

Wie aus der Abbildung hervorgeht⁷⁾, zeigt die Schmelzpunkts-Kurve drei ausgeprägte Maxima, von denen das eine mit 16% Schwefel eindeutig der Verbindung DM, S₂ entspricht. Bei den anderen Verbindungen reicht die Genauigkeit der Kurve zu einer genauen Formulierung nicht aus. Sie enthalten auf 1 Mol. DM 20—25 bzw. 80—100 Atome Schwefel. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist also sehr eigenartig, und die weitere Untersuchung verspricht auch rein chemisch interessant zu werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Moleküle S₈ koordinativ an die DM-Moleküle angelagert sind.

Daß die nachgewiesenen Verbindungen alle oder zum Teil katalytisch wirksame Zwischenstoffe bei der Vulkanisation sind, wollen wir noch nicht mit Sicherheit behaupten. Wir beabsichtigen, eine größere Reihe von disulfidischen Beschleunigern und katalytisch unwirksamen Disulfiden in ähnlicher Weise zu untersuchen, um zu sehen, ob ihre Neigung, sich mit Schwefel zu verbinden, mit ihrer katalytischen Wirksamkeit parallel geht. Die Rolle des Zinkoxyds, ohne das die Disulfide nicht wirken, harrt ebenfalls noch der Aufklärung.

452. Ernst Weitz und Ludwig Müller: Über den Ammonium-Charakter des Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazins (II. Mitteil.¹⁾ über den Ammonium-Charakter der Tetraaryl-hydrazine).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 19. November 1935.)

Wie vor einigen Jahren in der ersten Mitteilung¹⁾ ausgeführt worden ist, zeigen die Tetraaryl-hydrazine das Verhalten von freien Ammonium-Radikalen: d. h. die Salzbildung erfolgt bei ihnen, genau wie bei einem Metall, nicht unter Addition eines Säure-Moleküls, sondern eines Säure-Radikals. So war durch Einwirkung von Chlortetroxyd auf Tetra-*p*-tolyl-hydrazin das tief braunviolette Hydraziniumperchlorat [(C₇H₇)₂N.N(C₇H₇)₂]ClO₄ erhalten worden.

Solche violette Hydraziniumsalze entstehen auch bei der Einwirkung von wasser-freien (nicht oxydierenden) Mineralsäuren auf das Tetra-*p*-tolyl-hydrazin. Dabei bildet sich jedoch gleichzeitig das betr. Salz des Ditolylamins; das Amin verdankt seine Entstehung dem Wasserstoff, der hier bei der Bildung des Hydraziniumsalzes²⁾ (genau wie bei der Salzbildung aus Metall und Säure) frei werden muß. Der gesamte Reaktionsverlauf entspricht somit der Gleichung: 3(Ar₂N.NAr₂) + 4 HX → 2(Ar₂N.NAr₂)X + 2 Ar₂NH, HX.

Im Gegensatz zum Tetra-*p*-tolyl-hydrazin gibt das von H. Wieland³⁾ näher untersuchte Tetra-(*p*-dimethylamino-phenyl)-hydrazin (I), das besonders leicht in 2 Mol. des Diaryl-stickstoffs dissoziiert und schon durch Wasser von 15—20° unter Bildung von Tetramethyl-diamino-diphenyl-

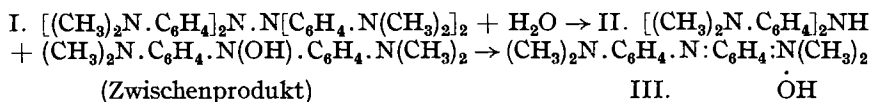
⁷⁾ Der Schmelzpunkt des reinen Schwefels entspricht bekanntlich stets der monoklinen Modifikation; vergl. H. R. Kruyt, Ztschr. physikal. Chem. **64**, 547 [1908].

¹⁾ I. Mitteil.: E. Weitz u. H. W. Schwechten, B. **60**, 1203 [1927].

²⁾ Näheres vergl. B. **60**, 1206 [1927].

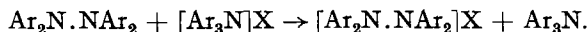
³⁾ B. **48**, 1078 [1915].

amin (II) und der Farbbase des Bindschedler-Grüns (III) aufgespalten wird:



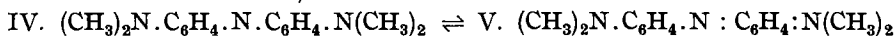
mit Säuren farblose Salze, in denen offenbar jede der 4 Dimethylaminogruppen durch 1 Äquiv. Säure belegt ist. In diesen Salzen ist die leichte Dissoziierbarkeit des Hydrazins verschwunden, es bedarf vielmehr nach Wieland (l. c.) energischer Reduktionsmittel, um sie zum Diarylamin aufzuspalten; der Charakter des Substituenten $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist also durch die Salzbildung von Grund auf verändert worden.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob sich farbige Hydraziniumsalze des Tetra-(*p*-dimethylamino-phenyl)-hydrazins bei Ausschluß freier Säure nicht doch darstellen ließen. Die Einwirkung von Chlortetroxyd (aus Jod + Silberperchlorat) auf das Hydrazin führte zu einem grünen Produkt, das sich schwer reinigen ließ. Wir griffen daher zurück auf die früher gemachte Beobachtung⁴⁾, daß Tetra-*p*-tolyl-hydrazin das — edlere — Tritolylamin aus seinem Aminium-perchlorat verdrängt unter Bildung von Hydraziniumsalz:



Tatsächlich wirkte auch das Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazin auf Tritolylaminium-perchlorat in Brom-benzol-Lösung glatt ein unter Bildung eines bronze-glänzenden, in Wasser, Alkohol usw. mit grüner Farbe löslichen Salzes. Es war jedoch nicht das gesuchte Hydraziniumsalz, denn es enthielt auf 1 Mol. des Hydrazins zwei Perchlorsäure-Reste. Bei der Bestimmung des Oxydationswertes durch Titration mit Bis-*N*-äthylkollodinium, $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$, das sich wie ein relativ unedles dimeres Ammonium-Radikal verhält⁵⁾, wurden bis zum Verschwinden der grünen Farbe auf 1 Mol. der Hydrazin- ClO_4 -Verbindung 2 Äquiv. des Bis-kollodinium-Radikals verbraucht. Die entstandene gelbe Lösung gab dann beim Schütteln mit Wasser eine intensive Grünfärbung und lieferte bei der Behandlung mit NO das bekannte⁶⁾ Tetramethyl-diamino-diphenyl-nitrosamin, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{N} \cdot \text{NO}$, vom Schmp. 155° (unt. Zers.); sie enthielt demnach wieder das Tetraaryl-hydrazin bzw. den daraus durch Dissoziation entstandenen Diarylstickstoff, und für das bronzefarbene Salz ergibt sich die Bruttoszusammensetzung 1 Mol. Hydrazin + 2 ClO_4 .

Die nähere Untersuchung, insbesondere die Beobachtung des Absorptionsspektrums, zeigte dann, daß wir einen Körper von dem halben Mol.-Gewicht, nämlich das Perchlorat des Bindschedler-Grüns, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (ClO_4), vor uns hatten, das auch aus dem Bindschedler-Grün-Chlorid mit Natrium-perchlorat entsteht. Die Bildung dieses Perchlorats aus dem Hydrazin kann man sich so vorstellen, daß der durch Dissoziation zunächst entstehende Diarylstickstoff IV in seiner valenz-tautomeren Form⁶⁾:



⁴⁾ Weitz u. Schwechten, B. 60, 1204 [1927].

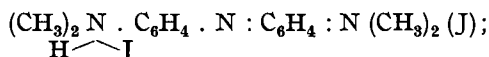
⁵⁾ B. 60, 1204, 1212 [1927].

⁶⁾ H. Wieland, B. 48, 1084 [1915].

als Radikal des Bindschedler-Grüns (V) reagiert und das edlere Tritolyamin aus seinem Perchlorat verdrängt. Von den beiden valenz-tautomeren Formen IV und V ist demnach die eine ein Anion-Radikal⁷⁾, die andere ein Kation-Radikal.

Wie wir weiter fanden, gelingt es, bei Einwirkung einer ungenügenden Menge von Chlor oder Brom auf das Hydrazin, das einfache Chlorid bzw. Bromid des Bindschedler-Grüns⁸⁾ zu erhalten. Mit einer ebenfalls ungenügenden Menge Jod hingegen entsteht ein bronzeblaues „Dijodid“, das sich mit grüner Farbe löst und das wir, da Perjodide der Formel [R]J(J) dem Begriff der Komplexverbindungen widersprechen, eher geneigt sind, als Doppelsalz von 1 Mol. Jodid mit 1 Mol. „Trijodid“: [R]J + [R].J(J₂), aufzufassen.

Durch Einwirkung von Jod auf das Tetramethyl-diamino-diphenylamin (die Leukobase des Bindschedler-Grüns) haben H. D. K. Drew und Head⁹⁾ eine Verbindung (blauschwarze Prismen) erhalten, die sie als das „Hydrojodid“ des Bindschedler-Grün-Jodids auffassen:



wie wir uns aber, besonders auch durch Bestimmung des Oxydationswertes mit Bis-*N*-äthyl-kollidinium, überzeugen konnten, ist das Präparat der beiden Autoren mit unserm „Dijodid“ identisch und ist kein „Hydrojodid“.

Bei der Reduktion der Bindschedler-Grün-Salze mit Bis-*N*-äthyl-kollidinium entsteht, wie bereits erwähnt, das Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazin, das somit als dimere Form des Radikals dieser Farbsalze erscheint. Diese Reduktion zum Tetraaryl-hydrazin läßt sich nun auch mit Metallen durchführen, und zwar mit Zinkstaub oder mit Natrium-amalgam in Pyridin- oder Aceton-Lösung. Das Hydrazin ist aus den so erhaltenen Lösungen bisher noch nicht in Substanz isoliert worden, seine Entstehung ist jedoch einwandfrei nachgewiesen durch die Grünfärbung mit Wasser und durch die Bildung des Nitrosamins bei Einwirkung von NO.

Bei dieser Reduktion der Bindschedler-Grün-Salze bzw. der leichter zugänglichen ZnCl₂- bzw. ZnBr₂-Doppelsalze, treten, besonders bei Anwendung von Zinkstaub in Pyridin, zwischendurch dunkel blaue Lösungen auf¹⁰⁾; durch Zusatz von Äther lassen sich aus solchen Lösungen krystallisierte, tiefblaue Salze erhalten. Das bei der Reduktion des Bindschedler-Grün-ZnCl₂-Doppelsalzes entstehende Produkt hat die Zusammensetzung:



ein analoges Bromid wird aus dem Bindschedler-Grün-ZnBr₂-Doppelsalz erhalten.

Diese blauen Salze sind äußerst unbeständig, das entsprechende Jodid (ohne Zinkjodid) zersetzte sich schon während der Darstellung. Bei der Bestimmung des Oxydationswertes wird auf 1 Mol. der blauen Salze $\frac{1}{2}$ Mol.

⁷⁾ vergl. B. 60, 1208 [1927].

⁸⁾ Diese einfachen Halogenide scheinen bisher noch nicht dargestellt zu sein.

⁹⁾ C. 1933, I 3452.

¹⁰⁾ Auch bei der Titration mit Bis-*N*-äthyl-kollidinium läßt sich eine blaue Zwischenfarbe beobachten.

(1 Äq.) Bis-*N*-äthyl-kollidinium verbraucht, und in der rotgelben (statt gelben) Lösung läßt sich dann das Tetraaryl-hydrazin durch die üblichen Methoden nachweisen.

Hierdurch ist erwiesen, daß die blauen Salze die angegebene Zusammensetzung: 1 Mol. Hydrazin + 1 Säurerest (+ 2 Mol. Zinksalz) haben, somit die gesuchten Hydraziniumsalze sind.

Allerdings ist dies nicht die einzige Möglichkeit ihrer Formulierung; denn das Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazin ist gewissermaßen ein 4-faches *p*-Phenylendiamin, und es steht nichts im Wege, die blauen Monohalogenide als „*meri-chinoide*“ Salze aufzufassen; die oben gegebene Schreibweise läßt beide Möglichkeiten offen. Auf jeden Fall sind die blauen Salze ihrer Zusammensetzung nach Radikale.

Ihre Entstehung bei der Reduktion der Bindschedler-Grün-Salze kann man sich so erklären, daß zunächst aus einem Teil des Farbsalzes das Radikal des Bindschedler-Grüns entsteht, und daß dies sich dann an ein Molekül noch vorhandenen Farbsalzes anlagert. Aus fertigem Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazin und Bindschedler-Grün-Salz, unter Verdrängung des Farbstoff-Radikals durch das ammonium-artige Hydrazin, entstehen jedenfalls die blauen Salze nicht.

Beschreibung der Versuche.

Bindschedler-Grün-Perchlorat aus Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazin und Tri-*p*-tolylaminium-perchlorat.

Das nach Wieland¹¹⁾ durch Oxydation von Tetramethyl-diaminodiphenylamin mit Ag₂O dargestellte Tetraaryl-hydrazin wird in möglichst wenig Brom-benzol gelöst¹²⁾; die Hauptmenge wird mit einer Lösung von Tritolylaminium-perchlorat¹³⁾, gleichfalls in Brom-benzol, versetzt, bis die blaue Farbe dieses Salzes bestehen bleibt; dann fügt man von dem Rest der Hydrazin-Lösung so viel zu, bis die blaue Farbe wieder verschwunden ist. Dabei fällt ein Niederschlag aus, der mehrfach mit Äther gewaschen, dann in Aceton gelöst und mit Äther ausgefällt wird: schön bronzeglänzende, verfilzte Nadeln.

0.1832 g Stst.: 0.0742 g AgCl.

C₁₆H₂₀N₈.ClO₄. Ber. Cl 10.0. Gef. Cl 10.0.

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe wurde die Aceton-Lösung dieses Salzes mit einer Aceton-Lösung des Bis-*N*-äthyl-kollidiniums¹⁴⁾ titriert bis zum Verschwinden der Grünfärbung. Bei schneller Titration erhält man dann gelbe Lösungen, wie es der Lösungs-Farbe des Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazins entspricht; bei langsamer Zugabe des Reduktionsmittels tritt eine blaue Zwischenfarbe auf, die offenbar von dem „Hydrazinium“-salz herrührt, und am Schluß zeigt die Lösung dann eine rote Färbung; diese ist verursacht durch kleine Mengen von Trimethyl-indamin, das nach Wieland (1. c., S. 1089) leicht bei der Zersetzung des Tetraaryl-hydrazins bzw. des zugehörigen Diarylstickstoffs entsteht.

¹¹⁾ B. 48, 1088 [1915].

¹²⁾ Wir benutzten für unsere Versuche immer das rohe, noch mit Silber und Na₂SO₄ vermischte Hydrazin; diese anorganischen Bestandteile blieben beim Filtrieren der Lösungen zurück.

¹³⁾ Weitz u. Schwechten, B. 59, 2313 [1926].

¹⁴⁾ B. 60, 1204, 1212 [1927].

0.0302, 0.0127 g Sbst. verbraucht. 9.2 und 3.8, statt ber. 8.9 und 3.6 ccm n_{100} -Bis-N-äthyl-kollidinium-Lösung.

Bindschedler-Grün-Perchlorat aus dem Zinkchlorid-Doppelsalz.

Die kalt gesättigte Lösung des roten (Oberflächen-Farbe!) $ZnCl_2$ -Doppelsalzes des Bindschedler-Grüns¹⁵⁾ wird mit wäßriger $NaClO_4$ -Lösung in geringem Überschuß versetzt; die Fällung ist so gut wie quantitativ. Das mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschene Salz wird aus seiner Aceton-Lösung durch Äther ausgefällt: verfilzte Nadeln von lebhaftem Oberflächenglanz.

0.0944 g Sbst.: 0.0723 g AgCl.

$C_{16}H_{20}N_3 \cdot ClO_4$. Ber. Cl 10.0. Gef. Cl 10.0.

0.0127 g Sbst. verbraucht. 4.0, statt ber. 3.6 ccm n_{100} -Bis-N-äthyl-kollidinium-Lösung.

Bindschedler-Grün-Chlorid aus Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazin.

Das Hydrazin wird in wenig Benzol aufgenommen und in die mit Äther verdünnte Lösung vorsichtig ein Strom von trockenem Chlor (Unterschuß!) eingeleitet. Das ausgefällte Chlorid wird aus seiner Pyridin-Lösung durch Äther abgeschieden: grünlänzende Nadeln.

0.1396 g Sbst.: 0.0655 g AgCl.

$C_{16}H_{20}N_3 \cdot Cl$. Ber. Cl 12.3. Gef. Cl 12.4.

Bindschedler-Grün-Bromid aus Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazin.

Aus der benzolisch-ätherischen Lösung des Hydrazins durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Lösung von Brom (Unterschuß) in absol. Äther. Wie das Chlorid umgefällt, bildet es ebenfalls grünlänzende Nadeln.

0.1237 g Sbst.: 0.0695 g AgBr.

$C_{16}H_{20}N_3 \cdot Br$. Ber. Br 23.9. Gef. Br 23.8.

Bindschedler-Grün-Dijodid aus Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazin.

Die gelbe (bis rote) benzolisch-ätherische Lösung des Hydrazins wird unter Umschütteln so lange mit einer absol.-ätherischen Jod-Lösung vorsichtig versetzt, bis sie gerade farblos geworden ist. Der ausgefallene Niederschlag wird mit Äther gewaschen und bildet nach Ausfällen seiner Aceton-Lösung durch Äther schöne, stahlblaue Kristalle.

0.0876, 0.0860 g Sbst.: 0.0812, 0.0788 g AgJ.

$C_{16}H_{20}N_3 \cdot J_2$, d. h. $C_{16}H_{20}N_3 \cdot J \cdot C_{16}H_{20}N_3 \cdot J (J_2)$. Ber. J 50.0. Gef. J 49.7.

Bei der Bestimmung der Oxydationsstufe verbraucht. 0.0220 g Sbst. bis zur Entfärbung 8.9, statt ber. 8.6 ccm n_{100} -Bis-N-äthyl-kollidinium.

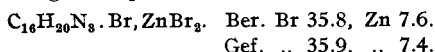
Von dem nach Drew und Head (l. c.) dargestellten sog. „Hydrojodid“ des Bindschedler-Grün-Jodids, das im Aussehen und Verhalten mit unserm „Dijodid“ vollkommen übereinstimmte, verbraucht. 0.0650 g 26.2, statt ber. 25.6 ccm n_{100} -Bis-N-äthyl-kollidinium.

¹⁵⁾ Darstellung vergl. Wieland, B. 48, 1087 [1915].

Zinkbromid-Doppelsalz des Bindschedler-Grün-Bromids:

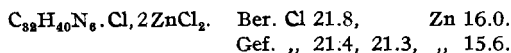
Das für die weiter unten beschriebenen Versuche benötigte Zinkbromid-Doppelsalz wird leicht aus einer Lösung des $ZnCl_2$ -Doppelsalzes durch einen Überschuß von Bromkalium ausgefällt. Es bildet glänzend kupferrote Krystalle, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind, und ist nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther rein.

0.2622 g Sbst.: 0.2208 g AgBr. — 0.3443 g Sbst., mit konz. H_2SO_4 abgeraucht und schwach geglüht: 0.0574 g $ZnSO_4$.

Zinkchlorid-Doppelsalz des Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazinium-Chlorids: $\{[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2N \cdot N[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2\}Cl, ZnCl_2$.

In einer kleinen Glasstöpsel-Flasche (25 ccm Inhalt) gibt man zu 4 g des roten Bindschedler-Grün- $ZnCl_2$ -Doppelsalzes 12 g trocknes Pyridin, sowie 0.5—0.8 g trocknen Zinkstaub und schüttelt wenige Minuten kräftig durch, bis eine intensiv blaue Lösung entstanden ist. Die Lösung wird dann schnell von unverbrauchtem Zinkstaub und evtl. noch ungelöstem und nicht umgesetztem¹⁶⁾ Bindschedler-Farbsalz abgesaugt, stark abgekühlt und mit eiskaltem absol. Äther versetzt, wobei das Hydrazinium-salz ausfällt. Es wird abgesaugt, kurz mit absol. Äther gewaschen, auf der Nutsche sofort mit wenig Aceton aufgenommen und aus der Lösung durch erneuten Zusatz von kaltem Äther wieder ausgefällt. Es bildet dann schwarzblaue, glänzende Krystalle, die man rasch absaugt, mit absol. Äther wäscht und noch ätherfeucht in den Vakuum-Exsiccator über H_2SO_4 bringt. Nach kurzem Trocknen wird analysiert.

0.2738, 0.2142 g Sbst.: 0.2371, 0.1811 g AgCl. — 0.0966 g Sbst.: 0.0486 g $ZnSO_4$ (wie oben).



Bei der Bestimmung der Oxydationsstufe verbraucht. 0.1625 g Sbst. in Acetonlösung 19.2, statt ber. 19.9 ccm n_{100} -Bis-*N*-äthyl-kollidinium.

Da die Substanz äußerst zersetzlich ist und schon beim Trocknen bzw. Abwiegen eine Änderung des Oxydationswertes (die sich in der prozentischen Zusammensetzung kaum bemerkbar macht) erleiden kann, wurde eine andere Probe noch ätherfeucht, ungewogen titriert und die angewandte Menge nachträglich durch Bestimmung des Zink-Gehalts der austitrierten Lösung festgestellt:

Ungewogene Menge, die 0.1398 g $ZnSO_4$ ergab, demnach 0.3497 g Hydrazinium-Doppelsalz entsprach, verbraucht. 41.7 statt ber. 43.4 ccm n_{100} -Bis-*N*-äthyl-kollidinium.

Das Hydrazinium-(Doppel-)salz ist nicht nur in festem Zustand sehr wenig beständig, sondern wird auch durch Wasser oder Alkohol schnell zersetzt. Bei seiner Darstellung entsteht nebenher auch das freie Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazin bzw. der zugehörige Diarylstickstoff, wie sich in dem ersten Filtrat, das intensiv rot gefärbt ist, durch die Grünfärbung bei Zusatz von Wasser, sowie durch die Bildung des Nitrosamins nach Einleiten von NO nachweisen läßt.

¹⁶⁾ Das Farbsalz ist in der angegebenen Menge Pyridin nicht löslich und geht in dem Maße in Lösung, wie die Reduktion fortschreitet.

|| Zinkbromid-Doppelsalz des Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazinium-bromids, $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{N} \cdot \text{N}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\} \text{Br}$, 2 ZnBr₂.

Dies Salz entsteht aus dem ZnBr₂-Doppelsalz des Bindschedler-Grüns in ganz analoger Weise wie die entsprechende Chlor-Verbindung und bildet ebenfalls schwarzblaue, glänzende Krystalle. Da es noch zersetzlicher ist als das Chlorid, müssen alle Operationen sehr rasch vorgenommen werden; trotzdem weisen die erhaltenen Analysen-Werte relativ große Fehler auf.

0.2573, 0.3070, 0.2406 g Sbst.: 0.2278, 0.2639, 0.2154 g AgBr. — 0.3192 g Sbst.: 0.0938 g ZnSO₄.

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_6 \cdot \text{Br}$, 2 ZnBr₂. Ber. Br 38.5, Zn 12.3.
Gef. „ 37.6, 36.4, 38.1, „ 11.9.

Bei der Bestimmung der Oxydationsstufe verbraucht. 0.3123 g Sbst. in Aceton-Lösung 34.9, statt ber. 30.0 ccm *n*/₁₀₀-Bis-*N*-äthyl-kollidinium¹⁷⁾.

Bei der Reduktion von Bindschedler-Grün-Jodid und -Perchlorat mit Zinkstaub in Pyridin entstanden ebenfalls tiefblaue Lösungen der betr. Hydrazinium-salze; das Jodid ließ sich noch in fester Form ausscheiden und bildete nach dem Umfällen aus seiner Aceton-Lösung durch Äther schwarzblaue Krystalle; es zersetzte sich jedoch schon während des Absaugens. Das Perchlorat scheint noch unbeständiger zu sein.

453. Felix Haurowitz und Wilhelm Klemm: Bemerkungen über die Suszeptibilität der komplexen Porphyrin-Nickel-Salze.

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Deutsch. Universität in Prag u. d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 19. November 1935.)

Unabhängig voneinander haben F. Haurowitz¹⁾ und W. Klemm²⁾ Mitteilungen über das magnetische Verhalten von Porphyrin-Metall-Komplexen gemacht. Diese Ergebnisse stimmen im wesentlichen miteinander überein, mit einer Ausnahme, die aber von großer Bedeutung ist: Für das Ni-Salz des Tetramethyl-hämatoporphyrins fanden F. Haurowitz und H. Kittel eine starke paramagnetische Suszeptibilität, die ungefähr dem Wert für salzartige Ni-Verbindungen entspricht; danach liegt ein normaler Komplex vor. Dagegen ergaben Messungen von L. Klemm an einem Ni-Salz des Dimethyl-mesoporphyrins, das von A. Treibs (München) hergestellt war, diamagnetisches Verhalten, so daß auf einen Durchdringungskomplex geschlossen wurde³⁾.

Um diese Differenz aufzuklären, ist von F. Haurowitz das Ni-Salz des Dimethyl-mesoporphyrins ebenfalls dargestellt worden. Dieses wurde aus Eisessig in schönen Krystallen erhalten und war diamagnetisch; der Absolutwert der diamagnetischen Suszeptibilität entspricht dem Dimethyl-mesoporphyrin selbst. Damit ist der Befund von A. Treibs und L. Klemm

¹⁷⁾ etwas übertitriert.

¹⁾ F. Haurowitz, B. 68, 1795 [1935].

²⁾ W. Klemm, Angew. Chem. 48, 617 [1935].

³⁾ Über die Beurteilung der Bindungsart derartiger Metallkomplexe auf Grund des magnetischen Verhaltens vergl. u. a. L. Klemm u. W. Klemm, Journ. prakt. Chem. [2] 148, 82 [1935].