

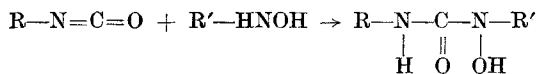
# Die Darstellung von Metallkomplexsalzen aus N-Oxy-N,N'-diarylharnstoffen, insbesondere aus N-Oxy-N,N'-diarylthioharnstoffen

Von BODO HIRSCH

## Inhaltsübersicht

Bei der Umsetzung von N-Oxy-N,N'-diarylharnstoffen — hier wurden vorwiegend die entsprechenden Thioharnstoffe herangezogen — mit 2wertigen Metallsalzen, z. B. Cu<sup>II</sup>-, Ni<sup>II</sup>- und Co<sup>II</sup>-Salzen, werden Metallkomplexverbindungen erhalten, in denen sich zwei Moleküle des Harnstoffderivates mit einem Metallatom vereinigt haben. Es wird die Frage erörtert, welches der beiden „beweglichen“ H-Atome in der organischen Komponente ausgetauscht worden ist. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wird die Vermutung ausgesprochen, daß diese Körper nur in einer bestimmten tautomeren Form reagieren und daß nur das H-Atom der am N-Atom haftenden OH-Gruppe durch ein Äquivalent eines Me<sup>II</sup>-Ions ersetzt wird. Mit Hilfe der Absorptionsmaxima sowohl der Komponenten, aus denen die Komplexbildner aufgebaut sind und dieser selbst wie der Komplexsalze wird versucht, diese Vermutung zu stützen.

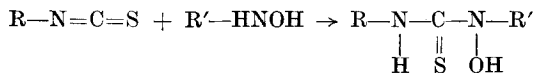
Vor längerer Zeit teilte E. BECKMANN<sup>1)</sup> mit, daß N-Oxy-N,N'-diarylharnstoffe und die entsprechenden Schwefelverbindungen, nämlich die N-Oxy-N,N'-diarylthioharnstoffe in alkoholischer Lösung mit FeCl<sub>3</sub>-Lösung versetzt, intensive rot, zum Teil auch blau oder grün gefärbte Lösungen ergeben. Eine nähere Beschreibung oder gar Isolierung der gebildeten Metallsalzverbindungen erfolgte nicht. Es war nun zu vermuten, daß diese genannten Harnstoffderivate auch mit Ni<sup>II</sup>-, Cu<sup>II</sup>- und Co<sup>II</sup>-Salzen entsprechende Färbungen ergeben würden und der Versuch schien lohnend, die entstandenen Farbstoffe zu isolieren und deren Zusammensetzung festzustellen. Die Harnstoff-(I) bzw. Thioharnstoffderivate (II) werden durch Kondensation von Phenylisocyanat bzw. Phenylsenföl mit Arylhydroxylamin dargestellt, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist:



N-Oxy-N,N'-diarylharnstoff (I)

<sup>1)</sup> E. BECKMANN, J. prakt. Chem. 56, 71 (1897).

bzw.



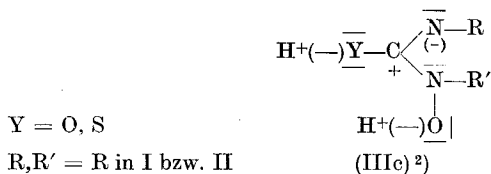
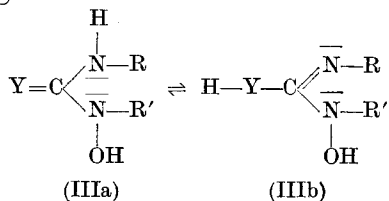
N-Oxy-N,N'-diarylthioharnstoff (II)

R, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—, Hal—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—

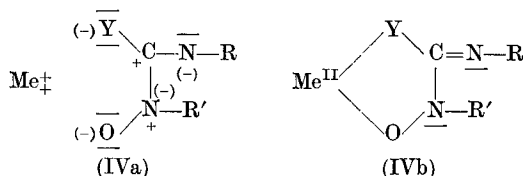
Von (I) ließen sich nur die Cu-Salze isolieren. Sie kristallisieren nach mehrtägigem Stehen der konzentrierten alkoholischen Lösungen in allerdings schlechter Ausbeute in Form dunkelolivgefärbter mikrokristalliner Würfel aus und lösen sich gut in Benzol, CHCl<sub>3</sub> und sehr leicht in Dioxan, Eisessig mit orangegelber Farbe. Längeres Kochen der alkoholischen Lösung — dies ist möglich, da sich Verbindungen vom Typ I in Gegenwart zu denen vom Typ (II) nicht zersetzen, diese werden in die entsprechenden N,N'-diarylthioharnstoffe übergeführt — und Zugabe von Na-Azetat waren auf den Komplexbildungsprozeß ohne Einfluß.

Dagegen ließen sich aus (II) durch Umsetzung mit Cu<sup>II</sup>-, Ni<sup>II</sup>- und Co<sup>II</sup>-Salzen in zum Teil guten Ausbeuten die entsprechenden Schwermetallverbindungen isolieren. Die Cu<sup>II</sup>-Salze bilden sich mit unterschiedlicher Kristallisationsdauer nach Vereinigung der in Alkohol gelösten Thioharnstoffderivate mit alkoholischer Cu<sup>II</sup>-Salzlösung und fallen in Form rotbraun bis dunkelbraungefärbter Kristalle an. Beim Vereinigen der Reaktionslösungen tritt eine deutliche Verfärbung auf, was auf eine zwischen den Reaktionsteilnehmern sofort eintretende Reaktion schließen läßt. Die entsprechenden Ni-Salze bilden sich ebenfalls durch Vereinigung der alkoholischen II-Lösung mit alkoholischer Ni-Salz-Lösung. Sie fallen vielfach in Form gelber bis olivgrüngefärbter Nadeln an. Die entsprechenden Co-Verbindungen bilden sich erst dann, wenn zu den vereinigten alkoholischen Lösungen des Komplexbildners und des Metallsalzes Na-Azetat zugefügt wird. Sie fallen in Form gelb bis dunkelbraun gefärbter mikrokristalliner Pulver an. Die erhaltenen Metallverbindungen werden durch Waschen mit warmem Wasser, wenig Alkohol, um nicht umgesetzte organische Harnstoffverbindung zu entfernen und, Äther gereinigt. In den resultierenden Metallkomplexverbindungen ist das Metall sehr fest an die organische Komponente gebunden; es ist nicht möglich, mit H<sub>2</sub>S Kupfer auszufällen, ebenfalls sind mit Dimethylglyoxim keine Ni-Ionen nachweisbar. In Wasser sind diese Metallverbindungen unlöslich; sie sind in Alkohol und Äther schwer löslich — eine zum Teil etwas bessere Löslichkeit in Alkohol weisen die Ni-Salze auf — dagegen lösen sie sich gut in Benzol, CHCl<sub>3</sub>; sie sind l. l. in Dioxan und Eisessig. Die Analysen ergeben, daß sich ein Me<sup>II</sup>-Ion mit zwei Molekülen der organischen Komponente vereinigt hat.

Es ergibt sich nun die Frage, wie das Metallatom eingebaut ist. Betrachtet man die Formel einer derartigen Harnstoffverbindung(III), dann ist es ja möglich, daß diese in einer tautomeren Form (IIIb) existieren kann; diese ist in ihrer elektronischen Schreibweise im Formelbild (IIIc) wiedergegeben.



Insbesondere aus (IIIc) erkennt man, daß zwei Wasserstoffatome als „abdissoziierbare“ Protonen geschrieben worden sind, d. h. es wäre hier durchaus möglich, daß diese durch die zwei Äquivalente eines zweiwertigen Metallions ersetzt werden könnten, so daß eine organische Metallverbindung erhalten würde, in der sich demnach ein zweiwertiges Metallion mit einem Molekül der organischen Komponente vereinigt hat; dieser Verbindung könnte man folgende Formelbilder zuordnen (IV a, IV b):

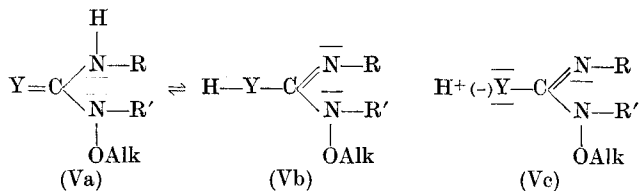


Dem widersprechen aber die Analysenergebnisse. Es wird nur eines der beiden als Protonen in IVa gekennzeichneten H-Atome durch ein Äquivalent des  $\text{Me}^{\text{II}}$ -Ions ersetzt und es ergibt sich die Frage, welches der beiden H-Atome substituiert wird.

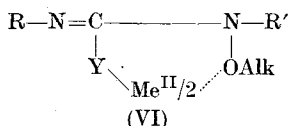
Setzt man nämlich Harnstoffderivate vom Typ (III), in denen  $\text{Y} = \text{O}$  darstellt und in denen das H-Atom der am N-Atom sitzenden OH-Gruppe durch eine Alkylgruppe ersetzt ist – in gleicher Weise substituierte Harnstoffderivate vom Typ (III), in denen  $\text{Y} = \text{S}$  ist, sind bisher noch nicht dargestellt worden – mit Metallsalzen um, dann ge-

<sup>2)</sup> Erläuterung dieser Schreibweise: W. KÖNIG, Tagungsberichte der Chem. Ges., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1954, S. 43.

lingt es nicht, eine Metallsalzbildung zu erreichen. Es wäre ja denkbar, daß infolge eines Tautomeriegleichgewichts

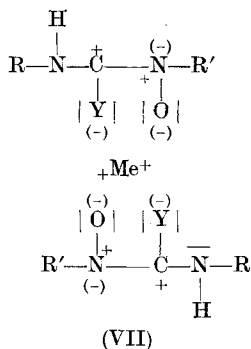


folgendes Gebilde entstehen könnte (VI)

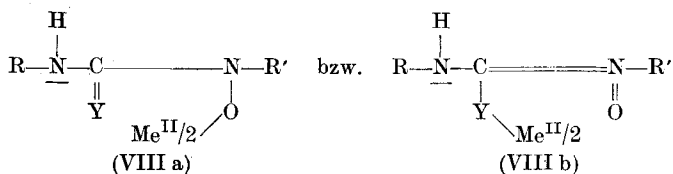


in dem das Metallion noch zusätzlich durch vom O-Atom der N-OAlkyl-Gruppe ausgehenden Nebenvalenzkräften gebunden würde. Da solche Verbindungen nicht entstehen, darf die Vermutung ausgesprochen werden, daß nur das am H-Atom der am N-Atom befindlichen OH-Gruppe durch ein Äquivalent des betreffenden Metallions ersetzt wird. Allerdings wären vielleicht noch Einflüsse durch sterische Hinderung in Betracht zu ziehen.

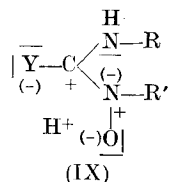
Auf Grund der Analysenergebnisse und ihres allgemeinen Verhaltens kann man diesen Verbindungen nun folgende Struktur zuordnen: (VII)



Den Ausgleich der polarisierten Ladungen kann man sich nun gedanklich nach zwei Seiten hin vorstellen (dies sei hier an einer Molekülhälfte demonstriert) (VIIIa bzw. VIII b):



In (VIIIb) ist nun das N-Atom als fünfwertiges Atom mit einem Dezett dargestellt; eine solche Schreibweise in dieser Form ist natürlich nicht vertretbar. Schreibt man diese Formel in der elektronischen Schreibweise — das  $\text{Me}^{\text{II}}/2$ -Ion sei durch H ersetzt —, dann ergibt sich folgendes Bild: (IX)

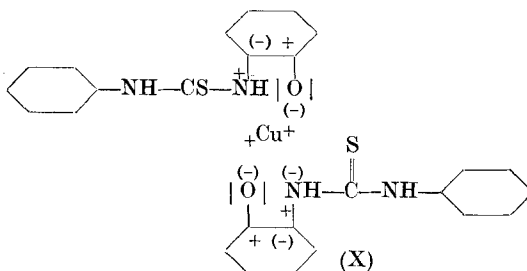


Man erkennt aus diesem Formelbild, daß neben dem unter (IIIb) bzw. (IIIc) angeführten tautomeren Formen die in (IX) angegebene nicht nur möglich, sondern am wahrscheinlichsten ist. Der Beweis für die Existenz einer solchen Form ergibt sich nämlich auch aus dem Verhalten dieser gebildeten Komplexsalze, die sich ihrem Wesen nach wie ausgesprochene Innerkomplexe verhalten. Die Voraussetzungen und Bedingungen für das Bestehen solcher Verbindungen als Innerkomplexe sind hier gegeben, wird doch das Metallion unter Ausbildung von 5-Ringsystemen gleichermaßen von dem Sauerstoff- wie von dem Schwefelatom festgehalten.

Von den Typen (I) und (II) entsprechenden Grundkörpern, nämlich den N,N'-Diarylharnstoffen bzw. den N,N'-Diarylthioharnstoffen sind in der Literatur zahlreiche additionelle und salzartige Verbindungen mit Metallsalzen beschrieben. Es ist nun naheliegend, einen der Arylkerne in o-Stellung zum N-Atom durch eine OH-Gruppe zu substituieren und zu versuchen, diese Körper zur Komplexsalzbildung heranzuziehen. Gewählt wurde N-Phenyl-N'-o-OH-phenyl-thioharnstoff<sup>3)</sup> und dieser in Alkohol gelöst mit möglichst konzentrierter alkoholischer Cu-Salzlösung versetzt. Nach längerem Stehenlassen dieses Reaktionsgemisches ließ sich mit wäßriger Na-Azetat-Lösung ein olivgrüner Farbstoff ausfällen, der durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt wurde. Auch hier zeigt das Analysenergebnis, daß sich ein Cu-Atom mit zwei Molekülen dieses Thioharnstoffderivates vereinigt hat. Man kann diesem die Struktur (X) zuordnen.

Die Komplexbildner sind in Äthanol farblos fast durchweg gut löslich, dagegen weisen die Komplexverbindungen in äthanolischer Lösung eine schwach gelbe Färbung auf. Es erschien erforderlich, die Absorptionskurven dieser Verbindungen aufzunehmen, um festzustellen, ob vielleicht auch auf spektroskopischem Wege die Formel IX bestätigt werden könnte.

<sup>3)</sup> F. KALCKHOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1829 (1883).



Die Aufnahme der Absorptionskurven der Verbindungen vom Typ II gelang nur bei den in Tab. 1 unter XI–XIV aufgeführten Verbindungen, dagegen konnten die Abs.-Maxima der Verbindungen XV – XVII nicht bestimmt werden, da diese in äthanolischer Lösung nur eine geringe Beständigkeit aufweisen.<sup>4)</sup>

Tabelle 1

		$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$
XI	N-Oxy-N,N'-diphenylthioharnstoff	—	—	278	4,31
XII	N-Oxy-N-Phenyl-N'-m-Cl-phenylthioharnstoff	270	4,20	278	4,14
XIII	N-Oxy-N-p-Cl-phenyl-N'-phenylthioharnstoff	267	4,20	278	4,21
XIV	N-Oxy-N-p-tolyl-N'-phenylthioharnstoff	272	4,37	277	4,35
XV	N-Oxy-N-phenyl-N'-m-tolylthioharnstoff	—	—	—	—
XVI	N-Oxy-N-phenyl-N'-o-tolylthioharnstoff	—	—	—	—
XVII	N-Oxy-N-phenyl-N'-p-brom-phenylthioharnstoff	—	—	—	—

Bei  $278 \pm 1 m\mu$  weisen die Substanzen XI–XIV ein charakteristisches Maximum auf. Bei den Verbindungen XII–XIV, deren Arylkern durch Halogen oder eine Alkylgruppe substituiert sind, tritt ein weiteres Maximum im Bereich von  $269 \pm 3 m\mu$  hinzu.

Es ist nun erforderlich auch die Absorptionskurven des Phenylsenföls und einiger seiner Derivate kennenzulernen. Für die N=C=S-Gruppierung in Kombination mit einem Arylkern wurden zwei Abs.-Maxima bei  $270 \pm 4$  und im Bereich von 275 – 278  $m\mu$  gefunden, wie in Tab. 2 gezeigt wird. Da die letztgenannten Maxima auch bei den Verbindungen vom Typ II, nämlich den in Tab. 1 bei XI–XIV angegebenen zu finden sind, kann man annehmen, daß die N=C=S-Grup-

<sup>4)</sup> Die Absorptionskurven wurden mit einem Unicam Sp 500 in äthanolischer Lösung aufgenommen.

pierung ihre selektive Absorption in diesen Verbindungen beibehalten hat. Von Interesse dürfte in diesem Zusammenhang sein, daß für N,N'-Diphenylthioharnstoff ebenfalls ein Maximum bei  $275\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon$  4,33) gefunden wurde.

Tabelle 2

	$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$
XVIII Phenylsenföf . . . . .	268	4,08	278	4,08
XIX m-Tolylsenföf . . . . .	270	4,11	275	4,06
XX o-Tolylsenföf . . . . .	270	4,21	276	4,19
XXI m-Chlorphenylsenföf . . . . .	272	4,11	278	4,10

Sehr deutlich tritt diese selektive Absorption bei der Betrachtung der Abs.-Maxima der Metallkomplexsalze auf. Hier wurde festgestellt, daß die Kupfer-, Nickel- und Kobalt-Komplexe der Verbindungen XI–XVII ihre Abs.-Maxima mit höchster Extinktion im Bereich von  $280 \pm 4\text{ m}\mu$  aufweisen. Daneben wird in einigen Fällen noch ein Maximum niederer Extinktion im Bereich von  $315\text{--}319\text{ m}\mu$  beobachtet. (Tab. 3).

Tabelle 3

	Kupfer-komplex				Nickel-komplex				Kobalt-komplex	
	$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$
XI	280				2,79	4,29			271	4,44
XII	282		318		280	4,67			276	4,55
XIII	276	(4,40)	319	(4,30)	280	4,46	315	4,18	278	4,53
XIV	278									
XV	278	4,48			280	4,60			268	4,61
XVI	280				278				271	4,48
XVII	280				278				277	4,58

Man darf nun vielleicht aus diesen spektroskopischen Messungen folgern, daß bei der Komplexsalzbildung die Gruppierung R—N—C=S (R = Aryl) nur in dem Maße an der Komplexsalzbildung beteiligt wird, die eine Deformierung dieser Gruppe, die sich ja wiederum in der Lage der Abs.-Maxima auswirken würde, ausschließt und ferner auf Grund dieser spektroskopischen Betrachtungen eine Bestätigung der Formel IX annehmen.

Bei den Verbindungen vom Typ I, in Tab. 4 unter XXII–XXIII angeführt, wurde ein charakteristisches Maximum bei  $258 \pm 1\text{ m}\mu$

festgestellt, für N,N'-Diphenylarnstoff wurde ein Abs.-Max. bei 256 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,56) gefunden. Auch hier zeigt sich, daß die Abs.-Maxima und der Verlauf der Abs.-Kurven der Kupfer-Komplexe gegenüber den Komplexbildnern fast unverändert ist, so daß man wohl die bei den S-Homologen angestellten Überlegungen auch auf diese Verbindungen übertragen darf.

Tabelle 4

		m $\mu$	log $\epsilon$	Kupfer-Komplex m $\mu$
XXII	N-Oxy-N,N'-Diphenyl-arnstoff	257	4,11	258
XXIII	N-Oxy-N-m-tolyl-N'-phenylarnstoff	258	4,25	258

### Beschreibung der Versuche

1. N-Oxy-N,N'-diphenylthioarnstoff (1), dargestellt nach E. BECKMANN<sup>1)</sup> durch Vereinigen von 13,5 g (0,1 Mol) Phenylsenföl mit 10,9 g (0,1 Mol) Phenylhydroxylamin in 50 ml Äther unter Rühren; vorsichtige Umkristallisation aus Benzol.

1a. Kupfer-Komplex: 2,4 g (1) lösen in 100 ml Alkohol, 25 ml gesättigter, alkoholischer Kupfernitratlösung zufügen, es erfolgt sofort Verfärbung nach dunkelbraun; das Komplexsalz kristallisiert nach kurzer Zeit aus. Es wird durch Waschen mit 50 ml Wasser (30 °C) mit 50 ml A und 50 ml Äther gereinigt.

Ausbeute 30–35%.

Fp.: 120–130°.

Unregelmäßig ausgebildete Kristalle; unlöslich in Wasser, Äther; schwer löslich in A.; löslich in Benzol, Azeton, CHCl<sub>3</sub> mit olivgelber Farbe; leicht löslich in Eisessig, Dioxan; ziemlich beständig gegen kochende konz. HCl.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cu MG.: 550,15

ber.: C 56,76%; H 4,03%; N 10,15%; S 11,63%; Cu 11,55%;

gef.: 57,19      4,33      10,29      11,51      11,34

1b. Nickel-Komplex: 4,2 g (1) lösen in 100 ml A., zufügen von 20 ml konz. alkoholischer Nickelnitratlösung; Verfärbung des Reaktionsgemisches nach braun; nach mehreren Stunden kristallisieren gelbbraune Nadeln aus. Reinigung durch Waschen mit 50 ml Wasser, 40 ml A. und 50 ml Äther.

Ausbeute: 7%.

Fp.: 185/6°.

Komplexverbindung ist unlöslich in Wasser; wenig löslich in A., Äther; leicht löslich in Dioxan, Benzol, CHCl<sub>3</sub> mit hellgelber Farbe; nicht beständig gegen kochenden Eisessig.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Ni MG.: 545,27

ber.: C 57,27%; H 4,06%; S 11,76%; Ni 10,76%;

gef.: 57,80      4,30      11,50      10,45

1c) Kobalt-Komplex: 4,2 g (1) lösen in 100 ml A., Zufügen von 20 ml konz. alkohol. Kobaltnitratlösung; Verfärbung des Reaktionsgemisches nach dunkelbraun; nach Zugabe von wenig wäßr. Na-Azetat-Lösung fällt die Komplexverbindung in Form mikrokristalliner Würfel aus; reinigen durch Waschen mit 100 ml Wasser und 50 ml A.



Ausbeute: 25%.

Fp.: 115°.

Unlöslich in Wasser, löslich in A., Äther; leicht löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$  mit gelb-brauner Farbe.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$  MG.: 545,42.

ber.: C 57,57%; H 4,09%; N 10,33%; S 11,55%; Co 10,87%

gef.: 57,72            4,40            10,21            11,32            10,90

2. N-Oxy-N-phenyl-N'-o-tolythioharnstoff (2) dargestellt analog (1) durch Vereinigung äquimolekularer Mengen Phenylhydroxylamin und o-Tolylsenfö<sup>5)</sup> in ätherischer Lösung. Die ausgefallenen weißen Blättchen werden vorsichtig aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 85%.

Fp.: 87/8°.

Unlöslich in Wasser; löslich in A., Äther, Benzol; die reine Substanz hält sich in Vakuum nur wenige Tage.

2a. Kupfer-Komplex: 2 g (2) lösen in 50 ml A., Zugabe von wenig konzentrierter alkoholischer Kupfernitratlösung; abgeschiedene Kristalle nach mehreren Stunden abwaschen; waschen mit 50 ml Wasser, 50 ml A und 50 ml Äther.

Ausbeute: 25%.

Fp.: 152/3°.

Blättchenartige Kristalle; unlöslich in Wasser; schwer löslich in A., Äther; leicht löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$  mit gelber Farbe. Der Komplex wird durch kochenden Eisessig und kochende verd. HCl nicht aufgespalten.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$  MG.: 578,21

ber.: C 58,16%; H 4,53%; N 9,69%; Cu 10,99%

gef.: 58,10            4,48            9,84            10,31

2b. Nickel-Komplex: Herstellung und Reinigung erfolgt analog wie unter (1b) beschrieben.

Ausbeute: 10%.

Fp.: 187/8°.

Gelbbraune Blättchen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in A., Äther, löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$  mit hellgelber Farbe. Der Komplex ist gegen kochenden Eg. nicht beständig.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Ni}$  MG.: 573,33

ber.: N 9,77%; Ni 10,24%; S 11,18%

gef.: 9,64            10,34            10,90.

2c. Kobalt-Komplex: Darstellung wie unter (1c) beschrieben.

Ausbeute: 30%.

Fp.: 105°.

Mikrokristalline Würfel; unlöslich in Wasser, löslich in A., Äther; leicht löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$  mit bräunlichgelber Farbe.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$  MG.: 573,58

ber.: N 9,77%; Co 10,28%;

gef.: 9,90            10,20.

3. N-Oxy-N-phenyl-N'-m-tolythioharnstoff (3): Darstellung erfolgt wie bei (2) beschrieben; die ausgefallenen weißen Blättchen werden aus Benzol umkristallisiert. Die Substanz zersetzt sich nach wenigen Tagen.

<sup>5)</sup> R. v. WALTHER u. H. GREIFENHAGEN, J. prakt. Chem. 75, 205 (1907).

Ausbeute: 90—95%.

Fp.: 84/5°.

Unlöslich in Wasser; löslich in A., Äther, Benzol.

$C_{14}H_{14}ON_2S$  MG.: 258,32

ber.: N 10,85%

gef.: 10,75.

3a. Kupfer-Komplex: Ausgehend von 5 g (3) gelöst in 100 ml A wird das Komplexsalz wie unter (1a) beschrieben dargestellt und gereinigt.

Ausbeute: 20—25%.

Fp.: 136/7°.

Braunrote Stäbchen; unlöslich in W., schwer löslich in A. und Äther; gut löslich in Dimethylformamid, Benzol,  $CHCl_3$  mit hellgelber Farbe; die Komplexverbindung wird nur sehr langsam von kochender HCl aufgespalten.

$C_{28}H_{26}O_2N_4S_2Cu$  MG.: 578,21

ber.: C 58,16%; H 4,53%; N 9,69%

gef.: 58,20      4,91      9,68.

3b. Nickel-Komplex: Darstellung und Reinigung erfolgt analog wie unter (1b) beschrieben.

Ausbeute: 10%.

Fp.: 161°.

Hellbraune Stäbchen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in A., Äther; löslich in Benzol,  $CHCl_3$  mit schwach gelber Farbe; ziemlich beständig gegen kochenden Eg.

$C_{28}H_{26}O_2N_4S_2Ni$  MG.: 573,33

ber.: N 9,77%; Ni 10,24%;

gef.: 9,90      9,57.

3c. Kobalt-Komplex: Darstellung und Reinigung wie unter (1c) beschrieben.

Ausbeute: 50%.

Fp.: 95°.

Braune, mikrokristalline Würfel; unlöslich in Wasser, löslich in A., leicht löslich in Benzol,  $CHCl_3$  mit bräunlichgelber Farbe; gegen heißen Eg. nicht beständig.

$C_{28}H_{26}O_2N_4S_2Co$  MG.: 573,58

ber.: N 9,77%; Co 10,28%;

gef.: 10,15      10,36.

4. N-Oxy-N-p-tolyl-N'-phenylthioharnstoff (4): 3 g p-Tolyhydroxylamin<sup>6)</sup> lösen in 25 ml Äther, langsam 2,5 g Phenylsenföls zutropfen lassen, nach vorsichtigem Erwärmen der ätherischen Lösung kristallisieren weiße Blättchen aus, die aus Benzol umkristallisiert werden. Die Substanz zersetzt sich nach einigen Tagen unter Gelbfärbung.

Ausbeute: 70%.

Fp.: 134°.

Unlöslich in Wasser; löslich in A., etwas schwerer löslich in Äther, Benzol.

$C_{14}H_{14}ON_2S$  MG.: 258,32

ber.: N 10,85%;

gef.: 10,77%.

<sup>6)</sup> E. BAMBERGER, A. RISING, Liebigs Ann. Chem. **316**, 280 (1901).

4a. Kupfer-Komplex: 2 g (4) lösen in 100 ml A., Zugabe von 2 g Kupferniträt, gelöst in wenig A.; Verfärbung der Lösung nach dunkelgrün; nach Zufügen von 4 g festem Na-Azetat läßt sich der Komplex in Form eines lehmfarbigen Niederschlages isolieren. Gereinigt wird durch Waschen mit 50 ml Wasser, 50 ml A. und 30 ml Äther.

Ausbeute: 25%.

Fp.: 191/2°.

Unlöslich in Wasser; schwer löslich in A., gut löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$  mit gelber Farbe.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$  MG.: 578,21

ber.: N 9,69%; Cu 10,99%; S 11,09%;

gef.: 9,90            10,90            10,92.

4b,c. Die Darstellung der entsprechenden Ni- und Co-Verbindungen gelang nicht.

5. N-Oxy-N-phenyl-N'-m-chlorphenylthioharnstoff (5): Darstellung wie unter (1) beschrieben durch Vereinigung äquimolekularer Mengen Phenylhydroxylamin und m-Cl-phenylsenföf. Die ausgeschiedenen weißen Blättchen werden aus Benzol umkristallisiert. Die Substanz hält sich nur kurze Zeit.

Ausbeute: 95%.

Fp.: 88°.

Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Äther, Benzol; löslich in A.,  $\text{CHCl}_3$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{SCl}$  MG.: 278,73,

ber.: N 10,05%;

gef.: 10,20%.

5a. Kupfer-Komplex: Ausgehend von 3 g (5), gelöst in 20 ml A., wird das Komplexsalz wie unter (1a) beschrieben dargestellt:

Ausbeute: 25%.

Fp.: 131/2°.

Lange, schlanke Stäbchen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in A., Äther; leicht löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$  mit hellgelber Farbe; die Komplexverbindung ist gegen kochende konz. HCl sehr beständig.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Cu}$  MG.: 619,05

ber.: C 50,44%; H 3,26%; N 9,05%; Cu 10,27%; S 10,60%;

gef.: 50,33            3,74            9,31            10,38            11,01.

5b. Nickel-Komplex. Die Darstellung erfolgt wie unter (1b) beschrieben. Nach 1tägigem Stehen haben sich lange, gelbbraune Nadeln abgeschieden.

Ausbeute: 10%.

Fp.: 168/9°.

Unlöslich in Wasser, wenig löslich in A., Äther; leicht löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$ , Azeton mit schwach gelber Farbe. Nicht beständig gegen heißen Eg.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Ni}$  MG.: 614,15.

ber.: N 9,12%; Ni 9,56%; Cl 11,55%;

gef.: 9,12            9,30            11,47.

5c. Kobalt-Komplex. Darstellung analog wie unter (1c) beschrieben.

Ausbeute: 60%.

Fp.: 111/2°.

Mikrokristalline Würfel; unlöslich in Wasser, wenig löslich in A., Äther; leicht löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$ , Azeton mit braungelber Farbe; gegen heißen Eg. nicht beständig.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Co}$  MG.: 614,40  
ber.: N 9,12%;  
gef.: 9,27.

6. N-Oxy-N-p-Cl-phenyl-N'-phenylthioharnstoff, analog dargestellt wie (1) durch Vereinigen äquimolekularer Mengen p-Cl-phenylhydroxylamin mit Phenylsenföf in ätherischer Lösung. Die auskristallisierten Blättchen werden vorsichtig aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 30%.  
Fp.: 123/4°.

Unlöslich in Wasser; schwer löslich in A., Äther, Benzol.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{SCl}$  MG.: 278,73  
ber.: N 10,05%  
gef.: 10,10%.

6a. Kupfer-Komplex: Ausgehend von 1,5 g (6) gelöst in 50 ml kaltem A. erfolgt die Darstellung der Komplexverbindung wie unter (1a) beschrieben. Die Bildung des Komplexes wird durch Zugabe von wenig Wasser gefördert.

Ausbeute: 15%.  
Fp.: 136%.

Mikrokristalline Würfel; unlöslich in Wasser, gut löslich in A., Äther; leicht löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$ , Azeton mit hellgelber Farbe; ziemlich beständig gegen kochende konz. HCl.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Cu}$  MG.: 619,05  
ber.: C 50,44%; H 3,26%; N 9,05%; Cu 10,27%; Cl 11,40%;  
gef.: 50,87      3,93      9,24      10,64      11,38%.

6b. Nickel-Komplex: 0,5 g (6) gelöst in 20 ml A. mit wenig alkoholischer Nickelnitrat-Lösung vermischen; nach Zugabe von wenig Na-Azetatlösung fällt der Komplex in Form hellolivfarbener Nadeln aus; gereinigt wird durch Waschen mit 50 ml Wasser, 40 ml A., und 30 ml Äther.

Ausbeute: 90%.  
Fp.: 170/1°.

Unlöslich in Wasser; wenig löslich in A., Äther; löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$ , leicht löslich in Azeton mit olivgelber Farbe.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Ni}$  MG.: 614,15  
ber.: C 50,84%; H 3,28%; N 9,12%; Ni 9,56%;  
gef.: 50,52      3,69      9,05      9,50.

6c. Kobalt-Komplex: Bei Vereinigung von 4,5 g (6), gelöst in 100 ml A. mit alkoholischer Kobaltnitrat-Lösung tritt sofort Verfärbung nach dunkelbraun auf. Nach Zugabe von wenig konz. wäbr. Na-Azetat-Lösung unter Kühlung mit Eis fällt die Komplexverbindung in Form mikrokristalliner Würfel aus. Gereinigt wird durch Waschen mit wenig Wasser, A., Äther.

Ausbeute: 70%.  
Fp.: 116°.

Unlöslich in Wasser; wenig löslich in A., Äther; gut löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$ ; leicht löslich in Azeton mit braungelber Farbe; ferner leicht löslich in Eg.; Komplex wird durch heißen Eg. aufgespalten.

$C_{26}H_{20}O_2N_4S_2Cl_2Co$  MG.: 614,40

ber.: N 9,12%; Co 9,59%; Cl 11,54%; S 10,43%;

gef.: 9,05      9,60      11,32      10,30.

7. N-Oxy-N-phenyl-N'-p-Br-phenylthioharnstoff (7): Darstellung wie unter (1) beschrieben durch Vereinigung äquimolekularer Mengen Bromphenylsenföls mit Phenylhydroxylamin in ätherischer Lösung; die ausgeschiedenen weißen Blättchen werden aus Benzol umkristallisiert. Die Substanz zersetzt sich nach einigen Tagen.

Ausbeute: 95%.

Fp.: 112°.

Unlöslich in Wasser; wenig löslich in A., Benzol, Äther; gut löslich in  $CHCl_3$ .

$C_{13}H_{11}ON_2SBr$  MG.: 323,19.

ber.: N 8,66%;

gef.: 8,80.

7a. Kupfer-Komplex: Ausgehend von 4 g (7), gelöst in 100 ml kaltem Alkohol wird der Komplex, wie unter (1a) beschrieben, gewonnen.

Ausbeute: 30%.

Fp.: 146/7°.

Olivbraune Nadeln; unlöslich in Wasser; wenig löslich in A., Äther; in Benzol  $CHCl_3$  gut löslich mit bräunlichgelber Farbe; sehr beständig gegen kochende konz. HCl.

$C_{26}H_{20}O_2N_4S_2Br_2Cu$  MG.: 707,95

ber.: C 44,11%; H 2,85%; N 7,91%; Br 22,58%; S 9,06%; Cu 8,98%;

gef.: 44,41      3,32      8,12      22,80      8,71      8,30.

7b. Nickel-Komplex: Die Darstellung wird wie unter (1b) beschrieben durchgeführt. Nach mehrstündigem Stehen der Reaktionslösung scheiden sich stumpfgrüne Kristalle ab.

Ausbeute: 6–10%.

Fp.: 186/7°.

Unlöslich in Wasser; wenig löslich in A., Äther, löslich in Benzol,  $CHCl_3$ , Azeton mit olivgelber Farbe; ziemlich beständig gegen kochenden Eg.

$C_{26}H_{20}O_2N_4S_2Br_2Ni$  MG.: 703,07

ber.: C 44,41%; H 2,87%; N 7,97%; Br 22,73%; Ni 8,35%;

gef.: 44,58      2,48      8,17      23,10      8,78.

7c. Kobalt-Komplex: 3 g (7) gelöst in 100 ml A. mit wenig alkoholischer Kobaltnitratlösung vereinigen; Verfärbung der Lösung nach braun; Ausfällung des Komplexes durch Zugabe von 3 g Na-Azetat, gelöst in wenig Wasser. Reinigung wie unter (1c) beschrieben.

Ausbeute: 50%.

Fp.: 124/5°.

Unlöslich in Wasser; löslich in A., Äther; leicht löslich in Benzol,  $CHCl_3$ , Azeton mit bräunlichgelber Farbe; nicht beständig gegen heißen Eg.

$C_{26}H_{20}O_2N_4S_2Br_2Co$  MG.: 703,42

ber.: 7,97%; Co 8,38%; Br 22,72%;

gef.: 7,96      8,70      22,36.

8. N-Oxy-N-biphenyl-N'-phenylthioharnstoff (8): In 9,3 g Diphenylhydroxylamin<sup>7)</sup>, gelöst in 60 ml Äther, werden unter Rühren 6,8 g Phenylsenföls, verdünnt mit

7) H. GILMAN, J. E. KIRBY, J. Amer. chem. Soc. 48, 2192 (1926).

10 ml Äther zugegeben. Nach einigen Minuten kristallisieren weiße Blättchen aus; man läßt das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden stehen; die Substanz wird vorsichtig aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 90%.

Fp.: 145/6°.

Unlöslich in Wasser; schwer löslich in A., Äther, Benzol; färbt sich nach einigen Tagen hellbraun, verändert sich aber dann auch nach längerem Lagern nicht mehr.

$C_{19}H_{16}ON_2S$  MG.: 320,38

ber.: N 9,70%;

gef.: 10,00%.

8a. Kupfer-Komplex: Infolge der Schwerlöslichkeit von (8) in kaltem Alkohol wird eine in der Kälte gesättigte alkoholische Lösung von (8) mit wenig alkohol. Kupfernitratlösung vereinigt. Nach mehreren Stunden kristallisiert in geringer Ausbeute das Komplexsalz aus. Gereinigt wird wie unter (1a) beschrieben.

Fp.: > 350°.

Mikrokristalline Stäbchen; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol,  $CHCl_3$ ; gut löslich in Dioxan mit hellgelber Farbe; sehr beständig gegen kochende konz. HCl.

$C_{38}H_{30}O_2N_4S_2Cu$  MG.: 702,43

ber.: N 7,98%;

gef.: 8,24.

8b. Nickel-Komplex: Die Komplexverbindung wird auf dieselbe Weise wie bei (8a) beschrieben in sehr geringer Ausbeute in Form gelbroter Kristalle gewonnen.

Fp.: 166/7°.

Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in A., Äther; wenig löslich in Benzol,  $CHCl_3$ .

$C_{38}H_{30}O_2N_4S_2Ni$  MG.: 697,45

ber.: N 8,03%;

gef.: 8,15%.

8c. Kobalt-Komplex: Darstellung wie unter (1c) beschrieben bei Verwendung einer in kaltem A. gesättigten Lösung von (8) und Ausfällung des Komplexes durch Zugabe wenig wäßr. Na-Azetat-Lösung.

Fp.: 113/4°.

Unlöslich in Wasser; sehr schwer löslich in A., Äther; wenig löslich in Benzol,  $CHCl_3$ ; leicht löslich in Dioxan mit schwach gelber Farbe.

$C_{38}H_{30}O_2N_4S_2Co$  MG.: 697,70

ber.: N 8,03%;

gef.: 8,30%.

9. N-Oxy-N,N'-diphenylharnstoff, dargestellt nach <sup>1)</sup> durch langsame Zugabe von 12,9 g Phenylisocyanat zu 10,8 g Phenylhydroxylamin gelöst in 100 ml Benzol unter Eiskühlung.

Ausbeute: 90%.

Fp.: 126° (aus Methanol).

9a. Kupfer-Komplex: Bei Vereinigung von 1 g (9), gelöst in 80 ml A. und wenig alkoholischer Kupfernitratlösung verfärbt sich die Reaktionslösung nach grün. Nach Zugabe von wenig Na-Azetat fällt der Komplex nach mehrtägigem Stehen in Form dunkler, mikrokristalliner Würfel aus. Gereinigt wird durch Waschen mit Wasser, A. und Äther.

Ausbeute: 7%.

Fp.:  $> 350^\circ$ .

Unlöslich in Wasser; schwer löslich in A., Äther; gut löslich in Benzol  $\text{CHCl}_3$ , Dioxan, E.g. mit orange gelber Farbe; ziemlich beständig gegen kochende konz. HCl.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$  MG.: 518,03

ber.: C 60,28%; H 4,28%; N 10,82%; Cu 12,27%;

gef.: 60,55      4,58      10,97      12,03.

10. N-Phenyl-N'-o-OH-phenylthioharnstoff (10.) dargestellt nach<sup>3)</sup> aus salzsaurem o-Aminophenol, Phenylsenföhl und NaOH.

10a) Kupfer-Komplex: 2 g (10) lösen in 25 ml A., wenig alkoholische Kupfernitratlösung zufügen; nach Zugabe von wenig wäßrigen Na-Azetat-Lösung scheidet sich die Komplexverbindung in Form eines olivfarbenen Pulvers ab. Reinigen durch Waschen mit Wasser, wenig Alkohol und Äther.

Ausbeute: 90%.

Fp.:  $> 350^\circ$ .

Unlöslich in Wasser; schwer löslich in A., Äther; leicht löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$ , mit braungelber Farbe; durch kochende konz. HCl wird der Komplex sehr schwer aufgespalten.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{Cu}$  MG.: 550,15

ber.: C 56,76%; H 4,03%; N 10,18%;

gef.: 58,01      4,50      10,34.

Frau RENATE KÖPSEL danke ich für ihre experimentelle Mitarbeit.

*Dresden, Institut für Farbenchemie der Technischen Hochschule Dresden.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1960.