

liches Resultat der Ersatz der beiden  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome des Pyridinkerns<sup>1)</sup> durch Alkyle zur Folge hat.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die in dieser Mitteilung vorläufig und nur in qualitativer Weise durchgeführten Regelmäßigkeiten demnächst durch quantitative Versuche ergänzt und präzisiert werden sollen.

### 23. L. Tschugaeff und Jac. Surenjanz: Über einige komplexe Verbindungen des Oxalendiamidoxims.

[VIII. Mitteilung über Komplexverbindungen aus dem chemischen Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1906.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gezeigt<sup>2)</sup>, daß die  $\alpha$ -Dioxime mit Ni, Pt, Pd, Cu, Co und Fe charakteristische, als Dioximine bezeichnete Verbindungen bilden. Diesen Verbindungen kommt im einfachsten Falle die Zusammensetzung  $Me(D_2H_2)$  zu ( $Me =$  Metall,  $DH_2 =$  Dioxim), und zwar spielt hierbei der Doppelkomplex  $D_2H_2$  die Rolle einer amphoterén Gruppe, indem er als zweibasische Säure und als zweisäurige Base fungiert.

Andererseits sind seit längerer Zeit<sup>3)</sup> Verbindungen derselben Metalle mit Äthylendiamin und mit mehreren anderen 1,2-Diaminen der aliphatischen Reihe bekannt, z. B.  $[Ni3En]X_2$ ,  $[Pt2En]X_2$ ,  $[Co3En]X_3$ ,  $[Ni3Pn]X_2$ ,  $[Pt2Pn]X_2$  usw.<sup>4)</sup>

In diesen Verbindungen nehmen wir ebenso wie in den Dioximinen cyclische Atomgruppierungen an, indem wir voraussetzen<sup>5)</sup>, daß hierbei die sämtlichen  $NH_2$  bzw.  $NOH$ -Gruppen mit dem Zentralatom des komplexen Moleküls unmittelbar verbunden sind.

Au der Hand der nahen Beziehung, welche zwischen den beiden eben erwähnten Verbindungsreihen zweifellos vorhanden ist, entsteht

<sup>1)</sup> vergl. Fußnote 3 auf S. 180.

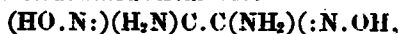
<sup>2)</sup> L. Tschugaeff, Zeitschr. für anorgan. Chem. **46**, 144; diese Berichte **39**, 2692 [1906]

<sup>3)</sup> Jörgensen, Journ. für prakt. Chem., N. F., **39**, 1; **41**, 429, 440; A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. **21**, 201; N. Kurnakoff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **31**, 688; weitere Literatur in A. Werner's »Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie«. Braunschweig 1905.

<sup>4)</sup> En = Äthylendiamin, Pn = Propylendiamin.

<sup>5)</sup> Vom Standpunkte der A. Werner'schen Koordinationstheorie; vergl. L. Tschugaeff, Untersuchungen über Komplexverbindungen. Moskau 1906.

nun von selbst die Frage, ob die Fähigkeit zur Bildung von ähnlichen Komplexen auch bei Verbindungen erhalten bleibt, welche zu gleicher Zeit 2 Amingruppen und 2 Oximidgruppen in 1,2-Stellung enthalten. Man könnte nämlich vermuten, daß in diesem speziellen Falle die Entstehung von zweierlei Komplexverbindungen möglich sei, je nachdem bei der Komplexbildung die beiden Amingruppen oder die beiden Oximgruppen in Frage kommen. Ein derartiger Fall liegt nun in dem Oxalendiamidoxim vor:



welches von E. Fischer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Cyangas auf freies Hydroxylamin und fast gleichzeitig von F. Tiemann und seinen Schülern<sup>2)</sup> auf etwas anderem Wege dargestellt worden ist.

Einige mit dieser Verbindung angestellte Versuche, über welche wir in aller Kürze berichten wollen, haben in der Tat gezeigt, daß sie eine ausgesprochene Tendenz zur Komplexbildung zeigt, und zwar hat sich die eben ausgesprochene Vermutung, wenigstens für die etwas näher studierten Nickelverbindungen, vollkommen bestätigt.

I. Bringt man etwas mehr als 2 Mole Oxalendiamidoxim mit irgend einem Nickelsalz (1 Mol) in wäßriger Lösung zusammen, so entsteht — beim Acetat — sofort, meistens aber erst auf Zusatz von etwas Ammoniak, Pyridin oder von essigsauerm Ammonium ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von orangeroter Farbe. Derselbe wird mit etwas Wasser und Alkohol nachgewaschen und an der Luft oder im Exsiccator getrocknet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{Ni}(\text{Ox.H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ox.H}_2 = \text{Oxalendiamidoxim}$ ), wie die folgenden Analysenresultate<sup>3)</sup> zeigen.

0.2429 g Sbst.: 0.1154 g  $\text{NiSO}_4$ . — 0.2546 g Sbst.: 0.1214 g  $\text{NiSO}_4$ . —  
0.2827 g Sbst.: 84.8 ccm N (16°, 736 mm).

$(\frac{1}{4}\text{H}_{11}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ni})$ . Ber. Ni 17.84, N 34.13.

Gef. » 18.02, 18.09, » 33.87.

Die Verbindung bildet schöne, orangerote Nadelchen, welche in den meisten üblichen Solvenzien so gut wie unlöslich sind. Bei langsamer Krystallisation aus sauren Lösungen werden gelegentlich auch größere Krystalle von prismatischem Habitus erhalten. Bei 110° verliert die Substanz 2 Mol. Wasser und färbt sich hierbei etwas dunkler. Bei weiterem Erhitzen erleidet sie keine merklichen Veränderungen, bis sie sich gegen 270° unter plötzlicher Verpuffung zersetzt.

Gegentüber Reagenzien verhält sie sich folgendermaßen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 1930 [1889].

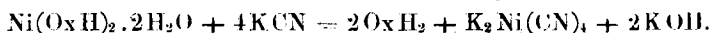
<sup>2)</sup> Diese Berichte **22**, 1936, 2946 [1889] (Zinkeisen).

<sup>3)</sup> Ein aus  $\text{NiCl}_2$  dargestelltes Präparat erwies sich als chlorfrei.

Stark verdünnte Mineralsäuren ebenso wie Essigsäure lösen die Substanz mit bläulicher Farbe auf, wohl unter Bildung von den weiter unten beschriebenen Verbindungen der Triaminreihe. Überschüssige Mineralsäuren rufen totale Zersetzung hervor. Verdünnte Alkalien und Alkalicarbonate bewirken keinerlei Veränderung; konzentrierte Alkalilangen lösen dagegen die Substanz mit braunroter Farbe auf.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium rufen Zersetzung und Nickelsulfidbildung hervor.

Cyankalium löst die Substanz unter Abscheidung von freiem Oxalendiamidoxim mit gelber Farbe auf. Die hierbei stattfindende Reaktion verläuft nach der folgenden Gleichung:



Das Oxalendiamidoxim wurde als solches abgetrennt und durch seine charakteristischen Reaktionen identifiziert.

2. Ein wesentlich verschiedenes Resultat wird erhalten, wenn man 1 Mol Nickelchlorid auf 3—4 Mole Oxalendiamidoxim in möglichst konzentrierter und mit Essigsäure versetzter Lösung einwirken läßt. Aus der zunächst entstehenden blauen bis bläuvioletten Lösung scheiden sich beim Stehen über Schwefelsäure bläulichviolette Nadelchen oder Prismen ab, die sich durch Abpressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge befreien lassen. Ihre Analyse ergab auf die Zusammensetzung  $[\text{Ni}_3\text{OxH}_2]\text{Cl}_2$  stimmende Zahlen.

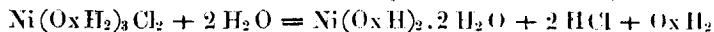
0.2680 g Sbst.: 0.0834 g  $\text{NiSO}_4$ . — 0.1030 g Sbst.: 32.1 ccm N (23°, 760 mm). — 0.1639 g Sbst.: 0.07195 g Ag (nach Volhard titriert).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{Cl}_2$ . Ber. Ni 12.12, N 34.80, Cl 14.64.

(Gef. » 11.80, » 35.12, » 14.42.

Auf höhere Temperatur erhitzt, zersetzt sich die Verbindung gegen 230° unter Verpuffung.

In Wasser löst sie sich zunächst mit bläulicher Farbe auf, bald fängt aber die Abscheidung des orangeroten Körpers  $\text{Ni}(\text{OxH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  an, und seine Menge nimmt mit steigender Verdünnung der Lösung allmählich zu. Die Triaminverbindung ist somit nur in saurer Lösung verhältnismäßig stabil; durch überschüssiges Wasser, noch leichter durch Alkalizusatz wird es aber gemäß der Gleichung

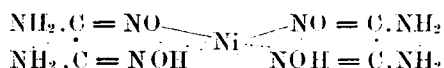


hydrolysiert. Offenbar haben wir es hier mit einem Gleichgewichtszustande zu tun, der vor allem durch die aktiven Massen von Wasser bzw. Hydroxylionen und von Wasserstoffionen bestimmt wird. Auf Zusatz von Wasser und namentlich von basischen Substanzen (Alkalien, Ammoniak, Pyridin) wird derselbe nach der rechten, durch Zusatz von Säuren nach der linken Seite verschoben.

Von den übrigen Reagenzien übt Schwefelwasserstoff auf das Triaminchlorid keine merkliche Wirkung aus, Schwefelammonium bewirkt dagegen ganz ähmliche Zersetzung wie bei dem orangeroten Körper  $\text{Ni}2(\text{OxH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , desgl. überschüssige Mineralsäuren und Cyankalium. Silbernitrat fällt sofort das gesamte Chlor als Chlor-silber aus, was auf den ionisierbaren Zustand der beiden Chloratome hindeutet.

Zieht man die Eigenschaften der beiden eben beschriebenen Verbindungen in Betracht, so wird es wohl kaum zweifelhaft erscheinen, daß wir es in denselben mit einer Äußerung der zweifachen Natur des Oxalendiamidoxims zu tun haben, indem die eine Verbindung der Oximfunktion die andere der Aminfunktion entspricht.

Die säurefreie Diaminverbindung schließt sich schon aus dem Grunde den typischen Dioximinen an, weil bei ihr die beiden Nickelvalenzen durch 2 Stickoxydgruppen betätigt werden. Ferner steht die Verbindung  $\text{Ni}(\text{OxH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auch in ihren physikalischen Eigenschaften (Farbe) und in ihrem chemischen Verhalten (gegenüber Säuren, Alkalien, Cyankalium usw.) den Nickeldioximinen sehr nahe. Der einzige nennenswerte Unterschied besteht in dem Mehrgehalt von 2 Mol. Wasser, welches übrigens ziemlich leicht beim gelinden Erwärmen entweicht. Wir halten deshalb für den Körper  $\text{Ni}(\text{OxH})_2$  die Konstitutionsformel



mit cyclischer Struktur für wahrscheinlich. Zieht man den Wassergehalt der Verbindung in Betracht, so erhalten wir für dieselbe die Koordinationsformel  $[\text{Ni}(\text{OxH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  mit der Grundzahl 6, was mit der Nichtelektrolytnatur des Körpers in Übereinstimmung steht.

Was die diaminreichere Verbindung anbetrifft, so gehört sie nach ihrer Zusammensetzung, Farbe usw., der bekannten Reihe der Triaminnickelverbindungen:  $[\text{Ni} 3\text{En}]X_2$ ,  $[\text{Ni} 3\text{Pn}]X_2$  usw. an, die sich von 1,2-Diaminen ableiten läßt. Einige orientierende Versuche haben uns in der Tat gezeigt, daß Verbindungen in der Form  $\text{Ni}(\text{OxH}_2)_3 X_2$  auch mit anderen Anionen dargestellt werden können. Von diesen Verbindungen ist vorläufig nur das Nitrat  $\text{Ni}(\text{OxH}_2)_3 (\text{NO}_3)_2$  in reinem Zustande erhalten und näher untersucht worden. Es läßt sich genau in derselben Weise wie das Chlorid darstellen und scheidet sich aus konzentrierten Lösungen der entsprechenden Ingredienzien in derben, zu Aggregaten vereinigten Prismen von bläulichvioletter Farbe ab.

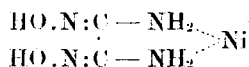
Die Analyse eines sorgfältig durch Abpressen von der Mutterlauge befreiten Präparates ergab folgende Resultate:

0.2831 g Sbst.: 0.0403 g NiO. — 0.1483 g Sbst.: 0.2070 g Nitronitrat<sup>1)</sup>.

$C_6H_{13}O_{12}N_{14}Ni$ . Ber. Ni 10.92,  $NO_3$  23.09.

Gef. » 11.19, » 23.07.

Das Nitrat verhält sich gegenüber den meisten Reagenzien ganz wie das oben beschriebene Chlorid. Mit Nitronacetatlösung versetzt, scheidet die Substanz sämtliche Salpetersäure sofort als Nitronitrat ab. Die  $NO_3$ -Reste befinden sich somit in ionisierbarem Zustande. Es dürfte demnach kaum einem Zweifel unterliegen, daß in beiden Salzen  $[Ni(OxH_2)_3]Cl_2$  und  $[Ni(OxH_2)_3](NO_3)_2$  gerade so wie etwa bei den Triäthylendiaminverbindungen  $[Ni 3En]X_2$ , Derivate eines und desselben zweiwertigen komplexen Kations  $[Ni(OxH_2)_3]$  resp. der komplexen Base  $[Ni(OxH_2)_3](OH)_2$  vorliegen. Dementsprechend nehmen wir in diesen Verbindungen<sup>2)</sup> die Gegenwart von drei cyclischen Atomgruppierungen



an, was mit der allgemeinen Koordinationsformel  $[Ni(OxH_2)_3]X_2$  mit der Grundzahl 6 in Einklang steht.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, das Verhalten verschiedener Nickelsalze zum Oxalendiamidoxim näher zu verfolgen. Auch mit anderen Schwermetallsalzen (Cu, Co, Fe) verbindet sich das Diamidoxim zu charakteristischen Komplexverbindungen, über welche wir nach dem Abschluß der betreffenden Untersuchung ebenfalls berichten werden.

Moskau, im November 1906.

<sup>1)</sup> Bei der Salpetersäurebestimmung haben wir uns der vortrefflichen, von M. Busch (Diese Berichte **38**, 861 [1905]) angegebenen Methode bedient.

<sup>2)</sup> Der bedeutend geringere Beständigkeitsgrad, welcher den Verbindungen  $Ni3(OxH_2)X_2$  in neutraler oder alkalischer Lösung im Vergleich zu den entsprechenden Derivaten des Äthylendiamins zukommt, wird wohl in der Tendenz des Oxalendioxims zur Bildung dioximinähnlicher Komplexe (also in der Gegenwart der beiden  $\alpha$ -ständigen  $NOH$ -Gruppen) seinen Grund haben.