

stehende rothe Flüssigkeit giebt beim Neutralisiren mit Dinatriumphosphat-Lösung einen flockigen Niederschlag. Das Filtrat desselben liefert im Vacuum ein Destillat, aus welchem beim Kochen mit Silberoxyd essigsäures Silber erhalten werden kann, wie dies die Silberbestimmung zeigt. Zur Feststellung der Menge der abgespaltenen Essigsäure diente die Acetylbestimmungsmethode nach Wenzel¹⁾.

0.2970 g Sbst.: Essigsäure entsprechend 7.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.1942 g Sbst.: Essigsäure entsprechend 5.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{20}H_{28}O_5$.	Ber. CH_3CO	12.23.
$C_{28}H_{38}O_7$.	»	» 8.84.
Gef.	»	11.14, 11.29.

Die Acetylbestimmungen lassen also die Zwenger'sche Formel als wahrscheinlicher erscheinen, stehen aber auch mit der von Thoms angenommenen in guter Uebereinstimmung. Die leichte Abspaltbarkeit der Acetylgruppe, die noch glatter vor sich zu gehen scheint, als wie dies Zeisel²⁾ beim Colchicin beobachten konnte, woselbst der Acetylrest an Stickstoff haftet, spricht im vorliegenden Falle für eine Bindung an Sauerstoff und nicht an Kohlenstoff. Ueber diese Frage, wie über die Molekulargröße und endlich über die Constitution sind weitere Versuche in Gange.

Wien. I. Chem. Universitäts-Laboratorium.

540. L. Tschugaeff: Zur Kenntniss der Dioximine und ähnlicher Verbindungen³⁾.

[VI. Mittheilung: Ueber Complexverbindungen; aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit⁴⁾ über Dioximine habe ich gezeigt, dass in diesen Verbindungen dem Atomcomplex D_2H_2 , welcher aus 2 Mol. α -Dioxim unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff entsteht, eine eigenthümliche Rolle zukommt, indem die beiden NO-Gruppen desselben saure, die 2 NOH-Gruppen dagegen basische

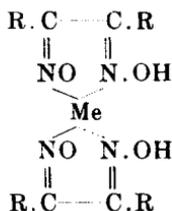
¹⁾ Monatsh. für Chem. 18, 659 [1897].

²⁾ Monatsh. f. Chem. 9, 1 [1888].

³⁾ Mitgetheilt der Russ. physikal.-chem. Gesellschaft in der Sitzung vom 5. Januar 1906. Sitzungsbericht No. 5.

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 144.

Function ausüben, wie es sich etwa durch das folgende Schema veranschaulichen lässt (Me = Metallatom):



In der Absicht, die Richtigkeit dieses für die Constitutionsbestimmung der Dioxime sehr wichtigen Satzes weiter zu prüfen, habe ich nun solche Verbindungen in den Kreis meiner Untersuchung gezogen, die als α -Dioxime aufgefasst werden können, in welchen die eine der beiden NOH-Gruppen durch irgend eine andere Atomgruppe von ausgesprochen basischen Eigenschaften ersetzt ist. Es sollte nämlich untersucht werden, ob auch in derartigen Verbindungen die für die α -Dioxime so charakteristische Fähigkeit, Complexe mit Schwermetallen einzugehen, erhalten sei.

Um möglichst analoge Verhältnisse einzubalten, habe ich zu diesen Versuchen zunächst Oxime mit dem schwach basischen Pyridinkern gewählt, und zwar sind in erster Linie die verhältnissmässig leicht zugänglichen Benzoylpyridin-oxime untersucht worden.

Da dem α -Benzoylpyridin zwei isomere Oxime mit den Schmelzpunkten $150-152^\circ$ und $165-167^\circ$ entsprechen, und andererseits auch die Oxime der stellungsisomeren Ketone (der β - und γ -Benzoylpyridine) bekannt sind, so lag hier noch obendrein die Gelegenheit vor, nachzuprüfen, ob auch in diesem Fall, ähnlich wie bei den α -Dioximen, Stellungsisomerie und Configuration der Oxime auf die Fähigkeit zur Complexbildung einen bestimmten Einfluss auszuüben vermögen.

Die für unsere Versuche nöthigen Oxime wurden nach dem von A. Tschitschibabin¹⁾ angegebenen Verfahren, durch Oxydation der entsprechenden Benzylpyridine und durch Oximiren der so erhaltenen Ketone, dargestellt.

In der folgenden Tabelle stellen wir die Resultate einer vorläufigen qualitativen Prüfung zusammen, welche so ausgeführt wurde, dass

¹⁾ Ueber die Producte der Einwirkung von Halogenverbindungen auf Pyridin und Chinolin, Moskau 1902. Einige vorläufige Versuche sind mit den mir von Hrn. A. Tschitschibabin in liebenswürdiger Weise überlassenen kleinen Proben der isomeren Oxime ausgeführt worden, wofür ich dem genannten Herrn auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

man eine kleine Probe des zu untersuchenden Oxims in alkoholischer Lösung mit einer wässrigen Lösung des entsprechenden Schwermetallsalzes zusammenbrachte.

Reagens	α -Oxim vom Schmp. 150—152 ^o	α -Oxim vom Schmp. 165—167 ^o	γ -Oxim vom Schmp. 177 ^o
Nickelchlorid in wässrig-alkoholischer Lösung mit etwas Ammoniumacetat versetzt	intensive orangerothe Färbung	keine merkliche Färbung	keine merkliche Färbung
Pd[NH ₃] ₄ Cl ₂ oder Pd[Py] ₄ Cl ₂ in wässriger Lösung	krystallinischer, karariengelber Niederschlag (mikroskopische Nadelchen)	kein Niederschlag, kaum merkliche Färbung	kein Niederschlag und keine Färbung
FeSO ₄ oder FeCl ₂ in wässriger Lösung	intensive purpurrothe Färbung (Niederschlag mit FeSO ₄). Die gefärbte Substanz lässt sich mit Chloroform ausschütteln	keine Färbung	keine Färbung
Pt[Py] ₂ Cl ₂ in Wasser suspendirt (bei Siedehitze)	dunkelgelbe, aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Fällung	keine Reaction	keine Reaction
CoCl ₂ in wässriger Lösung	dunkelbraune Färbung	keine merkliche Aenderung der Farbe	keine merkliche Aenderung der Farbe

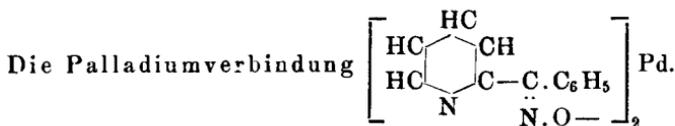
Wie es aus der Tabelle unmittelbar ersichtlich ist, zeigen die isomeren Benzoylpyridinoxime in der That die weitgehendste, Analogie mit den α -Dioximen in ihrem Verhalten gegenüber den sämtlichen untersuchten Salzen.

Die Fähigkeit zur Complexbildung, welche sich durch charakteristische Färbungen bzw. gefärbte Niederschläge kundgibt, kommt durchwegs nur dem α -Oxim vom Schmp. 150—152^o zu. Die zweite Modification des α -Oxims (Schmp. 165—167^o) ebenso wie das γ -Oxim¹⁾ verhalten sich dagegen gegen die nämlichen Reagentien vollkommen negativ.

Auch das nähere Studium der vom niedrig schmelzenden α -Oxim derivirenden Complexverbindungen, welches vorläufig nur für die

¹⁾ Das β -Benzoylpyridinoxim haben wir vorläufig noch nicht untersuchen können.

Palladium- und Platin-Verbindungen durchgeführt worden ist, bestätigte die Analogie der so erhältlichen Körper mit den typischen Dioximinen.



1 Mol Ammoniumchloropalladit, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, wird in etwas Wasser aufgelöst, überschüssiges Ammoniak bis zur Entfärbung hinzugefügt¹⁾ und die so erhaltene, stark alkalische Lösung, welche nun die Complexverbindung $\text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{Cl}_2$ enthält, mit 2 Molen des α -Oxims vom Schmp. 150—152^o (in alkoholischer Lösung) versetzt²⁾. Beim Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade nimmt sie eine gelbe Farbe an, und ein kanariengelber, aus kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag scheidet sich allmählich ab.

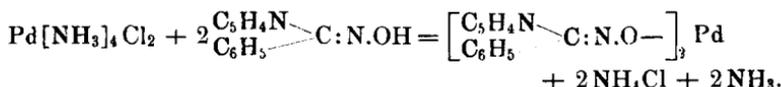
Die Verbindung wird so in ganz reinem Zustande erhalten. Zur Analyse braucht sie nur mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet zu werden.

0.1470 g Stbst.: 0.0314 g Palladium. — 0.1860 g Stbst.: 19.1 ccm N (19.5^o, 729 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ Ber. Pd 21.27, N 11.21.

Gef. » 21.36, » 11.29.

Die Bildungsreaction kann durch die folgende Gleichung erläutert werden.



Die Palladiumverbindung bildet lange und dünne Nadelchen von schöner, kanariengelber Farbe, welche beim vorsichtigen Erwärmen in Orange umschlägt, um beim Erkalten von neuem hervorzutreten.

Bei sehr starkem Erhitzen findet unter Dunkelfärbung vollständige Zersetzung statt, und als schliesslicher Glührückstand hinterbleibt metallisches Palladium.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas besser in heissem Chloroform und Pyridin und vollständig unlöslich in Wasser. Aus siedendem Chloroform kann sie bequem umkrystallisirt werden.

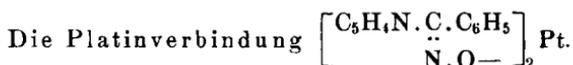
¹⁾ Nöthigenfalls wird hierbei auf dem Wasserbade erwärmt.

²⁾ Die Alkohol-Concentration der resultirenden Flüssigkeit muss etwa 50 Vol.-pCt. entsprechen. Statt des reinen, bei 150—152^o schmelzenden α -Oxims lässt sich viel vortheilhafter das beim Oximiren erhältliche Rohgemisch der beiden α -Oxime verwenden.

Gegenüber Reagentien zeichnet sie sich durch sehr hohen Beständigkeitsgrad aus. Ohne irgend welche merkliche Wirkung auf sie sind Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak, desgleichen schwache Säuren (wie Essigsäure) und Schwefelwasserstoff.

Starke Säuren (Salz-, Salpeter-, Schwefel-Säure) rufen zwar Zersetzung hervor, doch geht dieselbe nur langsam und unvollständig von statten.

Jodwasserstoffsäure bewirkt ebenfalls Zersetzung, indem allmählich unter Schwarzfärbung Palladiumjodür abgeschieden wird.



Um diese Verbindung darzustellen, wird *cis*-Dichlordipyridinplatin, $\text{Pt}[\text{Py}]_2\text{Cl}_2$, als Ausgangsmaterial benutzt. Die nach Jörgensen's Angaben¹⁾ dargestellte Pyridinverbindung wird in wässrig-alkoholischer Lösung mit etwa der theoretischen Menge des bei 150–152° schmelzenden Oxims²⁾, eventuell unter Zusatz von etwas Pyridin, auf dem Wasserbade erhitzt.

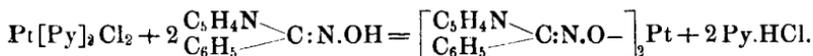
Der reichlich ausgeschiedene gelbe Niederschlag wird von der Mutterlauge befreit, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus siedend heissem Chloroform umkrystallisirt.

Die Analyse des so gereinigten und bei 100° getrockneten Körpers zeigte, dass eine Verbindung von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie das entsprechende Palladiumderivat vorlag.

0.1218 g Sbst.: 0.0400 g met. Platin.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pt}$. Ber. Pt 33.07. Gef. Pt 32.84.

Die Reaktionsgleichung lässt sich somit folgendermaassen schreiben:



Die Platinverbindung stellt ein Aggregat kleiner Nadelchen von dunkelgelber Farbe vor. Bei vorsichtigem Erwärmen wird die Substanz orangeroth, erhält aber die ursprüngliche Farbe nach dem Erkalten wieder. Gegenüber den meisten Reagentien (mit Ausnahme von Jodwasserstoffsäure) verhält sie sich dem Palladiumderivat vollkommen analog, und weist auch den für jene Verbindung charakteristischen hohen Beständigkeitsgrad auf.

Durch diese Thatsachen wird die Analogie der α -Benzoylpyridinoxime mit α -Dioximen ausser alle Zweifel gestellt. Denn:

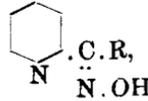
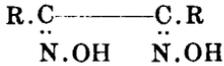
¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F., 33, 489.

²⁾ Auch in diesem Falle kann das Rohgemisch der beiden stereoisomeren Oxime benutzt werden.

1. In beiden Fällen werden recht charakteristische und beständige Complexverbindungen mit denselben Schwermetallsalzen erhalten.

2. Diese Verbindungen haben in beiden Fällen analoge Zusammensetzung.

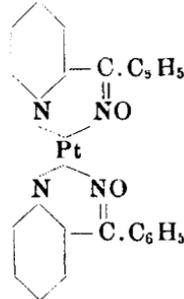
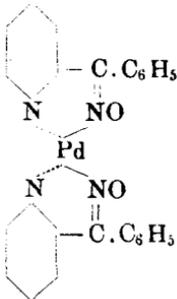
3. In beiden Fällen sind nur die Verbindungen der α -Reihe,



zur Complexbildung befähigt.

4. In beiden Fällen übt die Configuration der Oxime einen ganz ähnlichen Einfluss auf die Fähigkeit derselben zur Complexbildung aus.

Der bereits im Obigen entwickelte Gedanke, dass in den Dioximinen dem Atomcomplexe D_2H_2 amphotere Function zukommt, darf somit als durch die neuen Thatsachen vollständig bestätigt gelten, und demzufolge lassen sich für die Palladium- und Platin-Verbindung des Benzoylpyridinoxims folgende Formeln mit cyclischen Bindungen aufstellen:

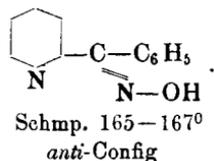


Vom Standpunkte der Coordinationstheorie können diese Formeln nur so aufgefasst werden, dass dem Metallatom (Pd, Pt) die Coordinationszahl 4 zukommt, und zwar derart, dass jedem Oximrest zwei Coordinationseinheiten entsprechen. Sämmtliche Bestandtheile des Moleküls befinden sich demnach in der ersten Sphäre, was mit dem allgemeinen Verhalten der Körper, die keine Tendenz zur Ionisation aufweisen, in gutem Einklang zu stehen scheint.

Als weiteres Ergebniss dieser Untersuchung ist die Configurationsbestimmung der beiden isomeren α -Benzoylpyridinoxime zu bezeichnen, welche sich auf Grund der von uns bewiesenen Analogie dieser Verbindungen mit den isomeren α -Dioximin leicht durchführen lässt.

Fasst man nämlich das verschiedene Verhalten der beiden Oxime zur Complexbildung in's Auge, so ergibt sich für das niedrig schmelzende Oxim (Schmp. 150—152°) die *syn*-Configuration und für das

andere bei 165—167° schmelzende Oxim die *anti*-Configuration, wie es durch die folgenden Formeln versinnlicht wird:

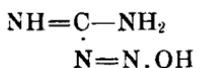


Wir haben hier ein hübsches Beispiel einer Erweiterung der von uns für die Configurationsbestimmung stereoisomerer α -Dioxime vorgeschlagenen Methode.

Selbstverständlich wäre es von erheblichem Interesse, die Ergebnisse dieser Methode mit den Resultaten des bekannten Beckmannschen Umlagerungsverfahrens an grösserem Versuchsmaterial zu vergleichen. Dahin zielende Versuche sollen in unserem Laboratorium angestellt werden.

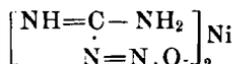
Nachtrag.

Ein Analogon der α -Dioxime und namentlich des α -Benzoylpyridinoxims liegt wohl auch in dem von J. Thiele¹⁾ entdeckten Nitrosoguanidin vor, und zwar tritt hier die Analogie besonders deutlich hervor, wenn man die Constitution der Nitrosoverbindung nicht etwa durch die von Thiele angenommene, sondern durch die folgende tautomere Formel:



ausdrückt.

Dieser formellen Analogie entspricht nun auch das thatsächliche Verhalten des Nitrosoguanidins in Bezug auf seine Fähigkeit zur Complexbildung. Die sehr charakteristische Nickelverbindung:

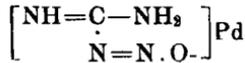


ist bereits von Thiele beschrieben worden. Sie zeichnet sich ganz wie die typischen Nickelglyoximine durch ziegelrothe Farbe und durch sehr grosse Beständigkeit (selbst Mineralsäuren gegenüber) aus. Auch eine recht beständige Kupferverbindung von ganz analoger Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{N}_4\text{O})_2\text{Cu}$ ist von demselben Forscher beschrieben worden. Ferner entstehen aus dem Nitrosoguanidin, wenn man es in alkalischer Lösung mit Ferrosalzen zusammenbringt, intensiv roth gefärbte Verbindungen, welche noch nicht näher untersucht worden sind. Auch

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 133.

diese Eigenschaft kommt bekanntlich den α -Dioximen und, wie wir in dieser Mittheilung gezeigt haben, dem Benzoylpyridinoxim ebenfalls zu.

Diesen von Thiele beschriebenen Reactionen schliesst sich auch das Verhalten des Nitrosoguanidins gegen Palladoverbindungen vollkommen an. Lässt man nämlich Palladiumammoniumchlorür, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, auf Nitrosoguanidin in wässriger Lösung in Gegenwart von etwas essigsauerm Ammonium einwirken, so entsteht ein reichlicher, kanariengelber, aus sehr kleinen Krystallen bestehender Niederschlag, dem nach der Analyse die Formel:



zukommt.

0.1807 g Sbst.: 0.0688 g Palladium.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_2$ Pd. Ber. Pd 37.92. Gef. Pd 38.07.

Der Körper zeichnet sich durch grossen Beständigkeitsgrad aus und ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich.

Das eben geschilderte Verhalten des Nitrosoguanidins lässt somit die Analogie dieser Verbindung mit den α -Dioximen einerseits und mit dem Benzoylpyridinoxim andererseits noch deutlicher hervortreten. Nichts liegt also näher, als anzunehmen, dass auch die Metallverbindungen des Nitrosoguanidins ganz ähnlich wie die Dioximine constituirt sind, indem sich die beiden Atomgruppen NOH und NH_2 an der Bildung der cyclisch gebauten Complexverbindung betheiligen, wie es durch die folgende schematische Formel versinnlicht wird:



541. Alfred Stock und Carl Nielsen: Ueber die gasanalytische Untersuchung hochprocentiger Gase.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. October 1906.)

Es ist allgemein bekannt, dass den gebräuchlichen gasanalytischen Methoden, bei denen wässrige Absorptionsmittel für die Bestimmung der einzelnen Gase dienen, eine principielle Fehlerquelle anhaftet: das starke Lösungsvermögen des Wassers für Gase, in erster Linie für die atmosphärische Luft. Die Ungenauigkeit der Analyse wird ausserordentlich gross, sobald reine, d. h. sehr hochprocentige, Gase zu untersuchen sind. In der Litteratur scheint uns dieser Umstand