

L'instabilité plus grande du noyau azulénique par rapport au noyau naphthalénique est en accord avec l'examen des modèles de molécules, selon lesquels les tensions qui s'exercent dans le noyau azulénique sont plus fortes que dans le noyau naphthalénique.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et  
d'Electrochimie de l'Université de Genève.  
Août 1940.

#### 144. Strukturchemische Untersuchungen II.

#### Über die Struktur der Thiazolverbindungen und zur Kenntnis der Fe<sup>++</sup>-spezifischen Gruppe

von H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser.

(12. IX. 40.)

Wie wir in früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> bereits ausführten, lassen die üblichen Strukturformeln für Thiazol und Thiophen nicht die Zugehörigkeit dieser Verbindungen zur Reihe der „aromatischen“ Ringsysteme erkennen. Die mit der Formel I bzw. II gegebene Verteilung der Valenzen hebt die nach der Vorstellung von *Kekulé* für die aromatischen Ringe charakteristische und z. B. im Pyridin mögliche Oscillation der Bindungen zwischen Einfach- und Doppelbindungen auf. *Bamberger*<sup>2)</sup> hatte seinerzeit versucht, durch eine hexazentrische Formel diesen Zusammenhang zwischen den „aromatischen“ Fünfringen (III, IV) und Benzol (V) zum Ausdruck zu bringen.



Die neueren Vorstellungen über das Wesen der aromatischen Struktur haben diese *Bamberger*'schen Formeln verdeutlicht. Man muss danach annehmen, dass die mit der klassischen Formelbildern zu beschreibenden Strukturen nur Grenzformen darstellen und dass z. B. die Formeln von *Kekulé*, *Dewar*, *Ladenburg* und *Claus* an dem mesomeren Zustand des Benzols nur als Grenzformen beteiligt sind<sup>3)</sup>.

Auf das Thiazol bzw. Thiophen übertragen, führt dies zur Annahme einer Mesomerie<sup>4)</sup>, die durch die wichtigsten Grenzformen<sup>5)</sup>:

<sup>1)</sup> H. Erlenmeyer, H. M. Weber, Helv. **21**, 863 (1938); H. Erlenmeyer, H. M. Weber und P. Wiessner, Helv. **21**, 1017 (1938). <sup>2)</sup> B. **24**, 1758 (1891).

<sup>3)</sup> Siehe B. Eistert: „Tautomerie und Mesomerie“ 1938; L. Pauling: „The nature of the chemical bond“ 1939.

<sup>4)</sup> Elektronenformeln sind durch stärkeren Druck kenntlich gemacht.

<sup>5)</sup> Unter Weglassung z. B. der polaren Grenzformen.



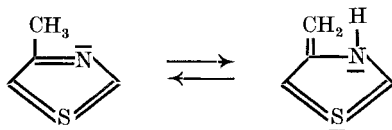
sich wiedergeben lässt. Die Besonderheit des aromatischen Schwefels lässt sich demnach auf die Fähigkeit zurückführen, sich an solchen mesomeren Strukturen zu beteiligen, wobei eine ausgesprochene Äquivalenz besteht zwischen



In neuester Zeit haben *V. Schomaker* und *L. Pauling*<sup>1)</sup> eine genauere Analyse des Thiophens durchgeführt. Sie kommen auf Grund von Elektronen-Biegungsversuchen und Messungen des Dipolmoments für Thiophen zum Schluss:

„The consideration of the data suggests about 10% contribution by these structures involving more than eight electrons in the outer shell of the sulfur atom.“

Wir haben zur Begründung dieser Vorstellung beim Thiazol seinerzeit Austauschversuche von 4-Methyl-thiazolverbindungen in Deuteriumoxyd durchgeführt<sup>2)</sup>, deren Ergebnisse dafür sprachen, dass z. B. im 4-Methyl-thiazol folgende Grenzform in tautomerer



Form reagieren, d. h. austauschen kann. Rein chemisch haben sodann die Untersuchungen von *J. P. Wibaut* und *H. E. Jansen*<sup>3)</sup> und von *E. Ochiai* und *F. Napasawa*<sup>4)</sup> gezeigt, dass Thiazol und Derivate bei Halogenierungen, Nitrierungen, Sulfonierungen und anderen typischen Reaktionen sich wie Pyridinderivate, d. h. als aromatische Verbindungen verhalten.

Die Übereinstimmung, die fast durchgehend zwischen Thiophen- und Benzolderivaten z. B. in den Siedepunkten — als einfachstes Mass für die molekularen Feld-Kräfte — herrscht, ist besonders auffällig<sup>5)</sup>. Diese Ähnlichkeit ist auch noch weitgehend zwischen den Verbindungen des Thiazols und des Pyridins vorhanden, wobei noch der Vergleich von 2- und 4-, d. h. symmetrisch zum  $-N=$  substituierten Thiazolverbindungen von Interesse ist<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Am. Soc. **61**, 1779 (1939).

<sup>2)</sup> *H. Erlenmeyer, H. M. Weber* und *P. Wiessner*, loc. cit.

<sup>3)</sup> R. **53**, 77 (1934); B. **72**, 1708 (1939).

<sup>4)</sup> B. **72**, 1470 (1939).

<sup>5)</sup> Für Thiophenderivate siehe *H. Erlenmeyer* und *M. Leo*, Helv. **16**, 1381 (1933).

<sup>6)</sup> Hingegen sind Differenzen deutlich bei: 2-Chlor-thiazol Sdp. 144° und 2-Chlorpyridin Sdp. 170°; 2-Brom-thiazol Sdp. 171° und 2-Brom-pyridin Sdp. 193°.

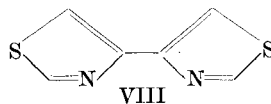
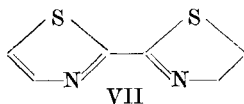
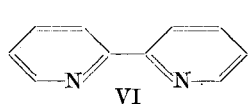
	Sdp.		Sdp.
Thiazol . . . . .	116,8°	Pyridin . . . . .	115,3°
2-Methyl-thiazol . . . . .	128° (729 mm)	2-Methyl-pyridin . . . . .	130°
4-Methyl-thiazol . . . . .	133°		
2-Phenyl-thiazol . . . . .	268°	2-Phenyl-pyridin . . . . .	266°
4-Phenyl-thiazol . . . . .	273°		
2,4-Dimethyl-thiazol. . . . .	145° (719 mm)	2,6-Dimethyl-pyridin . . . . .	145°
2-Methyl-4-phenyl-thiazol	284°	2-Methyl-6-phenyl-pyridin	281°
4-Methyl-2-phenyl-thiazol	279° (724 mm)		
2,4,5-Trimethyl-thiazol . . . . .	167° (717 mm)	2,3,6-Trimethyl-pyridin . . . . .	173° (734 mm)
Thiazol-5-carbonsäure- äthylester . . . . .	104° (12 mm)	Nicotinsäure-äthylester . . . . .	107° (17 mm)

Dass im Gegensatz zu diesen und zu anderen Ähnlichkeitsbeziehungen<sup>1)</sup> auch eine in qualitativen Eigenschaften feststellbare Verschiedenheit in der aromatischen Struktur des Thiazols und Pyridins vorhanden ist, haben die Vergleiche von Thiazolyl-methyl- bzw. -phenyl-ketoxim und Pyridyl-methyl- bzw. -phenyl-ketoxim gezeigt<sup>2)</sup>. Nur die angeführten Pyridin-Verbindungen geben mit Ni ein charakteristisches Innerkomplexsalz.

Sodann hatten wir bereits früher über Versuche berichtet, in denen die dem  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl (VI) entsprechenden isosteren Dithiazolyl-Verbindungen hergestellt und ihr Verhalten gegen Fe<sup>2+</sup> geprüft wurde.  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl gibt, wie *F. Blau*<sup>3)</sup> gezeigt hat, mit Eisen(II)-salzen eine charakteristische analytisch verwertbare dunkelrot gefärbte Innerkomplexverbindung von der Formel  $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3] \cdot \text{X}_2$ .

Zur weiteren Charakterisierung dieser Verbindung sei erwähnt, dass es *A. Werner*<sup>4)</sup> gelang, sie in optische Antipoden zu zerlegen; *L. A. Welo*<sup>5)</sup> fand, dass  $[(\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3)\text{Br}_2]$  diamagnetisch ist und demnach ein echter Durchdringungskomplex vorliegt<sup>6)</sup>.

Als erstes der isosteren Dithiazolyle wurde von *H. Erlenmeyer* und *E. Schmid*<sup>7)</sup> das 2,2'-Dithiazolyl (VII) gewonnen und ermittelt, dass es mit Fe<sup>2+</sup> in wässriger Lösung keine Reaktion gibt. Erst bei höherer Temperatur lässt sich eine rötliche Färbung feststellen, die aber beim Abkühlen der Lösung wieder verschwindet, wobei 2,2'-Dithiazolyl auskristallisiert.



<sup>1)</sup> Über Darstellung und Eigenschaften der dem „Coramin“ entsprechenden Thiazolverbindung siehe *H. Erlenmeyer* und *H. von Meyenburg*, *Helv.* **20**, 204 (1937).

<sup>2)</sup> *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*, *Helv.* **23**, 197 (1940).

<sup>3)</sup> *M.* **19**, 647 (1898). <sup>4)</sup> *B.* **45**, 435 (1912).

<sup>5)</sup> *Phil. Mag.* [7] **6**, 505 (1928).

<sup>6)</sup> Siehe *W. Klemm*, „Magnetochemie“ (1936), S. 183.

<sup>7)</sup> *Helv.* **22**, 698 (1939).

Für 4,4'-Dithiazolyl (VIII) fanden wir<sup>1)</sup>, dass die Base in Gegenwart von Fe<sup>··</sup> in Lösung geht, ohne dass aber eine Färbung auftritt.

Über die Zusammensetzung der aus Fe<sup>··</sup> und 2,2'-Dithiazolyl sich bei höheren Temperaturen und aus 4,4-Dithiazolyl mit Fe<sup>··</sup> in Lösung sich bildenden Salze konnte nun durch Isolierung der entsprechenden Bromide Aufschluss erhalten werden.

Man arbeitet dabei mit Vorteil derart, dass auf eine Lösung der Base in Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Gefäss die berechnete Menge von festem Eisen(II)-sulfat gegeben wird. Darauf fügt man tropfenweise Natriumhydroxydlösung hinzu, bis aus der noch sauren Lösung die Komplexverbindung sich abzuscheiden beginnt. Bei einer langsamen Krystallisation werden gut ausgebildete Krystalle erhalten.

Aus 4,4'-Dithiazolyl und Eisen(II)-sulfat wurden aus bromwasserstoffsaurer Lösung nahezu farblose, in der Durchsicht bei dicker Schicht schwach lachsrote Krystalle erhalten, die ihr Krystallwasser bei 120° unter Gelbfärbung abgeben. Die Analyse ergab für die Verbindung die Formel  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Br}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

2,2'-Dithiazolyl, das mit Eisen(II)-sulfat in neutraler Lösung direkt zu keiner Verbindung zusammentritt, gibt gleichfalls auf diese Weise aus bromwasserstoffsaurer Lösung intensiv korallenrot gefärbte Krystalle. Nach der Analyse hat die Verbindung die Formel  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Br}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Mit neutralem Wasser versetzt, zersetzen sich diese Krystalle momentan unter Entfärbung und Abscheidung von 2,2'-Dithiazolyl.

Die beiden Dithiazolylye geben nach diesen Versuchen mit Fe<sup>··</sup> einen vom  $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{··}$  vollkommen abweichenden Typus von Komplexverbindung, in dem Eisen die Koordinationszahl 4 besitzt. Die Verbindungen entsprechen hierin Komplexsalzen, die Eisen(II)-salze mit anderen Basen geben, so mit Pyridin z. B.  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Br}_2$ .

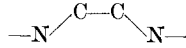
Wir glauben, dass sich dieses abweichende Verhalten der Dithiazolylye gegenüber Dipyridyl auf Grund der Unterschiede in der aromatischen Struktur von Pyridin und Thiazol in der folgenden Weise verstehen lässt.

Auf Grund unserer früheren Versuche und in Übereinstimmung mit den Berechnungen von *V. Schomaker* und *L. Pauling* am Thiophen muss man annehmen, dass an der Struktur des Thiazols (IX) und auch entsprechend an der Struktur der Dithiazolylye die Grenzformen mit =S= nur zu wenigen Prozenten beteiligt sind, so dass die den klassischen Formeln entsprechenden Grenzformen bei weitem überwiegen. Im Gegensatz hierzu folgt aus der Symmetrie des Pyridins, dass die beiden entsprechenden Grenzformen des Pyridins (X) an der mesomeren Struktur im gleichen Umfang beteiligt sind.

<sup>1)</sup> *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*, *Helv.* **22**, 938 (1939).

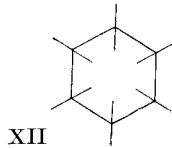
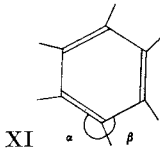


Neben einer Beeinflussung der „Resonanzenergie“ der Molekel wird sich nun dieses Überwiegen einer Grenzform bei den Dithiazolylen auch direkt in den Valenzwinkeln und den Atomabständen der Fe<sup>2+</sup>-spezifischen Gruppe

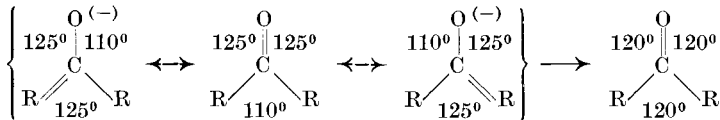


auswirken.

Auf den direkten Zusammenhang zwischen Mesomerie und Valenzwinkel ist bereits mehrfach hingewiesen worden. Nach *L. Pauling*<sup>1)</sup> würde z. B. bei einem Benzol mit der *Kekulé*'schen Formel ohne Mesomerie (XI), d. h. einer Struktur, in der jedes H—C unsymmetrisch zwischen einer doppelten und einer einfachen C—C-Bindung steht, der Winkel  $\alpha = 125^\circ$  und  $\beta = 110^\circ$  betragen. Für das mesomere Benzol XII gilt hingegen für alle Winkel der Wert von  $120^\circ$ <sup>2)</sup>.



In neuester Zeit hat *A. Lüttringhaus*<sup>3)</sup> in interessanten experimentellen Untersuchungen gezeigt, dass im Benzophenon und seinen Derivaten der Winkel der Kohlenstoffvalenzen in der Gruppe R— $\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}$ —R gegenüber dem normalen Wert stark gespreizt ist und deutet diesen Befund auf Grund der Mesomerie, die zwischen den Grenzformen



vorhanden ist. Diese Mesomerie bewirkt, dass der normale Winkel C—C—C von  $110^\circ$  auf  $120^\circ$  gespreizt wird.

Wendet man diese Vorstellung auf die Struktur des Dipyridyls und der Dithiazolylen an, so muss man erwarten, dass die erwähnte, stark die den klassischen Formeln entsprechenden Grenzformen bevorzugende Mesomerie der Thiazolverbindungen sich in den Valenzwinkeln dieser Verbindungen stark auswirkt und zwar derart, dass die Strukturen fast die Winkel der reinen Grenzform aufweisen<sup>4)</sup>.

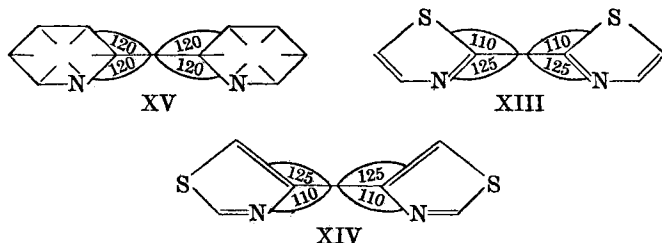
<sup>1)</sup> „The nature of the chemical bond“, S. 406.

<sup>2)</sup> *Mills* und *Nixon* (*Soc.* **1930**, 2510) nehmen für  $\alpha = 109,5^\circ$  und für  $\beta = 125,25^\circ$  an. Im Zusammenhang damit begründen diese Autoren die Vorstellung, dass beim Dihydrinden und beim Tetralin im aromatischen Ring eine der beiden möglichen *Kekulé*'schen Grenzformen stark überwiegt, indem im ersten Beispiel die beiden Ringen gemeinsame C—C-Bindung näher bei der einfachen, im zweiten Falle bei der doppelten Bindung liegt.

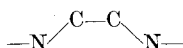
<sup>3)</sup> *A. Lüttringhaus* und *K. Buchholz*, *B.* **73**, 134 (1940).

<sup>4)</sup> Diese Vorstellung lässt sich in gleicher Weise auch auf das Helv. **23**, 197 (1940) untersuchte Beispiel der Ni<sup>2+</sup>-spezifischen Gruppe anwenden.

In erster Annäherung ergeben sich demnach unter Berücksichtigung der Valenzwinkel folgende Strukturformeln.



Im 2,2'-Dithiazolyl (XIII) und im 4,4'-Dithiazolyl (XIV) besitzt also die Gruppe

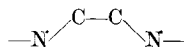


verglichen mit Dipyridyl XV stark abweichende Valenzwinkel, so dass sich nach unseren Vorstellungen das unterschiedliche Verhalten dieser Verbindungen gegenüber  $Fe^{2+}$  auf Grund dieser Strukturverschiedenheiten verstehen lässt.

Es war nun noch interessant, eine Verbindung herzustellen und zu prüfen, in der gegenüber den Dithiazolylen eine noch weitergehende Angleichung an die Struktur der  $Fe^{2+}$ -spezifischen Gruppe vorhanden ist, wie sie das  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl und wie *F. Blau*<sup>1)</sup> gezeigt hat, auch das o-Phenanthrolin XVI besitzt.



Dieser Forderung genügt das Ringsystem Pyridino-2',3':4,5-benzthiazol (XVII), das von uns für diese Untersuchung hergestellt wurde<sup>2)</sup>. In dieser Verbindung sind mit Sicherheit die bei den Dithiazolylen möglichen störenden Einflüsse auf die freie Drehbarkeit der  $-C-C-$ -Bindung durch die Fixierung aufgehoben und auch sonst sollte die Struktur der



Gruppe der Struktur der  $Fe^{2+}$ -spezifischen Gruppe im Phenanthrolin in Abständen und Winkeln weitgehendst ähnlich sein.

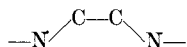
Die qualitative Prüfung des Verhaltens der von uns „Chinthiazol“ genannten Verbindung gegenüber  $Fe^{2+}$  ergab, dass eine wässrige Lösung von Eisen(II)-sulfat mit Chinthiazol sofort eine zitronengelbe Färbung gibt. Bei quantitativen Versuchen zeigte es sich, dass  $Fe^{2+}$  noch in einer Konzentration von 1 mg im Liter zu erkennen ist. Die sich dabei bildende gefärbte Eisen(II)-Komplex-

<sup>1)</sup> M. 19, 647 (1898).

<sup>2)</sup> H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser, Helv. 23, 328 (1940).

verbindung konnte als Bromid in Form von citronengelben Krystallen abgeschieden werden. Die Analyse der Verbindung ergab die Formel  $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_2]\text{Br}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , so dass auch in diesem Komplexsalz  $\text{Fe}^{++}$  nur die Koordinationszahl vier besitzt.

Es zeigt demnach auch Chinthiazol im Gegensatz zu o-Phenanthrolin gegenüber  $\text{Fe}^{++}$  ein qualitativ verschiedenes Verhalten, woraus man folgern muss, dass die Gruppe



auch im Chinthiazol noch nicht die im Dipyridyl bzw. o-Phenanthrolin vorliegende  $\text{Fe}^{++}$ -spezifische Struktur besitzt. Es lassen sich zur Begründung für den Thiazolring des Chinthiazols entsprechende Überlegungen wie bei den Dithiazolylen anführen.

### Experimenteller Teil.

Zur präparativen Darstellung der Eisen(II)-Komplexverbindungen musste ein besonderes Verfahren ausgearbeitet werden, da eine einfache Abscheidung der Salze aus einer Lösung der beiden Komponenten auch bei Salzzusatz keine analytisch reine Verbindungen ergab. Es zeigte sich, dass man zu reinen Präparaten gelangt, wenn man von sauren z. B. bromwasserstoffsauren Lösungen ausgehend durch Neutralisation mit Natriumhydroxyd-Lösung eine Menge von Salz, d. i. Natriumbromid erzeugt, die wohl zur Ausfällung des Eisen(II)-komplexes auf Grund der Massenwirkung ausreicht, aber nicht durch Abscheidung von krystallisiertem Natriumbromid den Niederschlag verunreinigt.

Es werden 5—50 mg Eisen(II)-sulfat in Form weniger Krystalle in einem Wägeröhrchen abgewogen, desgleichen in einem zweiten Wägeröhrchen die zur Komplexbildung berechnete Menge organischer Base. Letztere wird in einem 50 cm<sup>3</sup>-Kölbchen in einer abgemessenen Menge (3—6 cm<sup>3</sup>) 5-n. HBr gelöst und das Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen, durch welchen ein Y-Rohr, eine kleine Bürette (10 cm<sup>3</sup>) und ein auf Evakuierung umschaltbares Bunsenventil angeschlossen werden, verschlossen. An das, bis in die Nähe der Flüssigkeit reichende Y-Rohr wird einerseits mittels eines kurzen Stücks gereinigten Gummischlauchs das Wägeröhrchen mit Eisen(II)-sulfat angeschlossen, durch den andern Schenkel ein langsamer sauerstofffreier Stickstoffstrom eingeleitet. Die Luft wird durch mehrfaches Evakuieren aus dem Kölbchen entfernt und durch Stickstoff ersetzt. Hierauf wird das Eisen(II)-sulfat durch Kippen des Wägeröhrchens zugegeben und durch gelindes Erwärmen gelöst, danach tropfenweise (unter Umschwenken) aus der Bürette 15-n. NaOH zugegeben, bis aus der noch sauren Lösung die Abscheidung der Komplexverbindung beginnt; durch Erwärmen und langsames

Abkühlen erhält man gut ausgebildete Krystalle. Diese werden auf einem Filterchen gesammelt und mit einigen Tropfen Wasser, dann mit Aceton oder nach dem Trocknen mit Toluol gewaschen.

Zur Kontrolle der Methode wurde auf die angegebene Weise aus o-Phenanthrolin der Eisen(II)-komplex als Bromid hergestellt, und es wurde dabei das von *F. Blau* beschriebene Tri-phenanthrolin-eisen(II)-bromid erhalten.

Die drei von uns hergestellten thiazolhaltigen Basen ergaben die folgenden Fe<sup>++</sup>-Komplexsalze, in denen das Eisen, wie aus den Analysen hervorgeht, die Koordinationszahl vier betätigt.

Di-(2,2'-dithiazolyl)-eisen(II)-bromid.

Intensiv korallenrote Krystalle, die gegenüber neutralem Wasser unbeständig sind und sich fast momentan zersetzen, indem sich an der Oberfläche der Krystalle eine Kruste von 2,2'-Dithiazolyl bildet.

3,545 mg Subst. gaben 0,500 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

4,387 mg Subst. gaben 0,376 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 744 mm)

5,043 mg Subst. verbrauchten 0,168 cm<sup>3</sup> 0,1-n. AgNO<sub>3</sub>

[Fe(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O Ber. Fe 9,50 N 9,52 Br 27,15%  
Gef. „ 9,87 „ 9,56 „ 25,80%

Fe : Br : N = 1 : 1,95 : 3,98

Di-(4,4'-dithiazolyl)-eisen(II)-bromid.

Nahezu farblose, in der Durchsicht bei dicker Schicht schwach lachsrötlich erscheinende Krystalle, die ihr Krystallwasser beim Erwärmen auf 120° unter Gelbfärbung abgeben.

3,476 mg Subst. gaben 0,476 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3,835 mg Subst. gaben 0,322 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 739 mm)

7,294 mg Subst. verbrauchten 0,246 cm<sup>3</sup> 0,1-n. AgNO<sub>3</sub>

[Fe(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O Ber. Fe 9,50 N 9,52 Br 27,15%  
Gef. „ 9,58 „ 9,64 „ 27,0%

Fe : Br : N = 1 : 1,97 : 4,01.

Di-(chinthiazol)-eisen(II)-bromid.

Intensiv citronengelbe Krystalle.

3,586 mg Subst. gaben 0,458 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3,760 mg Subst. gaben 0,300 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 741 mm)

3,584 mg Subst. verbrauchten 0,114 cm<sup>3</sup> 0,1-n. AgNO<sub>3</sub>

[Fe(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O Ber. Fe 8,94 N 8,96 Br 25,60%  
Gef. „ 8,94 „ 9,00 „ 25,45%

Fe : Br : N = 1 : 1,98 : 4,02

Wir möchten auch an dieser Stelle dem Kuratorium der *Ciba-* und der *J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* für die Unterstützung der Untersuchungen unseren verbindlichen Dank sagen.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.