

Katalytische Hydrierung des Oxydationsproduktes C₃₄H₅₀O₇.

0,20 g Substanz wurden mit 0,20 g Platinoxid in 10 cm³ Eisessig hydriert. Nach 24 Stunden war die Umsetzung beendet; aufgenommen wurden 19 cm³ Wasserstoff (= ungefähr 2 Mol). Die Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators in Vakuum verdampft und der Rückstand zweimal aus Methanol umkrystallisiert. Der Smp. lag bei 218—219°; im Gemisch mit Acetyl-chinovasäure-dimethylester trat keine Depression des Schmelzpunktes ein.

Gef. C 73,41 H 9,47%

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg.
Techn. Hochschule Zürich.

192. Über Amminkomplexe von Schwermetallsalzen der Adipinsäure

von Alfred Maritz.

(4. X. 37.)

W. Dieterle und C. Hell¹⁾ beschrieben vor mehr als 50 Jahren die Salze der Adipinsäure²⁾ mit einer Reihe von Kationen. Ich habe nun aus einzelnen jener Salze durch Addition von Ammoniak oder Pyridin Komplexverbindungen gewonnen und untersucht. Ich wählte zu diesem Behufe die Adipate von Kupfer, Zink, Cadmium und Nickel.

Kupfer(II)diammin-adipat.

Kupfer(II)adipat-monohydrat, CuC₆H₈O₄ + H₂O, fällt als feinkrystallinischer blaugrüner Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von Natriumadipat mit einer solchen von Kupfer(II)sulfat aus. Eine Aufschlemmung des lufttrockenen Präparates in Methylalkohol wurde mit Ammoniakgas behandelt. Unter Selbsterwärmung bis fast zum Sieden trat eine tiefe Blaufärbung auf, wobei sich ein Teil des Kupfer(II)adipats auflöste. Nach dem Abkühlen war alles, auch der ungelöst gebliebene Teil, in tiefblaue Krystallnadeln verwandelt, die schon beim Liegen an der Luft langsam Ammoniak verlieren, aber erst nach etwa 4 Tagen völlig wieder in Kupfer(II)-adipat übergegangen sind.

0,8243 g Subst. verbrauchten (nach Abdestillieren mit NaOH) 6,28 cm³ n. HCl
und gaben (nach Ansäuern mit H₂SO₄ und Elektrolyse) 0,2034 g Cu

0,8238 g Subst. verloren bei 110° 0,1783 g H₂O + NH₃

[Cu(NH ₃) ₂]C ₆ H ₈ O ₄ + H ₂ O	Ber. Cu 24,48	NH ₃ 13,12	H ₂ O 6,93%
	Gef. .. 24,67	.. 12,98	.. 8,66%

¹⁾ B. 17, 2221 (1884).

²⁾ die heute zu billigem Preise erhältlich ist.

Kupfer(II)dipyridin-adipat.

Kupfer(II)adipat-monohydrat wurde mit einem Überschuss von Pyridin auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich die Farbe gegen blau vertiefte. Längeres Erwärmen wirkt ungünstig, weil Wiederabspaltung des Pyridins erfolgt; darum wurde zur Beendigung der Umsetzung mehrere Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Komplexsalz bildet äusserst feine blaue Kryställchen, die das Pyridin schon bei Zimmertemperatur verlieren.

0,8451 g Subst. verbrauchten (nach Abdestillieren mit NaOH) 4,43 cm³ n. HCl
 und gaben (nach Ansäuern mit H₂SO₄ und Elektrolyse) 0,1500 g Cu
 0,5801 g Subst. verloren bei 110° 0,2391 g C₅H₅N
 $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ Ber. Cu 17,38 C₅H₅N 43,23%
 Gef. „ 17,75 „ 41,44; 41,21%

Zink-diammin-adipat.

Vom feinkrystallinischen Zinkadipat, ZnC₆H₈O₄ + 2 H₂O, wurden 5 g in 15 cm³ Methylalkohol aufgeschlemmt und Ammoniakgas eingeleitet. Unter starker freiwilliger Erwärmung löste sich alles auf. Die Zufuhr von Ammoniak wurde fortgesetzt, bis dass die Lösung wieder Zimmertemperatur angenommen hatte. Nach etwa einer halben Stunde begann die Krystallisation des Komplexsalzes, die nach drei Tagen beendet war. Kleine verfilzte Krystalle, die an der Luft Ammoniak abgeben und in einigen Tagen völlig in Zinkadipat zurückverwandelt sind.

0,3826 g Subst. hinterliessen beim Glühen 0,1136 g ZnO
 0,7272 g Subst. verbrauchten (nach Abdestillieren mit NaOH) 5,54 cm³ n. HCl
 0,7288 g Subst. verloren bei 110° 0,1493 H₂O + NH₃
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Ber. Zn 25,00 NH₃ 13,02 H₂O 6,89%
 Gef. „ 23,85 „ 12,98 „ 7,51%

Zink-dipyridin-adipat.

5 g Zinkadipat wurden in 40 cm³ Pyridin auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Salz langsam auflöste; beim Erkalten krystallisierte das Komplexsalz in feinen, anscheinend regulären Kryställchen. Es ist beständiger als das Ammoniakkomplexsalz.

0,3926 g Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0852 g ZnO
 1,3260 g Subst. verbrauchten (nach Abdestillieren mit NaOH) 7,04 cm³ n. HCl
 1,2501 g Subst. verloren bei 110° 0,5362 g C₅H₅N
 $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ Ber. Zn 17,79 C₅H₅N 43,01%
 Gef. „ 17,43 „ 41,97; 42,88%

Cadmium-diammin-adipat.

Analog dargestellt wie das entsprechende Zinksalz, ist das Cadmium-diammin-adipat etwas leichter löslich. Es bildet feine verfilzte Kryställchen, die auch im Ammoniak-Exsikkator Ammoniak verlieren.

0,3482 g Subst. gaben 0,2489 g CdSO₄
 0,6670 g Subst. verbrauchten (nach Abdestillieren mit NaOH) 3,91 cm³ n. HCl
 0,6549 g Subst. verloren bei 110° 0,0650 g NH₃

[Cd(NH ₃) ₂]C ₆ H ₈ O ₄	Ber. Cd 38,69	NH ₃ 11,72%
	Gef. .. 38,54	.. 9,98; 9,92%

Cadmium-dipyridin-adipat.

Auch dieses Salz ist sowohl was die Darstellung als was das Aussehen betrifft, dem entsprechenden Zinkkomplexsalz analog; seine Beständigkeit ist etwas grösser als die des Cadmium-diamminadipats.

0,2187 g Subst. gaben 0,1110 g CdSO₄
 1,3728 g Subst. verbrauchten (nach Abdestillieren mit NaOH) 6,59 cm³ n. HCl
 1,0429 g Subst. verloren bei 110° 0,3942 g C₅H₅N

[Cd(C ₅ H ₅ N) ₂]C ₆ H ₈ O ₄	Ber. Cd 27,12	C ₅ H ₅ N 38,14%
	Gef. .. 27,37	.. 37,95; 37,80%

Nickel-diammin-adipat.

Die Vereinigung des Nickeladipats, NiC₆H₈O₄ + 4 H₂O, mit Ammoniak vollzieht sich nur schwer, dafür aber geht schon bei Zimmertemperatur an der Luft das Ammoniak wieder verloren. Das Nickel-diammin-adipat bildet violettblaue feine Kryställchen; es ist etwas beständiger als das nachfolgende Pyridin-Komplexsalz.

0,7384 g Subst. gaben 0,9013 g NiC₈H₁₄O₄N₄
 0,5985 g Subst. verbrauchten (nach Abdestillieren mit NaOH) 5,30 cm³ n. HCl
 0,6372 g Subst. verloren bei 110° 0,0959 g NH₃

[Ni(NH ₃) ₂]C ₆ H ₈ O ₄	Ber. Ni 24,78	NH ₃ 14,38%
	Gef. .. 24,80	.. 15,08; 15,04%

Nickel-dipyridin-adipat.

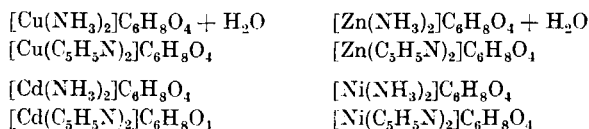
Dargestellt analog wie die anderen Pyridin-Komplexsalze, bildet das Nickel-dipyridin-adipat feine Kryställchen von blaugrüner Farbe. Es gibt beim Stehen an der Luft das Pyridin innerhalb 24 Stunden bei Zimmertemperatur ab.

0,5327 g Subst. gaben 0,4310 g NiC₈H₁₄O₄N₄
 0,6478 g Subst. verbrauchten (nach Abdestillieren mit NaOH) 3,55 cm³ n. HCl
 0,5327 g Subst. verloren bei 110° 0,2294 g C₅H₅N

[Ni(C ₅ H ₅ N) ₂]C ₆ H ₈ O ₄	Ber. Ni 16,27	C ₅ H ₅ N 43,81%
	Gef. .. 16,30	.. 43,32; 43,06%

Zusammenfassung.

Die hier beschriebenen 4 Gruppen von analog zusammengesetzten zweizähligen Komplexverbindungen aus Adipaten



sind ziemlich unbeständig. Sie erinnern in dieser Beziehung an ähnliche Komplexe aus Succinaten, die von *G. Späcu* und *P. Voichescu*¹⁾ beschrieben wurden. Da nach jenen Autoren die Beständigkeit solcher Komplexe unter anderem von der Stärke der darin gebundenen Säure abhängt, so müssen die Salze der Adipinsäure mit der Dissoziationskonstanten $K_{25} 3,76 \times 10^{-5}$ hinter denen der Bernsteinsäure mit der Dissoziationskonstanten $K_{25} 6,6 \times 10^{-5}$ zurückstehen.

Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* danke ich für sein Interesse an dieser Untersuchung.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1937.

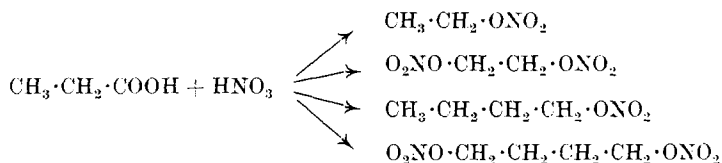
193. Elektrolysen von Gemischen fettsaurer Salze mit Halogeniden und Nitraten

von *Fr. Fichter* und *Rudolf Ruegg*²⁾.

(4. X. 37.)

1. Einleitung.

In mehreren Abhandlungen³⁾ wurde gezeigt, dass die Elektrolyse von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitraten zu einer Reihe von Alkyl-nitraten und Glykol-dinitraten führt, unter denen besonders die synthetischen Produkte mit grösserer Kohlenstoffatomzahl als das Kohlenwasserstoffradikal der Fettsäure auffallen. Wir erinnern hier an das Beispiel der aus der Propionat-Nitrat-Mischelektrolyse stammenden Stoffe:



Bei der Verfolgung dieser Reaktion unter Verwendung der höheren Homologen der Propionsäure zeigte es sich immer klarer, dass die aus einzelnen Fettsäuren bei der Elektrolyse reichlich entstehenden Alkene die Zwischenstufen der Synthese sind, die völlig unabhängig von der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese verläuft und beispielsweise im Falle der *n*-Butyrat-Nitrat-Elektrolyse zu Stoffen mit verzweigten Ketten führt, deren Bildung nur durch das Dazwischentreten von Propylen verständlich wird.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **226**, 273 (1936); **227**, 129, 385 (1936).

²⁾ Auszug aus der Diss. *Rudolf Ruegg*, Basel 1937, in der viele hier nicht erwähnte experimentelle Einzelheiten enthalten sind.

³⁾ *Fr. Fichter*, *W. Siegrist* und *H. Buess*, *Helv.* **18**, 18 (1935); *Fr. Fichter* und *Fritz Metz*, *Helv.* **18**, 1005 (1935); **19**, 597, 880 (1936).