

## 96. Strukturchemische Untersuchungen III. Ammin-Komplexe mit Thiazol und Dithiazolyl

von H. Erlenmeyer und Erich H. Schmid.

(24. VI. 41.)

Das Problem, Beziehungen zwischen der Struktur einer chemischen Verbindung und ihren Eigenschaften nachzuweisen, lässt sich experimentell fördern durch vergleichende Untersuchungen von Stoffpaaren, die eine definierte Strukturverwandtschaft besitzen. Von den zahlreichen möglichen Vergleichsreihen, die sich so gegenüberstellen lassen, hat uns die Verwandtschaft und Ähnlichkeit isosterer Verbindungen bereits in einer Reihe von Mitteilungen beschäftigt<sup>1)</sup>. Es erschien uns lohnend, aus der Gruppe der isosteren Verbindungen ein Verbindungspaar, von dem zahlreiche Derivate mit charakteristischen möglichst spezifischen Eigenschaften zu gewinnen waren, besonders eingehend zu untersuchen. Ein solches Paar bildet Pyridin und Thiazol. Die aromatische  $\{\text{---CH---CH---} \leftrightarrow \text{---CH---CH---}\}$ -Gruppe im Pyridin ist im isosteren Thiazol durch den „aromatischen“ Schwefel  $\{\text{---S---} \leftrightarrow \text{---S---}\}$  ersetzt.

Das entsprechende isostere Paar Benzol-Thiophen ist bereits von verschiedenen Autoren<sup>2)</sup> in zahlreichen Verbindungen verglichen worden, wobei sich weitgehendste Ähnlichkeit in allen Eigenschaften zeigte. In einigen früheren Mitteilungen haben wir auch bereits über eine erste Reihe von vergleichenden Untersuchungen aus der Chemie des Pyridins und Thiazols berichtet. Untersucht wurden in der Absicht, möglichst spezifische Eigenschaften zu vergleichen, einmal biologische Wirkungen<sup>3)</sup> und sodann die Fähigkeit solcher isosterer Verbindungen, mit Metall-Ionen unter Bildung von Komplexen zu reagieren.

Diese Komplexbildungsreaktionen erwiesen sich bei einer Reihe von Prüfungen als besonders geeignet, um den spezifischen Einfluss der Struktur zu untersuchen und zu charakterisieren. Die bisherigen Ergebnisse sind aus der folgenden kurzen Zusammenstellung zu ersehen.

1. Die ersten vergleichenden Untersuchungen wurden mit 8-Oxy-chinolin und dem für diesen Zweck synthetisierten 4-Oxy-benzthiazol ausgeführt. Die Bildung sogenannter Innerkomplexsalze ist beim 8-Oxy-chinolin seit langem bekannt<sup>4)</sup>. 4-Oxy-benzthiazol gibt, wie wir fanden, ähnliche einfache Innerkomplexsalze, z. B. mit  $\text{Cu}^{+}$ ,

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung: Über isostere und strukturähnliche Verbindungen XII, *Helv.* **22**, 928 (1939).

<sup>2)</sup> Siehe besonders die Arbeiten von *W. Steinkopf* und Mitarbeitern: Studien in der Thiophenreihe, LV. Mitteilung, A. **545**, 45 (1940); Zusammenstellung älterer Arbeiten: *H. Erlenmeyer* und *M. Leo*, *Helv.* **16**, 1381 (1933).

<sup>3)</sup> *H. Erlenmeyer* und *H. v. Meyenburg*, *Helv.* **20**, 204 (1937).

<sup>4)</sup> *R. Berg*: Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin, 2. Auflage (1938).

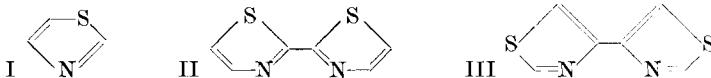
Ni<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>. Jedoch fehlt beim 4-Oxy-benzthiazol<sup>1)</sup> die für 8-Oxy-chinolin charakteristische Gruppe von Verbindungen mit TiO<sup>++</sup>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>++</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Eine strukturchemische Begründung lässt sich für dieses unterschiedliche Verhalten nicht geben, umso weniger als über den komplexchemischen Aufbau dieser Verbindungen mit 8-Oxy-chinolin nichts Sichereres bekannt ist.

2. Als zweites Beispiel wurde die Bildung von Innerkomplexsalzen mit Ni<sup>++</sup> geprüft. Zu den Oximen, die wie Diacetyl-dioxim mit Ni<sup>++</sup> einen spezifischen Nebenvalenzring bilden, gehören auch 2-Pyridyl-methyl-ketoxim und 2-Pyridyl-phenyl-ketoxim. Die isosteren Thiazolverbindungen 4-Thiazolyl-methyl-ketoxim und 4-Thiazolyl-phenyl-ketoxim wurden hergestellt und ihr Verhalten gegen Ni<sup>++</sup> geprüft<sup>2)</sup>. Es zeigte sich, dass diese Thiazolderivate im Gegensatz zu den Pyridinverbindungen mit Ni<sup>++</sup> nicht reagieren.
3. Als weitere spezifische Innerkomplexverbindungen der Pyridinreihe können die aus 2,2'-Dipyridyl und auch aus o-Phenanthrolin mit Fe<sup>++</sup> sich bildenden Komplexe vom Typus  $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2-}$  gelten<sup>3)</sup>. Für Vergleichszwecke stellten wir 2,2'-Dithiazolyl<sup>4)</sup> und *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser* 4,4'-Dithiazolyl<sup>5)</sup> sowie das mit o-Phenanthrolin isostere Pyridino-2,3':4,5-benzthiazol her<sup>6)</sup>. Die für die Verbindungen der Pyridinreihe charakteristischen Komplexe, in denen Eisen die Koordinationszahl 6 betätigt, konnten mit den Thiazolderivaten nicht erhalten werden. In den z. T. gefärbten Salzen, die mit Fe<sup>++</sup> erhalten wurden<sup>7)</sup>, betätigte Eisen nur die Koordinationszahl 4.

Das andersartige Verhalten der Thiazolverbindungen, verglichen mit den entsprechenden Pyridinverbindungen, bei diesen unter 2 und 3 angeführten z. T. sehr spezifischen Komplexbildungsvorgängen, wurde auf Unterschiede in der aromatischen Struktur der beiden Ringsysteme zurückgeführt, die sich z. B. in abweichenden Valenzwinkeln der spezifischen Gruppen auswirken. Bei den mit Ni<sup>++</sup> und Fe<sup>++</sup> in der Pyridinreihe zu erhaltenen Verbindungen handelt es sich, wenn man der von *Biltz*<sup>8)</sup> gegebenen Klassifikation folgt, um typische Durchdringungskomplexe.

Wichtig für die Ergänzung dieser Versuche mit „Durchdringungskomplexen“ war die Darstellung von Verbindungen aus der noch unbekannten Gruppe von „normalen“ Komplexen mit Thiazol oder Thiazolderivaten und ein Vergleich derselben mit entsprechenden Pyridinverbindungen. Wir bringen daher im folgenden die Beschreibung einiger Koordinationsverbindungen mit Thiazol (I), 2,2'-Dithiazolyl (II) und 4,4'-Dithiazolyl (III), die mit den entsprechenden Amminen der Pyridinreihe verglichen wurden. In den Tabellen 1—3 sind die untersuchten Verbindungen beider Reihen gegenübergestellt<sup>9)</sup>.



<sup>1)</sup> *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*, *Helv.* **21**, 1695 (1938).

<sup>2)</sup> *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*, *Helv.* **23**, 198 (1940).

<sup>3)</sup> *F. Blau*, *M.* **19**, 647 (1898).

<sup>4)</sup> *H. Erlenmeyer* und *E. H. Schmid*, *Helv.* **22**, 698 (1939).

<sup>5)</sup> *Helv.* **22**, 938 (1939). <sup>6)</sup> *Helv.* **23**, 328 (1940). <sup>7)</sup> *Helv.* **23**, 1268 (1940).

<sup>8)</sup> *Z. anorg. Ch.* **164**, 345 (1927); siehe *W. Klemm*: „Magnetochemie“ (1936), S. 183.

<sup>9)</sup> In den Formeln benutzen wir zur besseren Lesbarkeit als Abkürzungen: en = Äthylendiamin; Py = Pyridin; Dipy = Dipyridyl; Thiaz = Thiazol; Dithiaz = Dithiazolyl.

## A. Kobalt(II)-ammine mit Thiazol.

Tabelle 1.

|   |             |  |            |
|---|-------------|--|------------|
| $\alpha$ $\text{CoCl}_2 \cdot 2$ (Thiaz)  | rotviolett  | $\alpha$ $\text{CoCl}_2 \cdot 2$ (Py)  | violett    |
| $\beta$ $\text{CoCl}_2 \cdot 2$ (Thiaz)   | blauviolett | $\beta$ $\text{CoCl}_2 \cdot 2$ (Py)   | dunkelblau |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 4$ (Thiaz)           | hellviolett | $\text{CoCl}_2 \cdot 4$ (Py)           | rotviolett |
| $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 4$ (Thiaz) | hellrot     | $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 4$ (Py) | hellrot    |

Di-thiazol-kobalt(II)-chlorid:  $\text{CoCl}_2 \cdot 2$  (Thiaz).

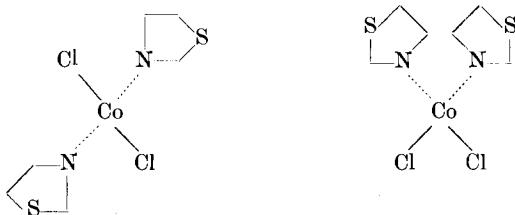
Vergleichsverbindung der Pyridinreihe<sup>1)</sup>: 2 Mol Pyridin geben mit 1 Mol  $\text{CoCl}_2$  zwei in Farbe und Eigenschaften verschiedene Formen einer Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 2$  Py. Die violette  $\alpha$ -Form ist stabil, während die blaue  $\beta$ -Form sich mit der Zeit in die  $\alpha$ -Form verwandelt.

Versetzt man 0,1 g  $\text{CoCl}_2$  wasserfrei, in absolutem Alkohol gelöst, mit 0,17 g Thiazol (2 Mol) und erwärmt, so erhält man beim Abkühlen eine Abscheidung rotvioletter Krystalle, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen und für die die Analyse die Formel  $\text{CoCl}_2 \cdot 2$  (Thiaz) ergibt.

4,380; 5,004 mg Subst. gaben 0,372; 0,428 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (27°, 741 mm; 26°, 741 mm)

$(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{CoCl}_2$  Ber. N 9,33 Gef. N 9,55; 9,3%

Die Verbindung beginnt bei 172° zu sintern und entspricht der oben erwähnten stabilen  $\alpha$ -Form des  $\text{CoCl}_2 \cdot 2$  (Py). Kocht man die rotvioletten Krystalle von  $\text{CoCl}_2 \cdot 2$  (Thiaz) in Chloroform, so erhält man aus der blauen Lösung die Abscheidung von blauvioletten Krystallen einer  $\beta$ -Form. Nach einiger Zeit verwandeln sich die getrockneten blauvioletten Krystalle wieder in die rotvioletten Krystalle der  $\alpha$ -Form. Nach A. Hantzsch handelt es sich bei diesen Formen um cis-trans-Isomere, so dass für die beschriebenen Verbindungen folgende Formeln zu diskutieren wären.

Tetra-thiazol-kobalt(II)-chlorid:  $\text{CoCl}_2 \cdot 4$  (Thiaz).

Vergleichsverbindung der Pyridinreihe<sup>2)</sup>: Aus  $\text{CoCl}_2$  und Pyridin im Überschuss bilden sich rotviolette Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{CoCl}_2 \cdot 4$  (Py).

0,1 g  $\text{CoCl}_2$  in wenig absolutem Alkohol gelöst, werden mit 0,5 g Thiazol versetzt und die Lösung erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung erfolgt eine Abscheidung von hellvioletten Krystallen. Die mit Benzol gewaschenen Krystalle wurden zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $\text{CoCl}_2 \cdot 4$  (Thiaz).

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, Z. anorg. Ch. 159, 299 (1926); F. Reitzenstein, A. 282, 273 (1894).

<sup>2)</sup> F. Reitzenstein, loc. cit. S. 275.

5,016; 4,073 mg Subst. gaben 0,546; 0,444 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 733 mm; 23°, 733 mm)  
(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NS)<sub>4</sub>CoCl<sub>2</sub> Ber. N 11,91 Gef. N 12,02; 12,12%

Die Pyridinverbindung CoCl<sub>2</sub> · 4(Py) besitzt deutlich einen mehr roten Farbton.

**Tetra-thiazol-kobalt(II)-rhodanid:** Co(CNS)<sub>2</sub> · 4(Thiaz).

Vergleichsverbindung der Pyridinreihe<sup>1)</sup>: Die Verbindung Co(CNS)<sub>2</sub> · 4(Py) wird aus Co(CNS)<sub>2</sub> mit Pyridin in hellroten Krystallen erhalten.

Gibt man zu einer amyalkoholischen Lösung von Kobalt(II)-rhodanid unter Röhren Thiazol in geringem Überschuss, so fällt ein hellrotes schwer lösliches Salz aus. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol lässt sich die Verbindung reinigen. Nach der Analyse kommt der Verbindung die Formel Co(CNS)<sub>2</sub> · 4(Thiaz) zu.

3,065; 3,668 mg Subst. gaben 0,442; 0,533 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 739 mm; 20°, 739 mm)  
(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NS)<sub>4</sub> · Co(CNS)<sub>2</sub> Ber. N 16,31 Gef. N 16,28; 16,46%

### B. Ammine mit 4,4'-Dithiazolyl und 2,2'-Dithiazolyl.

Von den Derivaten des Pyridins bildet besonders 2,2'-Dipyridyl eine Reihe von interessanten Komplexverbindungen, von denen das Komplex-ion [Fe(Dipy)<sub>3</sub>]<sup>..</sup> analytisch zum Nachweis von Fe<sup>..</sup> benutzt wird<sup>2)</sup>. Die Beobachtung, dass 4,4'-Dithiazolyl sowie 2,2'-Dithiazolyl mit Fe<sup>..</sup> Komplexe anderer Zusammensetzung liefert, wurde bereits erwähnt. Weitere Komplexverbindungen mit diesen Dithiazolylen werden im folgenden beschrieben.

#### 1. Nickel(II)- und Kupfer(II)-ammine.

Tabelle 2.

|  |   |
|--|---|
| [Ni(4,4'-Dithiaz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> · 6 1/2 H <sub>2</sub> O | [Ni(2,2'-Dipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> · 6 1/2 H <sub>2</sub> O |
| pfirsichblütenfarbig   | rot   |
| NiCl <sub>2</sub> (2,2'-Dithiaz) · 4 H <sub>2</sub> O                    | —   |
| hellgrün   |   |
| CuSO <sub>4</sub> · (4,4'-Dithiaz) · 2 H <sub>2</sub> O                  | CuSO <sub>4</sub> (2,2'-Dipy) · 2 H <sub>2</sub> O                    |
| hellblau   | hellblau  |
| CuSO <sub>4</sub> · (4,4'-Dithiaz) · 5 H <sub>2</sub> O                  | —   |
| blaugrün   |   |

**Tri(4,4'-dithiazolyl)-nickel(II)-chlorid:**  
[Ni(4,4'-Dithiaz)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · 6 1/2 H<sub>2</sub>O.

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe<sup>3)</sup>: Mit NiCl<sub>2</sub> und Dipyridyl erhält man ein dunkelrotes Salz von der Formel [Ni(2,2'-Dipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · 6 1/2 H<sub>2</sub>O.

Eine Lösung von 160 mg NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 10 cm<sup>3</sup> Wasser wird mit einer Lösung von 260 mg 4,4'-Dithiazolyl in 30 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt. Der entstehende pfirsichblütenfarbige Niederschlag wird abgetrennt und mit Aceton gewaschen. Die Analyse ergab die Formel [Ni(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · 6 1/2 H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> F. Reitenstein, Z. anorg. Ch. 32, 304 (1902).

<sup>2)</sup> Siehe F. Feigl: „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen“, 3. Auflage (1938), S. 95 und 228. <sup>3)</sup> G. T. Morgan und F. Burstell, Soc. 1931, 2213.

4,395; 4,750 mg Subst. gaben 0,446; 0,491 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 719 mm; 21°, 719 mm)  
159,6 mg Subst. gaben 62,1 mg Ni(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>)  
10,74; 11,990 mg Subst. gaben 4,330; 4,770 mg AgCl  
[(Ni(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> · 6½ H<sub>2</sub>O Ber. N 11,19 Ni 7,81 Cl 9,45%  
Gef. „ 11,18; 11,35 „ 7,91 „ 9,97; 9,84%

Die entsprechende Di-pyridylverbindung besitzt einen dunkleren Farbton.

2, 2'-Dithiazolyl-nickel(II)-chlorid:  
NiCl<sub>2</sub>(2, 2'-Dithiaz) · 4 H<sub>2</sub>O.

Ein entsprechender Ansatz mit 2, 2'-Dithiazolyl und Nickel(II)-chlorid ergab keinen Niederschlag. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels hinterbleibt eine zähflüssige Masse, aus der sich nach der Entfernung von überschüssigem Dithiazolyl mit Benzol hellgrüne Krystalle gewinnen liessen. Nach der Analyse hat die Verbindung die Formel NiCl<sub>2</sub>(2, 2'-Dithiaz) · 4 H<sub>2</sub>O.

4,900; 4,010 mg Subst. gaben 0,348; 0,289 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 721 mm; 23°, 721 mm)  
9,620; 10,330 mg Subst. gaben 1,540; 1,670 mg Ni  
NiCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) · 4 H<sub>2</sub>O Ber. N 7,57 Ni 15,86%  
Gef. „ 7,70; 7,76 „ 16,01; 16,17%

Die Versuchsergebnisse zeigen einmal, dass Nickel(II) im Gegensatz zum Eisen(II) mit 4, 4'-Dithiazolyl die dem 2, 2'-Dipyridylkomplex entsprechende Verbindung mit der Koordinationszahl 6 liefert. Hingegen ergibt Nickel(II) mit 2, 2'-Dithiazolyl eine Verbindung, in der nur eine Molekel 2, 2'-Dithiazolyl koordinativ gebunden wird.

4, 4'-Dithiazolyl-kupfer(II)-sulfat: CuSO<sub>4</sub> · (4, 4'-Dithiaz) · 2 H<sub>2</sub>O.

Vergleichsverbindungen der Dipyridylreihe<sup>1)</sup>: Aus CuSO<sub>4</sub>-Lösungen mit Dipyridyl lassen sich, je nach der zugefügten Menge, die Salze gewinnen CuSO<sub>4</sub>(2, 2'-Dipy) · 2 H<sub>2</sub>O und CuSO<sub>4</sub>(2, 2'-Dipy)<sub>2</sub>, beide in Form hellblauer Krystalle.

Man löst 40 mg CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O in 5 cm<sup>3</sup> Wasser, sowie 28 mg 4, 4'-Dithiazolyl in wenig Aceton und mischt die beiden Lösungen. Durch vorsichtigen Zusatz von Aceton wird eine Abscheidung von hellblauen Krystallen erzeugt. Mit Aceton gewaschen und aus Wasser umkristallisiert, besitzt die Verbindung auf Grund der Analyse die Formel CuSO<sub>4</sub> · (4, 4'-Dithiaz) · 2 H<sub>2</sub>O.

2,975; 3,339 mg Subst. gaben 0,205; 0,231 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19,5°, 740 mm; 18°, 740 mm)  
4,733; 3,908 mg Subst. gaben 1,057; 0,883 mg CuO  
(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) · CuSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O Ber. N 7,93 Cu 18,04%  
Gef. „ 7,83; 7,90 „ 18,05; 17,84%

Di-(4, 4'-dithiazolyl)-kupfer(II)-sulfat:  
CuSO<sub>4</sub> · (4, 4'-Dithiaz)<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O.

Man löst 40 mg CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O in 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 60 mg 4, 4'-Dithiazolyl in wenig Aceton, mischt die Lösungen und fällt mit

<sup>1)</sup> F. Blau, M. 19, 684 (1898).

Aceton vorsichtig blaugrüne Krystalle aus, die noch mit Aceton gewaschen werden.

4,457 mg Subst. gaben 0,372 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16,5°, 735 mm)

5,396 mg Subst. gaben 0,744 mg CuO

(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O Ber. N 9,56 Cu 10,85%  
Gef. „ 9,52 „ 11,01%

## 2. Platin(II)-ammine mit 4,4'-Dithiazolyl.

Tabelle 3.

|  |  |
|--|--|
| PtCl <sub>2</sub> (4,4'-Dithiaz)<br>hellgelb                                 | PtCl <sub>2</sub> (2,2'-Dipy)<br>gelb → rot  |
| [Pt en (4,4'-Dithiaz)] Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O<br>weiss            | [Pt en (2,2'-Dipy)] Cl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O<br>hellgelb                      |
| [Pt en (4,4'-Dithiaz)] J <sub>2</sub><br>weiss                               | [Pt en (2,2'-Dipy)] J <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O<br>gelb                             |
| [Pt(4,4'-Dithiaz)·NH <sub>3</sub> J] J<br>gelb                               | [Pt(2,2'-Dipy)·NH <sub>3</sub> J] J·H <sub>2</sub> O<br>orange                           |
| [Pt(4,4'-Dithiaz) <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O<br>gelb | [Pt(2,2'-Dipy) <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub><br>(nur in Lösung bekannt)                 |
| [Pt(4,4'-Dithiaz) <sub>2</sub> ] J <sub>2</sub><br>gelb → orange             | [Pt(2,2'-Dipy) <sub>2</sub> ] J <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O<br>gelb → rot → schwarz |

### 4,4'-Dithiazolyl-platin(II)-chlorid: PtCl<sub>2</sub>·(4,4'-Dithiaz).

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe<sup>1)</sup>: K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, wird mit Dipyridyl in Aceton durch Erwärmen zur Reaktion gebracht. PtCl<sub>2</sub>(2,2'-Dipy) scheidet sich in gelben Krystallen ab.

1 g Kaliumtetrachloroplatinat(II), K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], wird in 125 g Wasser, mit 5 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure angesäuert, gelöst. Man fügt 0,45 g 4,4'-Dithiazolyl in 15 cm<sup>3</sup> Aceton hinzu und erhitzt die Lösung auf dem Wasserbad, wobei sich ein schwer lösliches hellgelbes Salz abzuscheiden beginnt. Wird das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die überstehende Lösung farblos geworden ist, so erhält man in guter Ausbeute hellgelbe Krystalle, die in kaltem Wasser und organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. — Das Vergleichspräparat der Dipyridylreihe ist in Wasser leichter löslich. — Die Analyse ergab für die Dithiazolylverbindung die Formel PtCl<sub>2</sub>·(4,4'-Dithiaz).

4,274 mg Subst. gaben 0,233 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 735 mm)

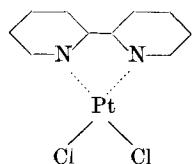
8,075; 4,913 mg Subst. gaben 3,625; 2,199 mg Pt

PtCl<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) Ber. N 6,45 Pt 44,93%  
Gef. „ 6,23 „ 44,89; 44,76%

Die Verbindung der Dipyridylreihe, PtCl<sub>2</sub>·(2,2'-Dipy), beansprucht besonderes Interesse, indem sie die Eigenschaft besitzt, in zwei isomeren Formen aufzutreten, ohne dass es bisher möglich war, die Natur dieser Isomerie zu deuten. Eine *eis-trans*-Isomerie, wie

<sup>1)</sup> G. T. Morgan und F. Burstell, Soc. 1934, 965; siehe auch H. J. Emeléus und J. Anderson: „Ergebnisse und Probleme der anorganischen Chemie“ (1940), S. 111.

beim  $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{Py})$ , kommt hier, wo durch 2,2'-Dipyridyl die Struktur durch die Chelatgruppen festgelegt ist, nicht in Frage. Wie Anderson festgestellt hat



gibt das dem Dipyridyl so ähnliche o-Phenanthrolin diese anormale isomere Form nicht<sup>1)</sup>.

### Versuche zur Darstellung einer isomeren Form des $\text{PtCl}_2 \cdot (4,4'\text{-Dithiaz})$ .

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe<sup>2)</sup>: Die rote Form des  $\text{PtCl}_2(2,2'\text{-Dipy})$  konnte auf zweierlei Weise erhalten werden. Einmal lässt sich die gelbe Form durch Erwärmen in Pyridin und Einengen der Lösung bei ca. 90° bis zur beginnenden Krystallisation in die rote Form umwandeln. Sodann ergibt  $[\text{Pt en} (4,4'\text{-Dipy})]\text{Cl}_2$ , in wenig konz. Salzsäure erhitzt, die Krystalle der roten Form.

Weder nach dem ersten Verfahren liessen sich die gelben Krystalle von  $\text{PtCl}_2(4,4'\text{-Dithiaz})$  verwandeln, noch konnte ausgehend von  $[\text{Pt en} (4,4'\text{-Dithiaz})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dessen Darstellung weiter unten beschrieben wird, eine anders gefärbte Verbindung erhalten werden.

Bei mehreren Versuchen, in denen  $[\text{Pt en} (4,4'\text{-Dithiaz})]\text{Cl}_2$  in konz. HCl gekocht wurde, bildeten sich jedesmal gelbe  $\text{PtCl}_2(4,4'\text{-Dithiaz})$ -Krystalle, ohne dass sich daneben ein anderes Produkt zeigte. Die gelben Krystalle analysiert ergaben:

4,125 mg Subst. gaben 1,840 mg Pt

$\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2)$  Ber. Pt 44,93 Gef. Pt 44,61%

Die für diesen Versuch benötigte Verbindung  $[\text{Pt en} (4,4'\text{-Dithiaz})]\text{Cl}_2$  konnte aus  $\text{PtCl}_2(4,4'\text{-Dithiaz})$  und Äthylendiamin gewonnen werden. Auch noch einige andere Derivate dieser Verbindung wurden hergestellt, deren Zusammenhang mit  $\text{PtCl}_2(4,4'\text{-Dithiaz})$  aus der Tabelle 4 zu ersehen ist.

Tabelle 4.

$[\text{PtNH}_3(4,4'\text{-Dithiaz})\text{J}]\text{J}$

↑  $\text{NH}_3$ , KJ

$\text{PtCl}_2 \cdot (4,4'\text{-Dithiaz})$

↓  
Äthylendiamin

$[\text{Pt en} (4,4'\text{-Dithiaz})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

↓  
KJ

$[\text{Pt en} (4,4'\text{-Dithiaz})]\text{J}_2$

↓  
Dithiazolyl

$[\text{Pt}(4,4'\text{-Dithiaz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

↓  
KJ

$[\text{Pt}(4,4'\text{-Dithiaz})_2]\text{J}_2$

1) H. J. Emeléus und J. Anderson, loc. cit. S. 112.

2) G. T. Morgan und F. Burstell, Soc. 1934, 965; siehe auch H. J. Emeléus und J. Anderson: „Ergebnisse und Probleme der anorganischen Chemie“ (1940), S. 111.

#### 4, 4'-Dithiazolyl-äthylendiamin-platin(II)-chlorid:

[Pt en (4,4'-Dithiaz)] Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe<sup>1)</sup>: Man erhitzt PtCl<sub>2</sub>(2,2'-Dipy) in wässriger Lösung mit Äthylendiamin, engt die Lösung ein und erhält beim Abkühlen das gelbe leicht lösliche [Pt en (2,2'-Dipy)] Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.

Versucht man durch Kochen von PtCl<sub>2</sub>(4,4'-Dithiaz) in einer wässrigen Lösung von Äthylendiamin den Komplex aufzubauen, so erhält man nur Zersetzungspprodukte. Die Verbindung wurde aber gewonnen, indem 150 mg PtCl<sub>2</sub>(4,4'-Dithiaz) und 300 mg Äthylendiamin-chlorhydrat in 35 cm<sup>3</sup> Wasser in der Wärme mit 50 mg Silberoxyd versetzt und unter Rückfluss 3 Stunden gekocht wurden. Nach der Filtration wurde das Filtrat stark eingeeengt; beim Abkühlen scheiden sich lange weisse Nadeln ab. Die Analyse der Verbindung ergab die Formel [Pt en (4,4'-Dithiaz)] Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.

3,954 mg Subst. gaben 0,365 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 743 mm)

4,951; 3,538; 4,132 mg Subst. gaben 1,898; 1,356; 1,576 mg Pt

Pt(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>) Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O      Ber. N 10,94      Pt 38,09%  
Gef. „, 10,60 „, 38,34; 38,33; 38,14%

#### 4, 4'-Dithiazolyl-äthylendiamin-platin(II)-jodid:

[Pt en (4,4'-Dithiaz)] J<sub>2</sub>

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe: Aus [Pt en (2,2'-Dipy)] Cl<sub>2</sub> lässt sich durch Umsatz in wässriger Lösung mit Kaliumjodid direkt das [Pt en (2,2'-Dipy)] J<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O gewinnen.

Aus der wässrigen Lösung des [Pt en (4,4'-Dithiaz)] Cl<sub>2</sub> lässt sich mit Kaliumjodid direkt das [Pt en (4,4'-Dithiaz)] J<sub>2</sub> in weissen Nadeln fällen, die in Wasser schwer löslich sind.

5,860 mg Subst. gaben 0,426 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 742 mm)

1,485 mg Subst. gaben 0,430 mg Pt

Pt(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>) J<sub>2</sub>      Ber. N 8,27      Pt 28,80%  
Gef. „, 8,38 „, 28,96%

#### Jodo-4, 4'-dithiazolyl-ammin-platin(II)-jodid:

[Pt(4,4'-Dithiaz) NH<sub>3</sub> · J] J

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe<sup>1)</sup>: [Pt(2,2'-Dipy) NH<sub>3</sub>] J · H<sub>2</sub>O erhält man über [Pt 2(NH<sub>3</sub>) · (2,2'-Dipy)] J<sub>2</sub> durch Erhitzen in wässriger Lösung in Form von orange-roten Krystallen.

130 mg PtCl<sub>2</sub> · (4,4'-Dithiaz) und 70 mg Ammoniumchlorid in 20 cm<sup>3</sup> Wasser werden mit 70 mg Silberoxyd versetzt und 2 1/4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man filtriert und fügt zum hellgelben Filtrat Kaliumjodidlösung; von einer etwaigen Trübung wird abfiltriert, nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad fallen hellgelbe Krystalle aus.

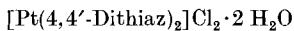
3,782; 2,738 mg Subst. gaben 0,220; 0,159 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 743 mm; 17°, 741 mm)

3,295; 3,319 mg Subst. gaben 1,012; 1,016 mg Pt

Pt(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>J) J      Ber. N 6,65      Pt 30,76%  
Gef. „, 6,69; 6,66 „, 30,71; 30,61%

<sup>1)</sup> G. T. Morgan und F. Burstell, Soc. 1934, 965; siehe auch H. J. Emeléus und J. Anderson: „Ergebnisse und Probleme der anorganischen Chemie“ (1940), S. 111.

### Di-(4, 4'-dithiazolyl)-platin(II)-chlorid:



Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe<sup>1)</sup>:  $[\text{Pt}(2,2'\text{-Dipy})_2\text{Cl}_2$  ist nur in Lösung bekannt.

150 mg  $\text{PtCl}_2(4,4'\text{-Dithiaz})$  werden mit 150 mg 4,4'-Dithiazolyl in 35 cm<sup>3</sup> Wasser während 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis sich fast alles  $\text{PtCl}_2(4,4'\text{-Dithiaz})$  gelöst hat. Man filtriert und engt die Lösung stark ein. Beim Abkühlen scheiden sich lange blassgelbe Nadeln von  $[\text{Pt}(4,4'\text{-Dithiaz})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ab, die in Wasser leicht löslich sind.

2,975; 3,265 mg Subst. gaben 0,238; 0,257 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2$  (23°, 720 mm; 21°, 721 mm)  
2,556; 3,009 mg Subst. gaben 0,775; 0,922 mg Pt

|   |                   |                 |
|---|-------------------|-----------------|
| $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | Ber. N 8,78       | Pt 30,56%       |
|   | Gef. „ 8,72; 8,68 | „ 30,32; 30,64% |

### Di-(4, 4'-dithiazolyl)-platin(II)-jodid:



Die Verbindung  $[\text{Pt}(2,2'\text{-Dipy})_2\text{J}_2$  lässt sich den Angaben von *G. T. Morgan* und *F. Burstell* folgend bei der Bildung in Form von gelben Krystallen erhalten, die sich aber in der Lösung sehr bald in eine rote Modifikation umwandeln. Aus dieser bildete sich beim Erwärmen eine dritte schwarze Modifikation. Die entsprechende Verbindung der 4,4'-Dithiazolylreihe konnte in einer gelben und einer orangen Form erhalten werden.

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe<sup>1)</sup>: Man erhitzt  $\text{PtCl}_2(2,2'\text{-Dipy})$  mit 2,2'-Dipyridyl in Wasser, engt die Lösung ein und filtriert. Jetzt versetzt man die Lösung mit Kaliumjodid und erhält so das gelbe schwer lösliche  $[\text{Pt}(2,2'\text{-Dipy})_2\text{J}_2$ , aus dem sich in wässriger Lösung bald eine rote Modifikation bildet. Bei leichtem Erwärmen wird sodann die schwarze Form erhalten.

Versetzt man die wässrige Lösung von  $[\text{Pt}(4,4'\text{-Dithiaz})_2\text{Cl}_2$  mit Kaliumjodidlösung, so erhält man einen hellgelben Niederschlag von  $[\text{Pt}(4,4'\text{-Dithiaz})_2\text{J}_2$ . Lässt man diesen Niederschlag 2 Tage in wässriger Lösung stehen, so bildet sich eine orange gefärbte Modifikation des  $[\text{Pt}(4,4'\text{-Dithiaz})_2\text{J}_2$ .

5,520; 4,925; 2,940 mg Subst. gaben 0,353; 0,319; 0,194 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2$  (14,5°, 737 mm; 22°, 720 mm; 24°, 720 mm)  
9,020 mg Subst. gaben 2,250 mg Pt

|   |                         |           |
|---|-------------------------|-----------|
| $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2)_2\text{J}_2$ | Ber. N 7,13             | Pt 24,84% |
|   | Gef. „ 7,36; 7,08; 7,16 | „ 24,72%  |

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

<sup>1)</sup> *G. T. Morgan* und *F. Burstell*, Soc. 1934, 965; siehe auch *H. J. Emeléus* und *J. Anderson*: „Ergebnisse und Probleme der anorganischen Chemie“ (1940), S. 111.