

Als die vorstehenden Versuche nahezu abgeschlossen waren, fand ich eine Publikation von Th. R. Krüger¹⁾, in der das Strychnin- und Morphinsalz der aus Methylpropylcarbinol und Schwefelsäure erhaltenen Estersäure beschrieben sind. Augenscheinlich hat also der Verfasser das im vorstehenden beschriebene Verfahren zur Spaltung des sekundären Amylalkohols anzuwenden versucht, allerdings ohne Erfolg.

97. H. Ley und P. Krafft: Über anomale Metallsalze der Oxyamide und verwandten Verbindungen. Beitrag zur Theorie der inneren Metallkomplexsalze.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Februar 1907.)

Früheren Untersuchungen²⁾ zufolge bilden die Oxyamide, $R.C(:NR_1).N(OH)R_2$, Verbindungen von ausgesprochen basischem Charakter, ohne Ausnahme Metallsalze von auffälligen Eigenschaften, von denen die Cuprisalze am besten charakterisiert sind. Hinsichtlich der Fähigkeit zur Bildung derartiger abnormer Salze stehen die Oxyamide nicht vereinzelt da. Sämtliche Vertreter der folgenden vier Verbindungsklassen:

1. Azohydroxyamide³⁾: $N \begin{array}{l} \swarrow NR_1 \\ \searrow N(OH)R_2 \end{array}$
2. Oxyamide²⁾: $R.C \begin{array}{l} \swarrow NR_1 \\ \searrow N(OH)R_2 \end{array}$
3. Oxyamidoxime⁴⁾: $R.C \begin{array}{l} \swarrow N.OH \\ \searrow N(OH)R_2 \end{array}$
4. Oxyguanidine⁵⁾: $R_3R_4N.C \begin{array}{l} \swarrow NR_1 \\ \searrow N(OH)R_2 \end{array}$

die übereinstimmend die Atomgruppierung: $X \begin{array}{l} \swarrow N \\ \searrow N(OH) \end{array}$ besitzen, zeigen hinsichtlich der Bildung abnorm farbiger Salze, besonders Kupfersalze, ein analoges Verhalten. Zweifellos wird sich später obige Tabelle noch vervollständigen lassen.

¹⁾ Diese Berichte **26**, 1203 [1893].

²⁾ Siehe besonders diese Berichte **34**, 2620 [1901]; **35**, 1451 [1902]; **36**, 18 [1903]. — E. Bamberger, diese Berichte **35**, 720, 1874 [1902].

³⁾ E. Bamberger und E. Renaud, diese Berichte **30**, 2283 [1897]. — E. Bamberger und A. Rising, Ann. d. Chem. **316**, 257 [1901].

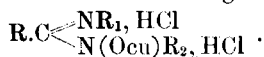
⁴⁾ H. Ley, diese Berichte **31**, 2126 [1898].

⁵⁾ Die Oxyguanidine können, wie demnächst ausführlich berichtet werden soll, analog den Oxyamidinen gewonnen werden, nämlich durch Einwirkung gewisser trisubstituierter Harnstoffchloride, z. B. $(C_6H_5)_2N.CCl(:NC_6H_5)$ (s. Steindorff, diese Berichte **37**, 963 [1904]) auf β -substituierte Hydroxylamine.

Die Metallverbindungen besitzen sämtlich die Form normaler Salze: z. B. MeAc_2 ($\text{Me} = \text{Cu, Co, Ni}$, $\text{Ac} = \text{Anion des Acylhydroxylamins}$) und fallen durch ihre abnorme Farbe auf; die Cuprisalze sind durchweg braun bis rotbraun; die Nickelsalze sind in der Oxyamidinreihe durchweg gelb. Daß es sich nicht um Oberflächenfarbe handeln kann, geht daraus hervor, daß auch die Lösungen der Cuprisalze braune bis rotbraune Farbe besitzen. Die Dissoziation der Salze ist äußerst gering, die alkoholische Lösung der nachstehend beschriebenen Kupfer- und Nickelsalze von Oxyamidinen kann man mit Kali erhitzen, ohne daß eine Abspaltung von Metallhydroxyd eintritt. Die Salze sind ferner unfähig, Amine zu addieren; sie machen den Eindruck völlig gesättigter Verbindungen, bei denen sich keine Nebenvalenzen mehr betätigen können.

Bekanntlich bedingt bisweilen Autokomplexsalzbildung bei farbigen Salzen eine Änderung der Farbe, wie das Beispiel des Kupferchlorids zeigt, wo die grüne Farbe der konzentrierten Lösungen wohl sicher durch Anwesenheit von Komplexen, wie Cu_2Cl_4 u. a., hervorgerufen wird. Es war deshalb das nächste Ziel der vorliegenden Untersuchung, die Molekulargröße derartiger abnormer Salze in Lösungen festzustellen, wozu ein Salz von möglichst geringem Molekulargewicht darzustellen war, bei dem die Löslichkeitsverhältnisse möglichst günstig lagen. Ein brauchbares Objekt fanden wir in dem Kupfersalz des 1-Phenyl-3-benzyl-oxyformamidin¹⁾, für das in chloroformischer Lösung mit Sicherheit einfache Molekulargröße gefunden wurde, so daß der abnormen Farbe des Salzes eine andere Ursache als Autokomplexsalzbildung zu Grunde liegen muß.

Zur Beurteilung der Konstitution des Salzes ist weiter die Tatsache bemerkenswert, daß in ihm die basische Natur des ursprünglichen Oxyamidins erhalten geblieben ist; das Salz wird nämlich beim Behandeln mit Salzsäure in chloroformischer Salzsäure nicht zersetzt, sondern addiert zwei Moleküle Chlorwasserstoff unter Bildung eines an der Luft durchaus beständigen Chlorhydrats von der Zusammensetzung $\text{CuAc}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Das Cuprisalz ist somit als Base aufzufassen, und dem Chlorhydrat kommt wohl die folgende Formel zu:



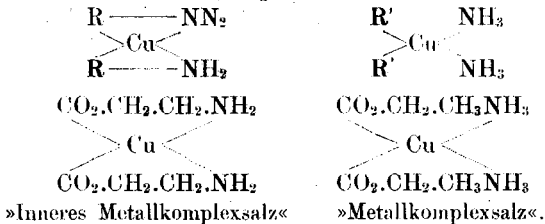
Die Metallverbindungen als »innere Metallkomplexsalze«.

Das Verhalten der Schwermetallsalze der Oxyamide und verwandten Basen erinnert nun auffällig an das der sog. inneren Metallkomplexsalze. Da die Theorie dieser Verbindungen auch in

¹⁾ Betr. der Bezeichnungsweise s. diese Berichte **34**, 2621 [1901].

einer Reihe späterer Arbeiten berücksichtigt werden muß, möge sie an dieser Stelle in Kürze dargelegt werden. Die ersten Salze, die mit Bestimmtheit als innere Metallkomplexsalze erkannt wurden, sind gewisse Cuprisalze von Aminosäuren. Schon Schiff¹⁾ hat die Kupfersalze der aliphatischen Aminosäuren mit den Cuprammoniumverbindungen verglichen. Später wurden von Bruni und Fornara²⁾ Kupfer- und Nickelsalze einiger Aminosäuren untersucht und besonders auf die geringe Metallionenkonzentrationen in den Lösungen dieser Salze hingewiesen, die übrigens bei den Kupfersalzen schon bekannt war bzw. aus bekannten Tatsachen, z. B. der Löslichkeit des Glycinkupfers in Alkalilaugen³⁾, hätte abgeleitet werden können. Die genannten Autoren weisen dann ebenfalls auf die Ähnlichkeit mit den Kupferammoniakten hin und stellen zwei Formeln für die Salze zur Diskussion⁴⁾.

Fast gleichzeitig und unabhängig wurde dann von dem einen von uns⁵⁾ mit Hilfe von Überführungsversuchen bei der Ammoniakverbindung des Glycinkupfers bewiesen, daß eine Metallstickstoffbindung (bei der Hauptvalenzen in Frage kommen, entsprechend der Formel $\text{Cu} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) ausgeschlossen ist, daß also eine normale Kupfersauerstoffbindung vorhanden sein muß. Nimmt man nun weiter an, daß die Aminogruppe der Aminosäuren, z. B. des Glycins, der α - und β -Aminopropionsäure, mit dem Metall durch Nebenvalenzen im Sinne Werners gebunden sind, so kommt ein vollständiger Parallelismus zwischen den undissoziierten Metallammoniakten und den Metallsalzen der Aminosäuren zustande, der sich am besten durch folgende Formulierung⁶⁾ plausibel machen läßt:



¹⁾ Ann. d. Chem. **299**, 251; s. auch Fehlings Handwörterbuch, ferner Kraut, Ann. d. Chem. **266**, 304.

²⁾ Atti R. Accad. Lincei Roma [5] **13**, II, 26; Zentralbl. **1904**, II, 824.

³⁾ s. Beilstein, Handbuch I, S. 1184.

⁴⁾ Für Glykokollquecksilber habe ich übrigens schon vor längerer Zeit (diese Berichte **32**, 1360 [1899]) eine Formulierung vorgeschlagen, durch die ebenfalls die geringe Metallionenkonzentration zum Ausdruck kommen soll, und die mit der einen der von Bruni und Fornara neuerdings vorgeschlagenen Formeln identisch ist (L.).

⁵⁾ Zeitschr. für Elektrochem. **1904**, 954. — Vergl. H. Ley u. G. Wiegner, Zeitschr. f. Elektrochem. **1905**, 585.

⁶⁾ s. Anm. 1 auf S. 700.

Die Ähnlichkeit zwischen beiden Reihen kommt, worauf auch Bruni und Fornara hingewiesen haben, in der Übereinstimmung zwischen der Farbe der Lösungen der Salze, z. B. $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$ und $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ zum Ausdruck, die völlig verschieden ist von derjenigen normaler Kupfersalze.

Daß durch Kompleksalzbildung die Lichtabsorption eines farbigen Metallions häufig ganz erheblich geändert wird, ist eine sehr allgemeine Erscheinung; es mögen nur einige charakteristische Beispiele genannt werden:

Cu^{++} blau,	$(\text{Cu} \cdot n \text{NH}_3)^{++}$ blauviolett
Ni^{++} grün,	$(\text{Ni} \cdot n \text{NH}_3)^{++}$ blau.

Daß auch die Körperfärbung durch Kompleksalzbildung häufig tiefgreifende Änderung erleidet, dafür geben die von Tschugaeff²⁾ untersuchten, interessanten Kupfersuccinimidammoniakate ein gutes Beispiel: Kupfersuccinimid ist, wie Ley³⁾ und Tschugaeff⁴⁾ übereinstimmend fanden, normaler Weise blau; durch Addition von Aminen, d. h. durch Absättigung von Nebenvalenzen, entstehen die auffallend roten bis braunroten Komplexe. Ein anderes, sehr prägnantes Beispiel wird in der folgenden Mitteilung zur Sprache kommen.

Auch im Falle der einleitend erwähnten Acylhydroxylaminmetallsalze dürften sich bei der Salzbildung mit gewissen Schwermetallen außer Hauptvalenzen noch Nebenvalenzen betätigen, wodurch dann die rätselhafte Farbe erklärlich wird. So ist es sehr wahrscheinlich, daß die Metalle Cu, Co, Ni etc. an Stelle des Hydroxylwasserstoffatoms der Gruppe $-\text{N}(\text{OH})\text{R}$ bzw. $-\text{N}(\text{OH})\text{H}$ stehen, während die Gruppen $(:\text{NR})$ bei den Azohydroxylamiden und Oxyamidinen, sowie die Gruppe $(:\text{N} \cdot \text{OH})$ bei den Oxyamidoximen durch

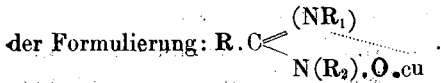
¹⁾ Ähnliche Formeln sind kürzlich von Tschugaeff für seine Dioxime und Metallsalze von Benzoylpyridinoximen aufgestellt worden (Zeitschr. für anorgan. Chem. **46**, 144; diese Berichte **39**, 3382 [1906]). Leider ist der Hinweis auf die erstmalige Formulierung eines derartigen »inneren Metallkomplexes«, die von mir bzw. Bruni herrührt, unterblieben (L.).

²⁾ Diese Berichte **37**, 1479 [1904]; **38**, 2899 [1905]. Die Succinimidkupferammoniakate Tschugaeffs scheinen Analoga der schon längst bekannten, von Wiedemann u. Claus (Ann. d. Chem. **68**, 324; Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 208) untersuchten Kupfercyanuratammoniakate, z. B. $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, zu sein, die ebenfalls rot sind, und deren erneute Untersuchung einiges Interesse böte, zumal mit Rücksicht auf die Konstitution der Salze dieser Pseudosäure.

³⁾ Diese Berichte **38**, 2200 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 2905 ff. [1905].

Nebenvalenzen mit dem Metallatom in Verbindung sind z. B. im Sinne



Für die Erzeugung der abnormen Farbe scheint ferner die Art der direkten Bindung des Metalls (Bindung durch Hauptvalenzen) ausschlaggebend zu sein. Bei den einleitend erwähnten Acylhydroxylaminsalzen scheint der Eintritt des Metalles in die einfach gebundene Gruppe $\cdot NH \cdot OH$ (als $\cdot NH \cdot OMe$) für das Zustandekommen der abnormen Lichtabsorption wesentlich zu sein, was u. a. dadurch bestätigt wird, daß Benzenylamidoxim: $C_6H_5 \cdot C(NH_2)(:N \cdot OH)$, sowie die in der Amidogruppe aliphatisch substituierten Amidoxime wie Benzenylpiperidoxim: $C_6H_5 \cdot C(NC_5H_{10})(:N \cdot OH)$ u. a. keine abnormen Cuprisalze liefern. Bei letzteren Verbindungen ist nur eine Substitution an der Isonitrosogruppe möglich.

Schließlich möge noch darauf hingewiesen werden, daß wie demnächst ausführlich begründet werden soll, eine bemerkenswerte Analogie zwischen den beschriebenen Acylhydroxylamin- (z. B. Oxyamidin-)salzen, sowie den Biguanid- und ähnlichen Imidmetallverbindungen besteht. Auch in letzteren liegen »innere Metallkomplexsalze« vor, in denen das Metall (Cu, Co, Ni) an den Stickstoff der mittleren Imidgruppe gebunden ist und die (MH_2) - sowie (NH) -Gruppen durch sekundäre Affinitätskräfte mit dem Metall verkettet sind.

Experimentelles.

1-Phenyl-3-benzyl-oxyformamidin wurde durch Einwirkung von β -Benzylhydroxylamin auf Äthylisofornanilid dargestellt, welches letzteres teils durch Methylierung des Formanilidsilbers¹⁾, teils nach der ausgezeichneten Methode Claisens²⁾ gewonnen wurde.

Zu 8.3 g Benzylhydroxylamin in ca. 30 ccm absolutem Alkohol werden 10 g Formiminoäther, in wenig absolutem Äther gelöst, hinzugegeben, wobei unter beträchtlicher Erwärmung sofort Reaktion eintritt, denn ein Tropfen der Lösung zeigt mit Eisenchlorid sofort intensive Blaufärbung. Nachdem das Gemisch ca. eine halbe Stunde auf 60° erhitzt war, wurden die Lösungsmittel im Vakuum bis zur Hälfte bei niedriger Temperatur verdunstet. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich das unreine Oxyamidin ab, das zur Reinigung aus heißem Alkohol umkrystallisiert und in großen, farblosen, rhombischen Tafeln gewonnen wird, die rasch erhitzt bei 165° unter Zersetzung schmelzen.

¹⁾ Comstock und Kleeberg, Amer. Chem. Journ. **13**, 527.

²⁾ Ann. d. Chem. **287**, 363.

0.1711 g Subst.: 18.60 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.52.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Ligroin und Essigester. Die sauren Eigenschaften sind wie bei anderen Oxyamidinen äußerst gering entwickelt: in verdünnter Natronlauge ist der Stoff so gut wie unlöslich. Das sehr beständige Chlorhydrat ist in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 185—187° unter Zersetzung und Grünfärbung.

Kupfersalz. Eine alkoholische Lösung des Oxyamidins wird mit der äquivalenten Menge einer wäßrigen oder alkoholischen Kupferacetatlösung versetzt, wobei das Salz sofort krystallinisch ausfällt.

0.4146 g Subst.: 0.0636 g CuO.

$(C_{14}H_{13}ON_2)_2Cu$. Ber. Cu 12.38. Gef. Cu 12.25.

Das Salz bildet, aus heißem Toluol umkrystallisiert, rotbraune glänzende Schuppen, die in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Ligroin auch in der Wärme schwer löslich, in heißem Amylalkohol, Benzol und Toluol leichter löslich sind. Chloroform nimmt es auch schon in der Kälte beträchtlich auf.

Die Untersuchung des Absorptionsspektrums des Salzes in chloroformischer Lösung, die tief braunrot ist, zeigte, daß nur ein verhältnismäßig schmales rotes Band hindurchgelassen wird, die violetten bis gelben Strahlen absorbiert werden. In chloroformischer Lösung besitzt das Salz zufolge einer Bestimmung nach Beckmanns Siedemethode einfaches Molekulargewicht: Lösungsmittel: 26.15 g $CHCl_3$.

Substanz	0.4122 g	0.6532 g	0.9074 g	1.2826 g
Siedep.-Erhöhung	0.108°	0.170°	0.241°	0.351°
Mol.-Gew. ber.	514			
Mol.-Gew. gef.	524	528	517	502.

Das Chlorhydrat des Kupfersalzes¹⁾ (der Kupferbase) wird erhalten durch Einleiten von sorgfältig getrocknetem Chlorwasserstoff in die absolut-chloroformische, kalt gehaltene Lösung der Kupferverbindung. Es tritt zunächst allmählich Entfärbung der dunkelbraunen Lösung ein, worauf sich an den Gefäßwänden ein gelbliches Öl abscheidet, das nach einigem Stehen oder beim Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrt.

0.3183 g Subst.: 0.1582 g $AgCl$. — 0.3665 g Subst.: 0.1835 g $AgCl$.

$(C_{14}H_{13}ON_2)_2Cu \cdot 2HCl$. Ber. Cl 12.10. Gef. Cl 12.28, 12.25.

¹⁾ Das Salz scheint auch durch Einwirkung von entwässertem Kupferchlorid auf eine chloroformische Lösung des Oxyamidins zu entstehen, was noch genauer untersucht werden soll. Die Auffassung des Salzes als Komplexsalz: $CuCl_2 \cdot 2HR$ ($R = \text{Anion des Oxyamidins}$) scheint auf Grund der Eigenschaften der Verbindung nicht zutreffend zu sein.

Das Salz bildet eine völlig einheitliche, mikrokristallinische, gelbe Masse. An der Luft und namentlich im Licht färbt es sich dunkler gelb bis braun. Mit Wasser und verdünnten Alkohol tritt sofort Zersetzung ein indem zunächst das braune Kupfersalz zurückgebildet wird, das dann unter dem Einfluß der verdünnten Säure weiter zerfällt.

Nickelsalz. Unter analogen Bedingungen wie das Kupfersalz entsteht die in hellgelben, metallglänzenden Blättchen kristallisierende Nickelverbindung.

0.2887 g Sbst.: 0.0895 g NiO.

$(C_{14}H_{13}N_2O)_2Ni$. Ber. Ni 11.55. Gef. Ni 10.75.

Das Salz ist sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Benzol, aus dem es sich beim Erkalten wieder kristallinisch abscheidet. Natronlauge zersetzt das Salz nicht.

Von sonstigen Reaktionen des Oxyamidins, die auf Salzbildung beruhen, sei erwähnt, daß Manganacetat mit alkoholischer Lösung eine olivgrüne Färbung gibt. Wäßriges Kobaltacetat erzeugt mit der alkoholischen Lösung des Oxyamidins eine rotbraune Lösung, aus der sich nach einiger Zeit schöne, dunkelamethystfarbige Krystalle abscheiden.

Umlagerung des Oxyamidins in den isomeren Harnstoff. Zur weiteren Charakteristik des Oxyamidins wurde die zuerst von Bamberger¹⁾ bei den Oxyformamidinen studierte Umwandlung in den Harnstoff ausgeführt²⁾:



Eine Probe des Oxyamidins wurde mit ca. der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid erwärmt und die resultierende Lösung einen Tag lang stehen gelassen. Nachdem der Überschuß des Säureanhydrids durch verdünnte Sodalösung zerstört war, wurde der dabei ausfallende Niederschlag mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt der Harnstoff in unreinem Zustande und wird durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 170° erhalten.

Zum Vergleich wurde die Verbindung aus Phenylisocyanat und Benzylamin dargestellt, indem molekulare Mengen beider Stoffe in absolut-benzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Reaktion gebracht wurden. Der Harnstoff erwies sich mit dem durch Umlagerung aus dem Oxyamidin erhaltenen völlig identisch.

¹⁾ Bamberger und H. Destraz, diese Berichte **35**. 1874 [1902].

²⁾ Diese Umlagerung erinnert in gewisser Weise an die Beckmannsche Umlagerung der Oxime in die substituierten Säureamide; in beiden Fällen bewegt sich die Hydroxylgruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff.

Letts¹⁾, der den Harnstoff aus Benzylisocyanat und Anilin dargestellt hat, gibt den fast identischen Schmp. 168° an.

Benzenyl-piperidoxim, $C_6H_5 \cdot C(:N.OH).NC_5H_{10}$.

5 g Benzhydroximsäurechlorid (1 Mol.) werden zu 5.5 g Piperidin (2 Mol.), beide in absolut-ätherischer Lösung, hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 4 Stunden stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen salzsauren Piperidins und Verdunsten des Äthers hinterblieb das Oxim sofort krystallinisch und wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol völlig rein in Form langer, glänzender Nadeln vom Schmp. 136—137° erhalten.

0.1806 g Sbst.: 21.61 ccm N (16.5°, 750 mm).

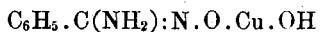
$C_{12}H_{16}ON_2$. Ber. N 13.72. Gef. N 13.74.

Das Oxim löst sich in verdünnter Salzsäure, nicht in Natronlauge; die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelrotbraun. Das Oxim wird von Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester aufgenommen, in Ligroin ist es in der Kälte schwer löslich.

Die alkoholische Lösung des Oxims giebt mit alkoholischem Kupferacetat eine grüne, mit wäßrigem Kupferacetat eine dunkelolivgrüne Färbung; die Isolierung eines abnormen, braunen Salzes gelang nicht.

Ganz ähnlich verhält sich das von Werner²⁾ dargestellte *m*-Nitrobenzenyl-piperidoxim gegen Kupferacetat; auch hier gelang die Darstellung eines braunen Salzes nicht.

Benzenylamidoxim bildet in alkoholischer Lösung mit wäßrigem Kupferacetat eine dunkelgrüne, anscheinend amorphe Fällung, die mit dem von Krüger³⁾ erhaltenen basischen Salze



identisch sein dürfte.

¹⁾ Diese Berichte 5, 93 [1872].

²⁾ Diese Berichte 27, 2849 [1894]. ³⁾ Diese Berichte 18, 1054 [1885].