

|| 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 Durchdringungs-komplex 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].

bestätigt. Beim Ni-Dimethyl-porphyrin liegt sicher kein normaler, sondern ein Durchdringungs-Komplex vor.

Von F. Haurowitz ist dann nochmals der Ni-Tetramethyl-hämatoporphyrin-ester untersucht worden. Es gelang nicht, Krystalle zu erhalten, das Präparat blieb auch bei wiederholtem Umscheiden aus Pyridin-Methanol oder Eisessig-Methanol amorph. Es hatte jedoch den berechneten Ni-Gehalt. Eine von H. Kittel durchgeführte magnetische Messung ergab $\chi_{\text{mol}} = +580 \cdot 10^{-6}$, unabhängig von der Feldstärke; aber bei einer zweiten Messung am Nachmittag des gleichen Tages fand man $\chi_{\text{mol}} = -36 \cdot 10^{-6}$! Das früher gemessene Präparat, das stark paramagnetisch gewesen war, gab nun $\chi_{\text{mol}} = -158 \cdot 10^{-6}$, war also schwach diamagnetisch. Diese Schwankungen zeigen, daß die Präparate nicht einheitlich sind und ihre Suszeptibilität ändern. Es ist zu vermuten, daß sie Lösungsmittel komplex an Ni gebunden enthalten, trotzdem bei 110° getrocknet wurde, und daß beim Altern allmählich Lösungsmittel abgegeben oder Wasser aufgenommen wird. Aus den magnetischen Messungen an diesem Ni-Salz können daher Aussagen über die Bindungsart nicht abgeleitet werden.

Wir teilen diese Ergebnisse gemeinsam mit, um damit zum Ausdruck zu bringen, daß irgendwelche wesentlichen Differenzen zwischen unseren Messungen nicht mehr bestehen. Wir sind übereingekommen, daß die weitere magnetische Untersuchung der Porphyrin-Metall-Komplexe durch A. Treibs und L. Klemm erfolgen soll; ein ausführlicher Bericht über diese Messungen wird nach Abschluß der Untersuchung erfolgen.

Am Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß die Ni-Verbindung des Mesoporphyrin-esters nicht fluoresciert, obwohl sie diamagnetisch ist; sie verhält sich also in dieser Hinsicht wie die paramagnetischen Porphyrin-Metall-Komplexe. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, daß die Ni-Verbindung trotz ihrer diamagnetischen Suszeptibilität eine inkomplette Zwischenschicht von nur 16 (statt 18) Außen-elektronen besitzt⁴⁾. Die Schlußfolgerung von F. Haurowitz betreffs Fluoreszenz und Absorptionsspektrum muß also für diese Verbindung modifiziert werden.

454. H. Staudinger und H. Lohmann: Über hochpolymere Verbindungen, 125. Mitteil.¹⁾: Molekulargewichts-Bestimmungen an hochmolekularen Poly-äthylenoxyden.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 11. November 1935.)

In den letzten Jahren war bei einer großen Zahl von niedermolekularen einheitlichen Verbindungen, sowie von Hemi-kolloiden bis zu einem Molekulargewicht von etwa 10000 der Nachweis geführt worden, daß sich die Kettenlänge ihrer Faden-Moleküle und somit auch ihr Molekulargewicht nach der Gleichung $\eta_{\text{sp}}(1.4\%) = y \cdot n$ bestimmen läßt, wobei y der Viscositätswert für ein Kettenglied und n die Kettengliederzahl ist²⁾. Wir benutzten dann die Viscositäts-Methode auch zur Bestimmung des Molekulargewichts von Meso-kolloiden und Eu-kolloiden, also von Verbindungen vom Molekular-

⁴⁾ vergl. dazu L. Klemm u. W. Klemm, Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 82 [1935].

¹⁾ 123. u. 124. Mitteilung von H. Staudinger u. K. Rössler erscheint B. **69**, Januar-Heft [1936].

²⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932), im folgenden als „Buch“ zitiert; ferner Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934].