

## 199. Mercaptokomplexe von Indium(III)

von **K. Tunaboylu** und **G. Schwarzenbach**

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich

(8. VI. 72)

*Summary.* The complexes of In(III) with thioglycolate ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}^-$ ) have been investigated by pH-metric methods. Only the mononuclear species  $\text{In}(\text{SR})_n^{(3-n)+}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) are formed (Fig. 1): It was difficult to obtain an accurate value for the first stability constant  $K_1$  because of the high stability of the 1:1-complex and therefore mixtures of KCl-KNO<sub>3</sub> were used to keep up the ionic strength of  $\mu = 0.1$ . In presence of chloride, the constants  $K_n$  are smaller because of the formation of chloro complexes and mixed complexes  $\text{In}(\text{SR})_n\text{Cl}_i^{(3-n-i)+}$  and the stability constants of these have also been determined. The constants for the complexes without coordinated chloride can finally be obtained by an extrapolation (Fig. 2). The problem of the influence of increasing charge on the stability of various complexes of the isoelectronic  $4d^{10}$  cations is discussed (Fig. 3).

Seit langem interessieren wir uns für den Einfluss der Ladung isoelektronischer  $d^{10}$ -Kationen auf deren Koordinationscharakter [1]. Die einwertigen Cu(I), Ag(I) und Au(I) zeigen ausgesprochen kovalentes Verhalten, was darin zum Ausdruck kommt, dass für die Komplexbildung nicht die Ladung und der Radius von Metallion und Ligandatom, sondern die Elektronegativität der Reaktanden von Bedeutung ist: die schweren Halogenionen werden vor  $\text{F}^-$  bevorzugt, S-Donoren vor O-Donoren, und es bilden sich stabile Ammin- sowie noch stabilere Phosphin- und Cyanokomplexe. Wenn nun aber die Oxydationsstufe des  $d^{10}$ -Zentralatoms ansteigt, müssen Radius und Ladung des Ligandatoms immer wichtiger werden, und das kovalente sollte in elektrovalentes Verhalten übergehen. Die Erfahrung bei den  $d^0$ -Kationen lehrt, dass in wässriger Lösung offenbar einzig  $\text{F}^-$  und O-Donoren aufgrund rein elektrostatischer Kräfte mit  $\text{H}_2\text{O}$  um das Metallion zu konkurrieren vermögen. Bei den  $d^{10}$ -Kationen sollten deshalb nur die Fluoro- und O-Donoren-Komplexe mit steigender Ladung des Zentralatoms stabiler werden, die Stabilität der Komplexe mit den selektiven Liganden hingegen absinken, weil für diese der Wettbewerb mit der Lösungsmittelmolekel schwieriger wird. In der Tat geht, im Gegensatz zu den Fluorokomplexen, die Stabilität der Chloro-, Bromo- und Jodokomplexe in der Reihe Ag(I), Cd(II), In(III) zurück. Auch  $\text{NH}_3$ , Amine, Phosphine und Cyan werden von Ag(I) viel stärker gebunden als von Cd(II) und wirken gegenüber dem Aquoion des Indiums als Protonenakzeptoren, indem sie die Fällung von  $\text{In}(\text{OH})_3$  bewirken.

Die geschilderten Verhältnisse erwecken das Interesse für das Verhalten der S-Donoren gegenüber Ag(I), Cd(II) und In(III). Thioäther bilden Ag(I)-Komplexe, die etwa so stabil sind wie die Ammoniak-Addukte [2], während die Assoziation von  $\text{R}_2\text{S}$  an Cd(II) kaum mehr nachweisbar ist. Die Komplexbildung mit Mercaptid  $\text{RS}^-$  ist schwierig zu untersuchen wegen der ausgeprägten Tendenz zur Bildung Polynuklearer. Silbermercaptide sind kettenförmige Polymere  $(\text{Ag}-\text{S})_n$ , aber im Gleich-



gewicht mit diesen sind auch die mononuklearen Teilchen  $\text{AgSR}$  und  $\text{Ag}(\text{SR})_2^-$  in den

Lösungen vorhanden und es gelang, deren Stabilitätskonstanten zu bestimmen, sowohl mit Thioglykol ( $R = -CH_2-CH_2-OH$ ) als auch mit Thiopentaerythrit ( $R = -CH_2-C(-CH_2OH)_3$ ) [3]. Mit  $Cd^{2+}$  bildet das Thioglykol zunächst das Dekanukleare  $Cd_{10}(SR)_{16}^{4+}$  [4], welches bei genügender Erhöhung der Konzentration von  $RS^-$  8 weitere Liganden anlagert ( $\rightarrow Cd_{10}(SR)_{24}^{4-}$ ) und schliesslich in  $Cd(SR)_4^{2-}$  auseinanderbricht [5], so dass sich auch die Stabilität dieses Mononuklearen bestimmen lässt.

Im Gegensatz zu denjenigen von  $Ag(I)$  und  $Cd(II)$  lassen sich die Mercaptokomplexe von  $In(III)$  ohne Schwierigkeiten untersuchen, da sich nur die Serie der einfachen Mononuklearen  $In(SR)_n^{(3-n)+}$  bildet mit  $n = 1, 2, 3$  und  $4$ . Das beweist die Komplexbildungskurve (Fig. 1), deren Verlauf von der Totalkonzentration des Metalls unabhängig ist [6].

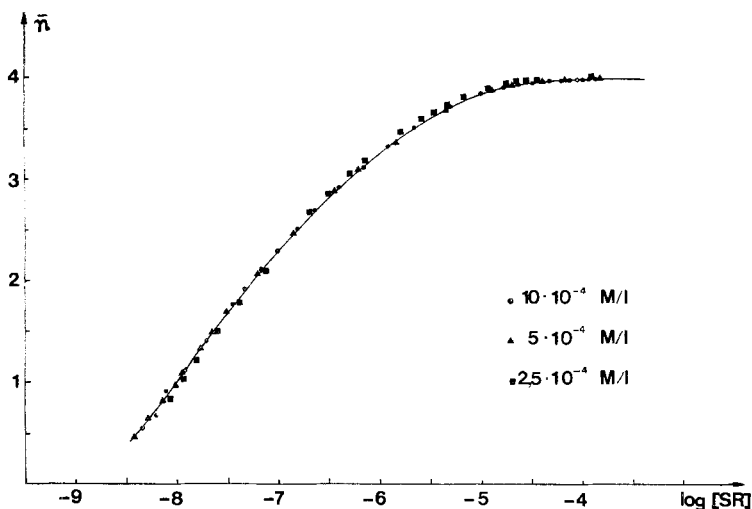


Fig. 1. Komplexbildungskurve von  $In(III)$  mit Thioglykol in  $KCl$  ( $\mu = 0,1$ ) bei verschiedenen Totalkonzentrationen  $[In]_t$  des Metallsalzes

Lösungen von Thioglykol, die verschiedene Mengen  $InCl_3$  enthielten, sowie  $KCl$  zur Fixierung der ionalen Stärke auf  $0,1$ , wurden pH-metrisch mit  $NaOH$  titriert; für jeden Neutralisationsgrad lässt sich der Komplexbildungsgrad  $\bar{n}$  mit Hilfe der Gleichungen 1–5 berechnen, wobei  $[In]_t$  und  $[SR]_t$  die Totalkonzentrationen von Indium und Thioglykol bedeuten. Das Mercaptan war stets im Überschuss vorhanden ( $[SR]_t = 6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[In]_t = 2,5 \cdot 10^{-4}$  bis  $10^{-3}M$ ).

$$[In]_t = [In] + \sum_n \sum_q q [In_q(SR)_n] \quad (1)$$

$$[SR]_t = [SR] + [HSR] + \sum_n \sum_q n [In_q(SR)_n] \quad (2)$$

$$[H]_t = [SR]_t - [NaOH] = [H] - [OH] + [HSR] \quad (3)$$

$$[HSR]/[SR][H] = 10^{pK} \quad (pK = 9,54; \mu = 0,1; 20^\circ) \quad (4)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_n \sum_q n [In_q(SR)_n]}{[In]_t} \quad (5)$$

Das gemessene pH (definiert als  $-\log[H]$ ) liefert mit (3) die Konzentration  $[HSR]$ , die mit (4) auch  $[SR]$  zu berechnen erlaubt, und durch Einsetzen dieser Grössen in (2) wird der Zähler des Bruches (5) bekannt. Wie Fig. 1 zeigt, ist der Komplexbildungsgrad  $\bar{n}$ , der maximal den Wert 4 erreicht, eine eindeutige Funktion von  $[SR]$ , so dass  $\bar{n}$  nur den Wert 1 haben kann. Weil lediglich diese Mononuklearen zu berücksichtigen sind, erhalten wir aus (5) den folgenden Ausdruck:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^4 n[\text{In}(\text{SR})_n]}{[\text{In}]_t} = \frac{\sum_{n=1}^4 n \cdot \beta_n' \cdot [\text{SR}]^n}{1 + \sum_{n=1}^4 \beta_n' \cdot [\text{SR}]^n} \quad (6)$$

mit dessen Hilfe die Bruttokonstanten  $\beta_n'$  der vier Komplexe erhalten werden können, womit auch die individuellen Bildungskonstanten  $K_n'$  bekannt werden:

$$\beta_n' = \prod_{i=1}^n K_i' \quad (7)$$

Nun ist aber KCl kein eigentlicher Inertelektrolyt, da In(III) ziemlich stabile Chlorokomplexe zu bilden vermag [7]. Die Bedeutung der erhaltenen Konstanten ist deshalb mit (8) zu formulieren:

$$K_n' = \frac{[\text{In}(\text{SR})_n]'}{[\text{In}(\text{SR})_{n-1}]' [\text{SR}]} \quad (8)$$

wobei:  $[\text{In}(\text{SR})_n]' = \sum_{i=0}^I [\text{In}(\text{SR})_n \text{Cl}_i]$ , d. h. die Totalkonzentration aller Komplexe bedeutet, welche  $n$ -koordinierte Mercaptoliganden besitzen, neben  $i$ -koordinierten Chlorionen, deren Maximalzahl mit  $I$  angegeben ist. Ein analoger Ausdruck ergibt sich für  $[\text{In}(\text{SR})_{n-1}]'$ .

Die Summen  $[\text{In}(\text{SR})_n]'$  der Gleichung (8) werden durch die mit (9) definierten Stabilitätskonstanten der Chlorokomplexe bestimmt.

$$\beta_{n,i}^{\text{Cl}} = \frac{[\text{In}(\text{SR})_n \text{Cl}_i]}{[\text{In}(\text{SR})_n] [\text{Cl}]^i} \quad (9)$$

$$[\text{In}(\text{SR})_n]' = [\text{In}(\text{SR})_n] \cdot (1 + \beta_{n,1}^{\text{Cl}} [\text{Cl}] + \beta_{n,2}^{\text{Cl}} [\text{Cl}]^2 + \dots) = \varphi_n \cdot [\text{In}(\text{SR})_n] \quad (10)$$

Dies führt zur Beziehung (11) zwischen den scheinbaren Konstanten  $K_n'$  in chloridhaltigem und den wahren Konstanten  $K_n$  in chloridfreiem Medium:

$$K_n = \frac{[\text{In}(\text{SR})_n]}{[\text{In}(\text{SR})_{n-1}] [\text{SR}]}; \quad \log K_n' = \log K_n + \log \varphi_n - \log \varphi_{n-1} \quad (11)$$

Da die Tendenz des In(III), Chlorionen anzulagern, um so geringer sein wird, je mehr Mercaptidionen das Zentralatom bereits koordiniert hat, müssen die Faktoren  $\varphi_n$  mit steigendem  $n$  abnehmen, und die Bildungskonstante des Mercaptokomplexes wird in chloridfreiem Lösungsmittel grösser sein als im chloridhaltigen.

$$\log K_n > \log K_n' \quad (12)$$

$$\varphi_0 > \varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3 > \varphi_4$$

Die Bildung der Mischkomplexe kann natürlich durch die Wahl eines anderen Elektrolyten zur Aufrechterhaltung der ionalen Stärke vermieden werden. Es zeigte sich aber, dass in Alkalinitrat das Gleichgewicht (13) so weit rechts liegt, dass schon vor der Zugabe von Alkalihydroxid der Komplexbildungsgrad  $\bar{n}$  über 1 beträgt, was bei der rechnerischen Auswertung einen grossen

Fehler für die erste Konstante  $K_1$  ergibt, und nur  $K_2$ ,  $K_3$  und  $K_4$  mit üblicher Genauigkeit zu erhalten sind.



Man kann die Situation nicht dadurch verbessern, dass man, um  $\bar{n}$  zu senken, den Überschuss des zugegebenen Thioglykols klein hält, denn wenn  $[\text{SR}]_t < 10^{-2}$  und kein Chlorid anwesend ist, so fällt beim Einbringen von Alkalihydroxid  $\text{In}(\text{OH})_3$  aus. Das war der Grund für die Wahl von KCl zur Aufrechterhaltung der ionalen Stärke. Für die Verhinderung der Indiumhydroxidfällung genügt aber bereits eine Chloridkonzentration von 0.02 und deshalb wurden die Titrationsen auch in KCl-KNO<sub>3</sub>-Gemischen der Totalkonzentration  $\mu = 0.1$  ausgeführt, was die Abhängigkeit der vier Konstanten  $K_n'$  von der Chloridkonzentration ergab (Fig. 2). Für  $K_1'$  ergab sich dabei ein zuverlässiger Wert bis hinunter zu  $[\text{Cl}^-] = 0.02$  und es wurde gehofft, dass eine Extrapolation auf  $[\text{Cl}^-] = 0$  einen besseren Wert für  $K_1$  liefern würde als die direkte Bestimmung in chloridfreiem Milieu.

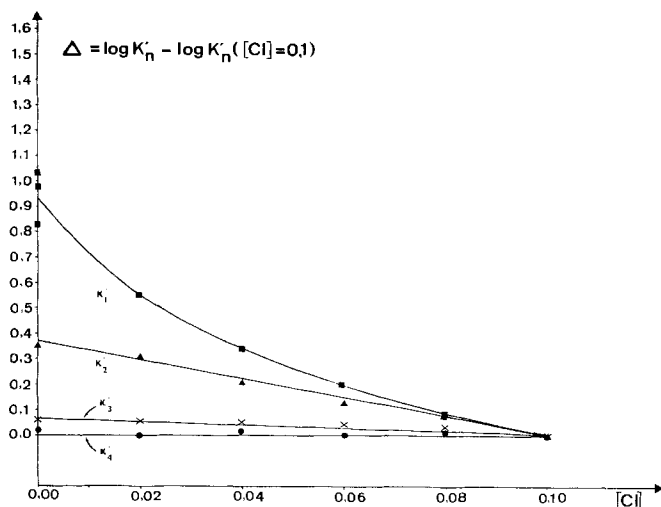


Fig. 2. Die scheinbaren Komplexbildungskonstanten  $K_n'$  in Lösungen der ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  erreicht durch KNO<sub>3</sub> und KCl

Aufgetragen wurde die Differenz zwischen  $\log K_n'$  bei der angegebenen Chloridkonzentration (Abszisse) und dem betreffenden  $\log K_n'$  bei  $[\text{Cl}^-] = 0,1$ . Die eingetragenen Punkte entsprechen Mittelwerten von mehreren experimentellen Bestimmungen und die Linien sind mit den  $\varphi_n$ -Werten (Gleichung 10) nach (11) berechnet.

Die Resultate der Fig. 2 zeigen, dass  $\log K_4'$  sich beim Ersatz von  $\text{Cl}^-$  durch  $\text{NO}_3^-$  innerhalb der Fehlergrenzen nicht ändert, was nach Gleichung (11) bedeutet:  $\varphi_4 = \varphi_3 = 1$ . Das Metallatom der Komplexe  $\text{In}(\text{SR})_4^-$  und  $\text{In}(\text{SR})_3$  lagert also kein  $\text{Cl}^-$  an. Das ist dem Verhalten von  $\text{InCl}_3$  analog, denn in Abwesenheit von Mercaptan bilden sich lediglich die drei ersten Komplexe  $\text{InCl}_{4-3-i}$  mit  $i = 1, 2$  und  $3$ , deren Stabilität leider nur für ein Milieu wesentlich höherer ionaler Stärke bekannt ist [7]: Für  $\mu = 0.69$  und  $25^\circ$  gilt:

$$\log \beta_{0,1}^{\text{Cl}} = \log K_{0,1}^{\text{Cl}} = 2.36$$

$$\log (\beta_{0,2}^{\text{Cl}} / \beta_{0,1}^{\text{Cl}}) = \log K_{0,2}^{\text{Cl}} = 1.27$$

$$\log (\beta_{0,3}^{\text{Cl}} / \beta_{0,2}^{\text{Cl}}) = \log K_{0,3}^{\text{Cl}} = 0.32$$

Nach Fig. 2 ändert sich  $\log K_3'$  praktisch linear mit  $[Cl^-]$  und die Neigung dieser Geraden ergibt nach (11) für  $[Cl^-] = 0.1; \varphi_2 = 1.15$ , was mit (10) für den Vorgang  $(In(SR)_2^+ + Cl^- \rightarrow In(SR)_2Cl)$  die Gleichgewichtskonstante  $\beta_{2,1}^{Cl} = 1.5$  liefert, also etwa so viel, wie für die Assoziation:  $InCl_2^+ + Cl^- \rightarrow InCl_3$ .

Fig. 2 zeigt weiter, dass auch die Funktion  $\log K_2'$  versus  $[Cl^-]$  innerhalb der Fehlergrenzen eine Gerade ist, deren Neigung für  $[Cl^-] = 0.1$  den Wert  $\varphi_1 = 2.5$  liefert. Offenbar ist wieder in Gleichung (10) das Glied, in welchem die Chloridkonzentration im Quadrat auftritt, zu vernachlässigen, so dass man aus dem Wert für  $\varphi_1$  die Konstante  $\beta_{1,1}^{Cl} \approx 14$  erhält. Nicht nur ist also die Assoziation von  $Cl^-$  und  $In(SR)_2^+$  mit derjenigen von  $Cl^-$  und  $InCl_2^+$  vergleichbar, auch die Koordination von  $Cl^-$  an  $In(SR)^{2+}$  ( $InSR^{2+} + Cl^- \rightarrow InSRCl^+$ ;  $K_{1,1}^{Cl} \approx 14; \mu = 0.1$ ) erfolgt mit etwa derselben freien Enthalpie wie die Koordination von  $Cl^-$  an  $InCl_2^+$  ( $InCl_2^+ + Cl^- \rightarrow InCl_3$ ;  $K_{0,2}^{Cl} = 18; \mu = 0.69$ ).

Im Gegensatz zu  $\log K_3'$  und  $\log K_2'$  hängt  $\log K_1'$  aber nicht mehr linear von der Chloridkonzentration der Lösung ab (Fig. 2). Eine derartige Linearität ist auch nicht zu erwarten, so dass eine Extrapolation auf  $[Cl^-] = 0$  nicht ohne eine gewisse Willkür möglich ist. Die in Fig. 2 durch die experimentellen Punkte gelegte Kurve wurde folgendermassen erhalten: Für die Addition eines zweiten  $Cl^-$  an  $InCl_2^+$  wurde dieselbe Gleichgewichtskonstante verwendet, die sich aus  $\varphi_1$  für die Addition von  $Cl^-$  an  $In(SR)^{2+}$  ergeben hatte ( $InCl_2^+ + Cl^- \rightarrow InCl_3$ ;  $K_{0,2}^{Cl} = 14$ ) und für die Addition des dritten Chloridions diejenige, die für die Assoziation von  $Cl^-$  an  $In(SR)_2^+$  erhalten worden war ( $InCl_2^{2+} + Cl^- \rightarrow InCl_3$ ;  $K_{0,3}^{Cl} = 1.5$ ). Schliesslich wurde für  $K_{0,1}^{Cl}$  ein Wert gewählt, der die experimentellen Resultate möglichst gut wiedergibt ( $In^{3+} + Cl^- \rightarrow InCl_2^+$ ;  $K_{0,1}^{Cl} = 80$ ). Mit diesen Zahlen ( $\beta_{0,1}^{Cl} = 80; \beta_{0,2}^{Cl} = 1,14 \cdot 10^3; \beta_{0,3}^{Cl} = 1,7 \cdot 10^3$ ) kann man unter Verwendung von Gleichung (10)  $\varphi_0$  berechnen, womit sich mit (11) die in Fig. 2 eingetragene Grösse ( $\log K_1 - \log K_1'$ ) ergibt. Mit diesen Annahmen lassen sich die experimentellen Punkte sehr exakt wiedergeben. Trotzdem bleibt aber die Bildungskonstante des ersten Thioglykolkomplexes mit einer grossen Unsicherheit behaftet, wie es in Tab. 1 zum Ausdruck kommt.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten  $K_n'$  für die Bildung der Thioglykolkomplexe:  
 $In(SR)_{n-1}^{(4-n)+} + SR^- \rightarrow In(SR)_n^{(3-n)+}$   
 in  $KCl-KNO_3$  der ionalen Stärke  $\mu = 0.1$  bei  $20^\circ$

$[Cl^-] =$	0,1	0,08	0,06	0,04	0,02	0,00 (log $K_n$ )
$\log K_1' =$	$8,20 \pm 0,03$	$8,29 \pm 0,03$	$8,45 \pm 0,03$	$8,54 \pm 0,03$	$8,75 \pm 0,05$	<b>9,1 ± 0,1</b>
$\log K_2' =$	$7,71 \pm 0,02$	$7,80 \pm 0,02$	$7,83 \pm 0,02$	$7,91 \pm 0,02$	$8,01 \pm 0,02$	<b>8,07 ± 0,03</b>
$\log K_3' =$	$6,85 \pm 0,02$	$6,88 \pm 0,02$	$6,90 \pm 0,02$	$6,90 \pm 0,02$	$6,91 \pm 0,02$	<b>6,91 ± 0,02</b>
$\log K_4' =$	$5,79 \pm 0,02$	$5,82 \pm 0,02$	$5,80 \pm 0,02$	$5,82 \pm 0,02$	$5,80 \pm 0,02$	<b>5,82 ± 0,02</b>

Die Zahlen der Tab. 1 machen es verständlich, dass bei einem nur kleinen Überschuss an Thioglykol ( $[M]_t = 10^{-3}$ ;  $[SR]_t = 6 \cdot 10^{-3}$ ) anfänglich etwas Indiumhydroxid ausfällt, wenn kein Chlorid anwesend ist, denn dann ist Prozess (13) zu etwa 70% abgelaufen, entsprechend einem pH-Wert von etwa 3,2, so dass das Löslichkeitsprodukt  $K_{sp} = [In][OH]^3 = 10^{-36,9}$  [8] leicht überschritten wird.

**Diskussion der Resultate.** – Die Fig. 3 illustriert die in der Einleitung diskutierten Verhältnisse, nämlich das Ansteigen der Stabilität der Komplexe mit den allgemeinen Liganden  $F^-$  bzw.  $HO^-$  mit steigender Ladung des  $4d^{10}$ -Zentralatoms und das starke Abfallen der Stabilität der Ammin-, Phosphin- sowie Cyanokomplexe beim Übergang von  $Ag(I)$  und  $Cd(II)$ ;  $In(III)$  kann wegen einsetzender Hydroxidfällung mit diesen starken Protonakzeptoren nicht untersucht werden. Die Koordinations-tendenz der in Wasser aprotischen schweren Halogenionen lässt aber bereits vermuten, dass der Einfluss der steigenden Ladung des  $d^{10}$ -Kations nicht einfach mit der Aussage beschrieben werden kann, dass die Stabilität der Komplexe mit  $F^-$ - und  $O$ -Donoren dabei ansteigt und diejenige der Komplexe mit selektiven Liganden (solche, die nur Zentralatome mit einem gewissen  $B$ -Charakter, also keine  $d^0$ -Kationen, zu binden vermögen) generell absinkt. Der mononukleare Silberkomplex  $AgX$  ist zwar mit allen drei Halogenionen viel stabiler als der Cadmiumkomplex  $CdX^+$ , aber  $CdJ^+$  ist nur noch wenig stabiler als  $InJ^{2+}$ ,  $CdBr^+$  ist etwa so stabil wie  $InBr^{2+}$  und  $CdCl^+$  ist etwas weniger stabil als  $InCl^{2+}$ .

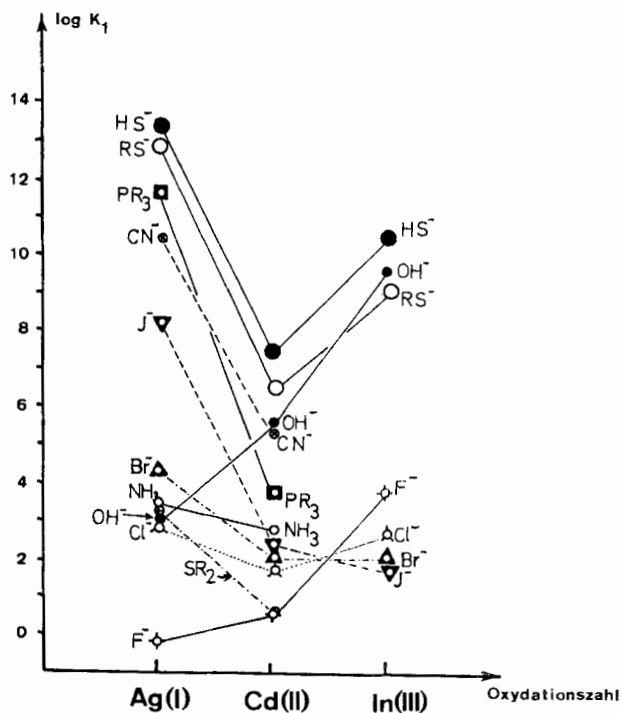


Fig. 3. Stabilität der 1:1-Komplexe isoelektronischer  $4d^{10}$ -Kationen mit allgemeinen ( $OH^-$ ,  $F^-$ ) und selektiven ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $HS^-$ ,  $RS^-$ ,  $NH_3$ ,  $PR_3$ ,  $CN^-$ ) Liganden

Die Stabilität der Mercaptokomplexe  $AgSR$ ,  $CdSR^+$ ,  $InSR^{2+}$  zeigt nun ein nicht mehr zu übersehendes Minimum beim  $Cd(II)$  und dieses tritt auch bei den Komplexen  $AgSH$ ,  $CdSH^+$ ,  $InSH^{2+}$  auf, die in der Lösung über den Sulfidniederschlägen  $Ag_2S(s)$  [9],  $CdS(s)$  [10],  $In_2S_3(s)$  [11] vorkommen und mit Löslichkeitsbestimmungen zu erfassen sind.

Dieser Befund stimmt mit der allgemeinen Erfahrung überein, dass  $d^{10}$ -Zentren, auch wenn deren Oxydationszahl hoch ist, in ihren chemischen Eigenschaften nicht einfach  $d^0$ -Zentren derselben Ladung und von ähnlichem Ionenradius gleichen. Sn(IV) und Sb(V) bilden im Gegensatz zu Zr(IV) und Nb(V) stabile Chlorokomplexe sowie wasserbeständige, schwerlösliche Sulfide, die sich mit Alkalisulfiden zu mononuklearen Thiokomplexen  $\text{SnS}_3^{2-}$  bzw.  $\text{SbS}_4^{3-}$  lösen, deren Stabilitätskonstanten sicher sehr hoch sind. Das lässt vermuten, dass die Linien der Fig. 3 weiter ansteigen, wenn man zu den Zentralatomen der Oxydationszahl IV und V übergeht, und zwar nicht nur für die Fluoro- und Hydroxokomplexe, sondern auch für die andern Halogenokomplexe sowie bei den Mercapto- und Thiokomplexen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Schwarzenbach, Adv. Inorg. and Radiochemistry (Emeleus-Sharp) Vol. 3, 257 (1961); Pure appl. Chem. 24, 307 (1970).
- [2] M. Widmer & G. Schwarzenbach, Chimia 24, 447 (1970).
- [3] K. Tunaboylu & G. Schwarzenbach, Helv. 54, 2166 (1971).
- [4] G. Schwarzenbach, K. Gautschi & J. Peters, Proc. of the Xth Int. Conf. on Coordination Chem., p. 69 (Tokyo and Nikko, Sept. 1967).
- [5] G. Schwarzenbach, K. Gautschi, J. Peters & K. Tunaboylu, Commemoration Volume for Lars Gunnar Sillen, to be published by the Royal Institute of Technology, Stockholm.
- [6] K. Tunaboylu, Dissertation ETH, Zürich 1970.
- [7] B. G. F. Carleson & H. Irving, J. chem. Soc. 1954, 4390.
- [8] W. Feitknecht & P. Schindler, Pure appl. Chem. 6, 130 (1963).
- [9] G. Schwarzenbach & M. Widmer, Helv. 49, 111 (1966).
- [10] J. Ste-Marie, A. E. Torma & O. Gübeli, Canadian J. of Chem. 42, 662 (1964).
- [11] K. Tunaboylu & G. Schwarzenbach, Chimia 24, 424 (1970).

## 200. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen

107. Mitteilung [1]

### Die Struktur des Chlorothricins, eines neuartigen Makrolid-Antibioticums

von R. Muntwyler und W. Keller-Schierlein

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(2. VI. 72)

*Summary.* Chemical and spectroscopic evidence for the structural formula **9** of chlorothricolide methyl ester, derived from the aglycone of the antibiotic chlorothricin, is given. By chemical degradation and spectroscopic investigations structure **41** is deduced for the intact antibiotic.

Das chlorhaltige Antibioticum *Chlorothricin*, das von einem Actinomycetenstamm der Art *Streptomyces antibioticus* (*Waksman et Woodruff*) *Waksman et Henrici* gebildet wird, ist bisher stets im Gemisch mit einem chlorfreien Analogen, *Des-chlorothricin*, erhalten worden, von dem es sich trotz dem Einsatz moderner Trennverfahren nicht abtrennen liess [2]. Die antibiotische Wirkung gegen gram-positive Bakterien ist nur