Über emprotide Schwermetall-Innerkomplexe der α-Diketondithiosemicarbazone (Thiazone). II

Von G. Bähr

(Experimentell mitbearbeitet von Edith Hess, Edith Steinkopf und Gerhard Schleitzer)

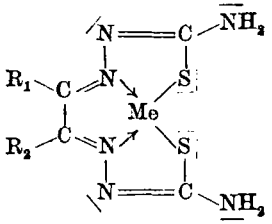
Inhaltsübersicht

In Fortsetzung der unter[1]) zitierten Arbeit werden weitere Untersuchungsergebnisse über Inner- und Überkomplexe der Thiazone (α-Diketondithiosemicarbazone) mit Schwermetallen (Cu, Ni, Pd) angeführt. Ein einfaches Darstellungsverfahren für diese Überkomplexe direkt aus Metallsalz, Thiazon und Säure wird mitgeteilt, einige Überkomplexe werden hinsichtlich Gewinnung, Zusammensetzung und Eigenschaften näher beschrieben.

---

1. Allgemeines zu den Inner- und Überkomplexen der Thiazone

In der 1. Mitteilung[1]) berichteten wir über α-Diketondithiosemicarbazone, deren gelbe alkalische Lösungen von ammoniakalischen Schwermetallsalzlösungen (Cu^{II}, Ni, Pd^{II}) unter Bildung schwerlöslicher, intensiv farbiger Innerkomplexe gefällt werden. Für diese Chelate entwarfen wir auf Grund experimenteller Befunde vorläufig das Konstitutionsbild (I), wobei $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$, C_2H_5, n-C_4H_9, $H_2C \cdot C_6H_5$, C_6H_5; Me = Cu^{II}, Ni (nach unseren letzten Feststellungen auch Pd^{II}) bedeuten. Die Kupferkomplexe sind ziegelrot, die Nickelkomplexe tiefgrün.

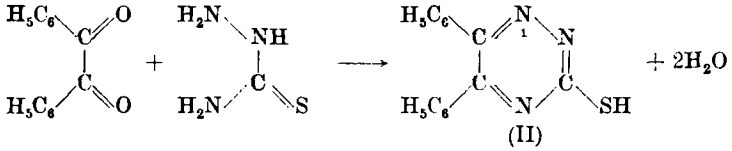


(I)

Zunächst einige Bemerkungen zur Ligandensynthese. Wir haben versucht, als weiteren Liganden das Dithiosemicarbazon des Benzils

[1]) G. Bähr, Z. anorg. allg. Chem. 268 (Hein-Festheft), 351 (1952).

(Diphenylthiazon; $R_1 = R_2 = C_6H_5$) in der üblichen Weise zu gewinnen, allerdings erfolglos, denn auch bei Überschuß an Thiosemicarbazid reagiert Benzil damit in äquimolarer Kondensation zu 5,6-Diphenyl-3-mercapto-triazin (1,2,4) (II).



(II)

Der Triazinkörper[2]) ist zum Unterschied zu den blaßgelben Thiazonen lebhaft orangefarben, bildet keinen entsprechenden Kupferkomplex und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, während die Thiazone davon entweder farblos oder mit nur schwachgelber Farbe aufgenommen werden. Wir erkannten die Natur des Triazinkörpers am Ergebnis der Analyse und Molgewichtsbestimmung, ersetzten darin außerdem noch den Schwefel durch Sauerstoff nach der Methode von KITAMURA[3]) und fanden für das entstandene 5,6-Diphenyl-3-oxytriazin (1,2,4) einen Schmelzpunkt von 225—226° (korr.), den auch H. BILTZ[4]) angibt. Erfolgreicher im Sinne unseres Zieles waren Versuche[5]), Thiazone mit längerer Seitenkette R_2 und daraus die entsprechenden Metallkomplexe aufzubauen, worüber später eingehend berichtet wird. Wie vorausgesehen, steigt die Löslichkeit der Kupferinnerkomplexe mit Verlängerung einer Seitenkette (R_2); während Kupfer-dimethylthiazon ($R_1 = R_2 = CH_3$) von Äther gar nicht, von Dioxan erst bei Siedehitze spärlich gelöst wird, löst sich Kupfermethylphenylthiazon ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$) in Äther bereits merklich mit kirschroter, in Dioxan spielend mit tiefroter Farbe, und von Kupfermethyl-n-butylthiazon ($R_1 = CH$, $R_2 = n\text{-}C_4H_9$) erhält man tiefrote ätherische Lösungen, hier ist sogar schon, unseren Erwartungen gemäß, Löslichkeit in fetten Ölen festzustellen. In Pyridin lösen sich alle diese Kupferkomplexe tiefrot, die Nickelkomplexe tiefgrün; in flüssigem Ammoniak löst sich Kupfer-dimethylthiazon mit tiefgelber, leicht olivstichiger Farbe, und bleibt nach Abdunsten des Ammoniaks in seiner ursprünglichen ziegelroten Farbe zurück.

---

[2]) Schmelzpunkt 219—220°; aus Propanol fällt mitunter ein farbloses Propanol-Addukt an, das bei 160° wieder orangefarben wird und dann den Schmp. der propanolfreien Verbindung (220°) zeigt.

[3]) R. KITAMURA, J. pharmac. Soc. Japan **57**, 51 (1937); Chem. Zbl. **1937** II, 2839.

[4]) H. BILTZ, Liebigs Ann. Chem. **339**, 252 (1905).

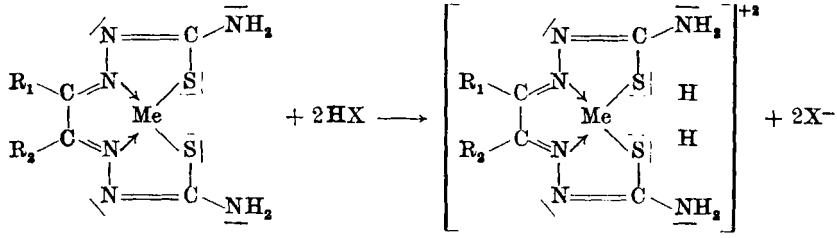
[5]) Mit EDITH STEINKOPF.

Diese Innerkomplexe (Chelate), im folgenden kurz Grundkomplexe genannt, haben, wie bereits mitgeteilt, emprotiden Charakter, sie lösen sich in wäßrigen, erst recht in absoluten, stärkeren Säuren unter bedeutender Farbänderung auf, und werden beim Alkalisieren solcher Lösungen unverändert wieder ausgeschieden, vgl.[1]). Nur stärkere Säuren lösen, wir verwenden meist Schwefelsäure, Überchlorsäure, konzentrierte Phosphorsäure, Flußsäure; Kupfer-methylphenylthiazon löst sich auch in hochkonzentrierter Trichloressigsäure. Bei der Empfindlichkeit unserer Komplexe gegen stärkere Oxydationsmittel verbietet sich die Anwendung von Salpetersäure, Chlorsäure und ähnlichem, diese wirken zerstörend. Die sauren Lösungen der roten Grundkomplexe des Kupfers sind tiefblau (in höchstkonzentrierten Säuren violettstichig-blau), die der tiefgrünen Nickelgrundkomplexe sind tiefrot mit einem Stich nach orange. Aus solchen Lösungen lassen sich durch Zugabe geeigneter Anionen schwerlösliche Salze der protonisierten Grundkomplexe (Metallthiazoniumsalze) fällen, insbesondere geben Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Rhodanid- und Ferrocyanidionen ausgezeichnet kristallisierte Fällungen, die, gleich den in saurer Lösung vorliegenden Verbindungen, als Überkomplexe zu klassifizieren sind. Stark polarisierbare Anionen, wie SCN^-, wirken in charakteristischer Weise farbändernd: Kupfer-dimethylthiazoniumrhodanid ist metallisch-grün glänzend. Besonders die überkomplexen Halogenide und Pseudohalogenide besitzen prachtvollen Metallglanz — z. B. hat das Nickeldimethylthiazoniumrhodanid den gelben Ganz polierten Messings. An den bisher quantitativ untersuchten Überkomplexen dieser Art stellten wir fest, daß pro Grundkomplexmolekel genau zwei Säureäquivalente aufgenommen werden, was durch folgende Gegenüberstellung der Analysenergebnisse mit verschiedenen berechneten Werten belegt sei:

Zusammensetzung der Überkomplexe (thon = Dimethylthiazonrest)

Gehalt an	gef. %	berechnet für		
		$[Cu(thon\ H)]X$	$[Cu(thon\ H_2)]X_2$	$[Cu(thon H_3)]X_3$
Cu(thon)	**80,77; 80,41**	88,96	**80,11**	72,87
Chloridion	**19,33; 19,23**	10,74	**19,34**	26,38
Cu(thon)	**64,20; 64,14**	78,40	**64,48**	54,76
Bromidion	**35,18; 35,25**	21,32	**35,08**	44,68
Cu(thon)	**71,22; 71,16**	83,26	**71,32**	62,37
Rhodanidion	**27,89; 27,88**	16,45	**28,19**	36,98

Die Umsetzung der Grundkomplexe mit Säuren verläuft mithin nach:



durch Wasser werden fast alle festen Überkomplexe rasch und total unter Rückbildung der Grundkomplexe zerlegt — das Wasser entzieht als stärkere Base die vom Grundkomplex addierten Protonen und bildet damit Hydroniumionen.

Im Gegensatz zu den Grundkomplexen sind die zugehörigen Überkomplexe zweifellos als Salze (Metallthiazoniumsalze) aufzufassen; unsere Untersuchungen zur Ermittlung des Bindungsortes der aufgenommenen Protonen sind indessen noch nicht abgeschlossen[6]). Die Salznatur der Überkomplexe zeigt sich schon in ihrem gegenüber den zugehörigen Grundkomplexen wesentlich verschiedenem Löslichkeitsverhalten: Während die Grundkomplexe als typische Chelate (bei genügend großen Alkylgruppen R_1, R_2) in indifferenten Medien wie Äther oder Dioxan löslich, in Wasser aber praktisch unlöslich[7]) sind, trifft dies für keinen einzigen der bisher isolierten Überkomplexe zu — auch beim Schütteln der sauren, überkomplexhaltigen, wäßrigen Lösungen mit Äther bleibt die farbtragende Substanz quantitativ in der wäßrigen Phase. Wir beobachteten in diesem Zusammenhang ferner, daß das feste, grüne Kupfer-dimethylthiazoniumchlorid beim Hinzubringen von gesättigter, neutraler Magnesiumchloridlösung unverändert bleibt, während gesättigte Magnesiumsulfatlösung sofort Hydrolyse unter Abscheidung des roten Grundkomplexes (Kupferdimethylthiazon) bewirkt. Ebenso bleibt das grüne Rhodanid in konzentrierter KSCN-Lösung unverändert, während Wasser sogleich hydrolysiert. Der Zusatz von gleichartigen Anionen (Cl^-; SCN^-) in hoher Konzentration hält

[6]) Es gelang inzwischen (mit G. Schleitzer), den Thiazonen analoge Liganden zu synthetisieren, die statt der beiden NH_2-Gruppen (vgl. Formel (I)) Phenylgruppen tragen, z. B. das blaßgelbe Diacetyldi-thiobenzhydrazon. Auch diese bilden Inner- und Überkomplexe wie auch die Kondensationsprodukte von α-Diketonen mit Dithiocarbazinsäureestern, worüber wir demnächst berichten.

[7]) Bei passend gewählter Seitenkette lassen sich nach unseren letzten Befunden auch wasserlösliche Grundkomplexe darstellen. Wir haben es also präparativ völlig in der Hand, den Innerkomplexen hydrophile oder lipophile Eigenschaften zu erteilen.

also, wie bei einem echten Salz, die Hydrolyse hintan, wogegen z. B. im Falle der Magnesiumsulfatlösung nur das Lösungswasser wirksam ist. Bei Zugabe von konz. Schwefelsäure zu festem überkomplexem Chlorid, z. B. Kupferdimethylthiazoniumchlorid, entweicht Chlorwasserstoff, und das Überkomplexsulfat (oder -hydrogensulfat) geht mit seiner tiefviolettblauen Farbe in Lösung. Die Konzentration an freien Kupferionen in den Lösungen der Überkomplexe ist außerordentlich gering, denn aus diesen Lösungen fällt Schwefelwasserstoff kein Kupfersulfid!

So erscheinen die Grundkomplexe gewissermaßen als sehr schwache, heterocyclische Basen mit Metall als Ringglied, die mit stärkeren Säuren leicht hydrolysierbare Salze zu bilden vermögen — völlig reversibel in bezug auf die Änderung des p_H-Wertes des Mediums. Die auffallende Farbänderung, mit der die Protonenaufnahme verläuft, findet man auch an anderen Beispielen, namentlich wenn der Protonenacceptor ein mesomeriefähiges System darstellt — so bildet bekanntlich die gelbe Base p-Aminoazobenzol ein tiefviolettes Oniumchlorid. Am bemerkenswertesten aber erscheint uns

2. Die direkte Synthese der Metallthiazon-Überkomplexe unter Überspringung der Grundkomplexstufe

Diese Bildungsweise muß als die methodisch rationellste und präparativ bequemste zur Darstellung aller dieser Komplexe gelten; sie zeigt eindrucksvoll deren große Bildungstendenz. Gibt man ein beliebiges Thiazon, festes Kupfer- oder Nickelsalz (z. B. die Sulfate) und überschüssige Schwefelsäure (am besten 1:1 verdünnte) oder Überchlorsäure oder konz. Phosphorsäure einfach zusammen, so entstehen unmittelbar bei Raumtemperatur in erstaunlich kurzer Zeit unter Auflösung von Thiazon und Metallsalz die tieffarbigen Lösungen der betreffenden Überkomplexe, aus denen man nach Filtration und Zugabe geeigneter Anionen (z. B. SCN^-; Br^-) ihre schwerlöslichen Vertreter — die vollkommen identisch mit den über die Grundkomplexe dargestellten sind — ausfällen kann. Die charakteristischen Farben der Überkomplexe treten alsbald auf[8]), und die Bildung dieser Verbindungen verläuft so überraschend glatt, daß wir jetzt — zumal bei der guten Kristallisationsfähigkeit vieler Überkomplexe — die Grundkomplexe durch Hydrolysieren von primär gewonnenen Überkomplexen darstellen. Es sei bemerkt, daß selbst metallisches Kupfer beim Schütteln mit Thiazon

[8]) Den Identitätsbeweis für die typischen Farbkurven von nach beiden Verfahren gewonnenen Überkomplexlösungen werden wir noch zusätzlich erbringen.

und Säure bei Raumtemperatur unter Bildung der Überkomplexe in Lösung geht (Spannungsreihe!).

Damit erschließt sich der Komplexsynthese ein umfangreiches Gebiet, besonders im Hinblick auf die Möglichkeit, in die Seitenketten der Thiazone funktionelle Gruppen einzuführen und so den neuen Komplexen vorauszusehende Eigenschaften zu erteilen. Nach unseren bisherigen Beobachtungen scheinen allerdings nur Übergangsmetalle zur Bildung von Überkomplexen der hier beschriebenen Art befähigt zu sein, wohl deshalb, weil nur diese Metalle auch genügend stabile (säurefeste) Grundkomplexe bilden.

3. Bemerkungen zu den Überkomplexen des Nickels und zweiwertigen Palladiums

Bezüglich dieser Überkomplexe sollen vorläufig nur einige qualitative Angaben folgen. Die überkomplexhaltigen Lösungen der grünen Nickel-Grundkomplexe in den bereits genannten Säuren sind gelbstichig-rot, man erhält sie auch beim gemeinsamen Auflösen von Thiazon und Nickelsalz in der betreffenden Säure. Das Rhodanid des Nickeldimethylthiazons fällt in Form messingglänzender Blättchen, das Bromid bildet rote Nadeln. — Ammoniakalische Palladium(II)-salzlösung wird von alkalischer Dimethylthiazonlösung lilarot gefällt — dieser Grundkomplex löst sich bräunlichgelb in Schwefelsäure auf, und das aus dieser Lösung fällbare überkomplexe Bromid bildet feine, gelbe Nädelchen. Auch hier erscheint der lilarote Grundkomplex wieder, wenn für entsprechenden p_H-Anstieg des Mediums gesorgt wird. Die nähere Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt uns zur Zeit.

Schließlich sei bemerkt, daß die Bildung der Überkomplexe auch aus nichtwäßrigem Medium erfolgen kann. So werden ätherlösliche, rote Kupferthiazone beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff quantitativ als grüne, ätherunlösliche Überkomplexchloride gefällt.

4. Experimentelles

A. Umsetzung von Benzil mit Thiosemicarbazid

3,7 g (2 Mol) Thiosemicarbazid, 4,2 g (1 Mol) Benzil und 150 ml n-Propanol wurden unter Rückfluß erhitzt; nach einigen Stunden ist die Kondensation praktisch vollständig verlaufen. Aus der gelbroten Lösung kristallisieren feine orange Nadeln von 5,6-Diphenyl-3-mercapto-triazin (1,2,4) die (aus Propanol) einen Schmelzpunkt von 219—220° zeigen.

Analyse: C gef. 67,93%, ber. 67,88%; H gef. 4,19%, ber. 4,18%; N gef. 15,70%, ber. 15,85%.

Molgewichtsbestimmung (nach Rast mit Campher): gef. 269,5; 273,3, ber. 265,2 (ber. für Benzildithiosemicarbazon: 356,3!).

Bei wiederholtem Umkristallisieren erhält man mitunter eine Additionsverbindung des Mercaptotriazins mit 1 Mol n-Propanol, die farblos ist, im Schmelzpunktröhrchen bei 160° orangefarben wird und dann bei 220° schmilzt.

Analyse der Additionsverbindung: C gef. 66,48%, ber. 66,41%; H gef. 5,95%, ber. 5,89%, N gef. 13,00%, ber. 12,92%.

Überführung des Mercaptotriazins in das Oxytriazin: Etwa 0,2 g Mercaptotriazin wurden nach Kitamura (l. c.) in 20 ml Kalilauge (2 g KOH) gelöst, 1 ml 30proz. H_2O_2 (verdünnt auf 5 ml) zugesetzt und zwei Stunden bei gelinder Wärme (40°) stehen gelassen. Die Lösung wird fast farblos und nach Ansäuern mit Essigsäure läßt sich reichlich 5,6-Diphenyl-3-oxytriazin (1,2,4) isolieren. Gelbliche Nadeln (aus n-Propanol). Schmp. (korr.) 225—226° (vgl. Biltz, l. c.).

Analyse: C gef. 72,14%, ber. 72,26%, H gef. 4,32%, ber. 4,45%; N gef. 16,83%, ber. 16,87%.

B. Darstellung einiger Überkomplexe des Kupfer-dimethylthiazons

1. Kupfer-dimethylthiazoniumchlorid $[CuC_6H_{12}N_6S_2]Cl_2$

Etwas mehr als 0,5 g rotes, kristallisiertes Kupferdimethylthiazon werden mit etwa 300 ml 1:3-verdünnter Schwefelsäure 4 Stunden lang geschüttelt. Die entstandene, tiefblaue Lösung wird von einem geringen, ungelösten Rest abfiltriert und mit 200 ml gesättigter Magnesiumchloridlösung [9]) versetzt. Nach längerer Zeit beginnt der Überkomplex in metallisch-blaugrünen Flittern auszukristallisieren. Man läßt über Nacht absitzen, saugt sehr vorsichtig ab (Blättchenstruktur!) und wäscht mit konzentrierter Salzsäure sulfatfrei. Das Trocknen erfolgt im Vakuum über leicht befeuchtetem Natriumhydroxyd bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz.

2. Kupfer-dimethylthiazoniumbromid $[Cu\,C_6H_{12}N_6S_2]Br_2$

Zunächst stellt man, wie beim Chlorid beschrieben, eine blaue Lösung des Überkomplexsulfates her und fällt das Bromid durch Zugabe von 200 ml kaltgesättigter Ammoniumbromidlösung. Alsbald beginnt die Kristallisation des Überkomplexbromides in metallisch-blaugrünen Kristallen, ein wenig grünstichiger und auch schwerer löslich als das Chlorid. Nach sehr vorsichtigem Filtrieren (man läßt, ohne zu saugen, das Filtrat durch einen Jenaer Glasfiltertiegel G 2 ablaufen) wird mit konstant siedender, wenn nötig durch wenige Tropfen Hydrazinhydrat entfärbter Bromwasserstoffsäure ausgewaschen und wie das Chlorid getrocknet. Die Trocknung läßt sich beschleunigen, wenn nach Entfernung der Hauptmenge der Waschsäure mit absolutem Äther, den man vorher mit ein wenig festem, trockenem Überkomplex geschüttelt hat, nachgewaschen und hierauf scharf evakuiert wird.

3. Kupfer-dimethylthiazoniumrhodanid $[Cu\,C_6H_{12}N_6S_2](SCN)_2$

Man bereitet zuerst die zum Auswaschen benötigte verdünnte, wäßrige Lösung von Rhodanwasserstoffsäure, die vollkommen salzfrei sein muß. Zu diesem Zwecke wird 20—30proz. Kaliumrhodanidlösung durch Zugabe der nicht völlig äquivalenten Menge Überchlorsäure zerlegt und die freie Rhodanwasserstoffsäure sofort mehrfach in Äther

[9]) Wir wählten zum Ausfällen des nicht allzu schwer löslichen Überkomplexchlorides Magnesiumchlorid, das zwei Chlorionenäquivalente pro Mol liefert und leichtlöslich ist, so daß hohe Chlorionenkonzentration gewährleistet wird ohne, wie bei Anwendung von konzentrierter Salzsäure, den p_H-Wert allzusehr zu senken.

aufgenommen. Die vereinigten Ätherauszüge schüttelt man mit reinstem, destillierten Wasser mehrfach aus, so daß schließlich eine etwa 10proz. wäßrige Rhodanwasserstoffsäure erhalten wird. Man schüttelt nun 0,5 bis 1 g Kupfer-dimethylthiazon mit 300 bis 400 ml Überchlorsäure, die aus käuflicher 70proz. durch Verdünnen im Verhältnis 1:4 oder 1:5 erhalten wird, bis nahezu alles mit tiefblauer Farbe gelöst ist. Die filtrierte Lösung wird durch Zugabe verdünnter (2 n) Ammoniumrhodanidlösung gefällt (der Überkomplex kommt alsbald quantitativ heraus) und das metallisch-grünschillernde Rhodanid nach dem Absitzen, ohne zu saugen in einem Glasfiltertiegel G 1 gesammelt, 8—10mal mit Rhodanwasserstoffsäure gewaschen und im Ölpumpenvakuum über NaOH weitgehend vorgetrocknet. Dann wäscht man 3—4mal mit absolutem Äther, der vorher mit wenig trockenem Überkomplexrhodanid durchgeschüttelt worden ist, nach, saugt ab und trocknet über P_2O_5 im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz.

C. Analyse der Überkomplexe

Zur Analyse werden die Einwaagen mit etwa 20 ml Wasser, das einige ml verdünnte Ammoniak- oder Ammoniumacetatlösung enthält, versetzt und verrührt. Alsbald setzt Hydrolyse ein und der in Wasser unlösliche rote Grundkomplex scheidet sich quantitativ aus. Man filtriert ihn auf einem gewogenen Glasfiltertiegel ab und wägt ihn als solchen nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und vorsichtigem Trocknen bei 80° aus. Im Filtrat werden die zugehörigen Anionen in der üblichen Weise bestimmt. Analysenergebnisse sind der Übersicht auf S. 327 zu entnehmen.

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Universität und Greifswald, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1953.)