

ERNST BAYER und GERHARD SCHENK

## Umlagerung organischer Komplexbildner und Spezifität der Komplexbildung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 22. Januar 1960)

Bei der Kondensation von Dicarbonylverbindungen und *o*-Amino-phenol entstehen zunächst Bis-benzoxazolyle, welche sich unter dem Einfluß von Metallsalzen oder Alkalien in die Hydroxyanile umlagern und Metallkomplexe bilden. Während mit Schwermetallsalzen des Kupfers, Kobalts, Urans, Nickels die Umlagerung und Komplexbildung schon in saurem Medium verläuft, werden Erdalkalikomplexe nur gebildet, wenn vorher die Umlagerung zu den isomeren Hydroxyanilen in alkalischem Medium ausgeführt wird. Mittels IR-Spektren, UV-Spektren und Hydrierungen wird die Oxazolin-Hydroxyanil-Umlagerung einiger Komplexbildner studiert.

Durch Kondensation von 2 Moll. *o*-Amino-phenol und 1 Mol. Glyoxal entsteht ein Komplexbildner, dem die Struktur des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils] (I) zugeordnet worden ist<sup>1, 2)</sup>. Dessen tieffarbige Metallkomplexe (II) sind für Bestimmungen und Trennungen von Metallionen<sup>3-5)</sup> sowie für theoretische Untersuchungen an Chelaten interessant geworden. Präparativ zugänglich sind die Metallkomplexe durch Reaktion des Komplexbildners mit Metallsalzen, z. B. Acetaten, in siedendem Methanol. Es wurde schon früher gezeigt<sup>1)</sup>, daß Erdalkalikomplexe von I unter diesen Bedingungen nicht erhalten werden können. Da eine Bindung von Erdalkaliionen im sauren Medium ( $pH < 7$ ) überhaupt nicht beobachtet werden konnte, kann I selbst oder makromolekulare Komplexbildner mit den komplexbildenden, funktionellen Gruppen von I sogar zur spezifischen Trennung verschiedener Schwermetallionen von Erdalkaliionen verwendet werden<sup>3)</sup>. Es war daher zunächst überraschend, daß kürzlich D. GOLDSTEIN und C. STARK-MAYER<sup>5)</sup> eine qualitative, spezifische Reaktion auf Calcium mittels unseres Reagenzes angegeben haben. Danach färbt sich eine Lösung von I in Natronlauge bei Anwesenheit von Erdalkaliionen intensiv rot. Bei Zusatz von Natriumcarbonatlösung bleibt nur der Calciumkomplex farbintensiv. Auf diese Weise können noch 3 Tle. Calcium in 100 Tln. Magnesium qualitativ nachgewiesen werden. GOLDSTEIN und Mitarbeiter vermuten, daß die roten Erdalkalikomplexe ähnlich aufgebaut seien, wie die von uns früher isolierten anderen Metallverbindungen von I. Da GOLDSTEIN und Mitarbeiter keine Beweise für die der Farbreaktion zugrunde liegenden Verbindungen mitgeteilt haben, wurde von uns die rote Substanz isoliert und deren Konstitution aufgeklärt.

<sup>1)</sup> E. BAYER, Chem. Ber. 90, 2375 [1957]; vgl. auch Angew. Chem. 69, 107 [1957].

<sup>2)</sup> W. SCHÄFER, R. WEGLER und G. DOMAGK, Dtsch. Bundes-Pat., Auslegeschrift 1 007 769.

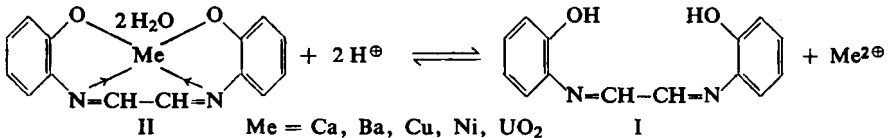
<sup>3)</sup> E. BAYER und H. MÖLLINGER, Angew. Chem. 71, 426 [1959].

<sup>4)</sup> E. BAYER, Chem. Ber. 90, 2785 [1957].

<sup>5)</sup> D. GOLDSTEIN und C. STARK-MAYER, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 19, 437 [1958].

## ERDALKALIKOMPLEXE DES GLYOXAL-BIS-[2-HYDROXY-ANILS]

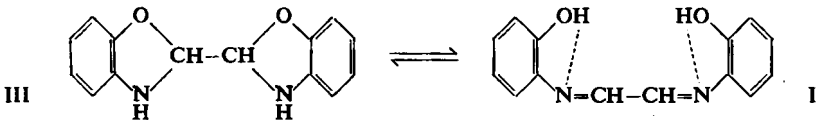
Wenn man entsprechend der Beschreibung im Versuchsteil das Natriumsalz von I mit einer wäßrigen Lösung von Calciumacetat versetzt, fällt sofort eine rote Verbindung der Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}N_2O_2Ca \cdot 2H_2O$ . Die Elementaranalyse entspricht der in Formel II wiedergegebenen Struktur. Diese läßt sich durch Überführung des Calciumkomplexes in den früher beschriebenen, tiefvioletten Kupferkomplex mit Kupferacetat beweisen. Außerdem kann das Calcium auch mit verdünnten Mineralsäuren aus dem Komplex abgespalten werden. Unter analogen Bedingungen kann auch ein Bariumkomplex isoliert werden, dem nach seinen Reaktionen und seiner Elementaranalyse ebenfalls die Struktur II zugeordnet werden muß. Der Bariumkomplex wird durch verdünnte Mineralsäuren leichter gespalten als die Calciumverbindung. Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-barium wird entsprechend der Gleichung schon durch Salzsäure vom  $pH$  4.5 zerlegt, während die stabilere Calciumverbindung in wäßriger Salzsäure bis  $pH$  3.5 beständig ist. Diese Beständigkeit der Erdalkalikomplexe scheint zunächst im Widerspruch mit der eingangs erwähnten Tatsache zu stehen, daß in saurem Medium keine Bindung von Erdalkalitionen an den Komplexbildner erfolgt.



Da selbst bei sehr sorgfältiger Wiederholung diese Spezifität des Komplexbildners im  $pH$ -Bereich von 0–7 bestätigt werden konnte, muß eine Besonderheit in der Konstitution des aus Glyoxal und *o*-Amino-phenol hergestellten Komplexbildners dafür verantwortlich sein.

## OXAZOLIN-HYDROXYANIL-UMLAGERUNG DES GLYOXAL-BIS-[2-HYDROXY-ANILS]

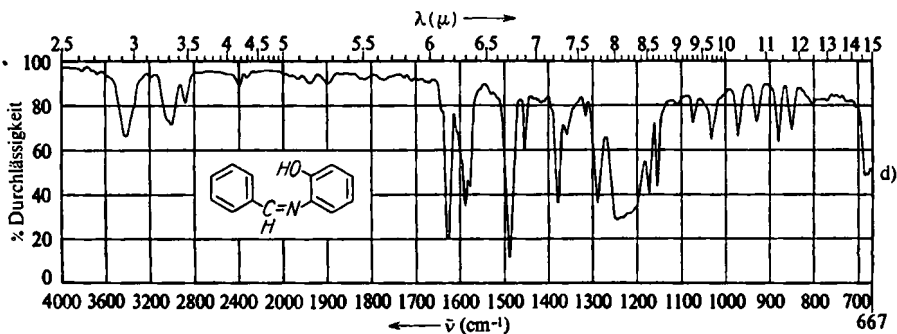
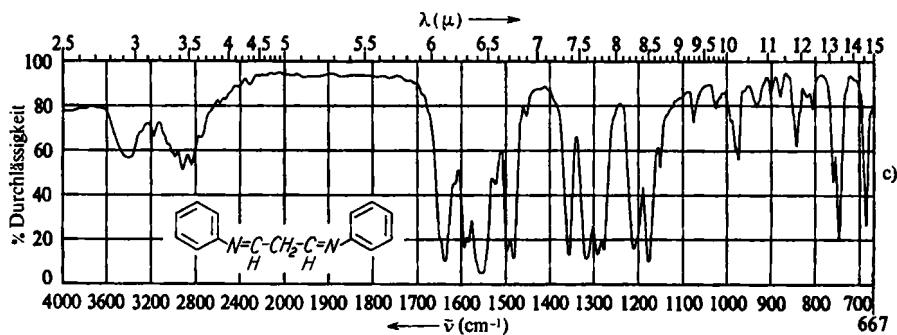
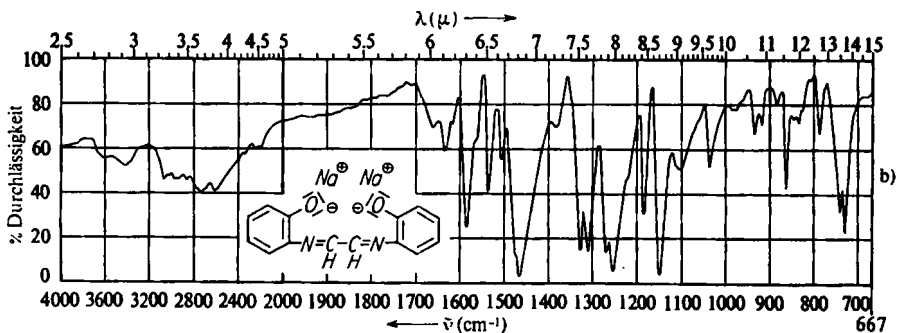
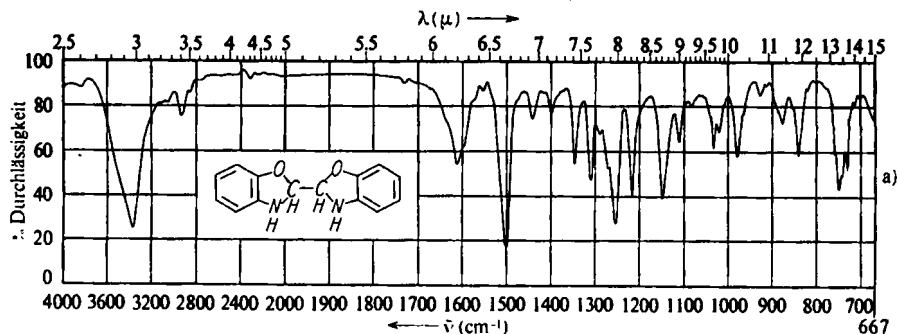
Es wäre denkbar, daß bei der Reaktion von *o*-Amino-phenol und Glyoxal zunächst eine ringförmige Verbindung, ein Bis-benzoxazolyl (III) entsteht, welches mit dem offenkettigen Isomeren I, dem eigentlichen Komplexbildner, im Gleichgewicht steht oder sich leicht in diesen umlagern läßt:

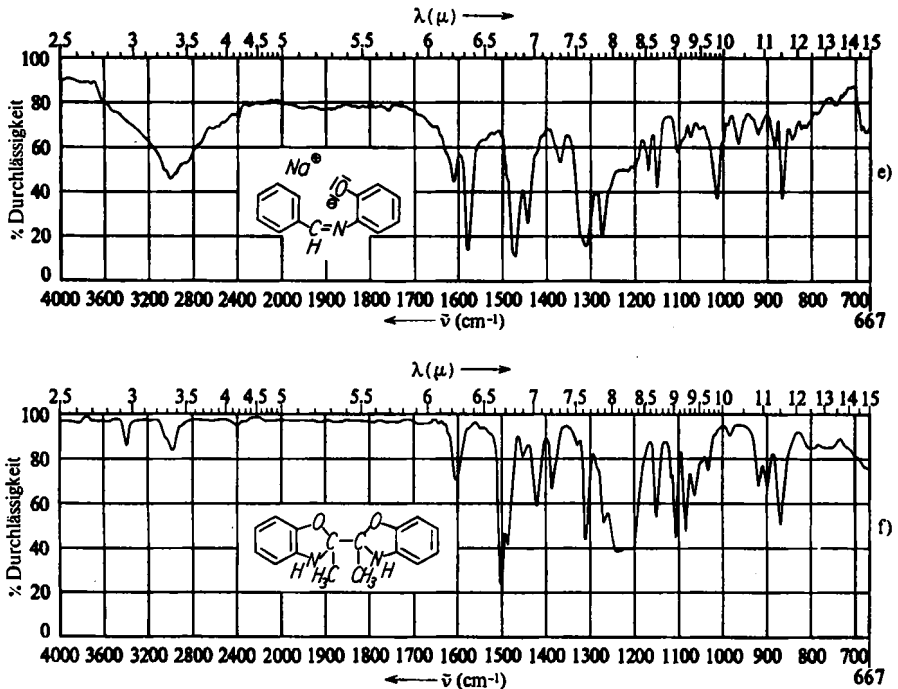


Eine solche „Ring-Ketten-Isomerie“ ist bei den Reaktionsprodukten aus aliphatischen 2-Hydroxy-aminen und Carbonylverbindungen beobachtet worden<sup>6,7)</sup>, bei denen die ringförmigen Oxazolidine neben den kettenförmigen Schiffschen Basen entstehen. Vor der Komplexbildung muß eine ringförmige Verbindung immer in die Schiffsche Base umgelagert werden. Da die stabilen Schwermetallkomplexe von I erst nach längerem Stehenlassen oder Erhitzen unter Rückfluß in Methanol ent-

<sup>6)</sup> A. PAQUIN, Chem. Ber. **82**, 310 [1949].

<sup>7)</sup> E. D. BERGMANN und Mitarbb., Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 171 [1952]; J. Amer. chem. Soc. **75**, 358 [1953].





Abbild. 1. IR-Spektren von Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] (a), seines Natriumsalzes (b), Malondialdehyd-dianil (c), Benzaldehyd-[2-hydroxy-anil] (d), seines Natriumsalzes (e), Diacetyl-bis-[2-hydroxy-anil] (f); a–c aufgenommen als KBr-Preßling, d–f in Chloroform (Leitz-Infrarotspektrophotometer)

stehen, darf man annehmen, daß das Kondensationsprodukt aus *o*-Amino-phenol und Glyoxal bei der Darstellung zunächst vorwiegend in der Benzoxazolyl-Form vorliegt. Durch komplexe Bindung des im Gleichgewicht vorhandenen I wird III quantitativ in die offenkettige Form übergeführt. Bei den weniger stabilen Komplexen der Erdalkaliumionen reicht die Komplexbildungstendenz nicht aus, diese Oxazolin-Hydroxyanil-Umlagerung zu katalysieren. Erst in alkalischem Medium ist das Gleichgewicht stark zugunsten der Schiffschen Base verschoben. Daher werden die Koordinationsverbindungen der Erdalkaliumionen nur in alkalischem Medium gebildet. Die Spezifität des Komplexbildners ist demnach im wesentlichen an die Konstitution des anwesenden Isomeren geknüpft. Damit ist ein neuer Gesichtspunkt zur Erklärung der Spezifität organischer Komplexbildner beigetragen worden, der auch bei Liganden anderer Konstitution eine Rolle spielen mag.

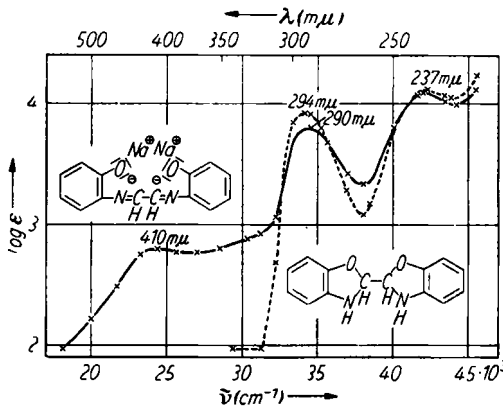
Während wir bisher die Oxazolin-Hydroxyanil-Umlagerung vorwiegend aus dem Verhalten von I bei der Bindung von Metallionen abgeleitet haben, verbleibt die Besprechung der auf anderen Wegen erhaltenen Beweise.

An Hand der Infrarotspektren läßt sich sehr einfach zeigen, daß bei dem durch Kondensation aus *o*-Amino-phenol und Glyoxal erhaltenen Produkt fast ausschließlich das Bis-benzoxazolyl vorliegt. Das Fehlen der im Gebiet von 1640/cm liegenden charakteristischen Bande für die C=N-Doppelbindung und die NH-Bande bei

3400/cm sind typisch für diese Struktur (vgl. Abbild. 1 a). Bei der Behandlung der Substanz mit Alkali entsteht das Alkalisalz von I. Entsprechend dieser Struktur tritt im Infrarotspektrum (vgl. Abbild. 1 b) die Bande für die C=N-Doppelbindung hervor, wie sie für Schiff'sche Basen (z. B. Malondialdehyd-dianil, Abbild. 1 c) allgemein charakteristisch ist.

Aus der IR-Absorption zwischen 4000–3000/cm läßt sich nicht sicher erkennen, ob noch die cyclische Form vorhanden ist, da Phenolate nach Vergleichsspektren allgemein in diesem Bereich eine breite, uncharakteristische Absorption aufweisen, die auch durch den Wassergehalt des Phenolats und des KBr bedingt sein kann. Da die Natriumsalze nicht umkristallisiert und auch nicht auf andere Weise von eventuell noch vorhandener cyclischer Form befreit werden können, wäre eine NH-Bande durchaus zu erwarten.

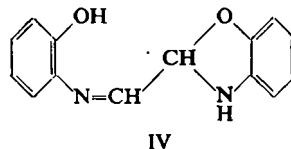
Aus den UV-Spektren läßt sich erkennen, ob vorwiegend III oder I vorliegt. Schon in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup>, in der das Lichtabsorptionsspektrum des Kondensationsproduktes aus *o*-Amino-phenol und Glyoxal beschrieben worden ist, war die kurzwellige Lage der Lichtabsorptionsmaxima überraschend, da das Vorliegen des isomeren Bis-benzoxazolyls nicht bekannt war. Bei der ursprünglichen Auffassung von der Konstitution I hätte man bei der möglichen fortlaufenden Konjugation eine tiefere Farbe vermuten dürfen. Für Bis-benzoxazolyl-(2.2') stimmt jedoch das Spektrum sehr gut. Die bei der Umlagerung mit Alkali entstehende Verbindung offenkettiger Struktur hat auch, gemäß den früheren Vermutungen, eine wesentlich tiefere Farbe. In Abbild. 2 sind die Lichtabsorptionsspektren von III und des Natriumsalzes von I gegenübergestellt.



Abbild. 2. UV-Spektren von Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] vor (-----) und nach Zusatz der für das Natriumsalz berechneten Menge methanol. NaOH (—)

Einen chemischen Beweis für die Existenz der beiden Isomeren bietet auch die verschiedene Hydrierbarkeit. So werden die Verbindungen, in denen vorwiegend die Bis-benzoxazole vorkommen, überhaupt nicht oder nur sehr langsam und unvollständig hydriert, während bei der offenkettigen Form die Wasserstoffanlagerung glatt und schnell verläuft. Den Hydrierkurven in Abbild. 3 und den UV-Spektren (Abbild. 2) kann entnommen werden, daß in dem bei der Kondensation anfallenden

Isomerenmisch höchstens 2% der offenkettigen Form vorliegen. Denn das der Kettenstruktur zugeschriebene langwellige Maximum ( $\lambda_{\max} = 400 \text{ m}\mu$ ) des Natriumsalzes tritt bei I nicht in Erscheinung. Da die Hydrierung dieser Substanz (Kurve a) aber sehr langsam, innerhalb von Tagen weitergeht, kann auf ein Gleichgewicht zwischen cyclischer und kettenförmiger Form geschlossen werden: Die im Gleichgewicht befindliche Schiffsche Base wird hydriert, und aus dem Benzoxazolin bildet sich langsam immer wieder die Schiffsche Base nach. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt scheint die Umlagerung zu sein. Es wäre denkbar, daß diese Umlagerung über die Zwischenstufe einer gemischt offenkettig-cyclischen Verbindung (IV) verläuft.



Übersicht über die Hydrierung der Hydroxyanile und ihrer Natriumsalze (hydriert wurde mit 50 mg 5-proz. Pd/Tierkohle (DEGUSSA) in 5 ccm Methanol), ihre Absorptionsmaxima im sichtbaren Licht und im UV und ihre Absorption bei 1640/cm

Substanz	Ein- waage mg	ber. mMol H <sub>2</sub> für sek. Amin-	ber. mMol H <sub>2</sub> für KW und Amino- phenol	aufge- nom- mene mMol H <sub>2</sub>	Hydrie- rungs- dauer Min.	UV $\lambda_{\max}$	log $\epsilon$	IR-Ab- sorption bei 1640/cm
I	200	1.66	3.33	0.25	416	294 237	3.91 4.10	fehlt
Natriumsalz	163	1.13	2.26	0.99	105	410 290 237	2.80 3.80 4.08	vorhanden
Malondialdehyd-bis- [2-hydroxy-anil] *)	50	0.39	0.78	0.53	2880	390 290 240	3.42 2.75 3.05	fehlt
Natriumsalz	55.1	0.37	0.74	0.38	15	400 290 240	3.16 2.67 3.05	vorhanden
Benzaldehyd- [2-hydroxy-anil]	92.6	0.47	0.94	0.95	14	343 266	3.90 4.10	vorhanden
Natriumsalz	95.7	0.43	0.86	0.44	90	343 266	3.90 4.09	vorhanden
Glyoxal-bis- [2-hydroxy- 3-methyl-anil]	135.5	1.01	2.02	0.42	930	298 240 214	3.98 4.00 4.83	fehlt
Natriumsalz	157.3	1.01	2.02	0.95	153	470 298 240 214	3.33 3.99 3.90 4.81	vorhanden
Glyoxal-bis-[4.6-di- nitro-2-hydroxy- anil]	200	6.66	7.62	5.55 **)	1050	390 280 233	3.85 3.99 4.22	fehlt
Natriumsalz	200 + 114 mg NaOH	6.66	7.62	6.53	171	405 310 240	4.26 4.25 4.38	vorhanden

\*) Lösungsmittel bei Hydrierung 5 ccm Pyridin.

\*\*) Nur die Nitrogruppen werden hydriert.

In diesem Falle wären sogar 3 isomere Verbindungen existent. Die Verbindung IV konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

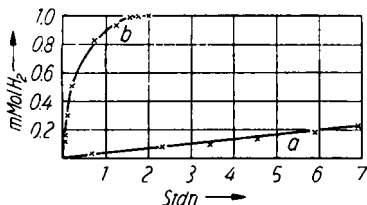


Abbildung 3. Hydrierkurven von Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] in Methanol (a) und bei Zusatz der für das Natriumsalz berechneten Menge methanol. NaOH (b) Versuchsbedingungen vgl. Tab. und Beschreibung im Versuchsteil

Das in alkalischem Medium gebildete Natriumsalz von I nimmt dagegen innerhalb weniger Stunden 2 Moll. Wasserstoff auf und wird zu dem entsprechenden sekundären Amin hydriert (Kurve b).

Es war besonders im Hinblick auf die spezifische Metallbindung interessant, Komplexbildner ähnlichen Aufbaues auf das Vorliegen einer Oxazolin-Hydroxyanil-Isomerie zu untersuchen. Diese Isomerie ist nur bei Kondensationsprodukten aus *o*-Amino-phenolen und einer beliebigen Carbonylverbindung zu erwarten.

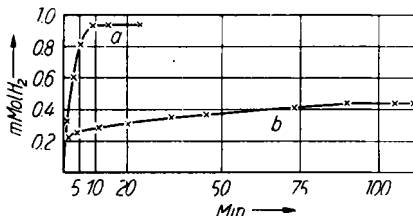
#### OXAZOLIN-HYDROXYANIL-UMLAGERUNG ANDERER KOMPLEXBILDNER

Auch substituierte Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anile] liegen zunächst in der Bisbenzoxazolin-Form vor. Aus dem Verhalten bei der Hydrierung, den Absorptionsmaxima im UV und IR des Glyoxal-bis-[4.6-dinitro-2-hydroxy-anils] und des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-3-methyl-anils] und deren Natriumsalzen (vgl. Tab.) geht hervor, daß sich diese Verbindungen wie I verhalten.

Die Schiffsche Base aus *o*-Amino-phenol und Benzaldehyd (V) wurde schon früher von L. MÜSLIN, W. ROTH und H. ERLNMEYER<sup>8)</sup> beschrieben und deren Komplexbildung studiert. Nach dem Infrarotspektrum (Abbildung. 1 d) liegt V tatsächlich als Schiffsche Base vor.

Die Intensität der C=N-Bande ist beim Natriumsalz (Abbildung. 1 e) geringer. Analoge Intensitätsverhältnisse sind auch bei den Natriumsalzen von I (Abbildung. 1 b), VIb und den anderen untersuchten, in der Tabelle angeführten Verbindungen aufgefunden worden.

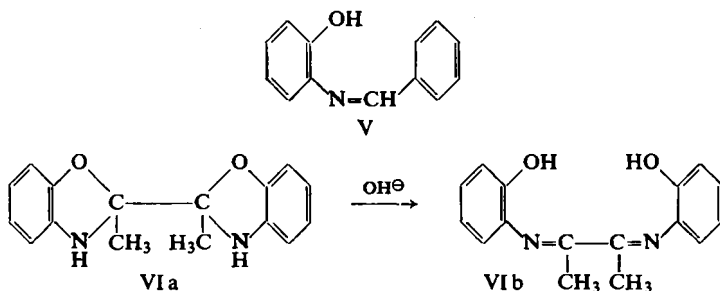
Abbildung 4. Hydrierkurven von Benzaldehyd-[2-hydroxy-anil] in Methanol (a) und bei Zusatz der für das Natriumsalz berechneten Menge methanol. NaOH (b) Versuchsbedingungen vgl. Tab. und Beschreibung im Versuchsteil



V wird schnell hydriert (Abbildung. 4a); innerhalb von 14 Min. nimmt es 2 Moll. Wasserstoff auf. Die Hydrierung bleibt nicht auf der Stufe des sekundärenamins stehen. Mit Pd/Aktivkohle entstehen Toluol, welches gaschromatographisch identifiziert worden ist, und *o*-Amino-phenol.

<sup>8)</sup> Helv. chim. Acta 36, 886 [1953].

Da das Natriumsalz von V nur 1 Mol. Wasserstoff aufnimmt (Abbild. 4b), ist die glatte Reduktion zum Kohlenwasserstoff offenbar an die Existenz der freien Hydroxylgruppe bzw. der Wasserstoffbrückenbindung geknüpft. Diese glatte Überführung eines



Aldehyds in einen Kohlenwasserstoff durch katalytische Hydrierung des Hydroxyanils kann in der präparativen organischen Chemie allgemeinere Bedeutung gewinnen.

Die von uns dargestellte Verbindung aus *o*-Amino-phenol und Diacetyl<sup>1)</sup> ist nach dem Infrarotspektrum (Abbild. 1f) als Bis-[2-methyl-benzoxazolyl-(2)] (VIa) zu formulieren. In alkalischem Medium tritt jedoch die Umlagerung zum Diacetyl-bis-[2-hydroxy-anil] (VIb) ein. VIb kann weder in saurem, neutralem<sup>1)</sup>, noch alkalischem Medium Metallkomplexe bilden, da die Methylgruppen eine koordinative Bindung von Metallionen sterisch behindern.

Das von FIEDLER<sup>9)</sup> hergestellte Kondensationsprodukt aus *o*-Amino-phenol und Malondialdehyd liegt in Kettenform vor.

Nach den hier angeführten Beispielen ist die Oxazolin-Hydroxyanil-Umlagerung im wesentlichen auf die Kondensationsprodukte aus 1 Mol. Dicarbonylverbindung und 2 Moll. eines *o*-Amino-phenols beschränkt. Theoretische Gründe für diese Beschränkung der Umlagerung auf die genannten Substanzklassen zu suchen, erscheint uns solange noch zu spekulativ, bis dieser Befund an Hand umfangreicheren Materials allgemeine Gültigkeit erhält.

Zur Benennung der Isomergemische, welche bei der Umsetzung von Dialdehyden bzw. Diketonen und *o*-Amino-phenolen entstehen, wäre vielleicht anzufügen, daß wir aus Zweckmäßigkeitgründen den Namen der Schiffschen Base vorschlagen. Denn zweifellos ist die Komplexbildung dieser Verbindungen die interessanteste chemische Eigenschaft, welche auch in der analytischen Chemie benutzt wird. Da sich besonders beim Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] dieser Name sowohl in der Analytik<sup>4,5)</sup> als auch in Patenten<sup>2)</sup> über die tuberkulostatische Wirksamkeit der Substanz schon eingeführt hat, sollte man es dabei belassen.

Die ausgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Spezifität eines organischen Komplexbildners auch durch Umlagerungen beeinflusst werden kann und lehren zugleich, daß man bei der Betrachtung von Chelaten dem Verhalten des organischen Liganden größere Aufmerksamkeit widmen sollte.

Herrn Dozent Dr. LÜTTKE danken wir für die Diskussion der IR-Spektren. Dem BUNDES-MINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT danken wir bestens für die Unterstützung dieser Arbeiten.

<sup>9)</sup> E. BAYER und H. FIEDLER, unveröffentlicht.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-calcium*: 0.24 g nach BAYER<sup>1)</sup> dargestelltes *Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]* (I) in 15 ccm heißem Methanol werden zu einer Lösung von 0.08 g NaOH in 20 ccm Methanol gegeben. Fügt man hierzu eine Lösung von 0.2 g *Calciumacetat* in 5 ccm Wasser, so bildet sich sofort ein roter Niederschlag, der abfiltriert und 4mal mit Methanol und Wasser gewaschen wird. Die Substanz wird 30 Stdn. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 60°/14 Torr getrocknet. Sie ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, außer Pyridin und Dimethylformamid. Verdünnte Mineralsäuren (p<sub>H</sub> 3.5) spalten den Calciumkomplex in der Kälte langsam, beim Kochen schnell. In verdünntem Alkali, z. B. 10-proz. Natriumcarbonatlösung ist der Komplex stabil. Ausb. 0.186 g (59% d. Th.).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ca · 2H<sub>2</sub>O (314.2) Ber. C 53.50 H 4.45 N 8.81 O 20.38 Ca 12.75  
Gef. C 53.36 H 4.28 N 8.67 O 20.18 Ca 12.81

2. *Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-barium* wird analog dem Calciumkomplex mit 0.3 g Bariumacetat in 5 ccm Wasser erhalten, mit heißem Methanol digeriert und mit Wasser gut gewaschen. Getrocknet wird 30 Stdn. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 68°/12 Torr. Die Substanz ist lediglich in Dimethylformamid löslich. Verdünnte Mineralsäuren (p<sub>H</sub> 4.5) und verdünnte Laugen spalten den Bariumkomplex. Ausb. 0.246 g (60% d. Th.).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ba · 2H<sub>2</sub>O (411.5) Ber. C 40.85 H 3.40 N 6.80 O 15.55 Ba 33.35  
Gef. C 40.21 H 3.23 N 7.04 O 15.84 Ba 33.71

Die Erdalkalikomplexe können durch Metallaustausch in den Kupferkomplex umgewandelt werden: Suspensiert man 15 mg Calciumkomplex in 3 ccm 1-proz. wäßriger Kupferacetatlösung, so wird die hellblaue Lösung violett, und es fällt der Kupferkomplex aus. Ausb. 11.5 mg (70% d. Th.).

Die Identität mit dem früher beschriebenen<sup>1)</sup> Kupferkomplex von I wurde durch Vergleich der IR- und Lichtabsorptionsspektren bewiesen. Aus dem Calcium- und dem Bariumkomplex läßt sich I abspalten: Je 50 mg Komplex werden 20 Min. mit 10 ccm Salzsäure vom p<sub>H</sub> 2.0 geschüttelt, mit 0.1 n NaOH neutralisiert und i. Vak. auf 1 ccm eingengt. Die nach einem Tag erhaltenen Kristalle werden abgesaugt und bei 60°/12 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Die Substanz ist nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt, IR- und UV-Spektrum mit I identisch.

3. *Darstellung der Salze der Hydroxyanile*: Die Lösungen von je 1 · 10<sup>-3</sup> Mol der Verbindungen III, V oder VIb in je 15 ccm heißem Methanol werden mit zur Salzbildung äquivalenten Mengen Natronlauge in 20 ccm Methanol versetzt. Beim Zusammengeben schlägt die Farbe der gelblichen Lösung nach Rot um. Die Lösung wird kurz aufgeköcht und dann das Methanol bei 14 Torr verdampft. Es bleiben gelbrote bis rotschwarze Pulver zurück, die bei Raumtemperatur über Natriumhydroxyd 11 Stdn. bei 12 Torr getrocknet werden. Die Natriumsalze konnten nicht umkristallisiert werden und enthalten neben einem wechselnden Wassergehalt noch bis zu 10% unverändertes Ausgangsprodukt.

4. *Hydrierung des Benzaldehyd-[2-hydroxy-anils] (V)*: 92.6 mg V (dargestellt nach A. PICTET und H. J. ANKERSMIT<sup>10)</sup>) nehmen in Gegenwart von 50 mg Pd/Aktivkohle (5-proz., DEGUSSA) in 5 ccm Methanol in 14 Min. 0.95 mMol Wasserstoff (ber. 0.94 mMol) auf. Das Filtrat vom Katalysator wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, der schwach gelbliche Rückstand in heißem Chloroform digeriert und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 14 Torr 12 Stdn. im Exsikkator getrocknet. Schmp. (170°) und Elementaranalyse stimmen mit den Daten für *o*-Aminophenol überein.

<sup>10)</sup> Liebigs Ann. Chem. 266, 140 [1891].

Das ebenfalls entstehende Toluol wird gaschromatographisch nachgewiesen. 0.3 ccm der nach Filtrieren des Katalysators erhaltenen methanolischen Lösung werden an einer Säule mit Dinonylphthalat/Sterchamol (20:80) bei einem Wasserstoffstrom von 4.8 l/Stde. und bei einer Temperatur von 100° analysiert. Das aus den Literaturwerten<sup>11)</sup> berechnete relative Retentionsvolumen von 6.8 des Toluols gegenüber Methanol stimmt mit dem gefundenen Wert von 6.5 gut überein.

5. *Versuche zur Darstellung von Komplexen des Diacetyl-bis-[2-hydroxy-anils] (VIb) in alkal. Medium:* Es wurde versucht, den Ca-, Ba-, Cu-, Uranyl- und den Zn-Komplex analog der Herstellung des Ca- und Ba-Komplexes von I zu gewinnen. Zu 0.001 Mol einer methanolischen Natriumsalzlösung von VIb (Darstellung siehe 1.) gibt man 0.001 Mol Metallacetat in wäßriger oder methanolischer Lösung. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft, der Rückstand zur Entfernung der Metallacetate mit Wasser gewaschen und bei 60°/12 Torr 20 Stdn. getrocknet. Die Schmelzpunkte von 227° stimmen mit den angegebenen<sup>11)</sup> des Ausgangsmaterials VIb genau überein. Auch die IR-Spektren sind mit dem von VIb identisch.

*Darstellung von Glyoxal-bis-[4.6-dinitro-2-hydroxy-anil] und Glyoxal-bis-[2-hydroxy-3-methyl-anil]:* Die Lösung von 4 g 3.5-Dinitro-2-amino-phenol (bzw. 2.45 g 2-Amino-6-methyl-phenol) in 1 l Wasser von 80° wird mit 1.4 g 40-proz. wäßr. Glyoxal-Lösung versetzt und 30 Min. bei 80° gehalten. Nach 12stdg. Aufbewahren im Kühlschrank wird der gebildete Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und aus viel Methanol umkristallisiert: *Glyoxal-bis-[4.6-dinitro-2-hydroxy-anil]*, gelbe, glitzernde Blättchen vom Schmp. 210°, Ausb. 89% d. Th.; *Glyoxal-bis-[2-hydroxy-3-methyl-anil]*, farblose Blättchen vom Schmp. 218°, Ausb. 82% d. Th.

Zur Analyse wird 12 Stdn. bei 60°/0.1 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> (420.3)	Ber. C 40.01 H 1.92 N 19.99 O 38.06
	Gef. C 40.02 H 1.91 N 20.06 O 37.9
C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (268.3)	Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.47 O 11.92
	Gef. C 71.68 H 5.92 N 10.50 O 11.88

<sup>11)</sup> E. BAYER, Gaschromatographie, Springer-Verlag Heidelberg, 1959, S. 117 u. 124.