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

Von G. Bähr und Edith Schleitzer

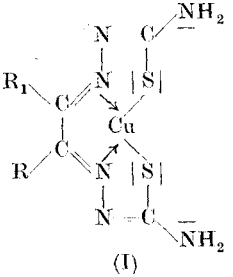
Mit 14 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Neue Inner- und Überkomplexe des Kupfers und Nickels vom früher beschriebenen Typ[1][2]) werden dargestellt und näher untersucht. Durch systematisches Verlängern einer Seitenkette im Liganden wird zunehmende Löslichkeit der Metallinnerkomplexe in organischen Medien (bereits auch in fetten Ölen) erreicht; einige Kupferkomplexe sublimieren im Hochvakuum. Molgewichtsbestimmungen nach Rast erweisen diese Komplexe als monomer. Alle neuen Innerkomplexe haben wie die früher beschriebenen emprotide Eigenschaften. Lichtabsorptionsmessungen im Sichtbaren an Lösungen der Komplexe in Pyridin zeigen, daß das Gesamtbild der Absorption durch die Verlängerung der Seitenkette im Liganden praktisch unbeeinflußt bleibt.

A. Allgemeines

In der Absicht, die Schwermetall-Innerkomplexe der Thiazone ihren Verwendungszwecken, von denen wir später berichten, vielseitiger anpassen zu können, begannen wir damit, Vertreter ihres Typs, zunächst Kupfer- und Nickelinnerkomplexe (I), in den Löslichkeitseigenschaften

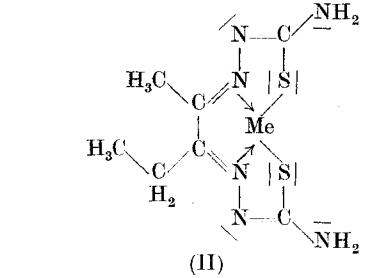


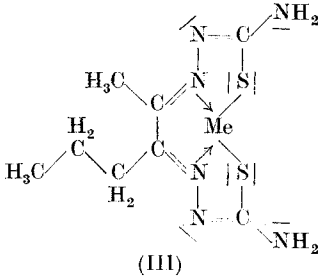
(I)

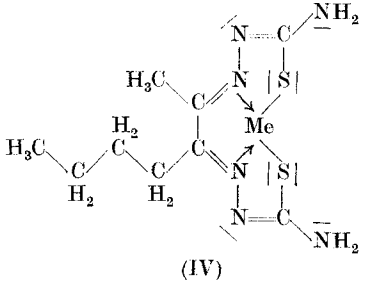
[1]) G. Bähr, Z. anorg. allg. Chem. **268** (Hein-Festheft), 351 (1952).

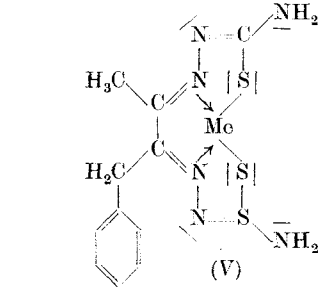
[2]) G. Bähr (mit E. Hess, E. Steinkopf u. G. Schleitzer), Z. anorg. allg. Chem. **273**, 325 (1953). Hierzu ist nachzutragen, daß das Benzil-bis-thiosemicarbazon, welches wir durch Umsetzung der Komponenten in alkoholischer Lösung nicht erhalten konnten, unter Verwendung von Salzsäure bereits von M. Polonovski u. M. Pesson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **232**, 1260 (1951) dargestellt wurde, wovon wir erst später Kenntnis erhielten.

systematisch abzuwandeln. Es war vorauszusehen, daß schon Verlängerung einer Seitenkette (R oder, wegen der Molekelsymmetrie gleichbedeutend, R_1) durch Einführung größerer Kohlenwasserstoffreste den lipophilen Charakter der Komplexmolekel verstärken, also ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (Äther, Benzol) merklich steigern sollte — diese Vermutung fanden wir bestätigt. Steht für R z. B. eine n-Butylgruppe ($R_1 = CH_3$), so ist der zugehörige Kupfer- bzw. Nickelinnerkomplex bereits völlig mittels Äther aus seinem wäßrig-alkalischen Entstehungsmilieu ausschüttelbar[3]). Die Komplexe mit R=n-Butyl oder Benzyl sind erwartungsgemäß auch schon in fetten Ölen, zumal in der Wärme, beträchtlich löslich. Auf die Lichtabsorption im Sichtbaren haben jedoch die bis jetzt durchgeführten Verlängerungen der Seitenkette keinen wesentlichen Einfluß — der Typus der Farbkurven bleibt erhalten. Die neuen Innerkomplexe entsprechen folgenden Formelbildern, worin Me Kupfer oder Nickel bedeutet:


(II)


(III)


(IV)


(V)

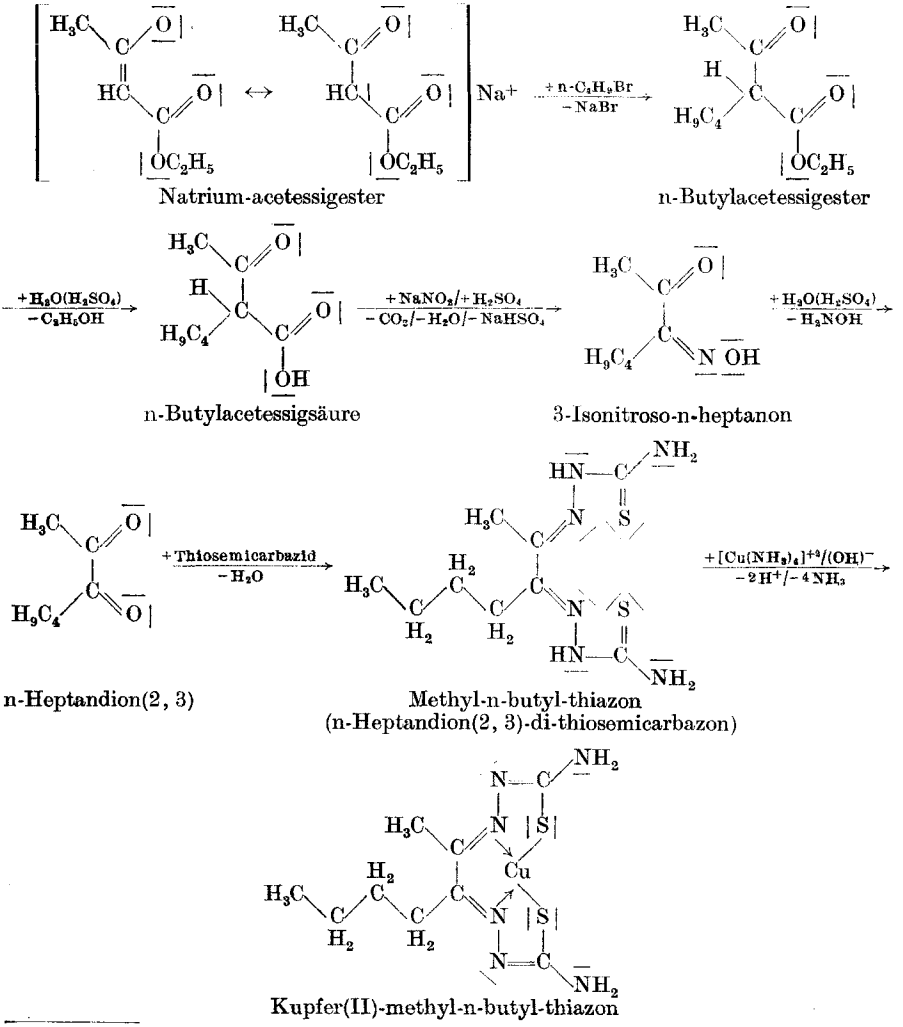
Zur Synthese dieser Komplexe waren zunächst die noch nicht beschriebenen zugehörigen Liganden darzustellen. Der Weg ging aus von den entsprechenden C-Alkylacetessigestern, die wir in Anlehnung an ein altes Verfahren von CONRAD und LIMPACH[4]) durch Alkylieren von Natrium-acetessigester mit Alkylbromiden (statt -jodiden) gewannen.

---

[3]) Die entsprechenden Innerkomplexe mit $R=R_1=CH_3$ sind in Äther nicht löslich.

[4]) M. CONRAD u. L. LIMPACH, Liebigs Ann. Chem. **192**, 155 (1878).

Die Alkylacetessigester wurden nun nach v. PECHMANN[5]) in fortlaufendem Arbeitsgang verseift, decarboxyliert, nitrosiert und durch stärkere Schwefelsäure zu den entsprechenden 1,2-Diketonen aufgespalten. Die Diketone ließen sich dann in alkoholischer Lösung mit Thiosemicarbazid zu den gewünschten Thiazonen kondensieren und deren alkalische Lösungen setzten sich mit den Lösungen von Tetramminkupfer(II)- bzw. Hexamminnickel(II)-salzen schließlich zu den Innerkomplexen um. Als Beispiel sei der Gang der Synthese von Kupfer(II)-methyl-butyl-thiazon formuliert (Einzelheiten im experimentellen Teil):



[5]) H. v. PECHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1411 (1888); **24**, 3954 (1891).

Abgesehen von den Löslichkeitseigenschaften gleichen diese Komplexe den früher beschriebenen mit Dimethyl- bzw. Methyl-phenyl-thiazon als Liganden. Die Löslichkeit des Kupfer(II)-methyl-n-butyl-thiazons in heißem Benzol ermöglicht unter anderem seine bequeme Reinigung durch Umkristallisieren, auch ließ sich nachweisen, daß die Verbindung (allerdings sehr langsam) im Vakuum (10^{-3} Torr) bei Temperaturen von etwa 180° an sublimiert.

Zur Darstellung und den Eigenschaften der Liganden (Thiazone) ist zu bemerken, daß ihre Kondensation aus den betreffenden 1,2-Diketonen und Thiosemicarbazid um so energischere Bedingungen erfordert, je länger der Kohlenwasserstoffrest R (vgl. Formelbild I) im 1,2-Diketon CH_3COCOR gewählt wird. Methyl-n-butyl-thiazon und Methyl-benzyl-thiazon erfordern zu ihrer Darstellung mehrstündiges Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung; man arbeitet hier zweckmäßig mit konzentrierteren Lösungen, weil beide Thiazone in viel Alkohol beträchtlich löslich sind. Man erhielt so übrigens beide Thiazone kristallisiert, als spitze Nädelchen, was bisher weder beim Dimethyl- noch beim Methyl-phenyl-thiazon in präparativem Ausmaße zu erreichen war. Auch die höheren Thiazone zeigen keine scharfen Schmelzpunkte, sondern zersetzen sich oberhalb 200° unter Braunfärbung. Dabei fanden wir, daß die Lage der Zersetzungstemperatur in Abhängigkeit von der wachsenden Anzahl von CH_2-Gruppen in der verlängerten Seitenkette in abnehmendem Maße sinkt, wie Abb. 1 zeigt:

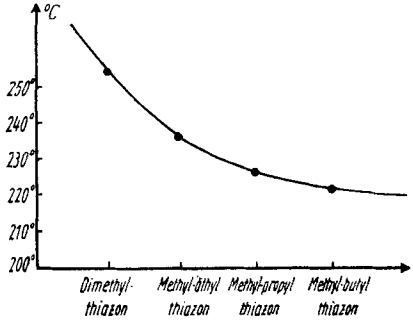


Abb. 1. Zersetzungstemperaturen der Thiazone

Zersetzungstemperaturen der Thiazone

A: Dimethyl-thiazon	255° [1])
B: Methyl-äthyl-thiazon	235°
C: Methyl-n-propyl-thiazon	228°
D: Methyl-n-butyl-thiazon	222°
E: Methyl-benzyl-thiazon	226°

Die Farbe der Thiazone ist gelblichweiß, nur Methyl-benzyl-thiazon ist deutlich gelb. Wie die früher beschriebenen, lösen sich auch die Thiazone B bis E in wäßrigen Alkalien unter deutlicher Farbvertiefung nach Gelb. Wir stellten fest, daß sich längerkettige Thiazone bereits in wäßrigen schwachen Alkalien wie Ammoniak, Alkalicarbonat, Pyridin, lösen, wogegen z. B. Dimethylthiazon Anwendung von Alkalihydroxyd erfordert. Auch Äthylendiamin löst Thiazone mit kräftig gelber Farbe, namentlich bei Ausschluß von Wasser. Immerhin ist die Farbtiefe alkalischer Thiazonlösungen, wie am Beispiel der Farbkurve des Methyl-äthyl-thiazons (0,2- bis 0,4-molal in 2n-NaOH) er-

sichtlich ist (Abb. 2), gering etwa im Vergleich mit der Farbtiefe der entsprechenden Innerkomplexe in Pyridinlösung. Es empfiehlt sich, die Thiazone vor Licht und Luft geschützt aufzubewahren, weil sie sich sonst langsam von der Oberfläche her unter Gelbfärbung verändern können. Vor der Verwendung länger aufbewahrter Thiazone zu Komplexsynthesen ist es angebracht, sie mit reinem Alkohol auszukochen, bzw. sie (soweit alkohollöslich) daraus umzukristallisieren.

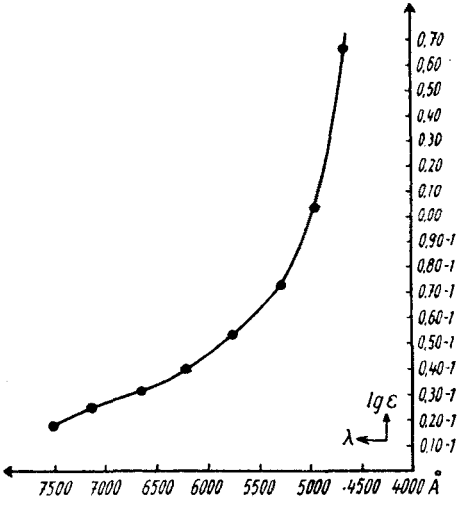


Abb. 2. Lichtabsorption alkalischer Thiazonlösungen. Beispiel: Methyl-äthylthiazon in 2 n-NaOH m/5—m/25

Die Darstellung der Kupfer- und Nickelinnerkomplexe erfolgte wie früher beschrieben

1. durch Fällen von verdünnter, alkalischer Thiazonlösung mit der nicht zur völligen Umsetzung hinreichenden Menge verdünnter Lösungen von Kupfer(II)-tetramminsalz bzw. Nickel(II)-hexamminsalz. Indessen erhielt man auch durch derart langsame Fällung nur bei Methyl-äthyl- und auch noch bei Methyl-n-propyl-thiazon sogleich kristalline Innerkomplexe. Die Innerkomplexe mit höheren Thiazonen fielen nach dieser Methode stets flockig aus und konnten erst durch Kristallisieren aus Benzol oder dessen Homologen kristallisiert erhalten werden. Besonders schwierig kristallisieren die Nickelkomplexe — sie tun es z. B. bei langsamem Abdunsten ihrer ätherischen Lösungen bei Zimmertemperatur (so bei Nickel(II)-methyl-n-butyl-thiazon). Wir gelangten aber

2. durch vorsichtig geleitete Hydrolyse der weiter unter behandelten Überkomplexe[6]) zu sichtbar kristallinen Innerkomplexen auch in Fällen, wo direkte Fällung nach 1. nicht zum Ziele führte.

Die neuen Innerkomplexe gleichen auch in Farbe und chemischem Verhalten weitgehend den früher beschriebenen; die Kupferkomplexe sind rot bis braunrot, die Nickelkomplexe dunkel-olivgrün (in der Durchsicht). Kupfer-methyl-n-butyl-thiazon, aus heißem Benzol umkristallsiert, ist nach dem Abfiltrieren auf Papier (dünne Schicht!) infolge seines

[6]) Vgl. hierzu bes. auch [2]), S. 329.

rötlichen Glanzes von metallischem Kupfer im Aussehen kaum zu unterscheiden. Zur Verdeutlichung der Abscheidungsformen zeigen die Abb. 3 und 4 Mikroaufnahmen.

Qualitative Angaben über Farben und Löslichkeitsverhalten der Innerkomplexe sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Zur schärferen Charakterisierung wurde die Lichtabsorption im Sichtbaren von Lösungen dieser Komplexe in Pyridin, zum Teil auch in Äthanol, mit dem PULFRICH-Photometer gemessen. Wir fanden bei den Pyridinlösungen das LAMBERT-BEERsche Gesetz im Konzentrationsbereich 0,001 m bis 0,0001 m innerhalb der (besonders im roten Spektralteil erheblichen) Meßunsicherheit erfüllt, wie das bereits früher [1]) für die Kupfer- und Nickelinnerkomplexe des Dimethylthiazons festgestellt worden war. Auch zeigt der Gesamtverlauf der Absorption im Sichtbaren, namentlich die Lage und Höhe des Absorptionsmaximums bei den Pyridinlösungen der Kupfer- resp. Nickelkomplexe jeweils weitgehende Ähnlichkeit; die Verlängerung der einen Seitenkette im Liganden beeinflußt das Gesamtbild der Absorption im Sichtbaren nur unwesentlich, selbst bei Übergang zu den Methyl-benzylthiazon-Komplexen [7]). Nachfolgende Abbildungen geben die Resultate der Lichtabsorptionsmessungen wieder (Abszisse: Wellenlänge; Ordinate: Logarithmus des molekularen dekadischen Extinktionskoeffizienten).

Abb. 3. Kupfer(II)-methyl-äthyl-thiazon. Durch direkte Fällung erhalten. ~ 320fach. Farbe: Rotbraun

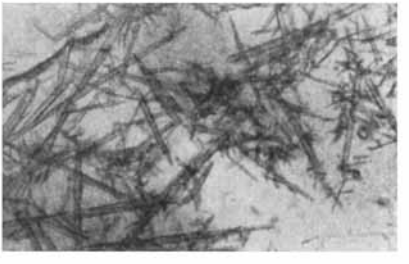


Abb. 4. Kupfer(II)-methyl-n-butyl-thiazon. Aus Benzol umkrist. Farbe: Rot. ~ 64fach

Die Löslichkeit der Kupfer- und Nickelinnerkomplexe des Methyl-n-butylthiazons (vgl. Formel IV, S. 137) ermöglichte auch Messungen an ihren Lösungen in Äthanol im gleichen Konzentrationsbereich; das Ergebnis zeigen die Abb. 7 und 8, die zum Vergleich noch einmal die Absorption in Pyridin gegenüberstellen. In Abb. 7 ist weiterhin (Kurve IIIa) die Absorption des Kupferkomplexes in Benzol angeführt

[7]) deren Ligand ja, verglichen mit den vorerwähnten Fällen, keine homolog-verlängerte Seitenkette enthält.

Tabelle 1

Innerkomplex	Farbe	Löslichkeitsverhalten
Kupfer(II)-methyl-äthyl-thiazon (vgl. Formel II, S. 137)	rotbraun	löslich in Pyridin, Dioxan, Aceton, Acetanhydrid; wenig löslich in Alkoholen, Essigester, Benzol u. Homolog. Nicht löslich in Wasser
Nickel(II)-methyl-äthyl-thiazon (vgl. Formel II, S. 137)	olivgrün (Durchsicht) schwarzviolett (Aufsicht)	Entsprechend dem Kupferkomplex, meist etwas weniger löslich
Kupfer(II)-methyl-n-propyl-thiazon (Vgl. Formel III, S. 137)	rotbraun	Löslichkeiten wie bei Komplex Nr. 1, meist etwas größer. Bereits deutlich löslich in Chloroform und Äther
Nickel(II)-methyl-n-propyl-thiazon (Vgl. Formel III, S. 137)	olivgrün	Löslichkeiten entsprechend dem Kupferkomplex
Kupfer(II)-methyl-n-butyl-thiazon (Vgl. Formel IV, S. 137)	rot metallglänz.	Löslichkeit in organ. Medien weiter gesteigert: Gut löslich in Äther, Chloroform, fettem Öl, heißem Benzol, Campher; sehr wenig in CCl_4 und CS_2
Nickel(II)-methyl-n-butyl-thiazon (Vgl. Formel IV, S. 137)	grün	Löslichkeiten ähnlich wie beim Kupferkomplex, in Äther und fettem Öl etwas geringer
Kupfer(II)-methyl-benzyl-thiazon (Vgl. Formel V, S. 137)	rotbraun	Löslichkeiten entsprechend dem vorigen Kupferkomplex, weniger gut löslich in Campher
Nickel(II)-methyl-benzyl-thiazon (Vgl. Formel V, S. 137)	grün	Löslichkeiten entsprechend dem Kupferkomplex, weniger gut löslich in Campher

(Lösung m/4000 bei derselben Schichtdicke wie bei den übrigen Lösungen der gleichen Konzentration).

Man erkennt beim Kupferkomplex (Abb. 7) einen deutlichen Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption: Im gelben und roten Teil des Spektrums absorbiert die Lösung in Pyridin stärker als die gleichkonzentrierte in Äthanol, ferner verläuft die Absorptionskurve der alkoholischen Lösung in der Umgebung des (im Vergleich zur Pyridinlösung auch tieferen) Maximums flacher. Nicht so stark ausgeprägt, aber gleichsinnig, sind die Unterschiede der Absorption von Lösungen der entsprechenden Nickelkomplexe (Abb. 8) in Pyridin bzw. Äthanol. Wir schließen hieraus, daß im Falle der pyridinischen Lösung speziell beim Kupfer eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Molekeln des Inner-

komplexes mit denen des Solvens eintritt als im Falle der äthanolischen Lösung. Eine Stütze für diese Auffassung sehen wir außer in der auffallend guten Löslichkeit aller dieser Komplexe in Pyridin vor allem in der von uns festgestellten Tatsache, daß Kupfer-thiazon-Innerkomplexe mit gegen Kupfer stärkeren Liganden als Pyridin, z. B. mit Äthylendiamin, tieffarbige, stöchiometrisch zusammengesetzte Addukte[8]) bilden. Abb. 9 zeigt schließlich den Verlauf der Lichtabsorption der Kupfer- und Nickelinnerkomplexe des Methyl-benzyl-thiazons (vgl. Formel V, S. 137).

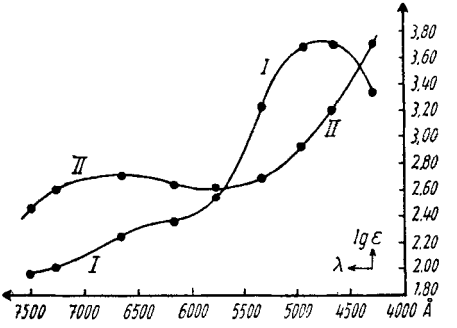
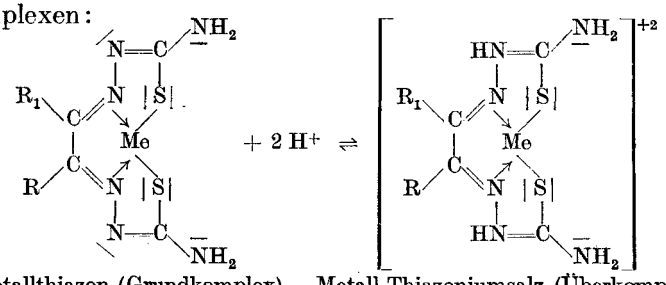


Abb. 5. Lichtabsorptionsmessung (t = 20°). Kurve I: Kupfer-methyl-äthylthiazon in Pyridin m/10³ bis m/10⁴. Kurve II: Nickel-methyl-äthyl-thiazon in Pyridin m/10³ bis m/10⁴

In bezug auf das Emprotid-Verhalten der vorstehend behandelten Innerkomplexe (Grundkomplexe) besteht weitgehende Analogie zu den früher beschriebenen[1])[2]): sie lösen sich in stärkeren, nichtoxydierenden Säuren[9]) um so leichter, je konzentrierter diese sind (geringere Konkurrenz um die zur Verfügung stehenden Protonen durch die Base H_2O), unter charakteristischer Farbänderung zu salzartigen Überkomplexen:



(1)

Metallthiazon (Grundkomplex)
Me=Cu: rot
Me=Ni: olivgrün

Metall-Thiazoniumsalz (Überkomplex)[10])
Me=Cu: tiefblau-blauviolett
Me=Ni: tiefrot

[8]) Über diese Addukte, die vielleicht einen besonderen Verbindungstyp (Mehrkerninnerkomplexe) repräsentieren, berichten wir später.

[9]) Schwefel-, Überchlor-, Phosphor-, Fluorwasserstoff-, Trichloressigsäure.

[10]) Die aufgenommenen Protonen sind in obiger Formel (vorläufig ohne Beweis) den endocyclischen Stickstoffatomen zugeordnet — daß die exocyclischen (Amid)-stickstoffatome als Protonenacceptoren zumindest nicht fungieren müssen, wird in einer folgenden Arbeit (mit G. SCHLEITZER) gezeigt. Analog gebaute Innerkomplexe mit C_6H_5- oder SCH_3-Gruppen an Stelle der NH_2-Gruppen bilden nämlich gleichfalls unter Protonenaufnahme Überkomplexe.

Pro Mol Innerkomplex werden zwei Protonenäquivalente aufgenommen; Vergrößerung des p_H-Wertes der Lösung verschiebt das obige Gleichgewicht nach links — die Innerkomplexe sind als recht schwache Basen zu bezeichnen. Ist das Angebot an Protonen (nicht etwa Hydroniumionen!) groß genug (konzentrierte Säuren), so bilden sich die Überkomplexe unmittelbar aus Ligand (Thiazon), Metallsalz (Sulfat, Chlorid usw.) und Säure äußerst glatt [2]), was für die Gewinnung kristallisierter Innerkomplexe (Grundkomplexe) durch alkalische Hydrolyse dieser Überkomplexe gerade in den vorliegenden Fällen erhebliche präparative Bedeutung besitzt.

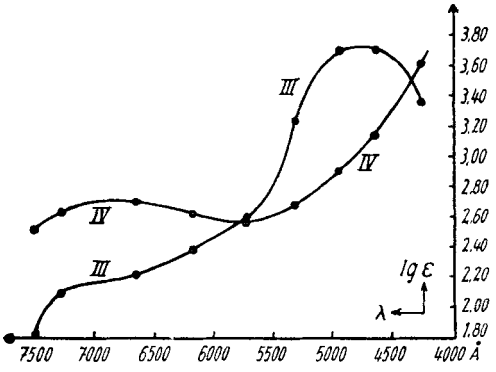
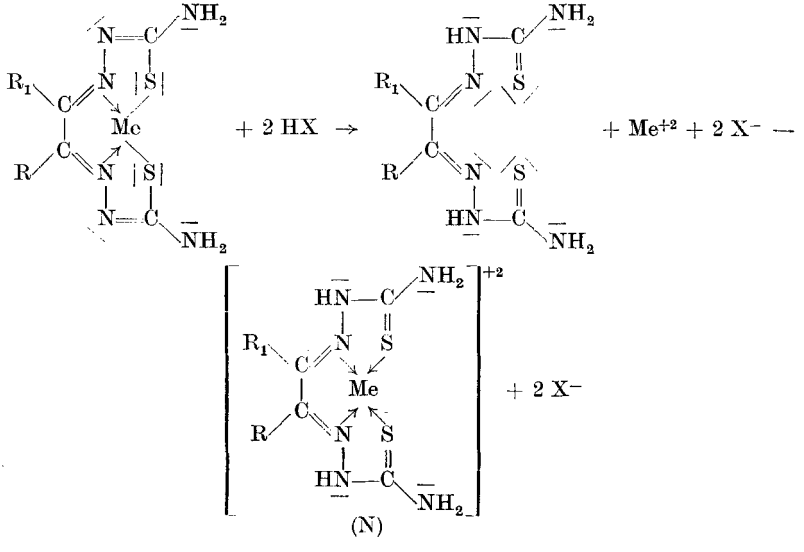


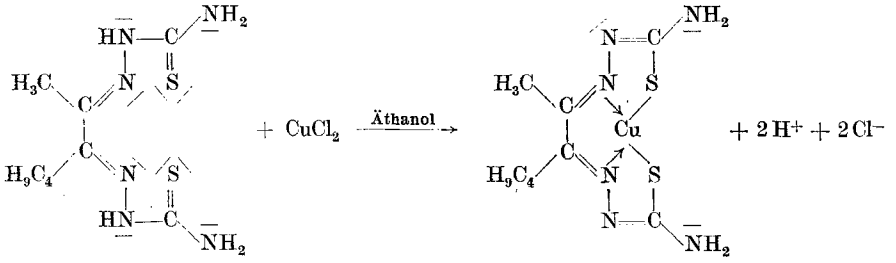
Abb. 6. Lichtabsorptionsmessung (t=20°). Kurve III: Kupfer-methyl-n-butyl-thiazon in Pyridin m/10³ bis m/10⁴. Kurve IV: Nickel-methyl-n-butyl-thiazon in Pyridin m/10³ bis m/10⁴

Die Entstehungsweise der Überkomplexe könnte Anlaß geben, ihre Konstitution als die von Neutralliganden-Komplexen aufzufassen in der Annahme, die zugefügte Säure zerlege den Grundkomplex (Innerkomplex) unter vorübergehender Freisetzung des Thiazons, das dann als Neutralligand in das Metallsalz eingelagert würde, entsprechend (2)



(2)

Träfe diese Ansicht zu, so wäre zu erwarten, daß schon beim Vereinigen von Metallsalz und Thiazon allein (also ohne zusätzliche Säure) der betreffende „Neutralliganden-Komplex" (N) entstehen sollte. Dies ist aber keineswegs der Fall; so entsteht z. B. beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Methyl-n-butyl-thiazon und Kupfer(II)-chlorid augenblicklich der rote (hier alkohollösliche Grundkomplex, obwohl doch die dem Cu äquivalente Säuremenge hierbei frei wird (das gleiche gilt für Nickel):



Erst bei erheblichem Protonenüberschuß, etwa beim Eingießen der roten alkoholischen Innerkomplexlösung in stärkere Schwefelsäure, entsteht sofort die tiefblaue Lösung des Überkomplexes, desgleichen wenn das Thiazon vorher in Säure, z. B. konzentrierter Schwefelsäure, gelöst und hierauf (oder zugleich) das Metallsalz zugegeben wird[11]); in letzterem Falle, also bei unmittelbarer Überkomplexbildung aus Thiazon, Säure und Metallsalz, wird offenbar das Thiazon (das als eine amphotere Substanz aufzufassen ist) beim Lösen in der Säure protoniert und geht so die Überkomplexbildung ein. Weiterhin bliebe es bei Annahme der Konstitution (N), Gl. (2), unverständlich, daß feste Metallthiazon-Überkomplexe schon beim Behandeln mit kaltem Wasser nahezu quantitativ hydrolysiert werden, sind doch Einlagerungskomplex-

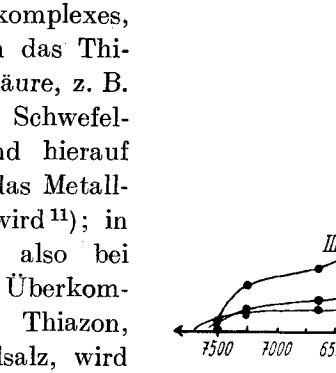


Abb. 7. Lichtabsorptionsmessung (t = 20°). Kurve III: Kupfer-methyl-n-butyl-thiazon in Pyridin m/10³ bis m/10⁴. Kurve V: Kupfer-methyl-n-butyl-thiazon in Äthanol m/10³ bis m/10⁴. Kurve IIIa: Kupfer-methyl-n-butyl-thiazon in Benzol m/4 · 10³

[11]) Vgl. [2]), S. 329.

Basen (Verbindung (N) wäre das Salz einer solchen) fast ausnahmslos stärkere Basen als die zugrunde liegenden einfachen Metallhydroxyde. Verreibt man aber festen Überkomplex mit Wasser, so geht er, wie gesagt, praktisch quantitativ in den Grundkomplex über, in dessen Filtrat sich die addierte Säure zu über 95% titrimetrisch erfassen läßt[12]). Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß für die Überkomplexbildung nicht Gl. (2), sondern, entsprechend unserer früheren Auffassung, Gl. (1) zutrifft.

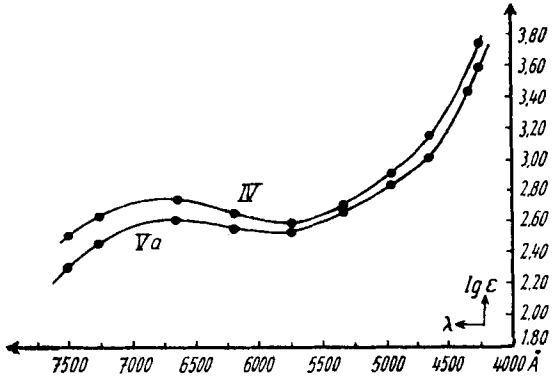


Abb. 8. Lichtabsorptionsmessung (t = 20°). Kurve IV: Nickel-methyl-n-butyl-thiazon in Pyridin m/10³ bis m/10⁴. Kurve Va: Nickel-methyl-n-butyl-thiazon in Äthanol m/10³ bis m/10⁴

In den Lösungen der Metallthiazon-Überkomplexe, zu deren Bildung anscheinend bevorzugt zweiwertige Übergangsmetallionen (z. B. Ni^{+2}, Cu^{+2}, Pd^{+2}, Pt^{+2}) befähigt sind, muß die Konzentration an freien Metallionen ungemein gering sein, was unter anderem daraus folgt, daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines solchen Kupferkomplexes kein Kupfersulfid fällt; offenbar ist das Kupfer sehr fest in das tricyclische Innerkomplexsystem eingebaut[13]). Nun erweisen sich von den Dimethylthiazon-Überkomplexen des Kupfers wie des Nickels die Bromide, Chloride und vor allem die Rhodanide als schwer in solchen Lösungen löslich, die stark sauer und zugleich reich an den betreffenden Anionen sind. Über-

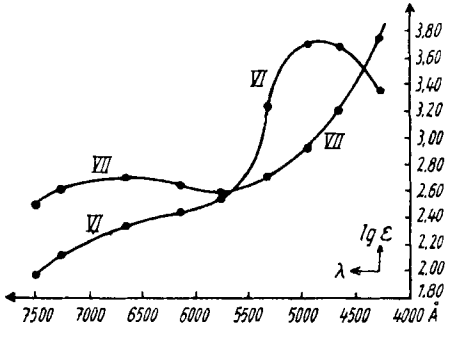


Abb. 9. Lichtabsorptionsmessung (t = 20°). Kurve VI: Kupfer-methyl-benzyl-thiazon in Pyridin m/10³ bis m/10⁴. Kurve VII: Nickel-methyl-benzyl-thiazon in Pyridin m/10³ bis m/10⁴

[12]) Nach Versuchen mit Frau Edith Raether. Ein kleiner Teil Säure bleibt möglicherweise adsorptiv gebunden.

[13]) Auch die nichtprotonierten Innerkomplexe des Kupfers (Grundkomplexe) sind gegen H_2S-Einwirkung recht stabil.

raschenderweise nimmt diese Schwerlöslichkeit mit größer werdender Seitenkette des Liganden ab, so daß praktisch nur noch im Falle der Methyl-äthyl-thiazoniumkomplexe schwerlösliche Bromide bzw. Rhodanide fällbar sind. Die Abb. 10 und 11 zeigen Mikroaufnahmen von zwei durch Fällung erhaltenen Überkomplexbromiden: Aus schwefel- bzw. überchlorsauren Überkomplexlösungen von Kupfer- oder Nickel-methyl-n-butyl-thiazon oder Kupfer- bzw. Nickel-methyl-benzyl-thiazon ließen sich schwerlösliche Bromide oder Rhodanide nicht in der üblichen Weise fällen. Wohl aber fallen — nach vorübergehendem Auftreten kolloider Verteilungen — die Überkomplexchloride beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-ätherischen Lösungen der betreffenden Innerkomplexe aus. Dabei treten die bekannten, charakteristischen Farbänderungen auf (bei Kupfer: rot → grün; bei Nickel: grün → rot); allerdings ist es auf diese Weise noch nicht gelungen, die höheren Metallthiazonium-chloride kristallisiert zu erhalten — auch bei ganz langsamem Zuleiten des Chlorwasserstoffs nicht. Die aus ätherischer Lösung gefällten Überkomplexe zersetzen sich langsam unter HCl-Abgabe, so daß ihre analytische Untersuchung Schwierigkeiten macht; die Beständigkeit dieser Verbindungen nimmt also mit wachsender Kettenlänge im Liganden deutlich ab. Einen Überblick über die Beschaffenheit derartiger Überkomplexe gibt Tabelle 2.

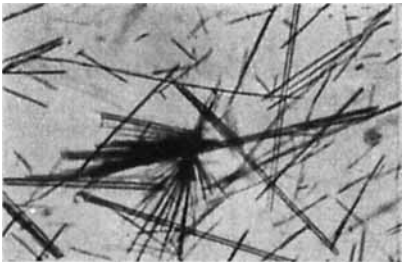


Abb. 10. Kupfer(II)-methyl-äthyl-thiazoniumbromid. ~ 64fach. Farbe: grün

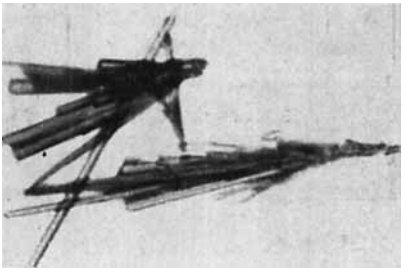


Abb. 11. Nickel(II)-methyl-äthyl-thiazoniumbromid. ~ 100fach. Farbe: rot

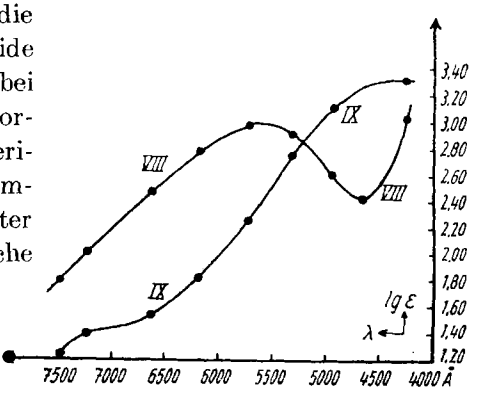


Abb. 12. Lichtabsorptionsmessung (t = 20°). Kurve VIII: Kupfer-methyl-äthyl-thiazoniumsulfat in 98proz. H_2SO_4 m/10³ bis m/10⁴. Kurve IX: Nickel-methyl-äthyl-thiazoniumsulfat in 98proz. H_2SO_4 m/10³ bis m/10⁴

Tabelle 2

Überkomplex	Farbe	Bemerkungen
Kupfer(II)-methyl-äthyl-thiazonium-bromid	dunkelgrün	lange, spitze Nadeln
Nickel(II)-methyl-äthyl-thiazonium-bromid	tiefrot	lange, spitze Nadeln
Kupfer(II)-methyl-äthyl-thiazonium-rhodanid	grün	schillernde Blättchen
Kupfer(II)-methyl-äthyl-thiazonium perchlorat	dunkelblau	mikrokristall. Fällung
Kupfer(II)-methyl-n-butyl-thiazonium-chlorid	grün	nicht erkennbar kristalline Fällungen aus ätherischen Innerkomplexlösungen mit trokkenem Chlorwasserstoff. Löslich in wäßrigen, starken Säuren
Kupfer(II)-methyl-benzyl-thiazonium-chlorid	grün	
Nickel(II)-methyl-n-butyl-thiazonium-chlorid	rot	
Nickel(II)-methyl-benzyl-thiazonium-chlorid	rot	

In Äther sind alle diese Überkomplexe nicht löslich. Auch an den Überkomplexen ist festzustellen, daß die Lichtabsorption (an ihren Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure im Sichtbaren gemessen) von der einfach-homologen Verlängerung einer Seitenkette praktisch unbeeinflußt bleibt; dies zeigen die Abb. 12 und 13[14]). Wie früher am Beispiel der Überkomplexe des Kupfer- bzw. Nickel-dimethyl-thiazons[1]) gefunden, bewirkt die Protonenaufnahme auch hier eine Erniedrigung des (ersten) Absorptionsmaximums und dessen Verschiebung nach größeren Wellenlängen; bei den Kupferkomplexen läßt sich die Verschiebung roh auf etwa 1000 ÅE abschätzen. Der Verlauf der Kupferkomplex - Absorptionskurven deutet auf ein zweites, außerhalb des Meßbereiches im UV gelegenes, Maximum hin. Ein qualitativ ähnliches Bild zeigen schließlich

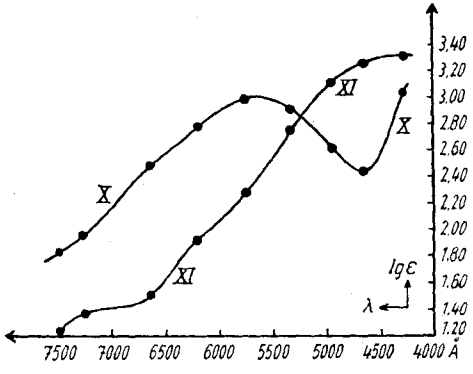


Abb. 13. Lichtabsorptionsmessung (t = 20°). Kurve X: Kupfer-methyl-n-butyl-thiazoniumsulfat in 98proz. H_2SO_4 m/10^3 bis m/10^4. Kurve XI: Nickel-methyl-n-butyl-thiazoniumsulfat in 98proz. H_2SO_4 m/10^3 bis m/10^4

[14]) Hier bedeuten die Konzentrationsangaben Molalitäten.

Überkomplexlösungen von Kupfer- und Nickel-methyl-benzyl-thiazon (Abb. 14). Wir fanden auch bei den höheren Thiazon-Überkomplexen in dem von uns gemessenen Absorptionsgebiet das LAMBERT-BEERsche Gesetz für den angegebenen Konzentrationsbereich erfüllt.

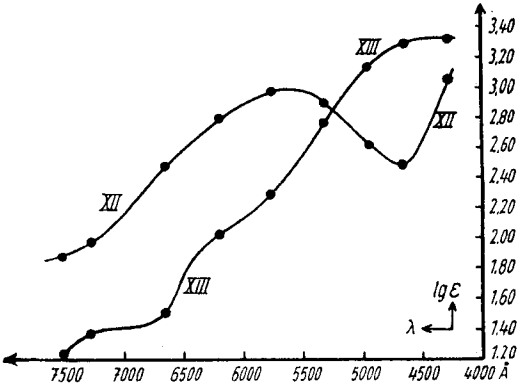


Abb. 14. Lichtabsorptionsmessung (t = 20°). Kurve XII: Kupfer-methyl-benzyl-thiazoniumsulfat in 98proz. H_2SO_4 m/10^3 bis m/10^4. Kurve XIII: Nickel-methyl-benzyl-thiazoniumsulfat in 98proz. H_2SO_4 m/10^3 bis m/10^4

B. Experimentelles

I. Darstellung von Alkylacetessigestern (Vgl. [4])

Äthylacetessigsäure-äthylester (als Beispiel)

In einem Dreihalsschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 23 g Natrium in 450 ml absolutem Alkohol gelöst. Man läßt nach beendeter Umsetzung im Verlauf einer Stunde langsam 130 g Acetessigester zutropfen und anschließend in langsamer Tropfenfolge 120 g Äthylbromid. Unter ständigem Rühren wird das Lösungsgemisch zum Sieden erhitzt. Kurze Zeit nach Beginn des Eintropfens des Alkylhalogenids tritt eine weiße Trübung von Natriumbromid auf, die sich im Verlauf mehrerer Stunden verstärkt. Nach etwa fünfstündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet. Unter weiterem Rühren wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und danach mit viel Wasser versetzt, bis alles Natriumbromid gelöst ist. Dabei setzt sich der entstandene Ester auf der wäßrigen Schicht ab und läßt sich im Scheidetrichter gut abtrennen. Die wäßrige Schicht wird noch einige Male ausgeäthert, abgetrennter Ester mit den Ätherauszügen vereinigt und einige Stunden über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Ätheralkoholgemisches hinterbleibt der Ester als schwach gelbliche, klare Flüssigkeit. Reinigung durch Vakuumdestillation: Kp_{10}: 76—80°, Ausbeute 100—110 g, entsprechend etwa 70% d. Th.

Die Darstellung der höheren Alkylacetessigsäure-äthylester erfolgte in analoger Weise. Jeweils wurden molare Mengen eingesetzt, doch empfiehlt es sich, das Alkylhalogenid in geringem Überschuß anzuwenden, besonders bei der Darstellung von Benzylacetessigester.

II. Darstellung der 1,2-Diketone (Vgl. [5])

Acetylpropionyl (n-Pentandion(2,3)), $CH_3COCOCH_2CH_3$

100 g Äthylacetessigsäure-äthylester werden mit 1,75 l Wasser und 250 g Natronlauge (1:4) versetzt, mehrmals gut geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Danach fügt man zum Verseifungsprodukt 46 g Natriumnitrit, gelöst in 100 ml Wasser, und kühlt das Reaktionsgefäß ab. Unter Durchsaugen von Luft wird das Reaktionsgemisch portionsweise mit Schwefelsäure (1:5) versetzt, wobei keine nitrosen Gase auftreten dürfen. Nach kurzer Zeit tritt infolge von CO_2-Entwicklung Aufschäumen der Lösung ein. Die Reaktion ist beendet, wenn etwa 800 ml verdünnte Säure zugegeben wurden. Die Weiterver-

arbeitung geschieht zweckmäßig in kleineren Anteilen; dazu wird die Flüssigkeit mit etwa dem siebenten Teil ihres Gewichtes an konz. Schwefelsäure versetzt. Um hierbei leicht auftretende Verharzungserscheinungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Säure vorher in den Destillationskolben zu geben. Bei der anschließenden Destillation geht das entstandene Acetylpropionyl mit viel Wasser über. Man trennt jeweils die Diketonschicht ab und rektifiziert die wäßrige Schicht erneut. Bei der Reindestillation geht das Acetylpropionyl als gelbes Öl über, Kp: 107—109°, Ausbeute etwa 30 g = 50% d. Th.

Die Darstellung der höheren 1,2-Diketone erfolgte entsprechend. Da die Löslichkeit der Diketone in Wasser mit wachsender Kettenlänge abnimmt, genügt schon beim Acetylvaleryl eine zweimalige Destillation, um alle Diketon-Anteile auf der wäßrigen Schicht abzuscheiden.

Acetyl-n-butyryl (n-Hexandion(2,3)), $CH_3COCOCH_2CH_2CH_3$, gelbes Öl, Kp: 128°. Acetyl-n-valeryl (n-Heptandion(2,3)), $CH_3COCOCH_2CH_2CH_2CH_3$, gelbes Öl, von süßlichem, bananenartigem Geruch, Kp_8: 47—49°.

Methyl-benzyl-diketon, $CH_3COCOCH_2C_6H_5$, ließ sich gleichfalls nach der Methode von v. PECHMANN[15]) darstellen. Hier setzt man bei der Umsetzung des intermediären Isonitrosoketons zum Diketon dem Reaktionsgemisch 15—20 g Eisen(III)-chloridhydrat zu und erhitzt $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler. Das sich ausscheidende tiefgelbe Öl wird ausgeäthert, getrocknet und nach Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert, Kp: 175—176°.

III. Darstellung der Thiazone

1. Methyl-äthyl-diketon-di-thiosemicarbazon (Methyl-äthyl-thiazon)

7 g Acetylpropionyl, gelöst in 75 ml Äthanol, werden mit einer heißen Lösung von 12 g Thiosemicarbazid in 100 ml Wasser versetzt und die milchig-trübe Mischung auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Alsbald beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes; nach 1—2 Stunden saugt man das entstandene Thiazon heiß ab, kocht zweimal mit heißem Wasser, dreimal mit 96proz. Alkohol aus, saugt wieder ab und trocknet das Produkt im Vakuum-Exsikkator über befeuchtetem Natriumhydroxyd, zuletzt über Phosphor(V)-oxyd. Ausbeute 70—75% d. Th. Schwach gelbes Pulver, Zersetzung unter Braunfärbung oberhalb 235°, löslich in Laugen, in heißer Alkalicarbonatlösung, in heißem Pyridin mit gelber Farbe. $C_7H_{14}N_6S_2$: % C gef. 34,16; 34,14 (ber. 34,13). — % H gef. 5,74; 5,73 (ber. 5,73). — % N gef. 34,18; 34,19 (ber. 34,12).

2. Methyl-n-propyl-diketon-di-thiosemicarbazon (Methyl-n-propyl-thiazon)

Darstellung analog dem vorigen: 5 g Acetyl-n-butyryl wurden in 50 ml Äthanol gelöst und mit 8 g Thiosemicarbazid, gelöst in 100 ml Wasser, umgesetzt. — Blaßgelbes Pulver, Zersetzungspunkt 228°, Löslichkeit in Alkalien entsprechend dem vorigen. $C_8H_{16}N_6S_2$: % C gef. 36,82; 36,80 (ber. 36,90). — % H gef. 6,18; 6,18 (ber. 6,19). — % N gef. 32,17; 32,38 (ber. 32,28).

3. Methyl-n-butyl-diketon-di-thiosemicarbazon (Methyl-n-butyl-thiazon)

Wegen der leichteren Löslichkeit dieses Thiazons in Alkohol wird hier konzentrierter gearbeitet: 5 g Acetyl-n-valeryl, in 35 ml reinem, 96proz. Äthanol gelöst, werden mit einer Lösung von 7 g Thiosemicarbazid in 50 ml heißem Wasser versetzt. Man erhitzt 2—3 Stun-

[15]) H. MÜLLER u. H. v. PECHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2132 (1889).

den unter Rückfluß auf dem Wasserbad und läßt danach abkühlen. Beim Auskochen des Kondensationsproduktes mit heißem Wasser entsteht leicht ein schmieriges, gelbes, zähes Produkt, das heiß abfiltriert, mit kaltem Wasser und kaltem Alkohol gewaschen wird. Methyl-n-butyl-thiazon läßt sich aus viel Alkohol umkristallisieren. — Farblose, spitze Nadeln, bzw. gelblich-weißes Pulver, wird unter Lichteinwirkung gelb, gut löslich in Laugen und Pyridin, schwach löslich in Alkalicarbonatlösungen. Zersetzungspunkt 222°. $C_9H_{18}N_6S_2$: % C gef. 39,38; 39,55 (ber. 39,39). — % H gef. 6,61; 6,61 (ber. 6,61). — % N gef. 30,54; 30,49 (ber. 30,63).

4. Methyl-benzyl-diketon-di-thiosemicarbazon (Methyl-benzyl-thiazon)

Darstellung analog dem vorigen aus Methyl-benzyl-diketon (4-Phenyl-butandion (2,3)) und Thiosemicarbazid. Umsetzung verläuft auf diese Weise nur unvollständig; nach zweistündigem Erhitzen und Absaugen des Reaktionsproduktes findet man im Filtrat unverändertes Thiosemicarbazid. Methyl-benzyl-thiazon ist aus viel Alkohol umkristallisierbar. Kleine, gelbe Kristalle, bzw. gelbes Pulver, Zersetzungspunkt 226°, Löslichkeit in Alkalien analog dem vorigen. $C_{12}H_{16}N_6S_2$: % C gef. 46,75; 46,78 (ber. 46,73). — % H gef. 5,24; 5,26 (ber. 5,23). — % N gef. 27,24; 27,23 (ber. 27,25).

IV. Darstellung der Innerkomplexe (Grundkomplexe)

Kupfer(II)-methyl-äthyl-thiazon (als Beispiel)

Man löst 2,7 g Methyl-äthyl-thiazon in 200 ml 2 n-Natronlauge, filtriert die Lösung durch ein Glasfilter und füllt mit Wasser zum Liter auf. Nebenher bereitet man eine Lösung von 2,5 g krist. Kupfersulfat in 50 ml Wasser, versetzt sie mit 200 ml konz. Ammoniaklösung und füllt zum Liter auf; beide Lösungen enthalten Cu und Thiazon im Molverhältnis 1:1. Die Thiazonatlösung wird in ein 5-Liter-Becherglas gegeben, und unter gutem Rühren werden 800 ml der Tetrammin-kupfer(II)-sulfatlösung im Verlauf von etwa 3 Stunden zugetropft. Man läßt den in fast quantitativer Ausbeute anfallenden, rotbraunkristallinen Kupferkomplex über Nacht absitzen, hebert die gelbe, überschüssige Thiazonlösung bis auf einen geringen Teil ab, trennt diesen völlig in der Zentrifuge ab, wäscht den Komplex in der Zentrifuge viermal mit Wasser, einmal mit absolutem Alkohol und trocknet ihn im Vakuum über Natriumhydroxyd gewichtskonstant. Öfteres Waschen mit Alkohol verringert die Ausbeute wegen merklicher Löslichkeit des Komplexes. — Rotbraune, kristalline Blättchen. Die Darstellung von Kupfer(II)-methyl-n-propyl-thiazon, Kupfer(II)-methyl-n-butyl-thiazon und Kupfer(II)-methyl-benzyl-

Tabelle 3

Verbindung	% N		% Cu	
	gefunden	ber.	gefunden	ber.
Cu-methyl-äthyl-thiazon $C_7H_{12}N_6S_2Cu$ (vgl. Abb. 3, 5)	27,29; 27,27	27,30	20,54; 20,42	20,63
Cu-methyl-propyl-thiazon $C_8H_{14}N_6S_2Cu$	26,14; 26,10	26,11	19,75; 19,73	19,75
Cu-methyl-n-butyl-thiazon $C_9H_{16}N_6S_2Cu$ (Vgl. Abb. 4,6)	25,17; 25,05	25,02	18,83; 18,98	18,91
Cu-methyl-benzyl-thiazon	22,68; 22,81	22,72	17,02; 17,26	17,18

thiazon erfolgte in gleicher Weise durch Fällung aus 0,01 m-Lösungen der Komponenten; die beiden letztgenannten wurden so allerdings nicht kristallin erhalten. Dies läßt sich jedoch durch Umkristallisieren aus heißem Benzol erreichen; Kupfer-methyl-butyl-thiazon erhält man so in Form schöner, langer, roter Nadeln (vgl. Abb. 4). Analysenergebnisse zeigt Tabelle 3.

Die entsprechenden Nickelkomplexe lassen sich analog durch Fällung einer 0,01 m-Thiazonatlösung mit ammoniakalischer 0,01 m-Nickelsalzlösung gewinnen. Zweckmäßig setzt man auch der Thiazonatlösung 100 ml konz. Ammoniaklösung zu. Infolge ihrer geringen Kristallisationstendenz ist es schwierig, die Nickelkomplexe durch direkte Fällung analysenrein zu erhalten — hierzu wählt man den Weg über Hydrolyse der Überkomplexe. Reindarstellung von Nickel(II)-methyl-äthylthiazon: Etwa 3 g durch Fällung erhaltenes, tiefgrünes Rohprodukt wird in 200 ml Schwefelsäure (1:1 verdünnt) zu einer roten Überkomplexlösung gelöst, durch Glasfilter filtriert und hierzu werden 200 ml konz. Bromwasserstoffsäure (konstant siedende) gegeben. Das Nickel(II)-methyl-äthylthiazoniumbromid erscheint in Form braunroter, dicker Kristallfäden, die sich im Verlauf einiger Tage quantitativ in dunkelrote Nadeln umwandeln. Diese werden abfiltriert, mit konz. Bromwasserstoffsäure sorgfältig sulfatfrei (!) gewaschen, und mehrere Tage im Vakuum, zunächst über Natriumhydroxyd, zuletzt in der Trockenpistole über P_2O_5 bei der Temperatur des siedenden Tetrachlorkohlenstoffs, getrocknet. Zur Darstellung des Grundkomplexes überschichtet man den feingepulverten Überkomplex mit 10proz. Ammoniaklösung, rührt gut um und läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Dann filtriert man das in der Durchsicht tiefgrün, in der Aufsicht schwarzviolett erscheinende Nickel(II)-methyl-äthyl-thiazon ab, wäscht gründlich mit Wasser und trocknet über befeuchtetem NaOH im Vakuum gewichtskonstant.

Zur Reindarstellung von Nickel(II)-methyl-n-butyl-thiazon und Nickel(II)-methyl-benzyl-thiazon löst man die durch Fällung erhaltenen Roh-Grundkomplexe in absolutem Äther und leitet in die Lösung trockenen Chlorwasserstoff ein. Alsbald werden die grünen Lösungen rot und die Überkomplexchloride fallen flockig aus. Man filtriert ab, wäscht sorgfältig mit chlorwasserstoffgesättigtem Äther, schließlich mit reinem Äther, dessen letzte Reste von konz. Schwefelsäure im Vakuum-Exsikkator beseitigt werden. Die Hydrolyse zu den reinen Grundkomplexen wird ebenso ausgeführt, wie beim Nickel-methyl-äthyl-thiazon beschrieben. Eine Zusammenstellung von Analysenergebnissen bringt die folgende Tabelle.

Tabelle 4

Verbindung	% N		% Ni	
	gefunden	ber.	gefunden	ber.
Ni-methyl-äthyl-thiazon $C_7H_{12}N_6S_2Ni$	27,82; 27,86	27,74	19,39; 19,49	19,37
Ni-methyl-n-propyl-thiazon $C_8H_{14}N_6S_2Ni$	26,43; 26,48	26,51	18,48; 18,49	18,51
Ni-methyl-n-butyl-thiazon $C_9H_{16}N_6S_2Ni$	25,38; 25,35	25,39	17,61; 17,57	17,73
Ni-methyl-benzyl-thiazon $C_{12}H_{14}N_6S_2Ni$	23,05; 23,17	23,08	15,91; 15,93	16,07

Zur analytischen Bestimmung von Kupfer und Nickel in den Innerkomplexen werden Einwaagen von 200—300 mg in KJELDAHL-Kölbchen mit 5 ml konz. Schwefel-

säure übergossen. Nach Erwärmen auf dem Sandbad und Erkalten gibt man vorsichtig tropfenweise Perhydrol zu, bis der Komplex bei weiterem Erwärmen völlig zerstört ist, kenntlich an nahezu farbloser Lösung. Sollte sich dabei etwas Kupfer- bzw. Nickelsulfat in der Schwefelsäure ausscheiden, so bringt man es durch Wasserzusatz und gelindes Erwärmen in Lösung. Die Bestimmung der Metalle erfolgt dann nach bekannten Methoden.

V. Molekulargewichtsbestimmungen an den Innerkomplexen

Die Bestimmungen der Molekulargröße wurden nach der Camphermethode von RAST[16]) ausgeführt, wobei wir uns zur Schmelzpunktbestimmung des Mikroheiztisches nach BOËTIUS bedienten. Brauchbare Ergebnisse konnten aus Löslichkeitsgründen nur mit den Kupfer- und Nickelinnerkomplexen des Methyl-n-butyl- und Methyl-benzylthiazons erzielt werden; bei letzterem machte sich Anwendung eines 20-fachen Camphermüberschusses nötig. Der Campher war durch mehrfache Sublimation gereinigt worden. Tabelle 5 zeigt die erhaltenen Werte:

Tabelle 5

Verbindung und Molgewicht ber.	Einwaage Komplex mg	Einwaage Campher mg	ΔT °	Molgewicht gefunden
Cu-methyl-n-butyl-thiazon	0,165	2,832	6,9	338
335,94	0,131	2,609	6,1	329
Cu-methyl-benzyl-thiazon	0,165	1,737	10,0	380
369,95	0,187	3,904	5,4	355
Ni-methyl-n-butyl-thiazon	0,370	3,929	11,2	336
331,09	0,281	3,818	9,2	320
Ni-methyl-benzyl-thiazon	0,090	2,143	4,8	350
365,10	0,100	2,075	5,2	371

Diese Ergebnisse erweisen eindeutig die Monomolekularität der Innerkomplexe, wodurch die von uns gegebene Formulierung eine weitere Stütze erhält.

VI. Zur Darstellung der Überkomplexe

Zur Gewinnung der Metallthiazoniumsalze stehen bis jetzt drei Wege offen: 1. Auflösen des Grundkomplexes in einer starken Säure, die lösliche Überkomplexe bildet (z. B. H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4), und Ausfällen schwerlöslicher Überkomplexe (Halogenid, Rhodanid) aus solcher Lösung; 2. Gemeinsames Auflösen von Metallsalz und Thiazon in der Säure zur Überkomplexlösung und Weiterbehandlung wie unter 1.; 3. Bei ätherlöslichen Grundkomplexen (von denen meist keine schwerlöslichen Halogenide aus wäßriger Lösung fällbar sind) wird trockener Halogenwasserstoff eingeleitet, dabei fallen die in Äther nichtlöslichen Überkomplexhalogenide aus. Diese sind nicht sehr beständig, sie verlieren leicht Halogenwasserstoff und müssen nach der Präparation umgehend analysiert werden.

[16]) K. RAST, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1051, 3727 (1922).

Kupfer(II)-methyl-äthyl-thiazoniumbromid (vgl. Abb. 10), $C_7H_{14}N_6Br_2S_2Cu$

Man verreibt 2,5 g krist. Kupfersulfat mit 2,7 g Methyläthylthiazon innig und übergießt das Gemisch mit 200 ml H_2SO_4 (1:1 verdünnt). Nach etwa 2 Stunden hat sich fast alles gelöst, man filtriert die tiefblaue Lösung durch ein Glasfilter und versetzt das Filtrat mit 100 ml konz. Bromwasserstoffsäure (es genügt die konstant siedende). Das grünschillernde Überkomplexbromid fällt kristallin aus, wird abgesaugt, sorgfältig bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion mit konz. Bromwasserstoffsäure gewaschen, und über NaOH gewichtskonstant getrocknet.

Nickel(II)-methyl-äthyl-thiazonium-bromid (vgl. Abb. 11), $C_7H_{14}N_6Br_2S_2Ni$, wird in genau entsprechender Weise dargestellt.

Zur Analyse werden Einwaagen von 200—300 mg des Überkomplexsalzes mit 30—50 ml 10proz. Ammoniaklösung versetzt, gut verrührt und zur Vervollständigung der Hydrolyse über Nacht stehen gelassen. Der unlöslich abgeschiedene Grundkomplex wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, bei 100—110° eine Stunde lang getrocknet und ausgewogen. Im Filtrat bestimmt man dann das Halogen in üblicher Weise. Bei der Beurteilung dieser Analysenwerte ist zu berücksichtigen, daß sich Überkomplexe mit höherem Thiazon als Ligand leicht zersetzen. Tabelle 6 enthält einige Analysenergebnisse.

Tabelle 6

Verbindung	Einwg. mg	Ausw. Grundkompl.		Br^- bzw. Cl^-		N	
		gef. mg	ber. mg	gef. %	ber. %	gef. %	ber. %
Ni-methyl-äthylthiazoniumbromid	552,1	356,4	359,7	34,41	33,94	17,90	18,07
Cu-methyl-butylthiazoniumbromid	240,6	194,3	198,2	17,16	17,16	20,11	20,70

Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß auch die neuen Innerkomplexe bei der Überkomplexbildung 2 Protonenäquivalente pro Mol aufnehmen.

Dem Leiter unseres mikroanalytischen Laboratoriums, Herrn H. Bieling, danken wir für die sorgfältige Ausführung von Elementaranalysen sowie dem Zentralamt für Forschung und Technik der DDR für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Greifswald, Institut für anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1954.