

351. J. Calzolari: Doppelrhodanide des zweiwertigen Kupfers und des Kobalts mit organischen Basen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Ferrara.]
(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Unsere Kenntnisse der Rhodanosalze sind viel unvollständiger, als jene der Halogenosalze. Eine der merklichsten Lücken die man in dem Gebiet der Rhodanosalze vorfindet, ist unsere mangelhafte Kenntnis der Kupferderivate¹⁾. Während man vom zweiwertigen Kupfer viele Chloro- und Bromosalze kennt, ist bis jetzt kein Rhodanosalz beschrieben worden.

Das Cuprirhodanid ist, wie bekannt, in Wasser unlöslich und wird von diesem zersetzt, aber es löst sich unverändert und mit rotbrauner Färbung in konzentrierten Lösungen eines Alkalirhodanids. Offenbar verbindet sich Cuprirhodanid mit dem Alkalirhodanid; die rotbraune Färbung ist also einem komplexen Anion $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SCN})_x$ zuzuschreiben. Aus den rotbraunen Lösungen kann man jedoch keine Rhodanosalze des zweiwertigen Kupfers isolieren, weil sie sich rasch verändern besonders in der Wärme, und zwar unter Ausscheidung von Cuprorhodanid.

In der Voraussicht, daß die Doppelrhodanide des Kupfers mit organischen Basen wenig löslich und daher isolierbar sein würden, habe ich deren Darstellung versucht; es war mir möglich, mit dem Pyridin eine kristallisierte Verbindung



zu erhalten. Sie gehört zu dem Typus CuX_5M_3 , der bei den Halogenosalzen des Kupfers in der Verbindung $\text{CuCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ ²⁾ vertreten ist.

Mit dem Hexamethylenetetramin erhielt ich die kristallisierte Verbindung



die zu dem bei den Halogenosalzen sehr gewöhnlichen Typus CuX_4M_2 ³⁾ gehört.

Während die mit dem Pyridin erhaltene Verbindung dieselbe Farbe hat wie die Cuprirhodanidlösungen in Alkalirhodaniden, nämlich rotbraun, ist die Verbindung mit Hexamethylenetetramin

¹⁾ H. Großmann, Ztschr. f. anorg. Chem. 37, 456.

²⁾ Topsoe, Jahresber. 1883, 618.

³⁾ A. Werner, Ztschr. f. anorg. Chem. 19, 165. P. Pfeiffer, ibid. 31, 206.

grün. Es ist zu bemerken, daß sowohl die eine wie die andere Verbindung wasserfrei ist und daß man daher die Verschiedenheit in der Färbung nicht, wie es in anderen Fällen¹⁾ geschehen ist, etwa der verschiedenen Art, nach welcher das Wasser in der Verbindung gebunden ist, zuschreiben kann. Die anomale Farbe der Verbindung des Hexamethylentetramins muß folglich von der organischen Base selbst abhängen.

Um hierüber Gewißheit zu erlangen, habe ich das Doppelrhodanid des Kobalts mit Hexamethylentetramin dargestellt. Es ist bekannt, daß die Rhodanosalze des Kobalts blau sind; die Verbindung von Kobalt und Hexamethylentetramin hingegen ist lila. Die Anomalie wiederholt sich also auch beim Kobalt.

Ich behalte mir vor, die Versuche über diesen Gegenstand fortzusetzen.

Tris-pyridinium-cuprirhodanid, $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HSCN}$.

Zu einer mit Ammoniumrhodanid gesättigten Lösung fügt man eine konzentrierte Lösung von Kupferniträt und zwar so lange, bis der zuerst sich bildende schwarze Niederschlag sich wieder auflöst; man filtriert und gibt zu der braunen Flüssigkeit eine nach Großmann²⁾ bereitete konzentrierte Pyridiniumrhodanidlösung. Man erhält alsbald einen aus rotbraunen Krystallen bestehenden Niederschlag, welcher schnell filtriert und zwischen Papier getrocknet wird. Dieser Niederschlag wird von Wasser zersetzt, er löst sich leicht in Aceton und Nitrobenzol. Aus der Lösung in Aceton kann man leicht größere Krystalle erhalten.

0.7498 g Sbst.: Pyridin, mit Kalilauge ausgetrieben³⁾, entsprechend 38.5 ccm $\frac{1}{10}$ - H_2SO_4 . — 0.8160 g Sbst.: 41.3 ccm $\frac{1}{10}$ - H_2SO_4 . — 1.0004 g Sbst.: 0.1242 g CuO , Rhodanwasserstoffsäure⁴⁾ entsprechend 84.4 ccm $\frac{1}{10}$ - AgNO_3 . — 0.4964 g Sbst.: 0.0650 g CuO , 41.15 ccm $\frac{1}{10}$ - AgNO_3 .

$\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HSCN}$.

Ber. N 7.07,	Cu 10.69,	SCN 48.87,
Gef. » 7.19, 7.08,	» 9.92, 10.46,	» 49.00, 48.15.

Bis-hexamethylentetramin-cuprirhodanid, $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HSCN}$.

Um diese Verbindung zu erhalten, mußte man vor allem das Hexamethylentetraminrhodanid darstellen, das noch nicht bekannt war. Zu diesem Zweck fügt man zu einer konzentrierten Lösung von Ammoniumrhodanid (1 Mol.) und Hexamethylentetramin (1 Mol.) Chlorwasserstoff; es bildet sich sofort ein krystallinischer Niederschlag, der in Wasser wenig löslich ist,

¹⁾ K. P. Kurnakow, Ztschr. f. anorg. Chem. 17, 231. A. Werner, Neuere Anschauungen in der anorg. Chem. 1905, 140.

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 46, 372.

³⁾ Lang, diese Berichte 21, 1578 [1888].

⁴⁾ nach Volhard.

PAGES MISSING FROM 2219 TO 2224

geruch; durch längeres Erwärmen mit Säure tritt jedoch unter Dunkel-
färbung noch anderweitige Zersetzung ein. Zur vollständigen hy-
drolytischen Spaltung ist ein dauernder, großer Überschuß von Salz-
säure nötig unter Vermeidung höherer Temperatur. Tatsächlich läßt
sich durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine mit Eis ge-
kühlte, etwa 10-prozentige alkoholische Lösung der α -Benzoylderivate
des Äthylidenphenylhydrazins die Abspaltung der Äthylidengruppe
quantitativ ohne anderweitige Zersetzung ausführen, so daß man auf
diese Weise die salzsauren Salze der α -Benzoylderivate des Phenyl-
hydrazins als krystallinischen Niederschlag gewinnen kann. Durch
Umsetzung mit Natriumcarbonat oder -acetat erhält man dann die
freien Basen.

Für die Darstellung α -benzoylierter Phenylhydrazine existiert bis-
her nur die von A. Michaelis und Fr. Schmidt¹⁾ angegebene Me-
thode, die darin besteht, daß das Phenylhydrazin zunächst in die
 α -Natriumverbindung übergeführt und diese unter trockenem Benzol
bei Eiskühlung mit Benzoylchlorid in Reaktion gebracht wird. Abge-
sehen davon, daß die Ausführung dieses Verfahrens nicht ohne Schwie-
rigkeiten ist (die Natriumverbindung ist z. B. bei Abwesenheit von
Flüssigkeit selbstentzündlich), liefert es außerdem neben dem ge-
wünschten α -Derivat auch noch β - und α,β -Derivate, so daß eine
Trennung der verschiedenen Produkte notwendig wird, und die schließ-
lich erzielte Ausbeute recht gering ist.

Das hier angegebene Verfahren wurde an folgenden Beispielen
experimentell ausgeführt.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Th. Lobenstein, H. Ende und F. Herold.)

Als Ausgangsmaterial diente in allen Fällen Äthyliden-phenyl-
hydrazin, das, wie bereits früher beschrieben²⁾, am vorteilhaftesten
durch allmähliches Hinzufügen von Phenylhydrazin zu einer mit Eis
gekühlten Lösung von Acetaldehyd in leicht siedendem Petroläther
gewonnen wird.

1. Darstellung von α -Benzoyl-phenylhydrazin.

a) Benzoylierung. Man benutzt hierzu am besten ein Glas-
gefäß mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, dessen eine Bohrung
ein Chlorcalciumrohr, dessen andere einen Tropftrichter trägt, der
wiederum oben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist. Zu einer

¹⁾ Diese Berichte **20**, 1713 [1887]; Ann. d. Chem. **252**, 310 [1889].

²⁾ Ann. d. Chem. **342**, 25 [1905].

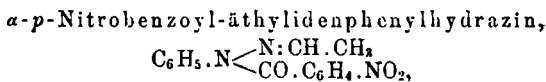
mit Eiswasser gekühlten Lösung von 4 g Äthylidenphenylhydrazin in 15 g völlig trockenem Pyridin läßt man unter Schütteln allmählich 6 ccm Benzoylchlorid tropfen. Nach etwa halbstündigem Stehen gießt man man das Reaktionsgemisch in Eiswasser, wobei sich ein Öl abscheidet, welches bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus 60-prozentigem Alkohol erhält man das α -Benzoyl-äthyliden-phenylhydrazin in farblosen Krystallen (rechteckigen Tafeln und Würfeln mit abgestumpften Ecken) vom Schmp. 90—91°). Die Krystalle sind in Äthyl-, Methylalkohol, Ligroin, Äther ziemlich leicht, in Petroläther schwer löslich.

b) Abspaltung der Äthylidengruppe. In die durch Eis gekühlte Lösung von α -Benzoyl-äthyliden-phenylhydrazin in etwa 10 Teilen Alkohol wird längere Zeit Chlorwasserstoff eingeleitet. Als bald scheidet sich das Chlorhydrat des α -Benzoyl-phenylhydrazins in farblosen, nadelförmigen Krystallen aus, die bei 202° schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Dieses Chlorhydrat wurde bereits von A. Michaelis und Fr. Schmidt²⁾ dargestellt.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats wäßrige Natriumcarbonat- oder -acetatlösung, so scheidet sich das freie α -Benzoylphenylhydrazin aus, welches entsprechend der Angabe von Michaelis und Schmidt (loc. cit.) bei 70° schmilzt.

2. Darstellung von α -*p*-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin.

a) Benzoylierung. Zu einer gekühlten Lösung von 2 g Äthylidenphenylhydrazin in 5 ccm trockenem Pyridin läßt man in der oben beschriebenen Weise allmählich eine Lösung von 3.5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in etwa 50 ccm trockenem Äther zutropfen. Sind auch nur Spuren von Feuchtigkeit zugegen, so scheiden sich hierbei allmählich gelbliche Krystalle von *p*-Nitrobenzoesäure-anhydrid (Schmp. 190°) aus. Nach etwa halbstündigem Stehen wird filtriert und die ätherische Lösung eingedunstet, wobei der gelbliche Rückstand krystallinisch erstarrt. Sollte ein Teil nur in eine gelbliche Schmiere übergehen, so bewirkt man durch Hinzufügen von kaltem Wasser schnell eine Krystallisation. Die mit Äther gewaschenen Krystalle lassen sich durch Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol oder durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther weiter reinigen. So erhält man das



in hellgelben, an den Enden meist zugespitzten Prismen vom Schmp. 116—117°; leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem Äthyl- und Methylalkohol, fast unlöslich in Äther.

¹⁾ Früher (l. c.) wurde nach dem Umkrystallisieren aus einem Petroläther-Ligroingemisch der Schmp. 89—90° beobachtet.

²⁾ Diese Berichte 20, 1714 [1887].

0.1253 g Sbst.: 0.2912 g CO₂. — 0.1500 g Sbst.: 0.3484 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1155 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 753 mm).

C₁₅H₁₃O₃N₃. Ber. C 63.57, H 4.63, N 14.85.
Gef. » 63.38, 63.35, » 4.71, » 15.06.

b) Abspaltung der Äthylidengruppe. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die gut gekühlte Lösung des *p*-Nitrobenzoyl-derivates in etwa 10 Teilen Alkohol erhält man als krystallinische Abscheidung das

α-p-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin-Chlorhydrat,
C₈H₅N(NH₂HCl)CO.C₆H₄.NO₂,

in hellgelben Nadeln, die bei etwa 183° sintern und bei 195—196° unter Zersetzung schmelzen; in Wasser ziemlich schwer, in Äthyl- und Methylalkohol ziemlich leicht löslich. Beim Lösen tritt schon teilweise Spaltung in freie Säure und Base ein, so daß sich das Salz nur aus salzsäurehaltigen Lösungsmitteln (Alkohol mit HCl gesättigt) umkrystallisieren läßt. In Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, auch in der Wärme unlöslich.

0.2138 g Sbst.: 0.0989 g AgCl. — 0.1916 g Sbst.: 0.0912 g AgCl.

C₁₃H₁₂O₃N₂Cl. Ber. Cl. 12.08. Gef. Cl. 11.44, 11.77.

Durch Zusatz von Natriumcarbonat oder -acetat zu der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats erhält man die freie Base, die sich durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther reinigen läßt, das

α-p-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin, C₈H₅.N(NH₂)CO.C₆H₄.NO₂;
hellgelbe, glänzende Krystalle vom Schmp. 141—142°; in Äthyl-, Methylalkohol, Benzol ziemlich leicht, in Äther schwer löslich.

0.1301 g Sbst.: 0.2893 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.1419 g Sbst.: 20.55 ccm N (19°, 745 mm).

C₁₃H₁₁O₃N₃. Ber. C 60.67, H 4.31, N 16.35.
Gef. » 60.65, » 4.67, » 16.41.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Acetylprodukt dargestellt, indem die freie Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Zeit erhitzt und das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen in 50-prozentigen Alkohol gegossen wurde. Dabei schied sich das

α-p-Nitrobenzoyl-*β*-acetyl-phenylhydrazin,
C₈H₅.N(NH.CO.CH₃)CO.C₆H₄.NO₂,

in hellgelben Krystallen ab, die, aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert, bei 184—185° schmelzen; in Äthyl- und Methylalkohol leicht, in Äther und Benzol schwer löslich.

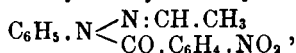
0.1059 g Sbst.: 13.70 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_3$. Ber. N 14.15. Gef. N 14.54.

3. Darstellung von α -*m*-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin.

a) Die Benzoylierung geschieht mit *m*-Nitrobenzoylchlorid in der gleichen Weise wie unter 2a) beschrieben. Das Anhydrid der *m*-Nitrobenzoesäure scheidet sich dabei nicht aus. Der nach dem Abblasen des Äthers bleibende krystallinische Rückstand wird mit Eiswasser behandelt, wodurch die Krystallisation vollständig wird, und aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man das

α -*m*-Nitrobenzoyl-äthyliden-phenylhydrazin,



in gelblich-weißen Blättchen vom Schmp. 124—125°; in Äthyl-, Methylalkohol, Benzol ziemlich leicht, in Äther schwer löslich.

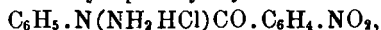
0.1308 g Sbst.: 0.2795 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 18.25 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 63.57, H 4.63, N 14.85.

Gef. » 63.50, » 4.59, » 15.27.

b) Die Abspaltung der Äthylidengruppe wird ebenfalls in der unter 2b) beschriebenen Weise ausgeführt. Dabei entsteht:

α -*m*-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin-chlorhydrat,



gelblich-weiße, spitze Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert), die bei 176—177° unter Zersetzung schmelzen. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der entsprechenden *p*-Nitroverbindung (s. 2b).

0.2282 g Sbst.: 0.1081 g AgCl. — 0.1688 g Sbst.: 0.0802 g AgCl.

$C_{13}H_{12}O_3N_3Cl$. Ber. Cl 12.08. Gef. Cl 11.71, 11.75.

Aus diesem Chlorhydrat wird in der oben beschriebenen Weise die freie Base gewonnen, das

α -*m*-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(NH_2)CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol gelblich-weiße, meist sechskantige Tafeln vom Schmp. 123—124°; in Äthyl-, Methylalkohol, Benzol ziemlich leicht, in Äther sehr schwer löslich.

0.0622 g Sbst.: 9.25 ccm N (20.5°, 759 mm).

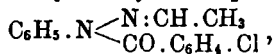
$C_{13}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 16.35. Gef. N 16.86.

4. Darstellung von α -*p*-Chlorbenzoyl-phenylhydrazin.

a) Die Benzoylierung geschieht am vorteilhaftesten in der Weise, daß man eine gut gekühlte Lösung von 2 g *p*-Chlorbenzoylchlorid in etwa

20 ccm trockenem Äther allmählich mit 2 g Äthylidenphenylhydrazin, gelöst in 10 g trockenem Pyridin, in Reaktion bringt und das Gemisch etwa zwei Tage sich selbst überläßt. Dann wird die Masse in Eiswasser gegossen, wobei sich ein rotgelbes Öl abscheidet, das beim Verdunsten des Äthers krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin oder Petroläther erhält man das

α-p-Chlorbenzoyl-äthyliden-phenylhydrazin,



in zwei Modifikationen neben einander: in gelben, derben, rhombischen Krystallen und in farblosen, meist fächer- oder drusenförmig zusammengelagerten Prismen, beide einzeln und gemischt von demselben Schmp. 90—91°. Läßt man das Krystallisationsgemisch längere Zeit stehen, so verschwinden die farblosen Prismen allmählich, indem sie in die gelben Rhomben übergehen, so daß schließlich alles einheitlich ist. Löst man die gelben Krystalle in heißem Petroläther und kocht die Lösung einige Zeit mit entwässerter Soda, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten zunächst nur die farblosen Prismen ab, welche sich unter der Lösung dann allmählich wieder in die gelben Rhomben umwandeln. Beim Umkrystallisieren aus etwa 30-proz, wäßrigem Alkohol erhält man aus beiden Modifikationen ebenfalls nur die farblosen Prismen, die dann nicht ohne weiteres in die gelbe Modifikation übergehen. Die Substanz ist also dimorph; die farblosen Prismen sind die labile, die gelben Rhomben die stabile Modifikation. Ob diese Dimorphie, bei der es eine Schmelzpunktsdifferenz nicht zu geben scheint, lediglich physikalisch-krystallinischer Natur ist, oder auch von chemischer Isomerie begleitet wird, ist vorläufig noch unentschieden.

Beide Modifikationen sind in Äthyl-, Methylalkohol, Äther, Benzol leicht löslich, in Petroläther, Ligroin in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich.

0.1798 g Sbst.: 16.85 ccm N (19°, 764.5 mm). — 0.1725 g Sbst.: 0.0870 g AgCl. — 0.2082 g Sbst.: 0.1056 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. N 10.28, Cl 13.01.

Gef. » 10.78, » 12.47, 12.54.

Werden bei der Darstellung nicht absolut trockne Substanzen verwendet und läßt man sie nicht lange genug auf einander einwirken, so erhält man als Reaktionsprodukt das bisher nicht bekannte

p-Chlorbenzoesäure-anhydrid, $(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_2\text{O}$,

aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert, in farblosen, glänzenden, langen Prismen und Nadeln vom Schmp. 193—194°.

0.2180 g Sbst.: 0.2095 g AgCl.

$C_{14}H_8O_2Cl_2$. Ber. Cl 24.03. Gef. Cl 23.76.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Anhydrid in das Kaliumsalz der *p*-Chlorbenzoesäure übergeführt, die auf Zusatz von Mineralsäure in farblosen Krystallen ausfällt. Die Säure hat die von Beilstein und Schlun¹⁾ angegebenen Eigenschaften; sie schmilzt unter Bräunung bei 236° und läßt sich sublimieren.

b) Die Abspaltung der Äthylidengruppe geschieht in der oben beschriebenen Weise. Dabei erhält man das

α-p-Chlorbenzoyl-phenylhydrazin-chlorhydrat,
 $C_6H_5 \cdot N(NH_2HCl)CO \cdot C_6H_4Cl$,

nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 192—193°.

0.0918 g Sbst.: 0.0916 g AgCl.

$C_{13}H_{12}ON_2Cl_2$. Ber. Cl 25.05. Gef. Cl 24.67.

Die aus diesem Chlorhydrat durch Natriumcarbonat oder -acetat frei gemachte Base, das

α-p-Chlorbenzoyl-phenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(NH_2)CO \cdot C_6H_4Cl$,
 krystallisiert aus 50-proz. Alkohol in farblosen, spitzwinkligen Rhomben vom Schmp. 128—129°.

0.1426 g Sbst.: 14.70 cem N (21°, 753 mm).

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$. Ber. N 11.36. Gef. N 11.57.

Berlin, Juli 1910.

354. H. Schulze:

Zur Kenntnis der Stachyose und der Lupeose.

(Eingegangen am 7. Juli 1910.)

Die im Jahre 1890 von A. von Planta und mir²⁾ in den Stachysknollen entdeckte Stachyose, für die wir, jedoch mit Vorbehalt, die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ aufstellten, ist später von Tanret³⁾ für identisch mit dem aus Eschen-Manna von ihm dargestellten Tetra-

¹⁾ Ann. d. Chem. **133**, 243 [1865].

²⁾ Diese Berichte **23**, 1692 [1890], sowie Landwirtsch. Versuchsstationen Bd. XL, S. 277.

³⁾ Compt. rend. **134**, 1586; Bull. soc. chim. [3] **27**, 947, sowie Compt. rend. **136**, 1569. Tanret bezeichnete dieses Kohlehydrat anfangs als Mannatetrose.