa acerca de las bandas más importantes en cada espectrografía.

Compuestos

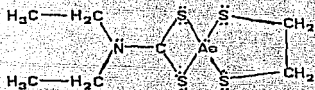
Compuesto  
nombre asignado por C.A.

Número



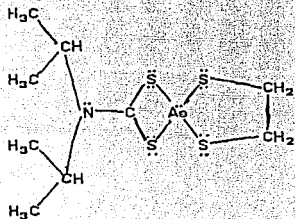
I

2-[[[(dimetilamino)tioxometil]tio]-1,3,2-ditioarsolano [17886-21-4]



II

2-[[[(dietilamino)tioxometil]tio]-1,3,2-ditioarsolano [118767-57-0]



III

2-[[[bis(1-metiletil)amin]tioxometil]tio]-1,3,2-ditioarsolano [1303-

5]

Compuestos (continua)

Compuesto Nombre asignado por C.A.	Número
	IV
2-[[ (dimetilamino) tioxometil] tio]-1,3,2-ditiosibolano [92382-80-4]	
	V
2-[[ (dietilamino) tioxometil] tio]-1,3,2-ditiosibolano [130365-03-6]	
	VI
2-[[ [bis(metiletil) amino] tioxometil] tio]-1,3,2-ditiosibolano [130190-9]	

Tabla N°1 Datos analíticos y puntos de fusión

Compuesto	pf (°C)	%C real (calc)	H% real (calc)	As% real (calc)	Sb % real (calc)
I	84	21.21 (20.91)	3.57 (3.48)	25.99 (26.13)	
II	87	25.71 (26.67)	4.50 (4.44)	23.56 (23.81)	
III	135	30.12 (31.44)	5.10 (5.25)	22.04 (21.87)	
IV	165	18.82 (18.02)	3.27 (3.19)		32.26 (33.34)
V	150	23.53 (23.27)	3.83 (3.88)		32.22 (33.52)
VI	135	25.18 (26.08)	4.11 (4.63)		31.95 (31.10)

Tabla N°2 Resonancia Magnética Nuclear Protónica

Compuesto	Señales de R (ppm)	Señales CH <sub>2</sub> (cp) (ppm)
I	3.4 s (CH <sub>2</sub> )	3.55 s
II	1.2 t (CH <sub>3</sub> )	3.10 s
	3.75 c (CH <sub>2</sub> )	
III	1.17 d (CH <sub>3</sub> )	3.65 s
	4.6 a (CH)	
IV	3.13 s (CH <sub>3</sub> )	3.63 s
V	1.33 t (CH <sub>3</sub> )	3.58 s
	3.83 c (CH <sub>2</sub> )	
VI	1.45 d (CH <sub>3</sub> )	3.64 s
	4.55 a (CH)	

s= singulete

d= doblete

t= triplete

c= cuadruplete

a= banda ancha

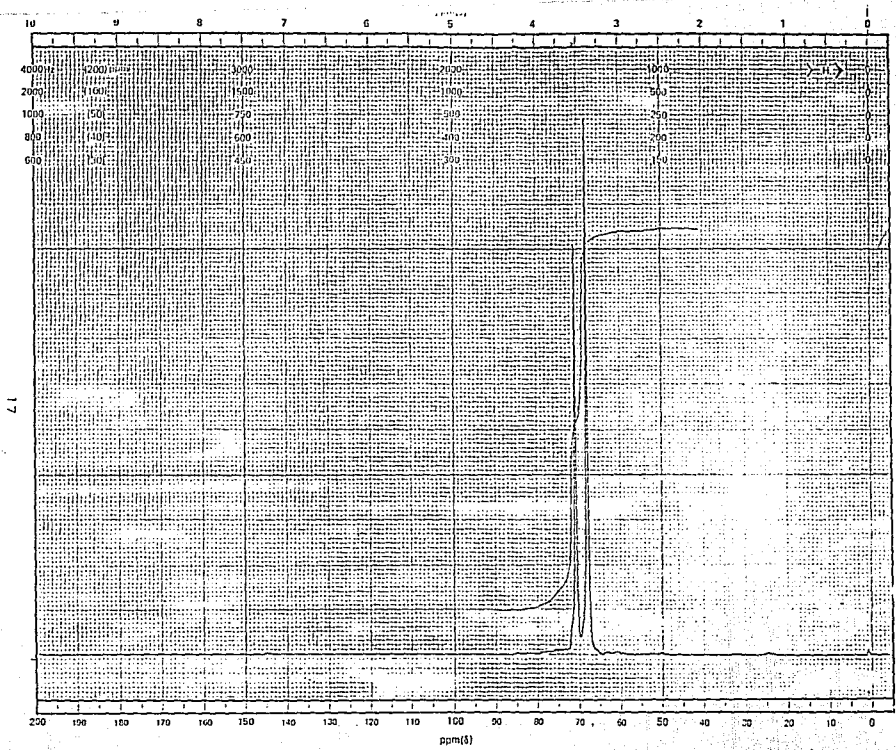


Figura Nº 4 Espectro de R.M.N. del compuesto I.



18

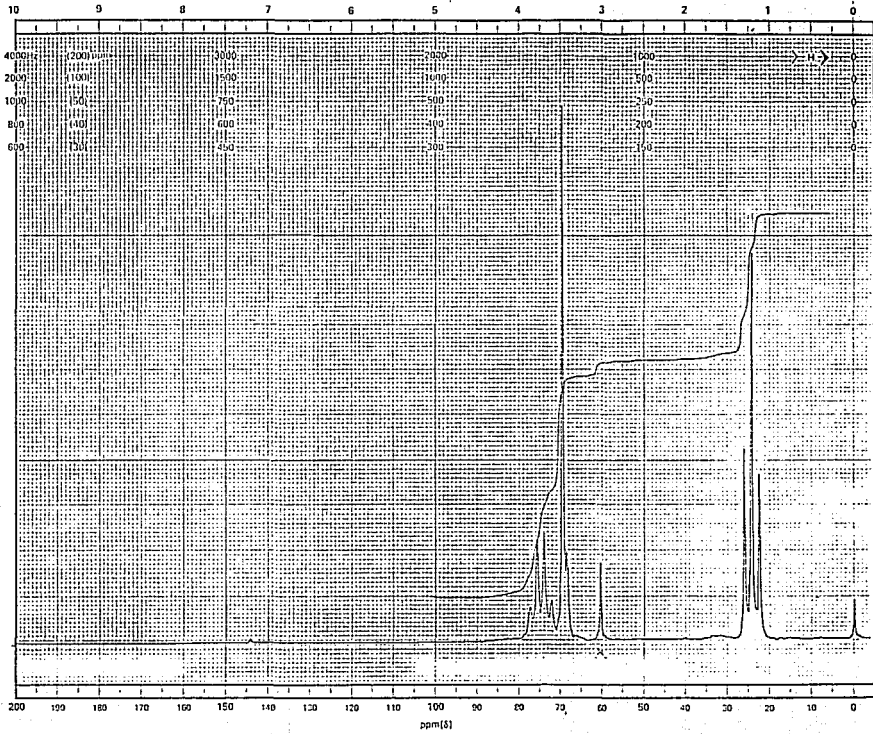


Figura Nº 5 Espectro de R.M.N. del compuesto II.

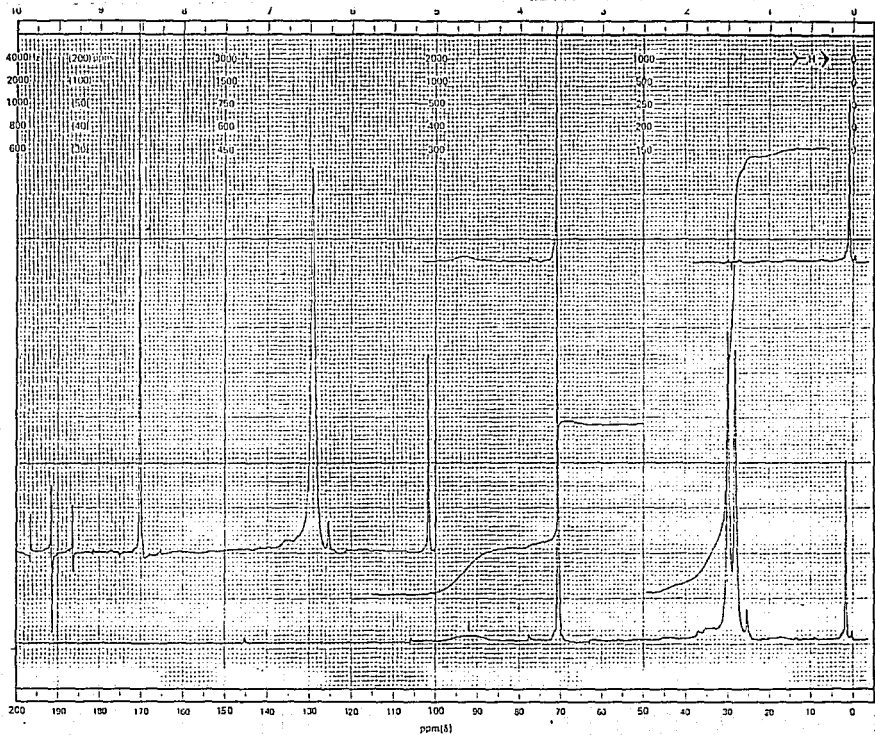


Figura N<sup>o</sup> 6 Espectro de R.M.N. del compuesto III.

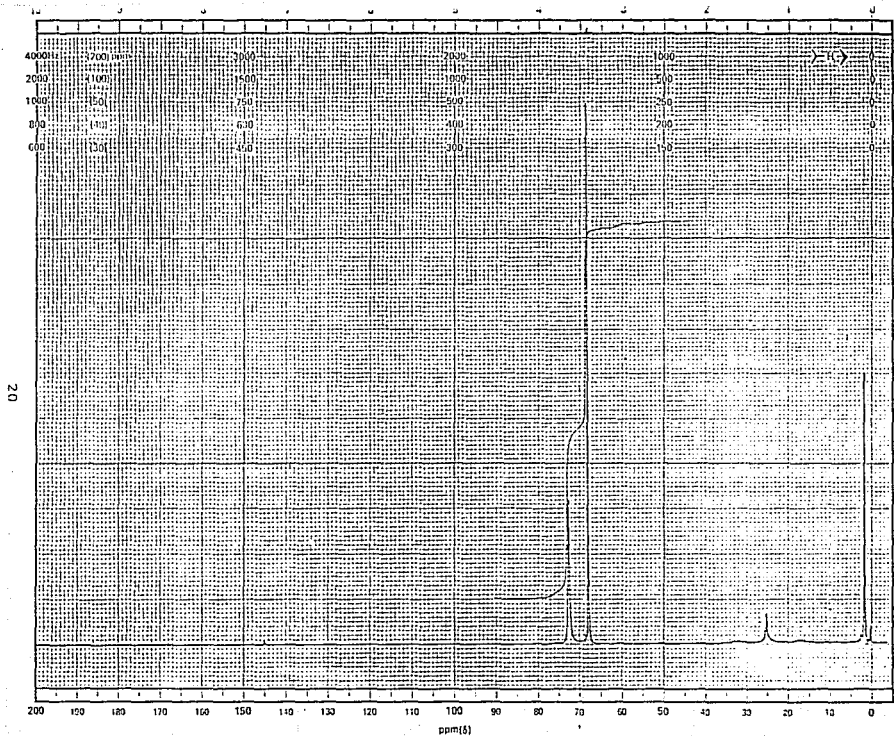
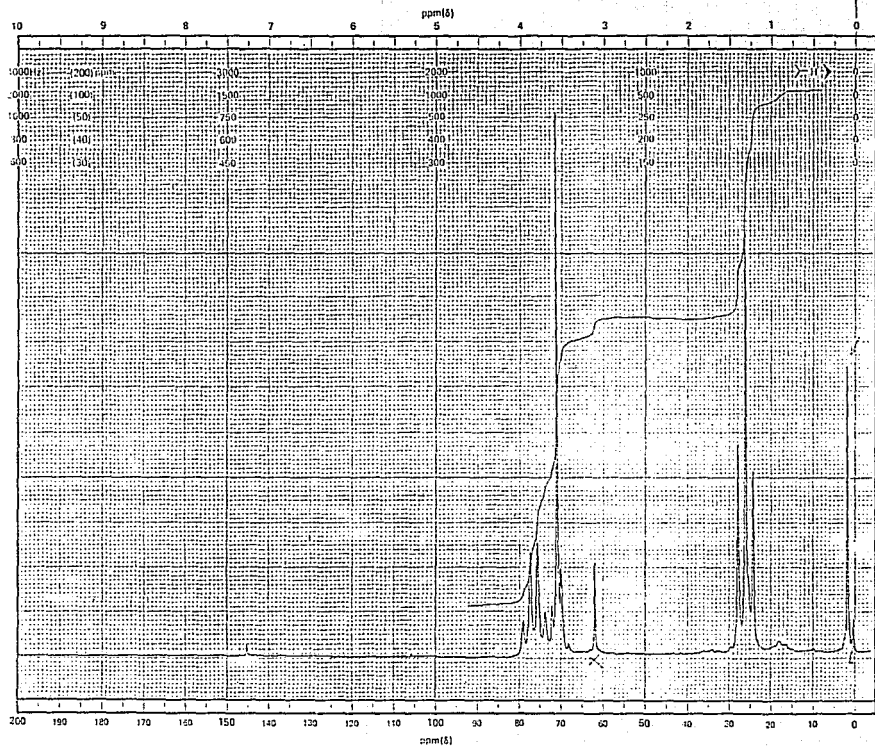
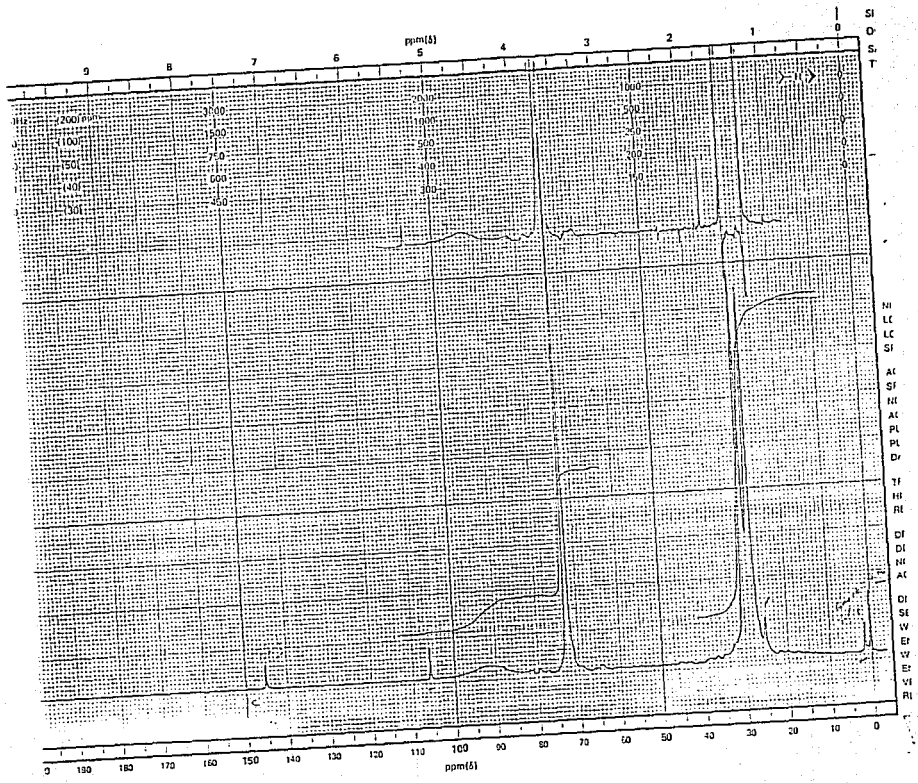


Figura Nº 7 Espectro de R.N.M. del compuesto IV.





SI  
D  
S  
T

NI  
LC  
LC  
SI  
AC  
SF  
NI  
AT  
PL  
PL  
Dr  
TF  
HR  
RE  
CF  
DI  
NI  
AC  
DI  
SE  
W  
E  
W  
E  
VI  
RI

ppm( $\delta$ )

ppm( $\delta$ )

2000  
1000  
500  
250  
100  
50  
25  
10  
5

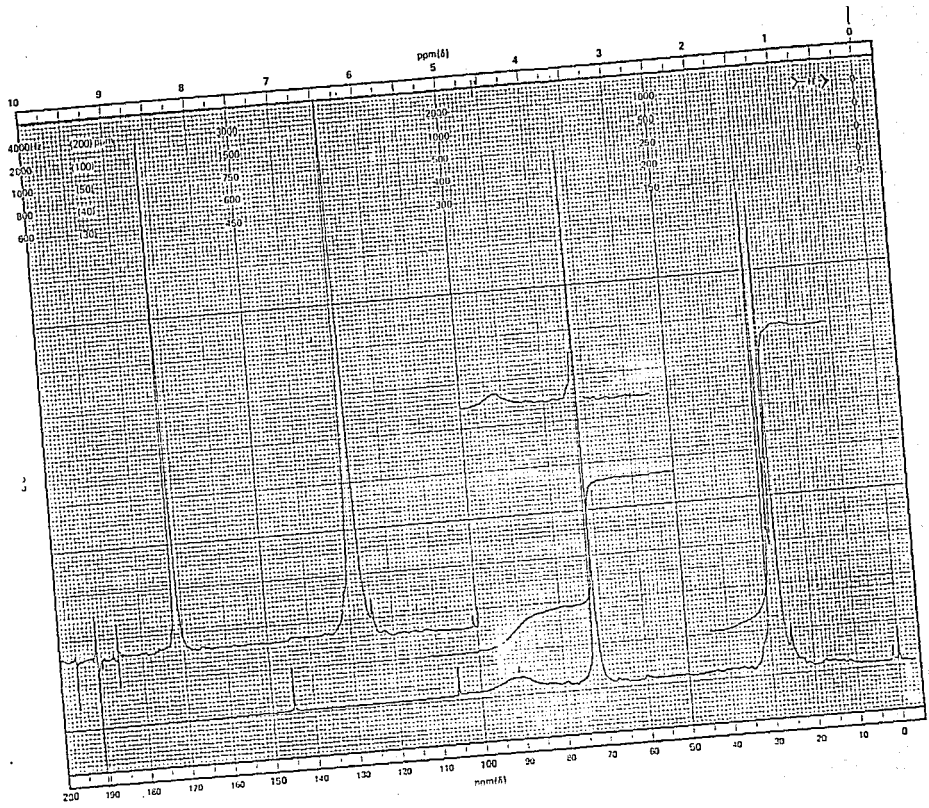


Tabla N°3 Datos de Espectrometria de masas  
para los principales fragmentos  
(Abundancias relativas de m/z)

Asignación	Compuesto		
	I	II	III
M	307 (60)	315 (20)	343 (15)
R <sub>2</sub> dLcAoS <sub>2</sub>	259 (10)	-	-
R <sub>2</sub> dLcAo	195 (10)	223 (10)	231 (10)
AoS <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	167 (100)	167 (25)	167 (25)
AoS <sub>2</sub>	139 (10)	139 (12)	139 (10)
R <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub>	120 (25)	130 (25)	176 (100)
AoS	107 (35)	107 (100)	107 (35)
i-Pr <sub>2</sub> N	-	-	100 (10)
R <sub>2</sub> NCS	110 (22)	116 (20)	144 (10)
RNCSH	74 (15)	110 (23)	102 (40)
EL <sub>2</sub> N	-	72 (10)	-
S <sub>2</sub>	64 (10)	64 (10)	64 (10)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S · SCNH <sub>2</sub>	60 (10)	60 (10)	60 (12)
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> S	59 (10)	59 (22)	59 (10)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S	50 (10)	50 (10)	50 (10)
C <sub>2</sub> HS	37 (10)	37 (12)	-
CHS	33 (12)	33 (20)	-
CS · Me <sub>2</sub> N	44 (20)	44 (30)	44 (10)
i-Pr	Me <sub>2</sub> N	-	43 (12)

dLc = NCS<sub>2</sub> R<sup>o</sup> Me EL<sup>o</sup> i-Pr

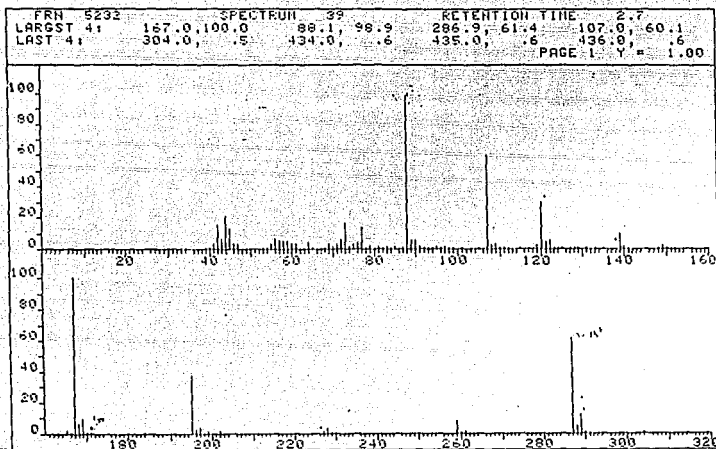
Tabla N° 3 Datos de Espectrometría de masas  
para los principales fragmentos (continua)  
(Abundancias relativas de m/z)

Asignación	Compuesto		
	IV	V	VI
H <sup>+</sup>	333(40)	361(80)	389(10)
R <sub>2</sub> dLcSbS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	305(<10)	333(<10)	-
R <sub>2</sub> dLcSb	241(12)	269(70)	297(<10)
SbS <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	213(12)	213(12)	213(<10)
SbS <sub>2</sub>	185(<10)	185(15)	185(<10)
SbS	153(30)	153(100)	153(30)
Sb	121(<10)	121(<10)	121(10)
R <sub>2</sub> NCS <sup>+</sup>	120(10)	118(30)	176(100)
i-Pr <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	-	-	100(18)
R <sub>2</sub> NCS <sup>+</sup>	88(100)	116(87)	144(10)
RNCSH <sup>+</sup>	74(50)	88(70)	102(30)
EL <sub>2</sub> N	-	72(25)	-
S <sub>2</sub>	64(<10)	64(15)	64(<10)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SCNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	60(18)	60(80)	60(13)
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	59(10)	59(15)	59(<10)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	58(10)	58(10)	58(15)
C <sub>2</sub> HS <sup>+</sup>	57(5)	57(<10)	57(<5)
CHS <sup>+</sup>	45(18)	45(18)	45(<5)
CS <sup>+</sup> , Mo <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	44(20)	44(30)	44(<10)
i-Pr	-	-	43(12)

dLc= N-CS<sub>2</sub>

R= No, EL, ó i-Pr

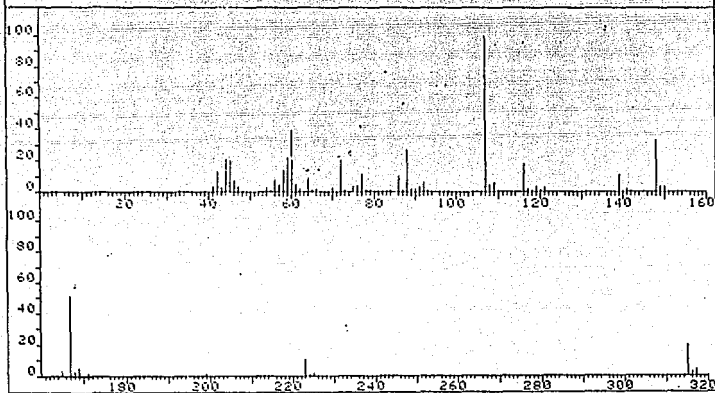




4c 15

Figura Nº 11.  
Espectro de masas del compuesto I.

PKN 5243	SPECTRUM 57		RETENTION TIME 4.2	
LARGST 4:	107.0, 100.0	186.9, 51.8	80.0, 39.4	148.1, 33.5
LAST 4:	229.0, 11.0	314.9, 19.5	316.0, 2.1	316.9, 3.7
			PAGE 1	Y = 1.00



Et  $\lambda_c$

Figura 12

Figura Nº 12.

Espectro de masas del compuesto II

FRN 5021	SPECTRUM 15	RETENTION TIME 1.1
LARGST 4: 176.1, 100.0	107.0, 34.2	167.0, 23.7
LAST 4: 416.0, .2	417.0, .1	417.3, .1
		58.1, 20.6
		419.8, .1
		PAGE 1 Y = 1.00

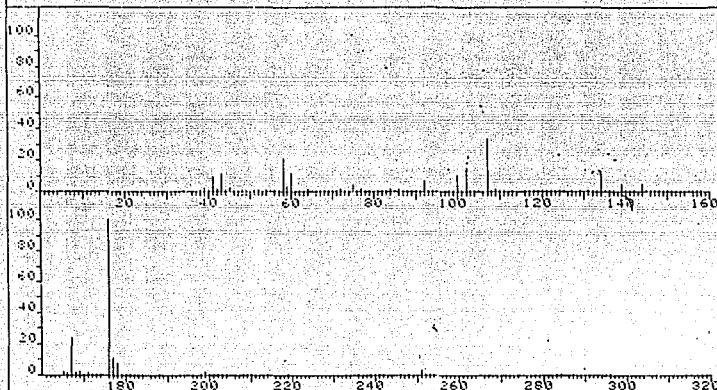
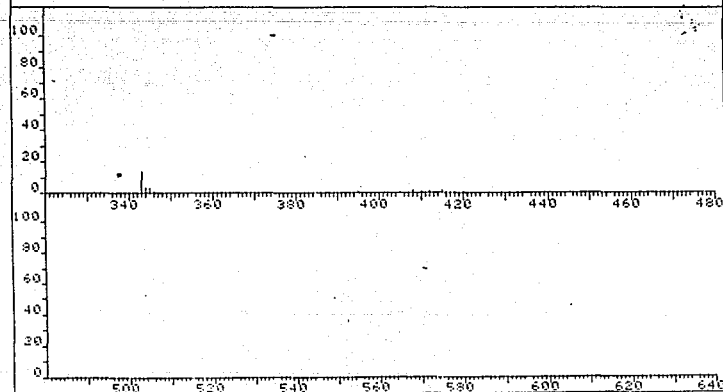


Figura Nº 13.  
Espectro de masas del compuesto III.

FRN 5021	SPECTRUM 15	RETENTION TIME 1.1
LARGST 4: 176.1, 100.0	107.0, 34.2	167.0, 23.7
LAST 4: 416.0, .2	417.0, .1	417.3, .1
		58.1, 20.6
		419.8, .1
		PAGE 2 Y = 8.00



FRN 5262	SPECTRUM 27	RETENTION TIME 1.9
LARGST 4: 152.9, 100.0	116.1, 86.9	154.9, 85.0
LAST 4: 368.9, .1	388.4, .1	446.2, 1.0
		60.0, 80.5
		447.2, .3
		PAGE 1 Y = 1.00

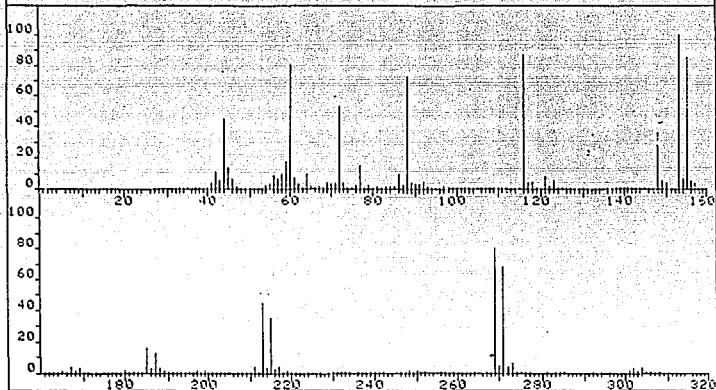
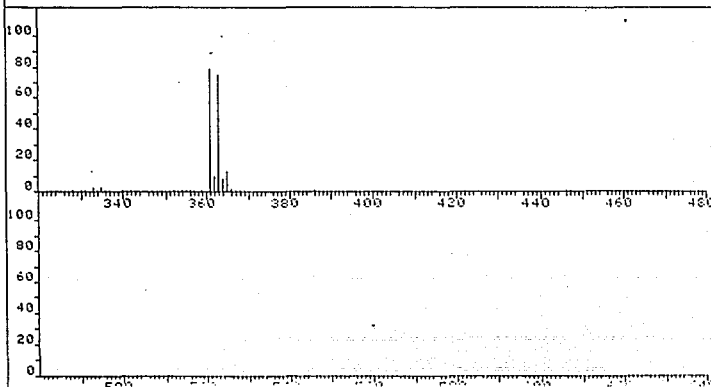


Figura Nº 14.  
Espectro de masas del compuesto V

FRN 5262	SPECTRUM 27	RETENTION TIME 1.9
LARGST 4: 152.9, 100.0	116.1, 86.9	154.9, 85.0
LAST 4: 368.9, .1	388.4, .1	446.2, 1.0
		60.0, 80.5
		447.2, .3
		PAGE 2 Y = 1.00



FRN 5040	SPECTRUM 26		RETENTION TIME 1.8	
LARGST 4:	176.1, 100.0	102.1, 29.1	152.3, 27.0	154.9, 20.1
LAST 4:	392.9, .8	393.9, .1	415.0, .1	417.1, .1
				PAGE 1 Y = 1.00

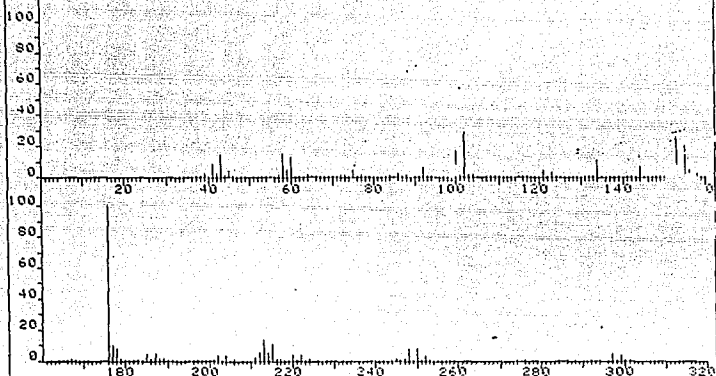


Figura Nº 15.  
Espectro de masas del compuesto VI.

FRN 5040	SPECTRUM 26		RETENTION TIME 1.8	
LARGST 4:	176.1, 100.0	102.1, 29.1	152.3, 27.0	154.9, 20.1
LAST 4:	392.9, .8	393.9, .1	415.0, .1	417.1, .1
				PAGE 2 Y = 1.00

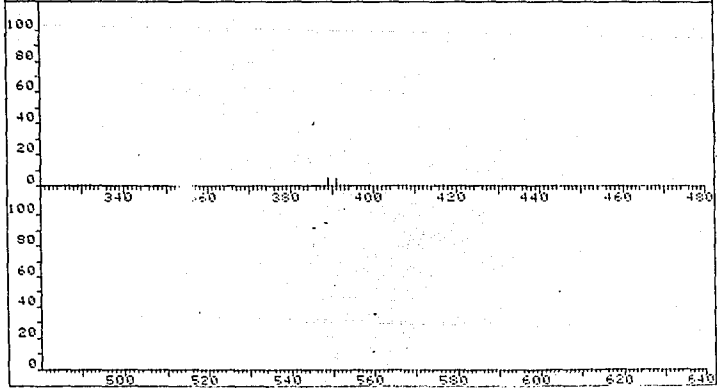


Tabla N°4 Principales bandas de Infrarrojo  $\text{cm}^{-1}$

	Compuesto		
	I	II	III
$\nu(\text{CN})^*$	1512 m	1490 m	1472 m
$\nu(\text{CS})^*$	975 f	975 d, 1005d	1020 f
I.R. lejano (CoI)	342 f, 360f	255d, 330f, 360m, 368m, 395d	337m, 367m
Ext. C-H	2958m, 2920m	2940m, 2904m	2960m, 2930f, 2915m
Tijereteo $\text{CH}_2$	1412m	1410f	1410m
Sac. $\text{CH}_2$	1282m, 1230f	1200f, 1234m	1120f, 1274m 1232m
Tor. $\text{CH}_2$	1148f, 1108d	1140d, 1112d	1150d, 1105d
Ext. anillo	996d	995d	990d
Bal. $\text{CH}_2$	930m, 832f	920d, 834f	920m, 832m
Ext. C-S**	648m	672md, 648m	660md, 645d
Def. anillo	450m	452m	440d
Ext. $\text{As-S}^{**}$	400f, 380m	382m, 370m	402dm, 368f
$\text{As-S}$	346f	355f	432f

d = débil; m = mediana; f = fuerte; h = hombro; mf = muy fuerte;  
 md = muy débil; fm = fuerte a mediana; dm = débil a mediana.  
 \* = en KBr \*\* = del anillo; Ext. = EXTENSION; Tor = Torsión;  
 Bal = Balanceo; Sac = Sacudimiento; Def = Deformación

Tabla N°1 Principales bandas en infrarrojo  $\text{cm}^{-1}$  (cont.)

	Compuesto		
	IV	V	VI
$\nu(\text{CN})^*$	1913ml	1493ml	1475ml
$\nu(\text{CS})^*$	963l	980ml	1023l
I.R. de Jano ( $\text{CaI}$ )	270h, 280m 340h, 375m	255m, 295l 340l, 373m 392d	290m, 310m 375d, 390d
Ext. C-H	2960m, 2940m 2920fm	2900m, 2902m	2960m, 2920m
Tijereteo $\text{CH}_2$	1385ml	1410ml	1410l
Sac. $\text{CH}_2$	1230m	1270l, 1230m	1303l, 1240m
Tor. $\text{CH}_2$	1150d, 1109d	110d, 996d	112d
Bal. $\text{CH}_2$	914m, 844l	996d, 920m 893l	920m
Ext. C-S**	670ml, 644m	662ml, 610m	672d, 640ml
Def. anillo	443m	448m	470m
Ext. Sb-S**	380l, 339m	372ml, 340ml	390m, 310l
Sb-S		295l	290ml

d = débil; m = mediana; l = fuerte; h = hombro; ml = muy fuerte

md = muy débil; lm = fuerte a mediana; dm = débil a mediana

\* = en  $\text{KB}$ ; \*\* = del anillo; Ext = Extensión; Tor = Torsión

Bal = Balanceo; Sac = Sacudimiento; Def = Deformación

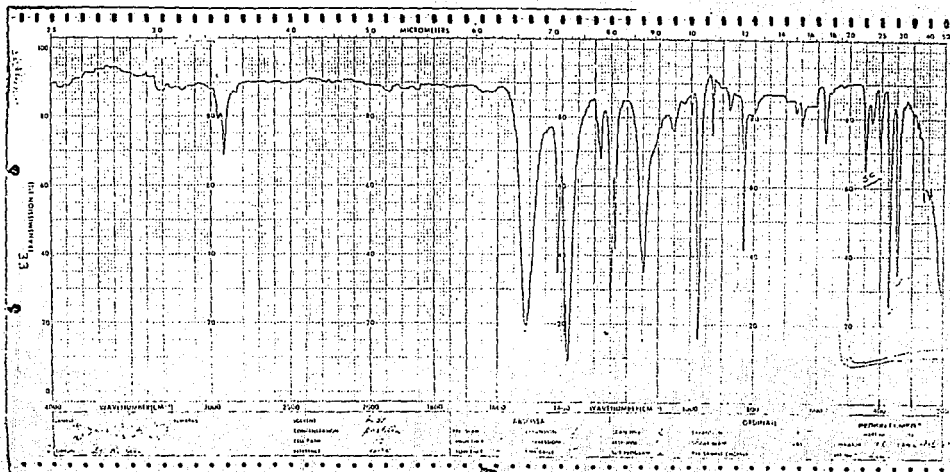


Figura N° 16.  
 Espectro de infrarrojo en KBr del compuesto I.



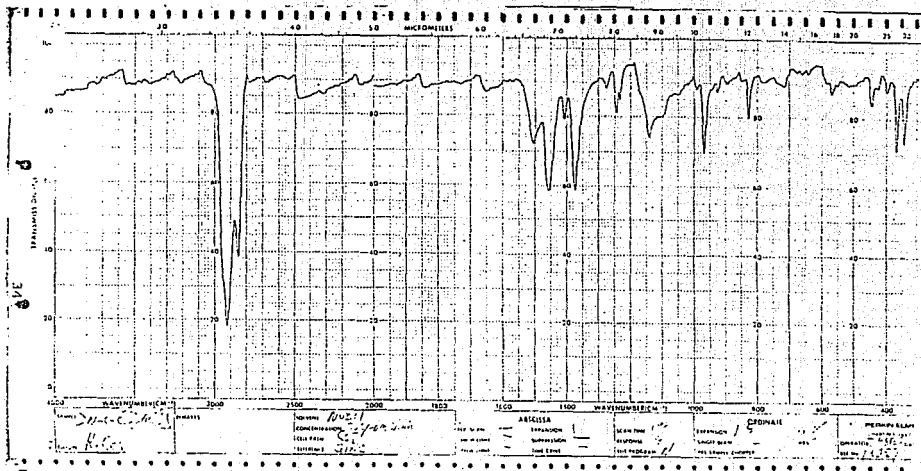


Figura Nº 17.

Spectro de infrarrojo lejano (CaI) del compuesto I.

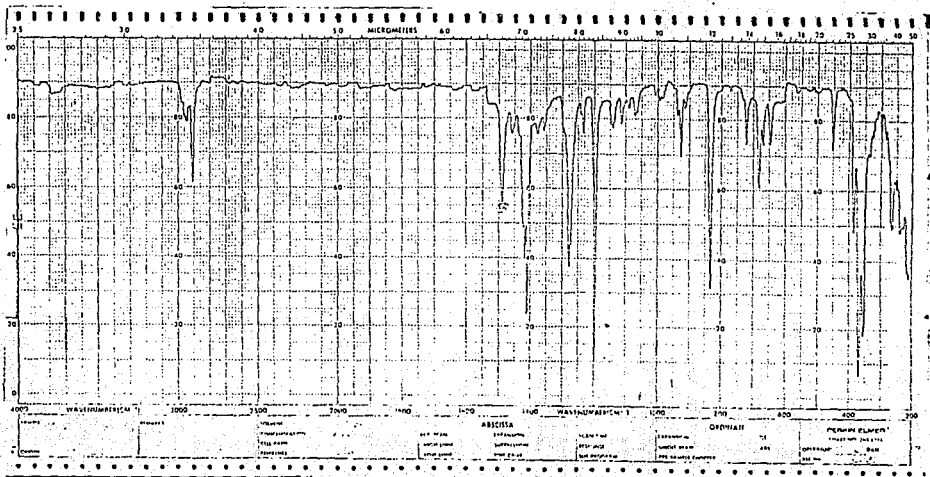


Figura Nº 18.  
 Espectro de infrarrojo en KBr del compuesto II.

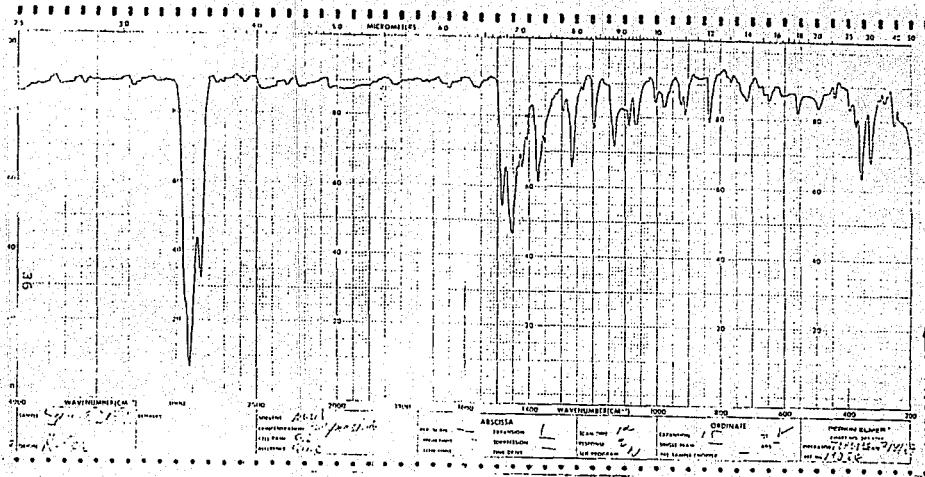


Figura Nº 19.  
Espectro de infrarrojo lejano (Csi) del compuesto II.

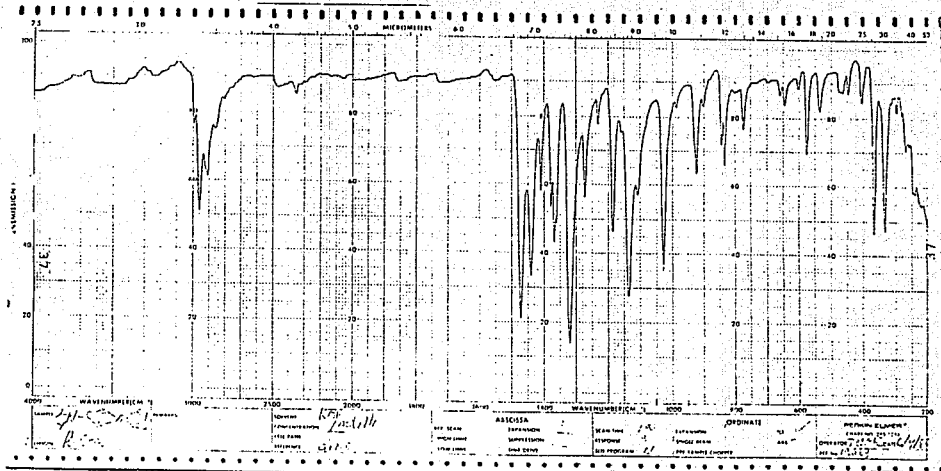


Figura N<sup>o</sup> 20.  
 Espectro de infrarrojo en KBr del compuesto III.

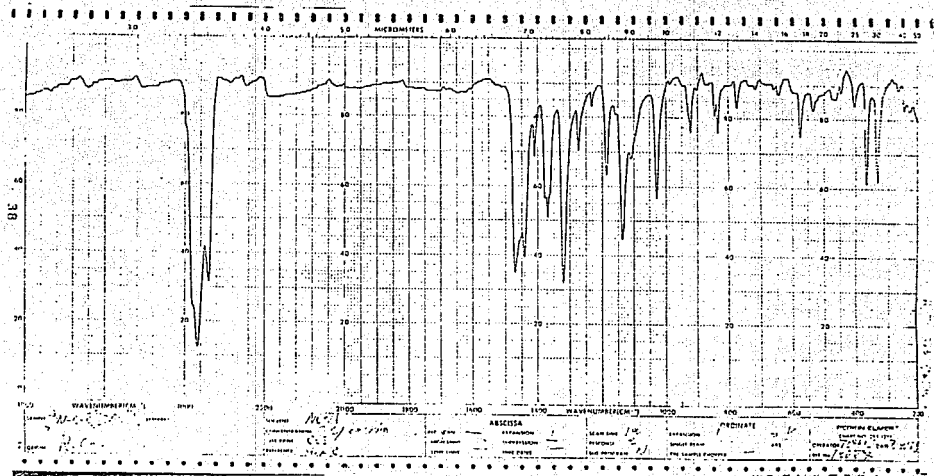


Figura Nº 21.

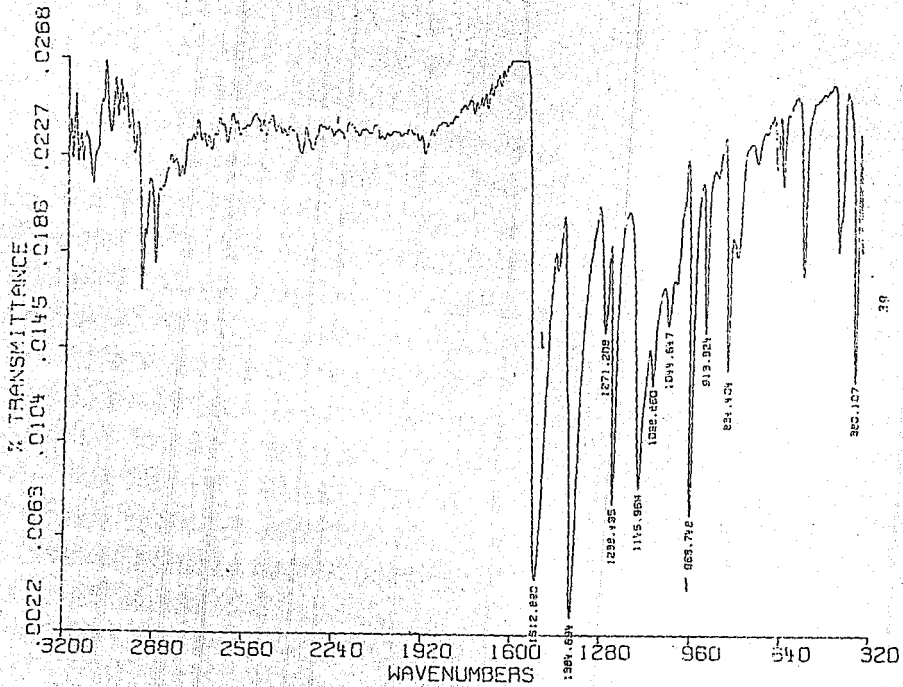


Figura No 22  
Espectro de Infrarrojo en KBr del compuesto IV.

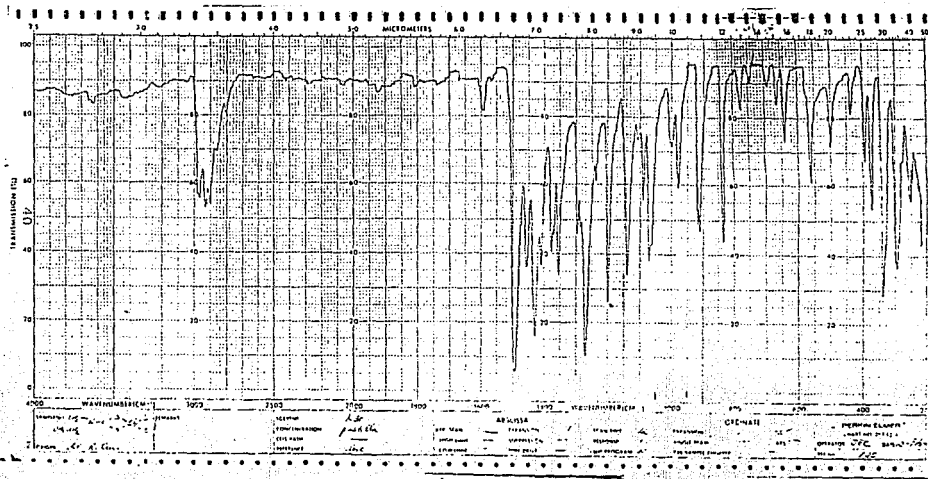


Figura N° 23.  
Espectro de infrarrojo en KBr del compuesto V.

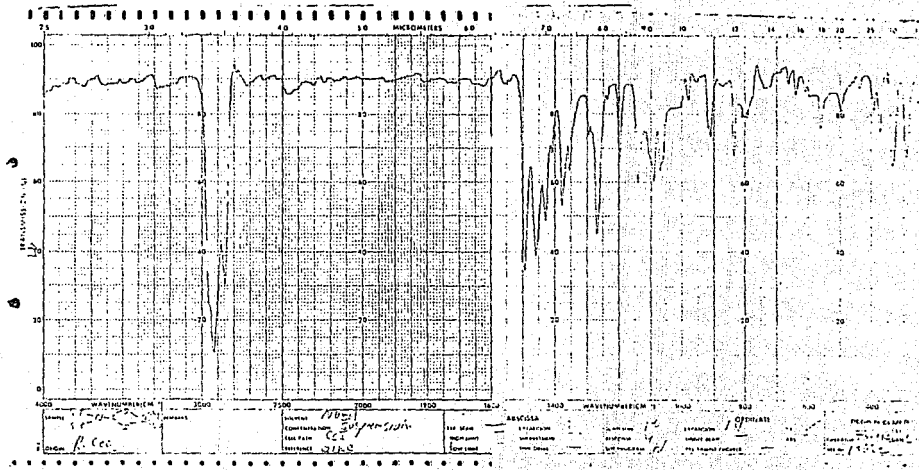


Figura Nº 24.  
Espectro de infrarrojo lejano (Csi) del compuesto V.





## Discusión

### Resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de los productos obtenidos nos muestran dos aspectos interesantes: el primero es que se aprecia un desplazamiento químico mayor a campo bajo de las señales de protones metílicos, metilénicos y metínicos unidos al átomo de nitrógeno del radical diflicarbamato, con respecto a las señales que los mismos grupos de protones presentan en las correspondientes aminas secundarias. Es decir, se observa que las señales de los protones presentes más cercanos al átomo de nitrógeno del radical diflicarbamato se desplazan a campo más bajo que las señales de los mismos tipos de protones que se presentan en las aminas secundarias correspondientes. Este fenómeno se presenta según Nilov y col.<sup>(16)</sup> debido a la desprotección de los protones citados, que genera el ambiente electrónico circundante. La cercanía del grupo diflicarbamato y la presencia del par electrónico del átomo del grupo (5) presente, que hace que las señales multiplicadas se desplacen a campo bajo. La magnitud de dicho desplazamiento químico relativo se considera como un criterio para la diferenciación entre entes monodentado y entes bidentado; así si la diferencia de desplazamiento químico de las señales referidas es pequeña (una diferencia pequeña se considera cuando la señal del grupo de protones del diflicarbamato está colocada entre 0.3 y 0.5 ppm. a campo más bajo que la señal presente en el espectro de la amina secundaria) el entes será

probablemente mencionada, en cambio, el la señal citada presenta una diferencia grande, con respecto a la señal del espectro de la amida secundaria sea mas probable que el enlace sea hidrogenado<sup>(10)</sup>. El estudio anterior fue realizado por Menezes y col. en 1973 para demostrar lo planteado por otros en anteriores publicaciones<sup>(10,11)</sup> empleando además la espectroscopia electrónica en  $\beta$ -hidroxi-dicarbamatos de acetona y anilino<sup>(10,11)</sup>. A manera de demostración las figuras reproducen los espectros de resonancia magnética nuclear de los complejos simetrizados con respecto a los espectros de los correspondientes amidas secundarias. Tomadas de la literatura<sup>(10)</sup> en estas figuras podemos observar lo arriba referido, así como la tendencia del mencionado intervalo o diferencia de desplazamientos, entre el desplazamiento químico de la amida y el de los protones cercanos al átomo de hidrogeno del radical dicarbamato de los complejos simetrizados, a incrementarse según los tamaños tanto del átomo del grupo R como de la cadena hidrocarbonada enlazada al mencionado átomo de hidrogeno, en valores que van de los 0.67 ppm a los 1.76ppm.

El fenómeno anteriormente descrito se puede detectar también mediante la resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  puesto que el entorno electrónico actúa de la misma manera, es decir desplazando ahora la señal de carbono del grupo dicarboxilo a campo mas bajo que la misma señal de carbono de dicarboxilo en otro tipo de radical, así también la señal correspondiente al  $A_{\alpha}$  resonancia nuclear cuadrupolar se desplaza a campo mas bajo en presencia del grupo dicarboxilo del dicarbamato, y de su propio par

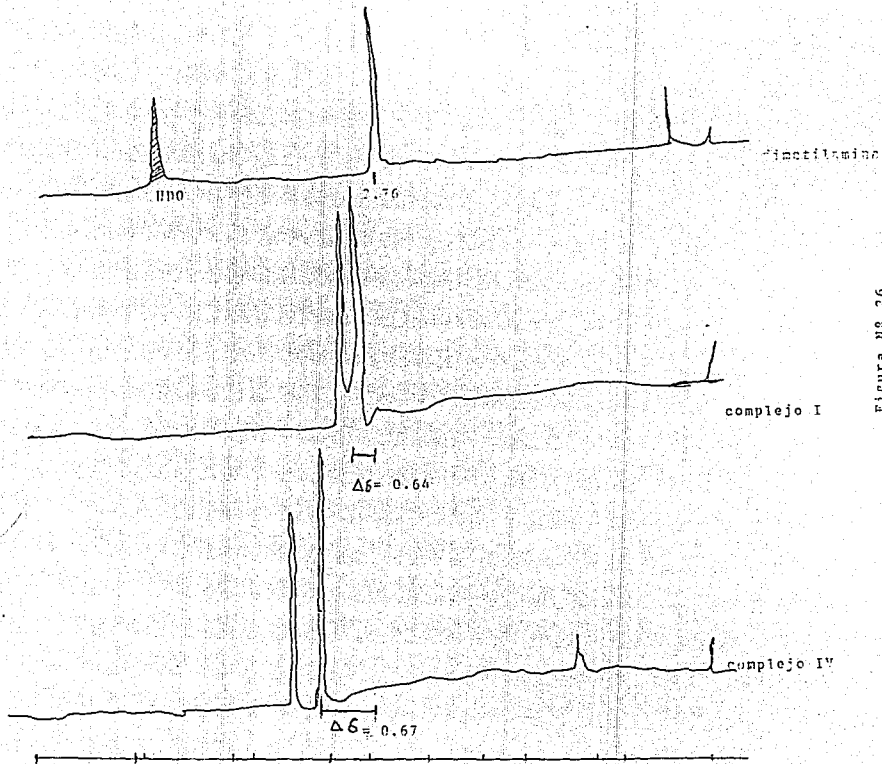


Figura Nº 26.  
 Espectros de R.M.N. de los compuestos I y IV  
 comparados con el espectro de la dimetilamina.

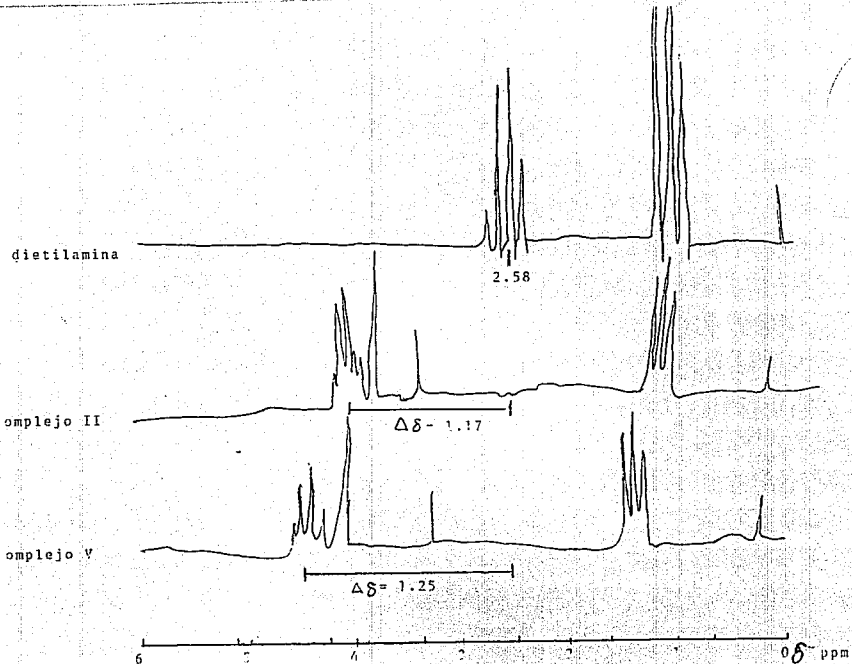


figura N<sup>o</sup> 27.  
Espectros de R.N.M. de los compuestos II y V  
comparados con el espectro de la dietilamina.

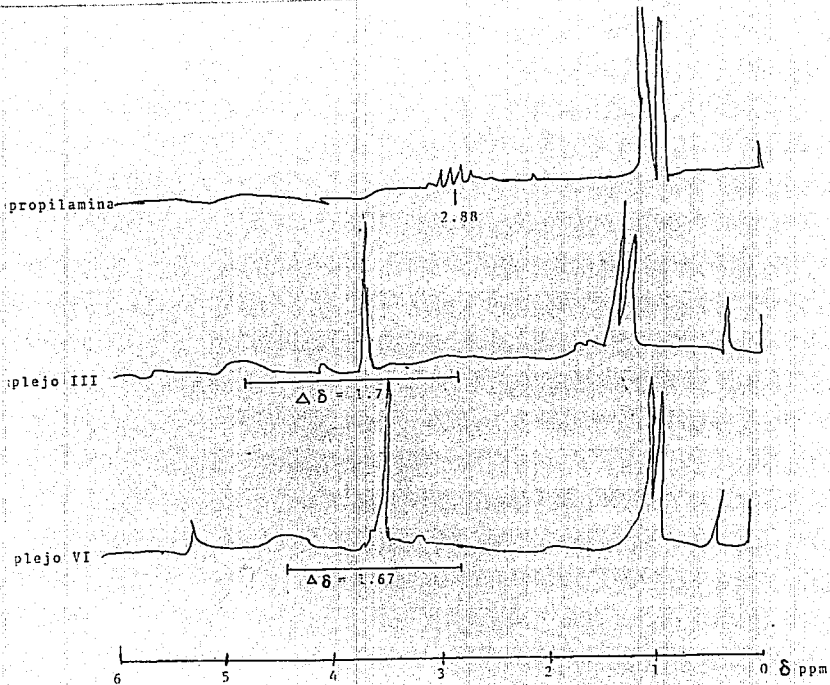


Figura Nº 28.  
Espectros de R.M.N. de los compuestos III y VI  
comparados con el espectro de la diisopropilamina.

electrónico libre<sup>[22,23]</sup> aplicándose, también, el criterio anteriormente mencionado, o sea, un desplazamiento pequeño indica un enlace monodentado, y un desplazamiento grande indica un enlace bidentado.

El comportamiento arriba mencionado resulta de la formación de un orbital  $\pi$  entre el átomo de carbono del grupo ditiocarboxilo y el átomo de nitrógeno  $C \equiv N$  previamente descrito (fig.2), así también, a este ambiente electrónico contribuyen tanto la densidad electrónica del grupo ditiocarboxilo como el par electrónico libre del átomo del grupo 15 presente en la molécula (aunque éste contribuya de una manera mínima)<sup>[14,18]</sup>.

Observando la otra parte de la molécula (la correspondiente al radical heterocíclico) se distingue un singulete en el que se equivalen mutuamente los cuatro protones de los grupos metileno que conforman el heterociclo, previamente descritos en la literatura<sup>[6,24,25]</sup> para los 2-cloro-1,3-ditio-2-arsa y estibaclopentanos, y los cuales se deben, según distintos autores<sup>[25,26]</sup> al efecto anisotrópico del arsénico y el cloro sobre los protones de los grupos metileno, es decir, el par electrónico libre del As ó del Sb y la presencia de la densidad electrónica del cloro afectan de tal manera a los protones de los grupos metileno que, en resonancia magnética nuclear, se presenta una sola señal en vez del patrón AA' BB', el cual se presenta en este tipo de compuestos, pero a una temperatura superior a los 20°C, según informa Asknes<sup>[26]</sup> quien obtuvo los espectrogramas de resonancia magnética nuclear correspondientes a distintos heterociclopentanos (1,3-dioxolanos y 1,3-ditioolanos) observándose

que tanto el 2-cloro-1,3-dihalo-2-azetidinopentano como en el 2-cloro-1,3-dihalo-2-azetidinopentano, presentan el ya citado patrón AA' BB' a una temperatura de 30°C.

Cabe hacer en este momento una breve referencia a lo que se conoce como efecto anisotrópico. El efecto anisotrópico consiste en la presencia de poblaciones electrónicas en el compuesto sometido a estudio de resonancia magnética nuclear, que se orientan en contra del campo magnético del espín de resonancia magnética nuclear, las cuales generan zonas de desprotección electrónica que originan, a su vez, desplazamientos químicos mayores o menores de las señales de protones vecinos a los grupos ricos en densidad electrónica<sup>(20,29)</sup> de esta forma se explican desplazamientos como los observados en los grupos metilo, metileno y metilo vecinos a grupos como aldehidos, carbonas, dobles o triples enlaces, etc. En el caso presente se observa que el efecto anisotrópico debido al par electrónico del As o del Sb altera de tal modo a los desplazamientos químicos de los protones metilénicos del patrón AA' BB' tienden a "ocultarse" mutuamente a temperatura menor de 30°C hasta formar una sola señal (singuleta), dando así la impresión falsa de una perfecta planaridad de la molécula en disolución.

#### Espectrometría de masas

Como en el caso anterior, el de la resonancia magnética nuclear, la espectrometría de masas de los compuestos sintetizados



presenta dos aspectos interesantes, sus semejanzas y diferencias con los difenilamatos y sus semejanzas y diferencias con los 2-cloro-1,3-diflúorheterociclo-pentanos. Lo anterior se reporta al encontrar que en los espectros de masas pueden distinguirse tres partes características de los mismos, a saber, un ion molecular cuya abundancia varía dependiendo del compuesto del que se habla, los iones 1,3-diflúor-2-ansa o metilheterociclo-pentano y los iones monodifenilamato (Fig.31).

Se observa, en el radical heterocíclico, un patrón de fragmentación similar (casi idéntico) al que presentan los 2-cloro-1,3-diflúorheterociclo-pentanos pues en los espectros de masas de los compuestos sustituidos aparecen todos y cada uno de los fragmentos que con la literatura<sup>(31)</sup> se reportan para los 2-cloro-1,3-diflúorheterociclo-pentanos a excepción hecha de los que lógicamente no deberían aparecer (dos fragmentos citados), así pues, se encuentra cierta similitud con los espectros de masas de los que informan Gaud-Lapage y Collin<sup>(30)</sup> para los 1,3-difluorociclopentanos en ese trabajo los autores hacen mención de los fragmentos citados pero no aportan un patrón de fragmentación propiamente dicho. Dehou y col. informan<sup>(31)</sup> acerca de los espectros de masas y patrones de fragmentación de 1,3-difluorociclopentanos sustituidos en la posición 2 por grupos insaturados; en dichos espectros se observa la presencia de los fragmentos  $m/z$  60, 59, 53 y 57 a partir del fragmento  $m/z$  105, asignado al ion  $C_3H_5S_2^+$  el cual es equivalente a los fragmentos  $m/z$  167 y 213 asignados al ion  $C_2H_6S_2H^+$  en los compuestos sustituidos y que, de la misma forma, generan los mismos fragmentos  $m/z$  60, 59, 53 y 57, así se explica la

Fragmentación del ión  $C_2H_6S_2^+$  vía pérdida de radicales H. La referencia a esta publicación se da, cada vez, por el hecho de que, como en el caso que nos ocupa, se observa una cierta densidad electrónica la cual puede influir de alguna manera en el patrón de fragmentación de los compuestos citados.

Para el ión cíclico  $C_2H_6S_2^+$  se asignan dos tipos primarios de rupturas (I y II) de los que Inferman, Vainstein y Novikova<sup>[12]</sup> que explican la presencia de los fragmentos m/z 60, 30, 34 y 52 así como el fragmento m/z 76, dichos tipos de rupturas también se proponen para los iones cíclicos  $C_2H_6S_2H^+$  (H<sup>+</sup>, P, Az, Sb, Bi)<sup>[13]</sup> lo cual explica la presencia de los iones  $C_2H_6S^+$ ,  $HS^+$ ,  $HS_2^+$ <sup>[14]</sup> puesto así, el patrón de fragmentación del fragmento cíclico se veía así:

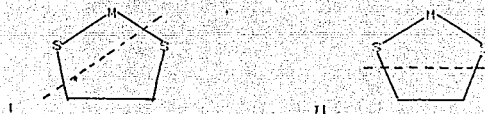


Figura N.º 20

Es pertinente apuntar que la gran afinidad de los átomos del grupo 15 por el azufre se refleja en la presencia de iones  $MS^+$  y  $HS_2^+$  siendo los primeros más abundantes.

De los espectros de masas de distintos ditiocarbamatos se ha informado ampliamente en la literatura<sup>[15-17]</sup>. Entre los ditiocarbamatos de elementos de transición<sup>[18]</sup> como de elementos

del grupo 15 de los que Manoussakis informa en 1969<sup>(33)</sup>, y de los que destacan algunas cuestiones fundamentales como, por ejemplo, la ausencia de un ión molecular que provenga de los trisdialquilditlocarbamatos del grupo 15 y, para nuestro caso, la existencia de fragmentos asociados a iones que contienen átomos de azufre.

Debido a la presencia del radical heterocíclico en la molécula ésta presenta tan solo un radical ditlocarbamato, unido al átomo del grupo 15 del que se trate en cada caso, por lo que lo más conveniente resulta ser tratar de comparar los patrones de fragmentación de los complejos sintetizados con aquellos de los que se informa en la literatura<sup>(35,36)</sup> sin perder de vista que éstos últimos presentan, por lo regular un enlace monodentado. En la figura N° 30 observamos los patrones de fragmentación propuestos en la literatura para el dimetilditlocarbamato de sodio y el dietilditlocarbamato de sodio.

Cómo ya se mencionó anteriormente, tanto el espectro de masas como el patrón de fragmentación del radical ditlocarbamato de los complejos sintetizados se ajustan a la descripción de un ión monoditlocarbamato en toda su extensión, como se cita en la literatura<sup>(34,40)</sup>, pero también se observan ciertas variantes derivadas tanto de la presencia del par electrónico libre como de la presencia del radical heterocíclico. De la tabla N°4 y la figura N°30 se observa la presencia de algunos picos comunes a los monoditlocarbamatos y a los iones resultantes de la fragmentación, por impacto electrónico, de los iones moleculares de los compuestos sintetizados; como los fragmentos asociados a los iones

$R_2NCS_2^+$ ,  $R_2NCS^+$ , y  $R_2N^+$  (donde  $R = Me, Et, i-Pr$ ) los cuales podemos considerar, en un esquema general como fragmentos propios de la descomposición del ligante.

Un ión importante de mencionarse es el  $R_2dLcMS^+$  presente en los trisdialquilditio-carbamatos del grupo 15 y en aquellos dialquilditio-carbamatos en cuyos enlaces M-S intervienen ambos átomos de azufre en la literatura se cita éste como característico de los ya mencionados ditio-carbamatos, y de su fragmentación proceden los iones  $(R_2dLc)_2M^{(34,35,40)}$ , de él proceden, también, los fragmentos y los iones antes mencionados, los ya citados fragmentos azufrados  $MS^+$  y  $MS_2^+$ , sin embargo en los complejos sintetizados este ión no es tan abundante como se esperaría, pues al fragmentarse la otra parte de la molécula (el ditioheterociclopentano) se debe recordar que uno de sus dos patrones de fragmentación (del heterociclo) incluye la pérdida del ión  $CH_2-CH_2$  permitiendo a los azufres del ditioheterociclopentano formar parte del ión  $R_2dLcMS_2^+$ .

En el caso del ión  $R_2dLcMS_2^+$  debe aclararse que, aunque sólo se encuentra presente un espectro de compuesto de As (figura N°29), y en los espectros de masas de dos complejos de Sb y pudiera poner en entredicho la existencia de la modalidad bidentada del enlace M-S pues teniendo la existencia de tales picos como característica exclusiva de los complejos mencionados, y no como parte de un patrón de fragmentación aplicable a toda la serie, lo mencionado en el párrafo anterior puede darnos una explicación si bien no muy convincente, pues al fin y al cabo sólo se habla de fragmentos de masas  $M^+ - 28$  otras espectroscopias

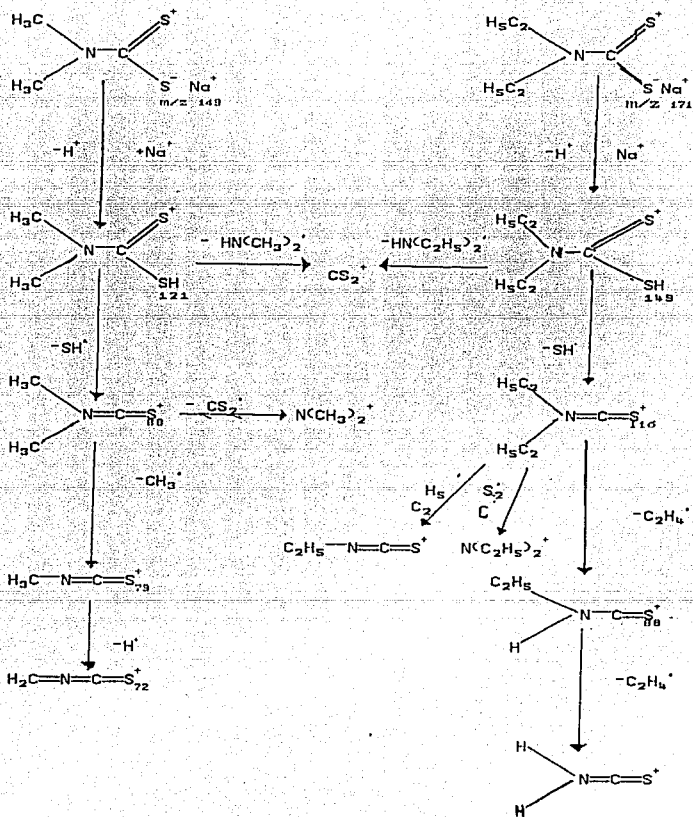


Figura N° 30

Patrón de fragmentación de dimetil y dietilditio-carbamatos de sodio

pueden ayudar a esclarecer la naturaleza y la estructura de dichos iones.

A continuación se muestra el probable patrón de fragmentación de los complejos sintetizados, en él se observan las tres partes importantes que arriba se desglosan brevemente, es decir, del ión molecular, el ión cíclico, el ión ditiocarbámico, y el ión ditiocarbámico diazofrado cuya existencia no necesariamente se observa en todos los complejos pero que, pudiera ser útil en algún momento para esclarecer la naturaleza de la modalidad del enlace M-S en los radicales ditiocarbamato presente en las moléculas de los complejos sintetizados.

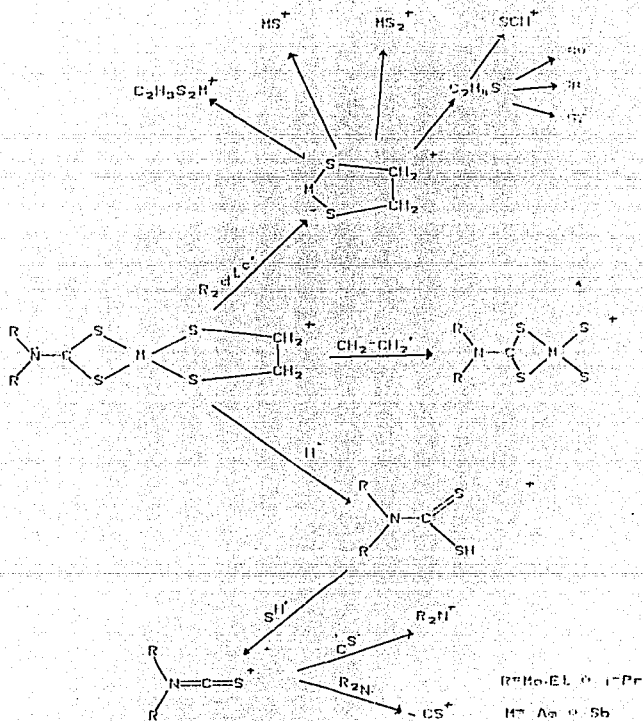


Figura N° 31.

Posible patrón de fragmentación de los complejos substituídos.

## Infrarrojo

Seguiente con la ruta que se ha seguido para la interpretación y discusión de los diferentes espectros correspondientes a los complejos sintetizados, podemos establecer el análisis de los espectros de infrarrojo en las dos convalidadas partes, es decir, observando las bandas propias de los radicales difluorocetamato y heterocelilar, poniendo de manifiesto a que se asigne cada banda, tratando de hacer un énfasis especial en la región situada entre los 1050 y los 950  $\text{cm}^{-1}$  pues es ahí donde la literatura informa<sup>(10,12)</sup> pueden asignarse las bandas propias a una movilidad monodentada o bidentada del enlace  $\text{N-S}$ .

Comenzando por la parte del radical heterocelilar se observa que los espectros de infrarrojo coinciden en la mayor parte de las bandas de las que Davidsen informa<sup>(7,13)</sup>. Las bandas de los complejos sintetizados se encuentran enlistadas en la tabla N° 4, y puede observarse que efectivamente coinciden con las bandas enlistadas en la literatura<sup>(12)</sup> para los 2-cloro-1,3-difluorocetilopentanoes, a excepción hecha de aquellas bandas que, por razones obvias, no deberían aparecer. Las bandas  $\text{M-Cl}$ , así mismo se aprecia que las bandas correspondientes a la extensión del enlace  $\text{C-H}$  se confunden y se superponen con las señales de dicha extensión  $\text{C-H}$  de los sustituyentes adyunto de la otra parte de la molécula, así mismo se advierte la ausencia de ciertas bandas de sacudimiento, bamboleo y flexión de los enlaces  $\text{C-H}$  que quedan ocultas detrás de las bandas características de los complejos sintetizados.

El estudio en infrarrojo de los difluoracetamatos data de 1939



cuando Nakamoto informa haber medido los momentos dipolares de algunos dialquildicarbamatos, a partir de los cuales se dedujeron las posiciones que ocuparian las diferentes bandas en el espectro de infrarrojo<sup>(11)</sup>. En la literatura se informa posteriormente de las principales bandas de distintos dialquildicarbamatos de *sec*o estructura o de cadena abierta. En el caso del acetilato y otros elementos Chitt y col. informan en 1956 acerca de las bandas que se presentan en los espectros de infrarrojo y sus posibles asignaciones en funcion de las estructuras que presentan los compuestos investigados<sup>(12)</sup>. Posteriormente Nakamoto y col. informan de resultados parecidos a los informados por Chitt y col. pero en diclorocarbamatos y monoalquildicarbamatos, a saber: bandas presentes en la region alrededor de los  $1490 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al alargamiento del enlace C-N, y conocidas como banda Liouville<sup>(13,14)</sup>.

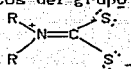
Otra serie de bandas importantes son de las que se informa se localizan alrededor  $950$  a  $1050 \text{ cm}^{-1}$  asociadas con el alargamiento de los enlaces C-S del grupo dicarboxilato. Finalmente se destaca la region entre los  $350$  y los  $400 \text{ cm}^{-1}$  en la que se encuentran las bandas asociadas a los enlaces H-S.

En 1967 Ugo y Bonati informan de un criterio inferido a partir de las caracteristicas de las bandas presentes alrededor de los  $950$  a  $1050 \text{ cm}^{-1}$  estableciendo que, al haber presentes dos bandas intensas en dicha region, tan solo un atomo de azufre interviene en el enlace H-S, es decir, el enlace presente es monodentado; en cambio, si se presenta tan solo una banda intensa en la citada region, entonces ambos atomos de azufre intervienen

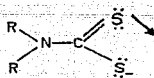
en el enlace M-S, o sea que el enlace presente es bidentado<sup>(12)</sup>.

El criterio arriba citado ha permitido establecer hipótesis acerca de la estructura de distintos dialquilditlocarbamatos a partir de entonces. En los complejos sintetizados y estudiados en este trabajo se observan las mismas bandas características en las regiones antes citadas y, con excepción de dos casos que se citarán mas adelante, se puede afirmar que se apegan a lo previsto por la regla citada por Ugo y Bonati<sup>(12)</sup>.

En los complejos sintetizados para el presente estudio se advierte que, como lo informan Bonati y col., el efecto inductivo que ejercen los grupos alquilo directamente enlazados al átomo de nitrógeno<sup>(16)</sup>, disminuyendo la contribución del doble enlace  $C=N^+$ , dejando así la posibilidad abierta a sólo dos clases de modalidad del enlace bidentado, la modalidad simétrica (poco favorecida por el efecto inductivo antes mencionado) y la modalidad asimétrica mas probable debido no sólo a lo antes expuesto sobre los grupos alquilo presentes en la molécula, sino también por la esteoquímica propia de los ditlocarbamatos de elementos del grupo 15 (figN°32)<sup>(16,17)</sup>



simétrico



asimétrico R=Me, Et, i-Pr

Figura N° 32

en la cual interviene activamente el par electrónico libre el cual obliga a ambos átomos de azufre a intervenir en un enlace anisobidentado, es decir un enlace bidentado de modalidad asimétrica como se demuestra en la literatura<sup>(17,14,45)</sup>.

En 1976 Brown informa acerca de la inexactitud del contenido de Igo y Bonati<sup>1501</sup> cuestionando el hecho de que, como lo informan varios investigadores como Brinkhoff<sup>1499</sup> Alcoa, e incluso el mismo Bonati<sup>1461</sup> en compuestos como el  $\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEL}_2)_4$  y en general, los derivados del dietildiocarbamato; en la región entre los 930 y los 1050  $\text{cm}^{-1}$  tienden a aparecer dos bandas débiles según sea más asimétrico el enlace; en 1960 Bonati sugiere que es, como ya antes se mencionó, el efecto inductivo de los grupos alquilo unido directamente al átomo de nitrógeno, pero la duda continúa pues existen compuestos de arsénico cuya estructura en lazo, y demuestra que son mercedentes (los derivados del dietildiocarbamato de titanio  $\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNEL}_2)_4$ ) cuyos espectros de infrarrojo parecieran mostrar compuestos bidentados simétricos o asimétricos, por lo que Brown y col. descartan las posibilidades de que sean los efectos inductivos de los grupos alquilo mencionados los responsables completos de la forma característica de los espectros de infrarrojo, calculando las constantes de fuerza de los enlaces involucrados en la molécula y asegurando que la intensidad de las señales se debe más bien a las variaciones en los momentos dipolo de los enlaces  $\text{C}=\text{S}$  sino que estas solamente son contribuciones de dichos a la misma banda (en esta publicación se hace referencia a las aportaciones de otros enlaces como  $\text{R}-\text{N}$ , o  $\text{C}-\text{N}$ )<sup>1501</sup>.

En cuanto a la otra parte de la molécula en los complejos sintetizados se puede inferir a partir de lo encontrado en todos los espectros de infrarrojo, que (salvo los derivados del dietildiocarbamato) son todos idénticos pues las bandas

Intensidad alrededor de los 1020 y 964  $\text{cm}^{-1}$  podrían corresponder a dicho tipo de modalidad del enlace H-S. Y teniendo en cuenta lo citado por Bonati<sup>(12)</sup>, la confusión presentada en los espectros de infrarrojo de los derivados de Ac y Sb del dietilalquilglucuronato al no presentar un número definido de las mencionadas bandas podría deberse a dos determinados efectos, a saber: el efecto inductivo del grupo etilo y la actividad estereocromítica del par electrolítico libre de los elementos del grupo 15, pero como ya vimos en el párrafo anterior dicha intensidad de bandas, así como el número de las mismas no son directamente responsables totales de dicho efecto inductivo, y el efecto provocado por el par electrolítico libre no se descarta pues este es una de las causas más importantes de la distorsión que presenta el estándar que se presenta en los cristales de dietilalquilglucuronatos de elementos del grupo 15. El grupo de bandas presentes en el espectro de infrarrojo entre los 1475 y los 1313  $\text{cm}^{-1}$  se asignan al enlace C-H.

Basándose en la evidencia espectrográfica disponible puede observarse que los complejos sintetizados para este estudio tienden a presentar dos átomos de azufre que participan en el enlace H-S, para ello podemos apoyarnos en la interpretación de las señales que presentan los espectros de resonancia magnética nuclear, pues el hecho de que las señales correspondientes a los núcleos de  $^{14}\text{N}$  de los grupos alquila directamente enlazados al átomo de nitrógeno estén desplazadas, con respecto a las señales que los núcleos del mismo tipo presentan en los espectros de resonancia magnética nuclear de las aminas secundarias

respectivas, dentro del intervalo que en la literatura se considera como característico de aquellos diálquildicarbamatos en los que ambos átomos de azufre participan en el enlace  $\pi$ -S (ya sean bidentados, simétricos o asimétricos). Esta debido a la formación de un orbital  $\pi$  entre los átomos de C y N lo cual genera una densidad electrónica la cual adicionalmente a la densidad electrónica que se genera en el grupo  $-C=O$ , provoca un fenómeno de desprotección de los protones <sup>(16,17)</sup> de los ya citados grupos alquilo enlazados directamente al átomo de nitrógeno, al cual es visible mediante la resonancia magnética nuclear (los ya mencionadas diferencias de desplazamiento químico con respecto a las señales que presentan las aminas secundarias), dicho fenómeno (la formación del enlace  $C=N^+$ ), realmente parece no ser muy favorecido, pues como puede interpretarse de las bandas presentes en los espectros de infrarrojo no existe manera de aseverar con toda certeza que la bidentabilidad de los complejos sintetizados pueda ser simétrica o asimétrica, pues el criterio tradicional de Ugo y Bonati <sup>(12)</sup> es cuestionable a partir de la certeza en la participación en la intensidad de las bandas de otro tipo de interacciones <sup>(16,17)</sup> detectables mediante la espectroscopia de infrarrojo.

Retomando el hilo de la discusión acerca de la estructura que presentan los complejos sintetizados, se debe poner especial atención, no sólo a lo ya comentado de las espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarrojo, sino también a un hecho significativo que, aunque tan sólo se presenta en la mitad de los casos reportados, es importante apuntar, y es la existencia de una

serie de fragmentos, presentes en los espectros de masas de algunos de los complejos sintetizados, que correspondían a los iones  $R_2dLcHS_2^+$ , aunque este ion no necesariamente implica por sí solo la existencia de un enlace hidrógeno, si nos demuestra una cierta probabilidad de la existencia del mismo en cualquiera de ambas modalidades (simétrica o asimétrica), observándose de peso la preponderancia de un enlace hidrógeno en condiciones de impacto electrónico.

Después de considerar la evidencia espectroscópica y su correspondiente interpretación se observa que el comportamiento de los complejos sintetizados ante diferentes espectroscopías nos muestra dos posibilidades claras de estructura, la primera un enlace hidrógeno simétrico derivado de la contribución del doble enlace  $C=N^+$  el cual pertenece a la estructura:



Figura N° 23

pues tanto la literatura acerca de la interpretación de los espectros de infrarrojo<sup>(20)</sup> como los antecedentes representados en los estudios de rayos X de los trisdialquildiflocarbanatos del grupo 13 nos muestran que, entre otros efectos, la actividad del par electrónico libre de los elementos que conforman dicho grupo de la tabla periódica<sup>(23,24)</sup> obliga a que la contribución del doble enlace  $C=N^+$  disminuya forzando de esa manera a que el enlace H-S se presente de manera asimétrica, es decir, que los trisdialquildiflocarbanatos del grupo 13 son, en su gran mayoría,

anisobidentados, o lo que es lo mismo el radical ditiocarbamato presenta la estructura:

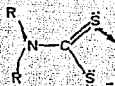


Figura N° 34

por lo que el átomo del grupo 15 estaría situado mas lejos del átomo de azufre que presenta un doble enlace al átomo de carbono.

Otra de las características de los complejos sintetizados es el hecho de que, al presentar casi intactas las características espectroscópicas de los dos radicales que conforman las moléculas puede suponerse que éstos no cambiarán significativamente con respecto a los reactivos que sirvieron de materias primas para obtenerlos, es decir, podemos suponer que los cuatro átomos de azufre que circundan al átomo del grupo 15, por ejemplo seguirán siendo cuasiorlogonales entre sí, pues ninguno de las espectroscopías efectuadas sobre los complejos muestran cambios significativos de ninguno de ambos radicales.

Cabe mencionarse que la capacidad de coordinación de los compuestos del grupo 15 en presencia de ligantes ditiocarbamato es bastante significativa pues según lo demuestra Sharma<sup>[51]</sup> al someter bisdialquilditiocarbamatos de yodoantimonio al ataque de bases orgánicas(aminas) las cuales se coordinan alrededor del la esfera de coordinación del antimonio, así mismo en otra publicación reciente Mandal sugiere la posibilidad de la presencia de un sistema  $MS_4$ , parecido al que se sugiere en el presente trabajo<sup>[52]</sup>, con la similitud de partir de un complejo con un solo

radical ditiocarbamato, al cual, mediante estudios de espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, parece haberse determinado una estructura en la cual participan los dos átomos de azufre presentes en el citado radical ditiocarbamato, con lo cual podría demostrarse, si el resultado de un estudio de rayos X mostrase un enlace antisémitico, que el número de enlaces ditiocarbamato no sea debidamente en el fenómeno del enlace H-S como podría pensarse a partir de la monodentabilidad del mencionado enlace en los dialquilditiocarbamatos de sodio o potasio.

A la luz de lo antes discutido la estructura general de los complejos sintetizados parece ser:

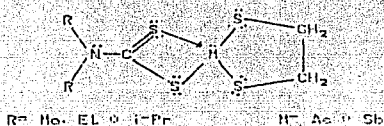


Figura N° 35



## Conclusiones

Basándonos tanto en la evidencia espectroscópica, su interpretación y posterior discusión, podemos concluir, mientras no se tenga una prueba contundente (por ejemplo un estudio de rayos X de los complejos sintetizados), que:

- Los complejos sintetizados son todos monoméricos según lo demuestra la espectrometría de masas.
- De la evidencia espectroscópica puede deducirse que ambos átomos de azufre del radical ditiocarbamato intervienen en el enlace M-S.
- A partir de las evidencias aportadas por las espectroscopias de resonancia magnética nuclear, infrarrojo y espectrometría de masas, todos los compuestos son anisobidentados, es decir, que el enlace bidentado de los mismos es asimétrico.
- Al ser todos los compuestos anisobidentados, se infiere que ambos átomos de azufre intervienen en el enlace M-S ; es decir, en cada complejo se halla presente un sistema  $MS_2$ .
- La capacidad de coordinación de los átomos del grupo 15 hacia los ligantes ditiocarbamato, permite mantener otros grupos funcionales sin distorsión.
- La presencia del radical ditiocarbamato no altera de manera significativa las estructuras de los 1,3-ditio-2-arsa o estibaciclo-pentanos.
- La presencia del radical ditiocarbamato tampoco afecta el espectro de resonancia magnética nuclear, a 20°C, de los 1,3-ditio-2-arsa o estibaciclo-pentanos, a pesar de la

voluminosidad de algunos grupos alquilo unidos al átomo de nitrógeno del radical mencionado.

## Adendum

El presente estudio se realizó a principios de 1990, el resultado del mismo, consignado ya en el capítulo de conclusiones, nos hace pensar, que en los complejos sintetizados se presenta la participación de los dos átomos de azufre del radical ditiocarbamato en la modalidad anisobidentada presentándose así un centro  $MS_u$ , sin embargo en 1991 Cea y col. presentaron el estudio de rayos X de las estructuras cristalinas de varios compuestos ditiocarbámicos derivados de los aquí mencionados 1,3-ditio-2-arsa o estibaciclopentanos, los cuales demostraron ser monodentados<sup>(15)</sup> (figura N° 36) lo cual puede servir de punto de partida para futuros trabajos de investigación acerca de las propiedades espectroscópicas de los dialquilditiocarbamatos del grupo 15, a fin de establecer las condiciones bajo las cuales ambos átomos de azufre participan en el enlace M-S.

Debido a que el comportamiento general de los compuestos en la espectroscopia de infrarrojo difiere, por encontrarse éstos en estado sólido, del comportamiento presentado por los mismos en disolución, como el que se registra en resonancia magnética nuclear, se puede concluir que las evidencias espectroscópicas si bien son indicativas no son, de ninguna manera, concluyentes acerca de la estructura molecular que los compuestos sintetizados puedan mostrar.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

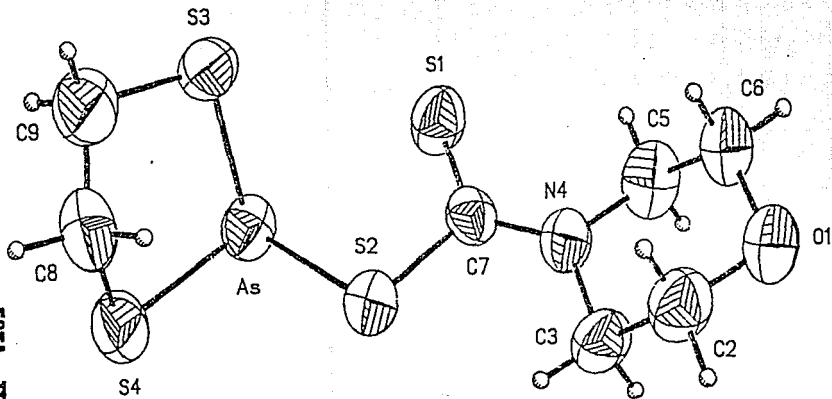


Figura N° 36

Estructura molecular de un derivado ditiocarbámico.

Figura N°

## Bibliografía

1. Cohen, A., King, H., Strangeways, W.L., *J. Chem. Soc.*, [9143], (1931).
2. Ruggenberg, W.H.G., Oinsburg, A., Cook, V.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, [1060], (1946).
3. Clark, R.E.D., *J. Chem. Soc.*, [1026], (1932).
4. Delepine, M., *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, **4**, [643], (1908).
5. Gleu, K., *Angew. Chem.*, **62**, [320], (1950).
6. Gates, P.N., Powell, P., Steele, D., *J. Mol. Struct.*, **8**, [477], (1971).
7. Davidson, G., Ewer, K.P., *Spectrochim. Acta*, **39A**, **5**, [419], (1983).
8. Foster, R., Pyfe, C.A., *Spectrochim. Acta*, **21**, [1785], (1965).
9. Costain, G.C., *J. Phys. Chem.*, **56**, [321], (1952).
10. Weston, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, [2615], (1954).
11. Malatesta, L., *Gazz. Chim. Ital.*, **69**, [629], (1939).
12. Bonati, F., Ugo, R., *J. Organometal. Chem.*, **10**, [257], (1967).
13. Cea-Olivares, R., Hernández, A., Ríos, E., Wingartz, J., Valdés-Martínez, J., *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **35**, [165], (1990).
14. Bush, M.A., Lindley, P.F., Woodward, P., *J. Chem. Soc.(A)*, [221], (1967).
15. Manoussakis, G.E., Tsiplis, G.A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, [743], (1973).
16. Nikolov, G., Jordanov, N., Ilavezov, I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, [1055], (1971).
17. Fabretti, A.C., Giusti, A., Preti, C., Tosi, G., Zannini, P.,

- Polyhedron*, 5, 3, (1971), (1986).
18. Nikolov, G., Jordanov, N., Havezov, I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, (1959), (1971).
  19. Jørgensen, C.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, (1971), (1962).
  20. Manoussakis, G.E., Karayannidis, P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, (2978), (1969).
  21. Selbin, J., *Inorg. Chim. Acta*, 45, 6, (1-231), (1980).
  22. Benedetti, A., Pretti, G., Tosi, G., *J. Mol. Struct.*, 90, (1951) (1983).
  23. Glven, K.W., Mattson, B.M., Niesler, G.L., Figuelet, L.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, (1309), (1977).
  24. Santlov, Y., Yu. Y., Tazeeva, N.K., Chadaeva, N.A., *Zh. Strukt. Khim.*, 16, 1, (34), (1975).
  25. Kober, F.J., Rühl, W.J., *J. Organometal. Chem.*, 101, 1, (97) (1975).
  26. Aknes, D.W., *Acta Chem. Scand.*, 27, 4, (1337), (1973).
  27. Yamazaki, M., Teranishi, M., Igarashi, R., Niwa, J., *Nippon Kagaku Kaishi*, 11, (1743), (1960), C.A. 94: 57-126p.
  28. Akitt, J.W., *Nuclear Magnetic Resonance and Chemistry*, Chapman & Hall, London, (1973).
  29. Pople, J.A., Schneider, W.G., Bernstein, H.J., *High Resolution NMR*, McGraw-Hill Book Co. Inc., York, PA, (1959).
  30. Condé-Caprace, G., Collin, J.E., *Org. Mass. Spectrom.*, 6, (415), (1972).
  31. Dedieu, M., Pascal, Y-L., Dizabo, P., Basselier, J-J., *Org. Mass. Spectrom.*, 12, 3, (159), (1977).
  32. Vainiolato, P., Nevalainen, V., *Org. Mass. Spectrom.*, 22,

1001. (1980).
33. Manoussakis, G.E., Farayamidis, P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1297B1, (1969).
34. Manoussakis, G.E., Mikromagloros, P.D., Tolpis, G.A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **403**, 1071, (1974) G.A. 80, 113906.
35. Given, K.W., Mattson, B.M., Messler, G.L., Pignatelli, L.H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 113091, (1977).
36. Dias, J.R., Zigon, N., Gambleck, *Org. Mass. Spectrom.*, **16**, 1, 1121, (1981).
37. Benedetti, A., Preti, G., Tosi, G., *J. Mol. Struct.*, **98**, 11551, (1983).
38. Etelkela, M.L., *Acta Chem. Scand.*, A **37**, 16911, (1983).
39. Lalla-Kantouri, M., Manoussakis, G.E., *J. Therm. An.*, **29**, 11511, (1984).
40. De Souza, A.C., Alford, G., *Thermochim. Acta.*, **130**, 1951, (1988).
41. Kram, M., Powell, D.B., *Spectrochim. Acta.*, **28A**, 1591, (1972).
42. Davidson, G., Byer, K.P., *J. Mol. Struct.*, **74**, 11911, (1981).
43. Pignatelli, A., Peyronel, G., *Gazz. Chim. Ital.*, **92**, 17451, (1962).
44. Nakamoto, K., Fujita, J., Condrate, R.A., Merimole, Y., *J. Chem. Phys.*, **39**, 2, 11231, (1963).
45. Åkerström, S., *Arkiv. Kemi.*, **24**, 36, 14951, (1966).
46. Bonati, F., Gentil, S., Ugo, R.J., *Organometal. Chem.*, **9**, 13951, (1967).
47. Bonati, F., Minghetali, G., Gentil, S., *Inorg. Chim. Acta.*, **2**,

- 1973), (1960).
48. DeLukhoff, H.G., Grotberg, A.M., *Rec. Trav. Chim.*, **111**, 1252, (1971).
49. Tsiplis, G.A., Manoussakis, G.E., *Inorg. Chim. Acta*, **18**, 133, (1976).
50. Brown, D.A., Glass, W.K., Burke, M.A., *Spectrochim. Acta*, **32A**, 1137, (1976).
51. Shatma, S., Bohra, E., Mehrotra, R.G., *J. Indian Chem. Soc.*, **67**, 12, 1949, (1990).
52. Maudal, S., Maudal, G.G., Shukla, R., *Indian J. Chem.*, **31A**, 2, 1128, (1992).
53. Raston, G.L., White, A.H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 12425, (1975).
54. Raston, G.L., White, A.H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1791, (1976).
55. Sadtler Research Laboratories (Ed. & Publ.), *The Sadtler standard spectra*, U.S.A. (1980).
56. Cea-Olivares, E., y colaboradores (en prensa).



## Indice

CAPITULO	PAGINA
Introducción	4
Objetivos	8
Parte experimental	9
Resultados	12
Discusión	43
Conclusiones	65
Bibliografía	68

## Coordinating Ability of the Heterocycles 1,3-Dithia-2-arsa and -stiba-Cyclopentanes toward Sulfur Containing Ligands, Part I. Dialkyl-dithiocarbamate Complexes

Raymundo Cea-Olivares\*, Jesús Wingartz, Elsa Ríos, and Jesús Valdés-Martínez

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior,  
Ciudad Universitaria, México, 04510, D.F. México

**Summary.** The heterocyclic compounds  $ClMS_2(CH_2)_2$  ( $M = As, Sb$ ) are tested by first time as source of starting materials in the synthesis of complexes. The preparation and characterization of heterocyclic dithiocarbamates  $R_2NCS_2MS_2(CH_2)_2$  ( $M = As, Sb$ ;  $R = Me, Et, i-Pr$ ) is reported. Spectroscopic and analytical data suggest a bidentate behavior of the dithiocarbamate entity and the presence of a  $MS_4$  core.

**Keywords.** Dithiocarbamates; Dithia-group cyclopentanes.

**Die Koordinationsfähigkeit der Heterocyclen 1,3-Dithia-2-arsa- und -stiba-cyclopentan gegenüber Schwefel enthaltenden Liganden, I. Dialkyldithiocarbamat-Komplexe**

**Zusammenfassung.** Die heterocyclischen Verbindungen  $ClMS_2(CH_2)_2$  ( $M = As, Sb$ ) werden erstmals als Quelle für Ausgangsmaterial zur Synthese von Komplexen herangezogen. Es wird über die Herstellung und Charakterisierung der heterocyclischen Dithiocarbamate  $R_2NCS_2MS_2(CH_2)_2$  ( $M = As, Sb$ ;  $R = Me, Et, i-Pr$ ) berichtet. Spektroskopische und analytische Daten sprechen für ein bidentates Verhalten der Dithiocarbamat-Einheit und der Präsenz einer  $MS_4$ -Anordnung im Komplex.

### Introduction

The coordination chemistry of systems where the metal is totally surrounded by sulfur atoms has been extensively studied. This field has grown from synthetic to reactivity studies, electron and molecular structure determinations, electrochemistry, etc. Complexes with different ligands as dithiocarbamates, dithiophosphinates, dithiocarboxylic acids, 1,1-dithiolates etc. have been obtained in order to correlate the structure of the complexes with their chemical properties [1]. The molecular structure of heavy metal complexes of group 15 with a  $MS_4$  core has a special interest in function of the presence or absence of a stereo active electron pair [2, 3], as long as a small change in the ligands produces an important variation in the geometry [4]. The  $MS_4$  core has also interesting bioinorganic implications in metalloenzymatic systems [5]. Main group dithiocarbamates often exhibit asymmet-

rical metal-sulfur bonds and in this aspect the crystallographic studies are very exciting [6, 7].

Arsenic(III) and Sb(III) dithiocarbamates are well known since the first detailed study made in 1939 [1, 8]. The studies are diverse, ranging from mass spectra to crystal structure determinations and all kind of spectroscopic studies. Almost all the synthesized complexes present a  $MS_4$  core but also penta-coordinated cores exist as in  $BrM(dtc)_2$  compounds [9]. Heterocyclic dithiocarbamates are known with transition and main group elements, but in these compounds the heterocyclic ring is formed through the nitrogen atom [10].

In order to obtain an  $MS_4$  core in As and Sb complexes, to prepare heterocyclic dithiocarbamates complexes where the heterocyclic ring is formed through the metal atom and to test the coordinating ability of the 1,3-dithia-2-arsa- or -2-stiba cyclopentanes, we intended the synthesis of complexes with sulfur chelating bidentate ligands. In this first case we report the synthesis of dithiocarbamate complexes  $R_2dtcMS_2(CH_2)_2$  ( $R = Me, Et, i-Pr$ ;  $M = As, Sb$ ;  $dtc =$  dithiocarbamate) obtained through the reaction of  $ClMS_2(CH_2)_2$  ( $M = As, Sb$ ) with the sodium salts of dialkyl dithiocarbamates.

## Experimental

All reagents were commercial and used as such. Melting points were determined with an Osyma instrument, molecular weight with a vacuum vapor pressure osmometer [11]. Infrared spectra were recorded in the region  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  on a Perkin-Elmer 283-B as KBr pellets or Nujol mulls in CsI, proton magnetic resonance on a Varian FT-80 instrument using  $CDCl_3$  as solvent and  $TMS$  as internal reference, mass spectra determinations in a Hewlett-Packard MS/GC 598 by electron impact at 70 eV. C, H, As, and Sb elemental analyses were performed in commercial laboratories.

### Preparation of the Ligands

The dithiocarbamate sodium salts were obtained by treating the corresponding secondary alkyl amine  $R_2NH$  ( $R = Me, Et, i-Pr$ ) with  $CS_2$  and  $NaOH$  according to the common methods. The 2-chloro-1,3-dithia-2-arsa- and -stiba-cyclopentanes were prepared from the corresponding  $AsCl_3$  or  $SbCl_3$  and 1,2-ethanedithiol by the established methods [12, 13] and characterized by melting point, i.r., and  $^1H$  n.m.r.

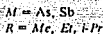
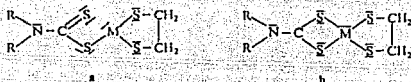
### General Preparation of the Complexes

All the complexes were synthesized in  $N_2$  atmosphere from reaction of an equimolecular solution of the corresponding dithiocarbamate sodium salt in absolute ethanol and a suspension of 2-chloro-1,3-dithia-2-arsa- or -stiba-cyclopentanes also in absolute ethanol. The reaction mixture was stirred for 5 h after that the obtained solid was filtered and extracted with  $CH_2Cl_2$ , the  $CH_2Cl_2$  was evaporated and the solid compound thus obtained was air dried. Yields were approximately 60%.

## Results and Discussion

The solid compounds obtained correspond to the stoichiometry ligand: group 15 dithia-cyclopentane 1:1 as is suggested by their analytical data (Table 1). The compounds are air stable, soluble in common organic solvents as chloroform and benzene, but practically insoluble in water and hexane. They present sharp melting

points (Table 1), and according to the molecular weight determinations they are monomeric dithiocarbamates of 1,3-dithia-2-arsa and stiba-cyclopentanes.



1	<i>Me</i> <sub>2</sub> <i>dtcAsS</i> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	<i>Me</i> <sub>2</sub> <i>dtcSbS</i> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2	<i>Et</i> <sub>2</sub> <i>dtcAsS</i> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	<i>Et</i> <sub>2</sub> <i>dtcSbS</i> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
3	<i>i-Pr</i> <sub>2</sub> <i>dtcAsS</i> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6	<i>i-Pr</i> <sub>2</sub> <i>dtcSbS</i> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Table 1. Analytical data and melting points of the compounds *R*<sub>2</sub>*dtcMS*<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Compound	m.p. (°C)	%C found (calc.)	%H found (calc.)	%As found (calc.)	%Sb found (calc.)
1	84	21.21 (20.91)	3.57 (3.48)	25.99 (26.13)	
2	87	25.71 (26.67)	4.50 (4.44)	23.56 (23.81)	
3	135	30.12 (31.49)	5.10 (5.25)	22.04 (21.87)	
4	165	18.82 (18.02)	3.27 (3.19)		32.26 (33.34)
5	150	23.53 (23.27)	3.83 (3.88)		32.22 (33.52)
6	135	25.18 (26.08)	4.11 (4.63)		31.95 (31.10)

### Infrared Spectra

The main infrared bands of the complexes are given in Table 2. The i.r. spectra of the dithiocarbamate complexes have been extensively used as indicative for the coordination modes of the dithiocarbamate ligand. The i.r. spectra of the 1,3-dithia-2-arsa and stiba-cyclopentane derivatives have been studied thoroughly [14, 15]. Dithiocarbamate complexes show in the i.r. three regions of special interest [16, 17]: the "thioureide" band at 1450–1550 cm<sup>-1</sup>, the region between 950 and 1050 cm<sup>-1</sup> associated with the ν(C–S) and the far-i.r. region between 216–400 cm<sup>-1</sup>, due to M–S bond stretching and ring deformation modes [18]. In our complexes the "thioureide" band appears in the expected position and suffers a displacement with the increase of the mass of the *R* group linked to the nitrogen of the dithiocarbamate entity. A small shift of the ν(C=N) toward higher frequencies is observed in the Sb complexes with respect to the As complexes, these situations are common to the dithiocarbamate complexes previously described.

Table 2. Most important i.r. bands ( $\text{cm}^{-1}$ )

Compound	$\nu(\text{CN})$ (KBr)	$\nu(\text{CS})$ (KBr)	Far i.r. (Nujol, CsI)
1	1512 vs	975 s	342 s, 368 s
2	1490 m	975 w, 1005 w	255 w, 330 s, 360 vs, 368 m, 395 w
3	1472 vs	1028 s	333 m, 367 m
4	1513 vs	964 s	270 sh, 280 m, 340 sh, 375 m
5	1495 vs	980 m, 998 w	255 w, 295 s, 340 s, 373 m, 392 w
6	1475 vs	1023 s	290 m, 310 m, 335 w, 390 w

Table 3. Assignment of  $^1\text{H}$  n.m.r. signals of the compounds  $R_2\text{dthiMS}_2(\text{CH}_3)_2$  in  $\text{CDCl}_3$  ( $TMS$  int. reference,  $\delta/\text{ppm}$ )

Compound	R signals	$\text{CH}_2$ (cp)
1	3.4 s ( $\text{CH}_3$ )	3.55 s
2	1.2 t ( $\text{CH}_3$ ) 3.75 q ( $\text{CH}_2$ )	3.48 s
3	1.47 d ( $\text{CH}_3$ ) 4.6 br (CH)	3.65 s
4	3.43 s ( $\text{CH}_3$ )	3.63 s
5	1.33 t ( $\text{CH}_3$ ) 3.83 q ( $\text{CH}_2$ )	3.58 s
6	1.45 d ( $\text{CH}_3$ ) 4.55 br (CH)	3.64 s

According with the criteria of Ugo and Bonati [16] the presence of only one strong C-S band in the region 950-1050 is indicative of the bidentate behavior of the dithiocarbamate ligands and two bands indicate the monodentate mode. The methyl and the iso-propyl derivatives of arsenic and antimony here described show only one strong band at 950-1050  $\text{cm}^{-1}$  and it supports the bidentate character of the dithiocarbamate entity (Fig. 1 b). However for the ethyl derivatives the situation is not clear, and two bands exist. Since they are not strong there is no full evidence of the presence of a monodentate situation (Fig. 1 a). This ambiguity is present also in other compounds as in  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{SSCNMe}_2)$  [16]. In the present compounds, the far i.r. region is associated with the two types of  $MS$  bond: the bidentate mode of  $MS_2$  of dithiocarbamate entity and the  $MS$  bonds of the five-membered heterocycle as well as with ring deformation modes.

#### Proton Magnetic Resonance

The proton magnetic resonance spectra of the 2-chloro, 1-3-dithia-2-arsa or -stibacyclopentanes (in  $\text{CDCl}_3$ ) show only a singlet due to the methylene protons indicative for the equivalence of the two methylenes in solution. This equivalence has

Table 4. Mass spectral data for the main fragments (abundances of  $m/z$  and possible assignments; only monoisotopic data for Sb = 121)

Assignment	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3
$M^+$	287 (60)	315 (20)	343 (15)
$R_2dicAsS_2^+$	259 (10)	—	—
$R_2dicAs^+$	195 (40)	223 (10)	251 (< 10)
$AsS_2(ClI_2)_2^+$	167 (100)	167 (50)	167 (25)
$AsS_2^+$	139 (10)	139 (12)	139 (< 10)
$R_2NCS_2^+$	120 (35)	148 (35)	176 (100)
$AsS^+$	107 (55)	107 (100)	107 (35)
$i-Pr_2N^+$	—	—	100 (10)
$R_2NCS^+$	88 (99)	116 (20)	144 (< 10)
$RNCSH^+$	74 (15)	88 (25)	102 (40)
$Et_2N^+$	—	72 (18)	—
$S_2^+$	64 (< 10)	64 (< 10)	64 (< 10)
$C_2H_4S^+, SCNH_2^+$	60 (< 10)	60 (< 38)	60 (12)
$C_2H_3S^+$	59 (< 10)	59 (< 22)	59 (< 10)
$C_2H_2S^+$	58 (< 10)	58 (< 15)	58 (< 20)
$C_2HS^+$	57 (< 10)	57 (< 12)	—
$CHS^+$	45 (15)	45 (20)	—
$CS_2^+, (MFe_2N)^+$	44 (20)	44 (20)	—
$(MFe_2N)$	—	—	—
$i-Pr^+$	—	—	43 (15)

Assignment	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6
$M^+$	333 (40)	361 (80)	389 (10)
$R_2dicSbS_2^+$	305 (< 10)	333 (< 10)	—
$R_2dicSb^+$	241 (12)	269 (70)	297 (< 10)
$Sb(ClI_2)_2^+$	213 (12)	213 (42)	213 (< 10)
$SbS_2^+$	185 (< 10)	185 (15)	185 (< 10)
$SbS^+$	153 (30)	153 (100)	153 (30)
$Sb^+$	121 (< 10)	121 (10)	121 (10)
$R_2NCS_2^+$	120 (10)	148 (30)	176 (100)
$i-Pr_2N^+$	—	—	100 (18)
$R_2NCS^+$	88 (100)	116 (87)	144 (10)
$RNCSH^+$	74 (50)	88 (70)	102 (30)
$Et_2N^+$	—	72 (25)	—
$S_2^+$	64 (< 10)	64 (15)	64 (< 10)
$C_2H_4S_2^+, SCNH_2^+$	60 (15)	60 (80)	60 (13)
$C_2H_3S^+$	59 (10)	59 (15)	59 (< 10)
$C_2H_2S^+$	58 (10)	58 (10)	58 (15)
$C_2HS^+$	57 (5)	57 (< 10)	57 (< 5)
$CHS^+$	45 (18)	45 (15)	45 (< 5)
$CS^+, (MFe_2N)^+$	44 (20)	44 (30)	44 (< 10)
$(MFe_2N)$	—	—	—
$i-Pr^+$	—	—	43 (12)

been ascribed to the labile character of the ring in solution giving effective planarity, or it may also be due to the effect of the large size of the As or Sb atom compared with the chloro atom, masking the stereochemical effect on the methylene protons. However with the presence of a bulky substituent instead of chloro, (e.g. phenyl) the arsenic derivative exhibit a non-equivalence of the methylene protons and an AA'BB' pattern arises [19].

The  $^1\text{H}$  n.m.r. spectra of these group 15 dithiocarbamates show the characteristic proton resonances in accordance with their proposed formulae (Table 3). All the complexes present singlets at about 3.5 ppm due to the methylenes of the five membered heterocyclic ring and this is again indicative for the equivalence of the methylene protons in solution.

### Mass Spectra

Mass spectra of some transition and main group dialkyl-dithiocarbamates [20, 21], as well as the mass spectra of the 2-chloro-1,3-dithia-metalla-cyclopentanes of all the heavy elements of the group 15 have been described [22]. The mass spectra of the  $R_2dte\text{MS}_2$  compounds (Table 4) exhibit clear parent molecular ions and in concordance with the molecular weight determinations indicate the monomeric state of these compounds. In the arsenic derivatives the abundance of the parent molecular ion decrease with the length of the alkyl chain linked to the nitrogen atom, but in the antimony complexes the change is unorderedly. The decomposition pattern of all the compounds arises mainly from the formation and breaking of the As or Sb monodithiocarbamate ion,  $(R_2\text{NCS}_2M)^+$  and the As or Sb dithia-cyclopentane ion,  $[(\text{MS}_2(\text{CH}_2)_5)]^+$ .

The low mass non-metal-containing fragments resulting from the breaking of the metal monodithiocarbamate ion are well established in the mass spectra of the sodium salts and metal complexes of dialkyl-dithiocarbamates [20]. Also the fragments resulting from the breaking of the  $[\text{MS}_2(\text{CH}_2)_5]^+$  fragment:  $m/z$  60, 59, 58, 57, and 45 are present in the mass spectra of the complexes as well as in the group 15  $\text{ClM}(\text{CH}_2)_5$  ( $M = \text{P, As, Sb, Bi}$ ) compounds [22] and in the mass spectra of the dithiolanes [23, 24]; they need no further discussion.

### Acknowledgements

We thank Gabriela Carrón, Irma Camelo, Jorge Cárdenas, Rubén Gaviño, and Luis Velasco for their assistance.

### References

- [1] Wilkinson G. (1987) *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2. Pergamon Press
- [2] Wynne K. J. (1973) *J. Chem. Educ.* 50: 328
- [3] Lawton S. L., Fuhrmeister C. J., Haas R. G., Jarman C. S., Lohmeyer F. G. (1974) *Inorg. Chem.* 13: 135
- [4] Coucouvanis D. (1974) *Progress in Inorganic Chemistry* 26: 301
- [5] Bereman R. D., Wang F. T., Najdzionek J., Braitsch D. M. (1976) *J. Am. Chem. Soc.* 98: 7266
- [6] White A. H., Raston C. L. (1976) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 79
- [7] Kavounis C. A., Kokkou S. C., Rentzperis P. J., Karagiannidis P. (1982) *Acta Crystallogr.* B38: 2686

- [8] Malatesta L. (1939) Gazz. Chim. Ital. 69: 629
- [9] Manoussakis G. E., Tsipis C. A., Hadjikostas C. (1975) Can. J. Chem. 53: 1530
- [10] See for example Forghieri F., Preti C., Tassi L., Tosi G. (1988) Polyhedron 14: 1231
- [11] Ogura T., Casillas R. (1980) Anal. Chem. 53: 1373
- [12] Cohen A., King H., Strangeways W. I. (1931) J. Chem. Soc.: 3043
- [13] Clark R. E. D. (1932) J. Chem. Soc.: 1826
- [14] Gates P. N., Powell P., Steele D. (1971) J. Mol. Structure 8: 477
- [15] Davidson G., Ewer K. P. (1983) Spectrochimica Acta 39A: 419
- [16] Bonati F., Ulgo R. (1967) J. Organometal. Chem. 10: 257
- [17] Brown D. A., Glass W. K., Burke M. A. (1976) Spectrochimica Acta 36A: 137
- [18] Fabretti A. C., Giusti A., Preti C., Tosi G., Zantini P. (1986) Polyhedron 5: 871
- [19] Foster R., Fyfe C. A. (1965) Spectrochimica Acta 21: 1785
- [20] Given K. W., Mattson B. M., Miessler G. L., Pignolet L. H. (1977) J. Inorg. Nucl. Chem. 39: 1309
- [21] Benedetti A., Preto C., Tosi G. (1983) J. Mol. Struct. 98: 153
- [22] Cea-Olivares R., Hernández A., Ríos E., Wingartz J., Valdés-Martínez J. Bol. Soc. Quím. Chil. (in press)
- [23] Dedieu M., Pascal Y., Dizabo P., Basselier J. (1977) Org. Mass. Spectrom. 12: 159
- [24] Vainiotalo P., Nevalainen V. (1987) Org. Mass. Spectrom. 22: 80

Received October 24, 1989. Accepted December 18, 1989