

Derbe Prismen und Säulen aus Wasser. Beim Erhitzen tritt von 240° ab Bräunung ein, um 278° erfolgt Zersetzung unter Aufschäumen.

0.1083 g Sbst.: 0.1658 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 9.0 ccm N (16°, 708 mm). — 0.2196 g Sbst.: 0.1200 g Mg₂As₂O₇. — 0.2479 g Sbst.: 0.1340 g Mg₂As₂O₇. — 0.1535 g Sbst.: 0.0833 g Mg₂As₂O₇.

C₁₀H₁₄O₄NAs. Ber. C 41.81, H 4.88, N 4.88, As 26.13.

Gef. » 41.75, » 5.11, » 4.93, » 26.38, 26.10, 26.20.

o-Kresol-Arsinsäure, CH₃(1).C₆H₃(OH)(2).AsO(OH)₂(5).

Darstellung: Eine Auflösung von 62.4 g (2M/10) 1-methyl-2.5-arsanilsauren Natriums (1 Mol = 312, vorher durch Analyse festgestellt) in 200 ccm Wasser wird mit 200 ccm ⁿ/₁-Natriumnitrit und 140 ccm 6-fachnorm. Schwefelsäure in üblicher Weise diazotiert, die Lösung der Diazoverbindung bei Gegenwart von etwas Tierkohle mit Wasserdampf zersetzt, von der Tierkohle abfiltriert und auf dem Wasserbad auf ca. 200 ccm konzentriert. Nach dem Erkalten scheidet sich die Kresol-Arsinsäure in krystallisierter Form ab.

Leicht löslich in heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, fixen und kohlen-sauren Alkalien. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigester. Kaum löslich in Äther, Chloroform und Ligroin. Krystallisiert aus Wasser mit einem Mol Krystallwasser in kräftigen weißen Säulen und Nadeln. Schmp. 180° (wasserfrei 222°).

1.7079 g Sbst.: 0.1197 g Gewichtsverlust. — 0.1530 g Sbst.: 0.1886 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

C₇H₅O₄As.H₂O. Ber. H₂O 7.20, C 33.60, H 4.40.

Gef. » 7.01, » 33.62, » 4.42.

285. L. Tschugaeff: Über eine Methode zur Konfigurationsbestimmung bei α-Dioximen.

[XII. Mitteilung über Komplexverbindungen aus dem Chemischen Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 1. Mai 1908.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Komplexverbindungen der α-Dioxime¹⁾ habe ich einen gesetzmäßigen Zusammenhang feststellen können, welcher zwischen der Fähigkeit der 1.2-Dioxime zur Komplexbildung und deren stereochemischer Konfiguration besteht. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß von den 4 möglichen Iso-

¹⁾ L. Tschugaeff, Ztschr. für anorgan. Chem. **46**, 144. Untersuchungen über Komplexverbindungen, Moskau 1906, S. 67 u. ff.

meren eines Dioxims $R_1.C(:N.OH).C(:N.OH).R_2$ nur der (einen) *syn*-Form charakteristische Ni-, Co-, Pd-, Pt-, Fe- und Cu-Dioxime entsprechen. Es ist dieses zunächst für den Fall der 3 stereoisomeren Benzildioxime nachgewiesen worden. Ferner konnte festgestellt werden, daß den meisten Dioximen der Fettreihe, welche in der Regel der *syn*-Reihe angehören, auch die Fähigkeit zur Komplexbildung zukommt.

Seitdem diese ersten diesbezüglichen Beobachtungen veröffentlicht worden sind, habe ich den Gegenstand zum Teil in Verbindung mit meinen Schülern weiter verfolgt; ich erlaube mir heute über die erhaltenen Resultate einiges mitzuteilen.

Von den aromatischen α -Dioximen habe ich in erster Linie die Cuminil-dioxime in den Kreis meiner Untersuchung gezogen. Es hat sich hierbei erwiesen, daß von den beiden bekannten Modifikationen¹⁾ nur das sogenannte α - bei 249° schmelzende Isomere, nicht dagegen die niedriger (bei 227°) schmelzende β -Modifikation mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte Dioxime bildet.

Diese Verhältnisse werden durch die nachstehende Tabelle erläutert²⁾.

Reagens	α -Dioxim	β -Dioxim
Ni Cl ₂	krystallinischer, bräunlichroter Niederschlag (mikroskopische Nadelchen)	keine Reaktion
[Pd 4 Py] Cl ₂	krystallinischer Niederschlag von schöner, rötlichorangener Farbe	keine Reaktion
FeSO ₄	intensive purpurrote Färbung. Die gefärbte Substanz läßt sich mit Chloroform ausschütteln	keine Reaktion
Cu Cl ₂	dunkelbraune Färbung	keine Reaktion
Co Cl ₂	dunkelbraune Färbung	keine Reaktion

Zur näheren Charakterisierung der Cuminildioxime haben wir die entsprechende Nickelverbindung in etwas größerer Menge dargestellt. Sie besitzt einen schönen grünlichen Oberflächenschimmer und

¹⁾ E. Hoffmann, diese Berichte 23, 2065 [1890].

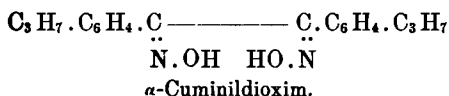
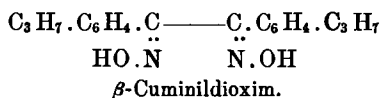
²⁾ Die Reagenzien kamen hierbei in pyridinhaltiger, wäßriger Lösung, die beiden Dioxim-Modifikationen in Pyridinlösung zur Verwendung. Die Darstellung der Cuminildioxime geschah nach den Angaben von E. Hoffmann (a. a. O.).

ist in Wasser und Alkohol vollständig unlöslich. Die Analyse eines über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab:

$C_{40}H_{46}N_4O_4Ni$. Ber. Ni 8.32. Gef. Ni 8.38.

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht somit der allgemeinen Formel $Ni(D_2H_2)$ der Nickeldioximine.

Zieht man nun in Betracht, daß das α -Cuminildioxim nach seiner Bildungsweise, Schwerlöslichkeit und anderen Eigenschaften mit dem α -Benzildioxim die weitgehendste Analogie aufweist, und daß ganz ähnliche Beziehungen zwischen dem β -Cuminildioxim und dem β -Benzildioxim zweifellos existieren, so dürfte wohl der Schluß nahe liegen, daß dem α -Cuminildioxim die *syn*-, dem β -Dioxim die *anti*-Konfiguration zukommen müßte:



Ist dies aber der Fall, so findet unsere Regel ihre vollkommene Bestätigung.

Ein ganz ähnlicher Fall, welcher bei den stereoisomeren Anisildioximen vorliegt, ist auf meine Veranlassung von Hrn. Stud. N. Chosinsky untersucht worden. Von den drei theoretisch möglichen Anisildioximen sind tatsächlich nur zwei¹⁾ bekannt: eine höher schmelzende (Schmp. 217°) und schwer lösliche α -Modifikation und eine niedriger (bei 195°) schmelzende und leicht lösliche β -Modifikation. Letztere entsteht aus dem α -Isomeren ganz ebenso wie die β -Benzil- und Cuminildioxime aus den entsprechenden α -Dioximen durch Erhitzen auf höhere Temperatur, und aus denselben Gründen, welche bei den obigen Verbindungen erwähnt worden sind, wird man auch in diesem Falle dem α -Anisildioxim die *syn*-, dem β -Anisildioxim die *anti*-Konfiguration zuschreiben müssen.

Es hat sich nun herausgestellt, daß die isomeren Anisildioxime, wie zu erwarten war, sich gegenüber Metallsalzen ganz ebenso verhalten, wie die Benzil- und Cuminildioxime, indem auch hier nur die α -, nicht dagegen die β -Modifikation zur Dioximinbildung befähigt ist.

Von den Cuminildioximinen unterscheiden sich die entsprechenden Anisildioximderivate u. a. durch ihren Farbton.

¹⁾ Stierlin, diese Berichte **22**, 377 [1889].

So zeigte die Nickelverbindung eine mehr bräunliche, die Palladiumverbindung eine mehr gelbliche Nuance.

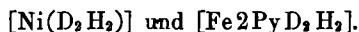
Etwas näher haben wir das Nickel- und das Ferro-Pyridinderivat untersucht. Zur Darstellung der Nickelverbindung wurde α -Anisildioxim (2 Mol.) in Pyridin aufgelöst und mit der theoretischen Menge (1 Mol.) Nickelchlorid (in Alkohollösung) versetzt. Der gebildete Niederschlag kann behufs Reinigung aus heißem Pyridin-Alkohol umkrystallisiert werden. Die Verbindung bildet sehr lange, mikroskopische Prismen oder Nadelchen. Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{32}H_{30}N_4O_8Ni$. Ber. Ni 8.93, C 58.44, H 4.60, N 8.55.
Gef. » 8.88, » 58.52, » 4.79, » 8.73.

Zur Darstellung der schön purpurroten, in krystallinischem Zustande fast schwarz erscheinenden Ferro-Pyridinverbindung wird eine wäßrige Lösung von Eisenvitriol (1 Mol.) mit einer Pyridinlösung des α -Anisildioxims (2 Mol.) vermischt.

$C_{42}H_{40}N_6O_8Fe$. Ber. Fe 6.88. Gef. Fe 6.78.

Die Zusammensetzung der beiden eben erwähnten Verbindungen des α -Anisildioxims ist somit eine normale und entspricht den Formeln



Auch bei den Furil-dioximen konnte Hr. Chosinsky insofern ähnliche Verhältnisse feststellen, als die Fähigkeit zur Dioximinbildung dem direkt aus Furil und Hydroxylamin entstehenden Dioxim (Schmp. 166—168°)¹⁾ zukommt. Zur Darstellung der zweiten β -Modifikation langte die vorhandene Substanzmenge leider nicht aus.

Die auf übliche Weise erhältliche, in orangeroten Nadelchen krystallisierende Nickelverbindung des α -Furil-dioxims wurde mit den folgenden Resultaten analysiert:

$C_{30}H_{14}N_4O_8Ni$. Ber. Ni 11.81. Gef. Ni 11.85.

Ihre Zusammensetzung entspricht demnach der Formel $[Ni(D_2H_2)]$. Auch für die Ferro-Dipyridinverbindung $[Fe2PyD_2H_2]$, welche in fast schwarzen Oktaedern krystallisiert, konnte die normale Zusammensetzung ermittelt werden:

$C_{30}H_{24}N_6O_8Fe$. Ber. Fe 8.57. Gef. Fe 8.60.

Im Verlauf unserer Studien sind wir ferner von Hrn. Prof. Dr. A. Werner²⁾ in die Lage versetzt worden, auch die von ihm und C. Bloch³⁾

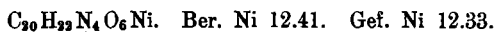
¹⁾ Mancair, Ann. d. Chem. 258, 289.

²⁾ Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. A. Werner für seine außerordentliche Liebenswürdigkeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

³⁾ A. Werner und C. Bloch, diese Berichte 32, 1982 [1899]; auch C. Bloch, Inaug.-Diss. Zürich.

dargestellten 2 stereoisomeren *o*-Dichlorbenzildioxime untersuchen zu können. Die beiden Modifikationen erwiesen sich als vollkommen unfähig, charakteristische Komplexverbindungen einzugehen. Nun kommt aber der niedriger schmelzenden Modifikation (Schmp. 226—227°), welche durch Reduktion des entsprechenden Peroxyds nach dem Angelischen Verfahren entsteht, nach ihrer Bildungsweise wohl die *amphi*-Konfiguration und der höher (bei 270°) schmelzenden, durch Isomerisation aus der ersteren entstehenden die *anti*-Konfiguration zu. Auch in diesem Falle stimmt somit unsere Regelmäßigkeit augenscheinlich mit den Tatsachen überein.

Recht eigentümliche Verhältnisse liegen bei den von Boeris¹⁾ dargestellten stereoisomeren Methyl-anisyl-glyoxaldioximen vor. Bei der Reduktion des entsprechenden Peroxyds nach dem Verfahren von Angeli²⁾ bildet sich, wie Boeris festgestellt hat, in der Hauptsache die bei 125° schmelzende Modifikation, welcher voraussichtlich die *amphi*-Konfiguration zukommen würde. Dementsprechend verhält sie sich gegenüber Nickel-, Pallado-, Ferrosalzen usw. absolut negativ. Das durch Erhitzen der obigen Modifikation erhältliche höher schmelzende (Schmp. 207°) Isomere erzeugt dagegen mit sämtlichen zur Dioximinbildung befähigten Metallsalzen charakteristische Komplexverbindungen. Die dunkelrote Nickelverbindung ergab bei der Analyse:



Auch diese Verbindung besitzt demnach normale Zusammensetzung, entsprechend der Formel $[\text{NiD}_2\text{H}_2]$. Mit Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung erhitzt, ergab sie das ursprüngliche, bei 206° schmelzende Dioxim, welches die sämtlichen Farbenreaktionen der *syn*-Dioxime zeigte:



Gilt nun unsere bereits mehrfach erwähnte Regel auch für den Fall der homologen Anisyldioxime, so ist man genötigt, dem höher schmelzenden Isomeren die *syn*-Konfiguration zu erteilen.

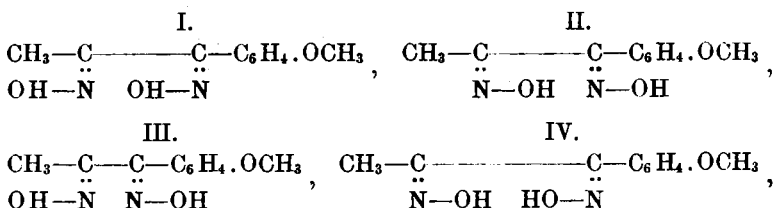
Nun entstehen aber bei der Reduktion von rein aromatischen Peroxyden nach dem Verfahren Angelis in der Regel zunächst Dioxime der *amphi*-Reihe, welche daraufhin durch Erhitzen in die entsprechenden *anti*-Dioxime umgelagert werden können. Das abweichende Verhalten des fettaromatischen Methyl-anisyl-glyoximperoxydes läßt sich, wie es mir scheint, unschwer aus der folgenden Überlegung erklären. Bei den meisten rein aliphatischen Dioximen von der all-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **23**, II 165.

²⁾ Angeli, Gazz. chim. Ital. **22**, II 475, 503.

gemeinen Form $R_1.C(:N.OH).C(:N.OH).R_2$ ist bekanntlich nur eine, nämlich die *syn*-Konfiguration bekannt. Auch die Aldoxime der Fettreihe bestehen meistens nur in einer, nämlich in der *syn*-Form. Die *syn*-Stellung eines (gesättigten) Alkyls¹⁾ zur Oximhydroxylgruppe scheint demnach überhaupt sehr wenig begünstigt zu sein.

Von den 4 möglichen Konfigurationen der stereoisomeren Methylanisylglyoxime:



dürften somit die den Formeln I und III entsprechenden als kaum existenzfähig betrachtet werden. Nehmen wir nun an, daß bei der Reduktion des Peroxydes, nach der allgemeinen Regel, die *amphi*-Modifikation II entsteht, so erscheint es ganz natürlich, daß sie infolge einer Isomerisation zur Modifikation IV umgelagert wird²⁾.

Faßt man die Ergebnisse der eben geschilderten Versuche zusammen, so erscheint der Schluß berechtigt, daß die von uns festgestellte Gesetzmäßigkeit durch das vorliegende Tatsachenmaterial ihre vollkommene Bestätigung findet. Die Fähigkeit zur Bildung der charakteristischen Dioxime kommt nur den *syn*-Modifikationen, nicht dagegen den *amphi*- und *anti*-Modifikationen der 1.2-Dioxime zu.

Andererseits ist von mir der Nachweis erbracht worden, daß die Konfiguration des Moleküls bei gewissen Amidoximen³⁾ die Fähigkeit derselben zu Komplexbildungen in ganz ebenso prägnanter Weise zu beeinflussen vermag.

¹⁾ Vergl. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 285 u. f.

²⁾ Es darf allerdings auch die andere Möglichkeit nicht ganz außer acht gelassen werden, nämlich daß zunächst die labile Modifikation I entstehen könnte (entsprechend der bekannten Ostwaldschen Regel der stufenweise verlaufenden Reaktionen). Auch diese würde beim Erhitzen sich in IV umlagern müssen. Doch scheint mir die ursprünglich gegebene Deutung die wahrscheinlichste zu sein. Zur endgiltigen Klärung der Frage sind natürlich weitere Untersuchungen über fettaromatische Dioxime dringend geboten. Mit der weiteren Fortführung diesbezüglicher Versuche sind wir gegenwärtig beschäftigt.

³⁾ L. Tschugaeff, diese Berichte **39**, 3382 [1906].

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den stereoisomeren Benzil-monoximen vor. Es hat sich nämlich herausgestellt¹⁾, daß nur das *syn*-Oxim mit Eisen (blaue), Palladium (grünlich-gelbe), Kobalt und Kupfer (braune) charakteristische Komplexverbindungen gibt²⁾.

Der *anti*-Modifikation geht dagegen diese Eigenschaft vollkommen ab³⁾. Im großen ganzen scheint somit die Bildung cyclisch gebauter Komplexverbindungen recht allgemein durch die stereochemische Konfiguration der Komponente beeinflußt zu sein, und die weitgehendste Analogie mit dem entsprechenden Verhalten der ringförmigen organischen Verbindungen tritt hierbei deutlich zutage.

**286. Carl Bülow und Theodor Sproesser:
Über primäre Disazokombinationen des Benzyläthyl-
m-amidophenols⁴⁾.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. März 1908.)

»Primäre Disazofarbstoffe der Benzolreihe« sind Kombinationen, die entstehen, wenn an das Molekül eines geeigneten Benzolderivates, an Stelle zweier Ringwasserstoffatome, zwei Azoreste R.N:N. treten. Derartige Verbindungen, welche sich von verschiedenen Phenolen und Diaminen ableiten, sind seit längerer Zeit zur Genüge bekannt. Vollkommen neu indessen waren jene primären Disazokörper, die Bülow und Wolfs⁵⁾ mit Hilfe des *N*-substituierten *m*-Amidophenols herstellten; denn sie mußten gleichzeitig basischen und sauren Charakter besitzen.

¹⁾ Unveröffentlichte Beobachtung.

²⁾ Vergl. auch Ztschr. für anorgan. Chem. **46**, 169; Journ. für prakt. Chem. [2] **76**, 90; Whiteley, Journ. Chem. Soc. **83**, 24 [1903].

³⁾ In dem soeben hier eingetroffenen 6. Hefte der »Berichte« findet sich die sehr interessante Abhandlung von A. Werner, in welcher u. a. gezeigt wird, daß von den beiden Benzilmonoximen nur die *syn*-Modifikation auf Kobalt- und Kupferbeizen zieht. Offenbar steht diese Angabe mit den im Obigen angeführten Verhältnissen in innigem Zusammenhang. Auf die in der betreffenden Abhandlung von Werner vertretenen Ansichten hoffe ich bald zurückkommen zu können.

⁴⁾ z. B.: D. R.-P. Nr. 18862 und 22714.

⁵⁾ Bülow und Wolfs, diese Berichte **31**, 488 und 2775 [1898].