

### 380. L. Tschugaeff: Über Komplexverbindungen organischer Disulfide.

[XIV. Mitteilung über Komplexverbindungen; aus dem Chem. Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingeg. am 16. Juni 1908; vorgetr. in der Sitzung v. 15. Juni 1908 v. Verf.)

In meinen früheren Arbeiten über Komplexverbindungen ist bereits der Einfluß, welchen die Ringbindung auf den Beständigkeitsgrad der verschiedenartigsten Komplexe auszuüben vermag, hervorgehoben worden <sup>1)</sup>.

Bei der Übersicht des umfangreichen diesbezüglichen Tatsachenmaterials hat es sich nämlich herausgestellt<sup>2)</sup>, daß ceteris paribus vor allem denjenigen Komplexverbindungen die größte Beständigkeit zukommt, welche unter Bildung fünfgliedriger Ringe aus ihren Komponenten entstehen. Den fünfgliedrigen Ringen schließen sich in dieser Hinsicht auch die sechsgliedrigen gewissermaßen an.

Dennoch scheinen gewisse Tatsachen darauf hinzuweisen, daß den sechsgliedrigen Ringkomplexen meistens ein merklich geringerer Beständigkeitsgrad als den fünfgliedrigen zukommt.

Es soll nun in dieser Mitteilung der Beweis erbracht werden, daß ganz ähnliche Verhältnisse auch bei gewissen schwefelhaltigen Komplexverbindungen vorliegen.

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß die organischen Monosulfide (R)(R')S mit einer Anzahl Schwermetallsalze Doppelverbindungen eingehen<sup>3)</sup>. Einige von diesen Verbindungen zeichnen sich durch beträchtlichen Beständigkeitsgrad aus, z. B. die Platin-, Palladium- und Quecksilberverbindungen. Von anderen Metallsalzen, z. B. von den Cuprerverbindungen, lassen sich dagegen nur recht unbeständige Verbindungen ableiten; anderen wieder, wie z. B. den Nickelsalzen, scheint die Fähigkeit zur Bildung derartiger Komplexe vollkommen abzugehen.

Meine eignen Versuche, über die ich hier in aller Kürze berichten will, erstrecken sich auf die organischen Disulfide von der allgemeinen Formel: R.S.(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.S.R', welche in der betreffenden

<sup>1)</sup> L. Tschugaeff: Untersuchungen über Komplexverbindungen, Moskau 1906, S. 123 u. ff. Ztschr. für anorg. Chemie **46**, 168. Diese Berichte **39**, 3190 [1906]. Journ. für prakt. Chemie N. F. **75**, 153, **76**, 88.

<sup>2)</sup> Vergl. darüber auch besonders A. Werner, diese Berichte **40**, 61 [1908]; **41**, 1062 [1908].

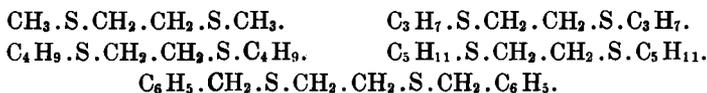
<sup>3)</sup> Vergl. besonders C. W. Blomstrand, Journ. für prakt. Chemie N. F. **38**, 345, 497. — Francis C. Phillips, Journ. Americ. chem. Soc. **23**, 250 [1901].

Hinsicht noch nicht untersucht worden sind. Es hat sich herausgestellt, daß die Fähigkeit zur Komplexbildung am meisten denjenigen Disulfiden zukommt, bei welchen  $n = 2$ , also die beiden Schwefelatome durch zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind.

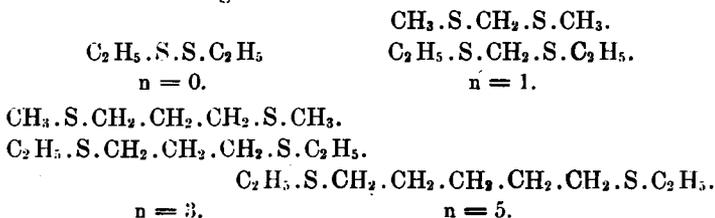
Am deutlichsten treten diese Verhältnisse beim Studium derjenigen Metallsalze hervor, welche mit gewöhnlichen Monosulfiden überhaupt keine oder nur äußerst unbeständige Komplexe geben. Gewisse Nickel- und Cuprisalze erwiesen sich in dieser Hinsicht als besonders instruktiv.

Die Äthylverbindung  $C_2H_5.S.CH_2.CH_2.S.C_2H_5$  tritt z. B. mit Kupferchlorid unter Bildung der dunkelgrünen Komplexverbindung  $CuCl_2.(C_2H_5)_2S_2(CH_2)_2$  zusammen.

Verbindungen von ganz ähnlichem Aussehen und analoger Zusammensetzung lassen sich auch aus den folgenden Disulfiden mit Kupferchlorid erhalten:



Dagegen verlief die betreffende Reaktion bei den folgenden Disulfiden vollkommen negativ:



Eine ganz ähnliche Reihe wird durch Anlagerung von 1.2-Disulfiden an Nickelrhodanid als wohlkristallisierte Verbindungen von schön bläulicher Farbe erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $Ni(SCN)_2.2(R)_2(CH_2)_2S_2$  und ist ebenso wie das äußere Aussehen der einzelnen Verbindungen von der Natur der Radikale so gut wie unabhängig. Derartige Verbindungen könnten für  $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}$  und  $C_6H_5.CH_2$  dargestellt werden. Disulfide, bei welchen  $n = 0, 1, 3, 5$ , ergaben auch hier in keinem Falle isolierbare Komplexverbindungen<sup>1)</sup>.

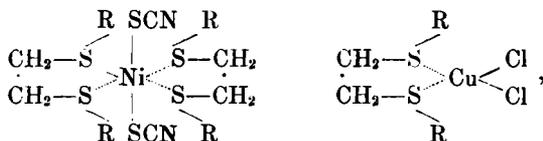
Diese eigentümlichen Verhältnisse, welche die 1.2-Disulfide sowohl von den übrigen Disulfiden, wie auch von den Monosulfiden unterscheiden, erinnern aufs lebhafteste an das abnorme Verhalten der

<sup>1)</sup> Auch mit Nickeljodid,  $NiJ_2$ , verbinden sich die 1.2-Disulfide zu ähnlichen Komplexen, doch ist ihre Zusammensetzung noch nicht ermittelt worden.

1.2-Diamine,  $\alpha$ -Dioxime und anderer ähnlicher Stoffe, deren besonders ausgesprochene Tendenz zur Komplexbildung wenigstens zum Teil durch ihre Fähigkeit zur Ringschließung eine plausible Erklärung findet.

Nun wird wohl gegenwärtig ziemlich allgemein angenommen, daß in den Doppelverbindungen organischer Sulfide mit Metallsalzen das Schwefelatom in unmittelbare Bindung mit dem Metallatom tritt, so daß man z. B. die Konstitution der Verbindung  $\text{Pt}2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\text{Cl}_2$  im Sinne der A. Wernerschen Koordinationstheorie durch  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdots \text{Pt} \cdots \text{Cl}$  bzw.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdots \text{Pt} \cdots \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ausdrückt.

Überträgt man diese Ansicht auf die im Obigen besprochenen Verbindungen, so erhält man für letztere die beiden Formeln:



welche fünfgliedrige Ringe enthalten.

Mit anderen Disulfiden ( $n = 0, 1, 3, 5$ ) würden dagegen weniger beständige 3-, 4-, 6- bzw. 8-gliedrige Ringe entstehen, und dementsprechend scheinen auch die diesbezüglichen Kupfer- und Nickelverbindungen nicht existenzfähig zu sein.

Ein abweichendes Verhalten zeigt in dieser Hinsicht nur die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welche trotz ihrer Konstitution keine Komplexverbindungen weder mit  $\text{CuCl}_2$ , noch mit  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$  gibt. Offenbar spielt hierbei die Natur der mit dem Schwefelatom in unmittelbarer Bindung stehenden Radikale eine bedeutende Rolle, wie Ähnliches auch bei vielen anderen Komplexverbindungen der Fall ist. Es sei z. B. an die Unfähigkeit des *o*-Phenylendiamins (im Gegensatz zum Äthylendiamin), mit Ni-, Co- und anderen Salzen beständige Komplexe einzugehen, erinnert.

Von dem im Obigen entwickelten Standpunkte verdient noch ganz besonders die von mir soeben festgestellte Tatsache erwähnt zu werden, daß dem Diselenid  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  die Fähigkeit zur Komplexbildung z. B. mit  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$  ebenfalls zukommt, die einerseits dem Diselenid  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  mit benachbarten Selenatomen und andererseits dem Monoselenid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  vollständig abgeht.

Das Studium der eben erwähnten selenhaltigen Komplexverbindungen wird weiter fortgesetzt.

## Experimentelles.

## 1. Nickelverbindungen.

Äthylverbindung,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 (\text{SCN})_2$ .

10 g kristallisiertes Nickelchlorid und 5 g Rhodan ammonium werden in ca. 20 ccm Wasser aufgelöst und mit 3 ccm von Diäthyläthylendisulfid während einiger Minuten gründlich durchgeschüttelt. Der in reichlicher Menge entstehende, in Klumpen zusammengeballte Niederschlag wird alsdann an der Pumpe filtriert, für kurze Zeit auf einen Tonteller gebracht und schließlich aus heißem 80—90-proz. Alkohol umkristallisiert. Man erhält sehr schöne hellblaue Nadelchen oder Prismen, welche zwischen Fließpapier getrocknet bei der Analyse folgende Resultate ergaben <sup>1)</sup>.

0.2237 g Subst.: 0.1364 g Nickeldimethylglyoximin. — 0.2068 g Subst.: 0.1276 g Nickeldimethylglyoximin. — 0.2226 g Subst.: 0.1345 g Nickeldimethylglyoximin und 0.6609 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1172 g Subst.: 0.3467 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2908 g Subst.: 16.4 ccm N (25°, 757 mm).

$\text{Ni}(\text{SCN})_2, 2 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Ber. Ni 12.35, S 40.47, N 5.91.

Gef. » 12.38, 12.53, 12.27, » 40.62, 40.76, » 6.23.

In Wasser ist die Substanz unlöslich und zerfällt damit schnell unter Abscheidung des freien Disulfids in die Komponenten.

Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 100° verliert sie unter Grünfärbung die Hälfte ihres Disulfids; selbst bei 210° ist sie noch nicht geschmolzen.

Methylverbindung,  $\text{Ni}(\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3)_2 (\text{SCN})_2$ .

Läßt sich ganz ebenso wie die Äthylverbindung darstellen und besitzt auch ganz ähnliche Eigenschaften.

Die Analyse eines aus Alkohol umkristallisierten und zwischen Fließpapier getrockneten Präparates ergab:

0.1923 g Subst.: 0.0700 g  $\text{NiSO}_4$ .

$\text{Ni}(\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3)_2 (\text{SCN})_2$ . Ber. Ni 14.00. Gef. Ni 13.81.

Auch die in schönen hellblauen Blättchen kristallisierende Isoamylverbindung,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 (\text{SCN})_2$ , ist leicht auf ähnliche Weise darzustellen.

0.1537 g Subst.: 0.0686 g Nickeldimethylglyoximin.

Ber. Ni 9.07. Gef. Ni 9.12.

<sup>1)</sup> Bei der Ausführung der in dieser Mitteilung erwähnten Analysen bin ich von einigen Praktikanten des hiesigen Laboratoriums, und vor allem von den HHrn. S. Smirnoff und A. Choezki unterstützt worden, wofür ich ihnen meinen Dank ausspreche.

### II. Kupferverbindungen.

Äthylverbindung,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ .

4 g krystallinisches Kupferchlorid werden in ca. 20 ccm Wasser aufgelöst, 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) hinzugefügt und die lauwarme Flüssigkeit mit 2 ccm des Diäthylsulfids unter lebhaftem Umschütteln versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einer Masse dunkelgrüner, fast schwarz aussehender, prismatischer Krystalle. Sie werden von der Mutterlauge an der Saugpumpe befreit und zur weiteren Reinigung zwischen Fließpapier stark abgepreßt.

0.4246 g Sbst.: 0.1181 g CuO. — 0.4598 g Sbst.: 0.1291 g CuO. — 0.4246 g Sbst.: 0.4306 g AgCl. — 0.4598 g Sbst.: 0.4680 g AgCl. — 0.2290 g Sbst.: 0.3768 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{CuCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Ber. Cu 22.34, Cl 24.90, S 22.52.

Gef. » 22.23, 22.42, » 25.06, 25.16, » 22.59.

Die Verbindung schmilzt bei  $113^\circ$  und wird noch leichter als das entsprechende Nickelderivat beim Zusammenbringen mit Wasser zersetzt. Etwas beständiger scheint sie in Alkohollösung zu sein, doch sind hierüber weitere Versuche vorläufig nicht angestellt worden.

Die Isobutylverbindung,  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ , läßt sich in ähnlicher Weise wie die vorstehenden leicht erhalten.

1.0460 g Sbst.: 0.241 g CuO, 0.8892 g AgCl.

$\text{CuCl}_2, \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ . Ber. Cu 18.70, Cl 20.84.

Gef. » 18.41, » 21.02.

Ihr Schmelzpunkt liegt gegen  $115^\circ$ . In ihren Eigenschaften ist sie der vorstehenden sehr ähnlich.

### 381. L. Tschugaeff: Über eine neue Komplexsäure. (Studien über Kobaltidioximine III<sup>1)</sup>).

[XV. Mitteilung über Komplexverbindungen; aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 16. Juni 1908; vorgetragen in der Sitzung vom 15. Juni 1908 vom Verfasser.)

In meinen früheren Abhandlungen über Kobaltidioximine<sup>1)</sup> sind zwei typische Verbindungsreihen beschrieben und näher untersucht worden.

Die Vertreter der ersten Reihe stellen Salze starker einsäuriger Basen vor, welche das komplexe Kation  $[\text{Co}2\text{aD}_2\text{H}_2]$  enthalten<sup>2)</sup>; die

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **39**, 2692 [1906]; **40**, 3498 [1907].

<sup>2)</sup> a = Ammoniak oder Amin.