

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

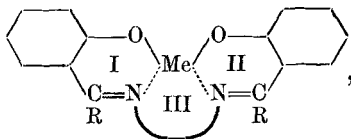
## Innere Komplexsalze der Aldimin- und Azoreihe

Von P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl  
und H. Thielert

(Eingegangen am 21. August 1937)

In der letzten größeren Arbeit des Bonner Chemischen Instituts über innere Komplexsalze<sup>1)</sup> wurde zunächst eine Systematik der komplexocyclischen Verbindungen gegeben. Die Nebervalenzringe wurden in solche erster, zweiter und dritter Art eingeteilt. Die Nebervalenzringe erster Art enthalten nur eine Nebervalenzbindung, diejenigen zweiter Art zwei Nebervalenzbindungen, die von einem und demselben Ringatom ausgehen, diejenigen dritter Art zwei Nebervalenzbindungen, die durch Hauptvalenzbindungen voneinander getrennt sind. Bei den komplexocyclischen Verbindungen erster und zweiter Art sind bei weitem die Fünfer- und Sechseringe bevorzugt, während bei denen dritter Art die Viererringe in den Vordergrund treten.

Näher beschrieben wurden komplexocyclische Verbindungen des allgemeinen Typus

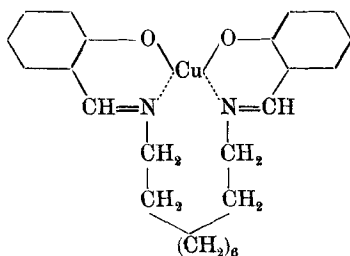


die entweder durch Einwirkung von Diaminen auf die Metallsalze der o-Oxyaldehyde bzw. o-Oxyketone, oder aber durch Umsatz der Schiffschen Basen der Diamine mit Metallsalzen erhalten werden können. Sie zeichnen sich fast stets durch

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke u. T. Tsumaki, Ann. Chem. 503, 84 (1933).

gute Krystallisationsfähigkeit und durch große Stabilität gegen Alkalien aus; durch Mineralsäuren werden sie leicht zersetzt.

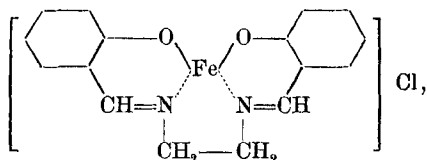
Hervorgehoben sei, daß der in diesen komplexocyclischen Verbindungen vorhandene Nebenvale n zring zweiter Art (III) eine beliebige Ringatomzahl enthalten kann. So ließ sich ohne Schwierigkeiten die gut krystallisierte, monomolekulare Verbindung



darstellen, deren Nebenvale n zring zweiter Art 13 Ringatome besitzt. Wir führen die Möglichkeit der Ausbildung eines hochatomaren Nebenvale n zring systems zweiter Art in unserer „tricyclischen“<sup>1)</sup> Verbindung darauf zurück, daß dieser Ring in einen hochatomaren Hauptvale n zring mit 21 Ringatomen eingebaut ist. Die Existenzfähigkeit hochatomarer Hauptvale n zringe ist aber seit den Arbeiten von Ruzicka und Ziegler eine gegebene Tatsache und sterisch durchaus verständlich.

Die zunächst unverständliche Tatsache, daß außer o-Phenylendiamin auch m-Phenylendiamin und Benzidin am Aufbau der tricyclischen Komplexsalze beteiligt sein können, hat ihre Aufklärung auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen gefunden. Die betreffenden Verbindungen erwiesen sich im Gegensatz zu den übrigen Komplexsalzen als bimolekular, ihre Formulierung bot so keine Schwierigkeiten mehr.

Von besonderem Interesse ist das komplexe Eisensalz



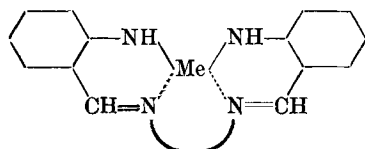
<sup>1)</sup> Die Ausdrücke „tricyclisch“ und „bicyclisch“ beziehen sich in der vorliegenden Arbeit stets nur auf die Nebenvale n zringe.

welches dem Hämin an die Seite zu stellen ist; es bildet braune Krystalle und gibt tiefrote Lösungen.

Die vorliegende Arbeit erweitert die bisherigen Ergebnisse nach verschiedenen Richtungen hin. Im ersten Abschnitt (A) werden einige neue komplexe Kupfer-, Nickel- und Zinksalze bicyclischer und tricyclischer Art beschrieben, die sich aufs engste den in der ersten Mitteilung erwähnten Verbindungen anschließen und es uns ermöglichen, die Aldiminkomplexsalze mit den Komplexsalzen der Azoreihe in Parallele zu setzen.

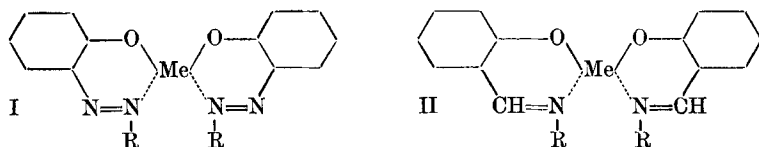
Im zweiten Abschnitt (B) gehen wir auf die inneren Komplexsalze des 5-wertigen Vanadins und des 6-wertigen Urans ein, die sich ebenfalls leicht darstellen lassen. Die Vanadinkomplexsalze sind deshalb von einigem Interesse, weil nach den Arbeiten von Treibs in Kohlen und bituminösen Schiefern innerkomplexe Vanadinsalze von Porphyrinen vorhanden sind.

Dann soll gezeigt werden (Abschnitt C), daß sich außer den o-Oxyaldehyden auch die o-Aminoaldehyde sehr gut zur Komplexsalzbildung eignen, daß also Verbindungen des Typus



existieren, in denen das koordinativ 4-wertige Metallatom, wie beim Blutfarbstoff und den Chlorophyllen, von 4 N-Atomen umgeben ist. Ihnen schließen sich entsprechende Komplexsalze der  $\alpha$ -Pyrrolaldehydreihe an.

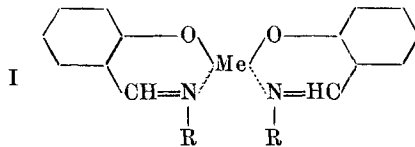
Im vierten Abschnitt (D) behandeln wir die inneren Komplexsalze der o-Oxyazoreihe vom Typus I und vergleichen sie mit denen der Azomethinreihe von der Formel II; sie leiten



sich von den letzteren durch Ersatz der beiden CH-Gruppen durch N-Atome ab. Verwandt mit ihnen sind die Komplexsalze der o-Aminoazokörper und des  $\alpha$ -Pyrrolazobenzols.

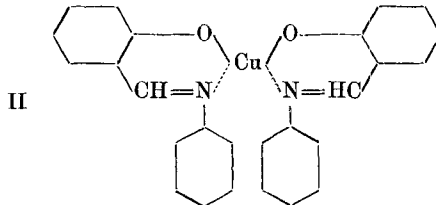
**A. Bi- und tricyclische innerkomplexe Kupfer-, Nickel- und Zinksalze der Aldiminreihe**

Von den bicyclischen Kupfer- und Nickelkomplexsalzen der o-Oxyaldimine vom Typus I<sup>1)</sup> interessieren uns wegen ihren

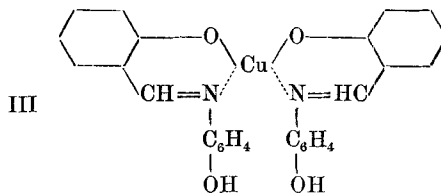


Beziehungen zu den Komplexsalzen der o-Oxyazokörper besonders diejenigen Verbindungen, in denen R ein aromatischer Rest ist.

Das Kupfersalz des Grundkörpers der Reihe, des o-Oxybenzalanilins, (Formel II), ist bereits vor längerer Zeit von



H. Schiff<sup>2)</sup> als olivgrünes Krystallpulver beschrieben worden. Dieser Verbindung schließen sich die Oxyderivate III an, in



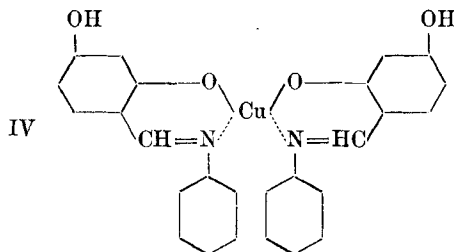
denen die OH-Gruppen in m- bzw. p-Stellung zu den N-Atomen stehen. Man erhält sie aus den entsprechenden Schiff'schen Basen durch Umsatz mit Kupferacetat. Die m-Verbindung krystallisiert in tief dunkelbraunen, fast schwarzen Krystallen, die p-Verbindung in dunkelroten Krystallen, die methyalkoholhaltig sind. Durch Mineralsäuren wird die p-Verbindung, die

<sup>1)</sup> Vgl. auch P. Pfeiffer, E. Buchholz u. O. Bauer, dies. Journ. [2] 129, 163 (1931).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 150, 197 (1869).

etwas genauer untersucht wurde, leicht zersetzt; gegen wäßrige Alkalien ist sie weit beständiger. Aus ihrer tiefbraunen Lösung in 1%-iger Kalilauge läßt sie sich nach 5-stündigem Stehen wieder unverändert ausfällen. Die Benzoylierung des Komplexsalzes in alkalischer Lösung gelang aber nicht; es konnte nur Dibenzoyl-p-aminophenol isoliert werden.

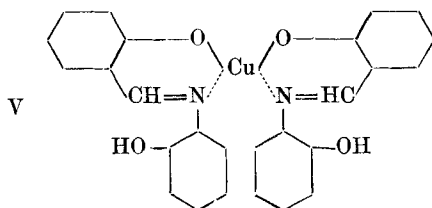
Isomer mit diesen Oxykörpern ist das aus Resorcyaldehyd dargestellte Komplexsalz IV, das nach dem Umkrystallisieren



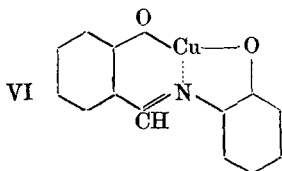
aus Benzol benzolhaltige, braunviolette Krystalle bildet. Es ist gegen wäßriges Alkali weit weniger beständig als der oben erwähnte p-Oxykörper. In der Lösung des Salzes in 1%-iger Kalilauge tritt schon nach 15 Minuten sichtbare Zersetzung ein; die Lösung wird allmählich unter Ausscheidung von Kupferhydroxyd farblos. Nach stark 4 Stunden ist die Zersetzung vollendet.

Bekanntlich sind die tricyclischen inneren Komplexsalze der Reihe fast ausnahmslos sehr stabil gegen Alkali.

Unsere Versuche, ein inneres Kupferkomplexsalz mit o-ständigen Hydroxylgruppen von der Formel V zu erhalten, das isomer



zu den eben beschriebenen Komplexsalzen gewesen wäre, schlugen fehl. Das Komplexsalz aus Salicylaldehyd, o-Aminophenol und Kupferacetat hat die einfache Zusammensetzung  $C_{13}H_9O_2NCu$  und muß wohl folgendermaßen formuliert werden (Formel VI):

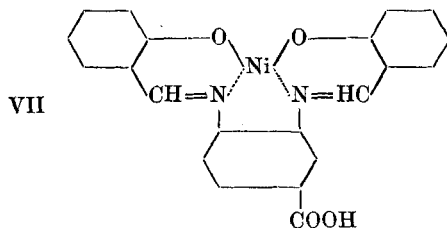


Nach dieser Formel enthält das Komplexsalz, ein dunkelgrünes Pulver, ein 3-zähliges Kupferatom mit freier Koordinationsstelle. Diese kann mit Pyridin und mit Ammoniak besetzt werden. Die pyridinhaltige Verbindung krystallisiert in feinen, braunen Nadeln, die  $\text{NH}_3$ -Verbindung in dunkelbraunen Nadeln.

Eine entsprechende Nickelverbindung ließ sich ebenfalls leicht darstellen; sie ist braunrot.

Bei der Besprechung der Komplexsalze der o-Oxyazoreihe werden wir sehen, daß sich diese Salze ihrer Zusammensetzung nach ganz den bicyclischen Verbindungen der o-Oxyaldiminreihe anschließen.

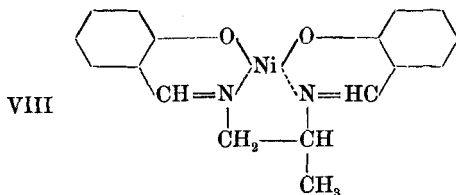
Von den neuen „tricyclischen“ innerkomplexen Kupfer- und Nickelsalzen seien die Verbindungen aus d,l-Propylendiamin, 4-Chlor-o-phenylendiamin und 4-Nitro-o-phenylendiamin nur kurz erwähnt. Mehr Interesse verdient die carboxylhaltige, rote Nickelverbindung VII (die entsprechende Cu-Verbindung wurde auch dargestellt). Von den Salzen dieser Komplexsäure wurde



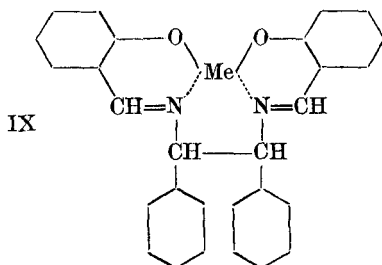
das Ammoniumsals (orangerote Nadelchen), das Pyridin-salz (rotes, krystallinisches Pulver) und das Coniinsalz (rotes Pulver) isoliert; auch der l-Menthylester ließ sich leicht darstellen. Mit Hilfe der Coniinverbindung und des l-Menthylesters eine Aktivierung der Komplexsäure zu erzielen, gelang aber nicht.

Erwärmt man die Komplexsäure in alkoholischer Lösung mit Propylendiamin, so findet Austausch der aromatischen Diaminkomponente durch das aliphatische Diamin statt, so daß

beim Erkalten das Komplexsalz VIII in schönen, orangefarbenen Nadeln auskrystallisiert.

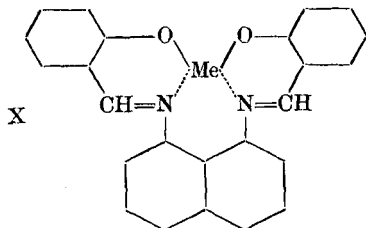


Daß sich ebenso wie Äthylendiamin auch Diphenyl-äthylendiamin zur Komplexsalzbildung eignen würde, war voraussehen. Von den Komplexsalzen der Formel IX bildet das



aus Chloroform umkrystallisierte Kupfersalz violettgraue Nadeln, die 1 Molekül  $\text{CHCl}_3$  enthalten, das Nickelsalz, aus Chloroform krystallisiert, schöne, tiefrote Würfel, die ebenfalls chloroformhaltig sind. Gegen 2 n-Natronlauge und 2 n-Schwefelsäure sind die Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Konz. Schwefelsäure zersetzt das Kupfersalz sofort.

Eine neue Klasse tricyclischer komplexer Kupfer- und Nickelsalze leitet sich vom 1,8-Naphthylendiamin ab; sie entsprechen dem Konstitutionstypus X:

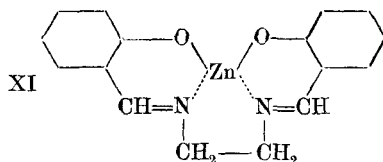


Das Kupfersalz der Reihe krystallisiert in dunkelgrünen Prismen, die sich mit braunroter Farbe in Pyridin, mit dunkelgrüner Farbe

in Chloroform und Benzol lösen, das Nickelsalz in feinen, braunen Nadelchen, deren Pyridinlösung braun gefärbt ist.

Es gelang uns auch, das Barium- und Bleisalz einer Monosulfonsäure des Kupferkomplexes zu isolieren. Die beiden Salze sind olivgrün. Durch Schwefelwasserstoff wird das Bleisalz völlig zerstört.

Von komplexen Zinksalzen der tricyclischen Reihe wurde nur die Verbindung:



isoliert. Sie ließ sich direkt aus den Komponenten: Salicylaldehyd, Zinkacetat und salzsaures Äthylendiamin, bei Gegenwart von Natriumacetat erhalten. Aus Pyridin + Äther kristallisiert sie in schwachgelben Blättchen, die 1 Molekül Pyridin enthalten, aus 50%-igem Äthylendiamin in äthylendiaminhaltigen Krystallen, die schon früher beschrieben worden sind<sup>1)</sup>.

### B. Innerkomplexe Vanadin- und Uransalze der Aldiminreihe

Über die Komplexsalzbildung des Vanadins, des Nachbarn des Chroms, und des Urans, des höchsten Glieds der Chromfamilie, war bisher recht wenig bekannt, so daß es lohnend schien, auch diese beiden Elemente in den Kreis unserer Untersuchung einzubeziehen. Die komplexen Vanadinsalze interessierten uns um so mehr, als bekanntlich A. Treibs<sup>2)</sup> in Kohlen, bituminösen Schiefen und Erdölen Vanadinverbindungen der Porphyrine aufgefunden hat. Es gelang ihm auch, solche zu synthetisieren, wobei nur die Frage nach der Wertigkeit des eingeführten Vanadins unbeantwortet blieb.

Zur Darstellung der komplexen Vanadinsalze gingen wir von den betreffenden Schiffschen Basen aus und erwärmten ihre Lösungen in Pyridin oder Alkohol mit feingepulvertem Vanadylacetat. Durch Wahl geeigneter Lösungsmittel ließen sie sich in schön kristallisierter Form erhalten. Sie lösen sich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 503, 124 (1933).

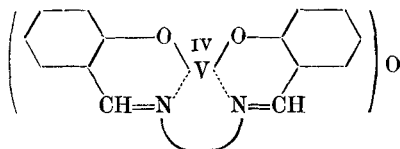
<sup>2)</sup> z. B. Ann. Chem. 517, 172 (1935).



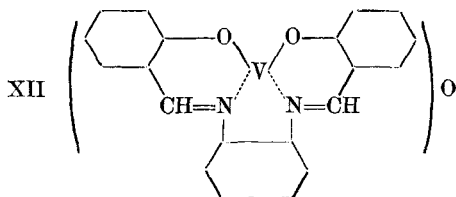
gut in organischen Flüssigkeiten, vor allem in Pyridin und Chloroform. Besonders charakteristisch ist ihre große Tendenz Lösungsmittelmoleküle zu addieren. Es wurden Verbindungen mit Pyridin, Chloroform, Methylalkohol, Eisessig usw. dargestellt.

Entsprechend dem Verhalten der Kupfer- und Nickelsalze der Reihe werden auch die Vanadinsalze durch wäßrige Alkalien nicht angegriffen. Besonders auffallend ist aber ihre große Stabilität gegen konz. Schwefelsäure. Sie lösen sich in diesem Reagens mit tiefblauer bis blauvioletter Farbe, ohne daß primär Zersetzung eintritt. Diese erfolgt erst ganz allmählich. In einigen Fällen ließ sich das Komplexsalz aus der  $H_2SO_4$ -Lösung wieder unverändert isolieren.

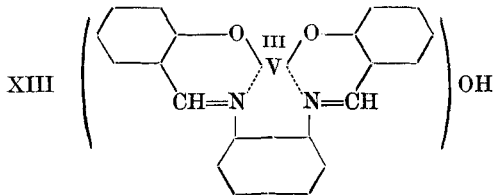
Ihrer Konstitution nach sind unsere Vanadinsalze als Oxyde komplexer Radikale mit 4-wertigem Vanadin aufzufassen, entsprechend dem Schema:



Der Beweis hierfür ließ sich leicht bei der Verbindung XII erbringen. Es mußte erstens gezeigt werden, daß in diesem Salz Vanadin 4-wertig ist, zweitens daß das Oxyd eines komplexen Radikals vorliegt.



Nach den analytischen Daten kam für unser Salz auch eine Formel XIII mit 3-wertigem Vanadin in Betracht; daß diese aber ausgeschlossen ist, zeigt das Verhalten der Ver-

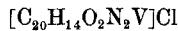


bindung gegen Salzsäure. Es bildet sich ein Chlorid der Formel

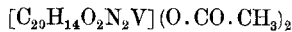


das, entsprechend der von uns gewählten Formel der sauerstoffhaltigen Verbindung zwei Chloratome enthält.

Würde sich der Vanadinkomplex vom 3-wertigem Vanadin ableiten, so müßte dem Chlorid die Formel:

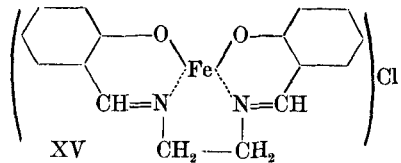
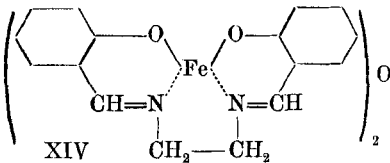


zukommen, die aber analytisch ganz ausgeschlossen ist. Die C-, H-, N- und Cl-Werte des Chlorids stimmen genau auf die Dichloridformel. Mit Essigsäureanhydrid geht das Oxyd in das Diacetat der Formel



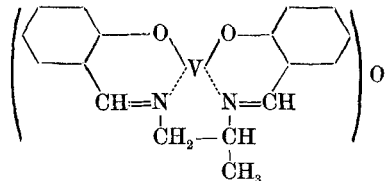
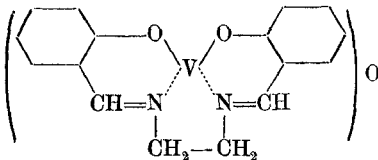
über.

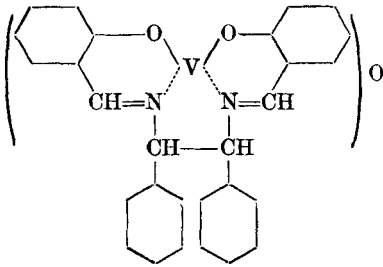
Da das Chlorid mit konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Ströme von Chlorwasserstoff entwickelt, so besitzt es salzartige Natur; die beiden Cl-Atome sind also ionogen gebunden. Das gleiche gilt dann auch für den Oxyd-Sauerstoff in den komplexen Oxyden. Damit kommen wir ohne weiteres zu den obigen Formeln unserer Vanadinsalze, in denen also das 4-wertige Vanadin 4-zählig auftritt, in Analogie zum 3-wertigen Eisen in dem komplexen Oxyd XIV, das mit Chlorwasserstoff das komplexe Chlorid der Formel XV gibt.



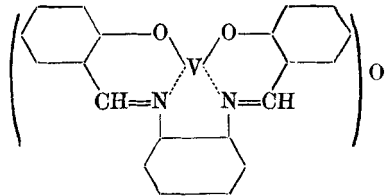
Die von uns erhaltenen Vanadinsalze seien nun zusammengestellt und kurz charakterisiert.

Von Vanadinverbindungen mit aldehydischer Komponente wurden die folgenden dargestellt:

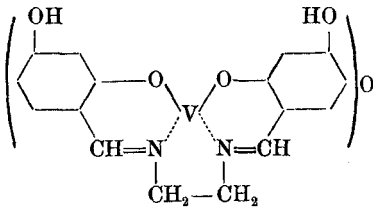




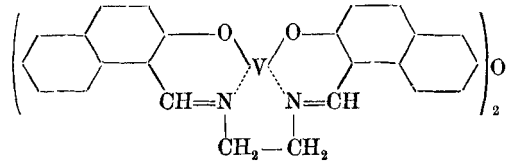
sattgrüne Nadeln



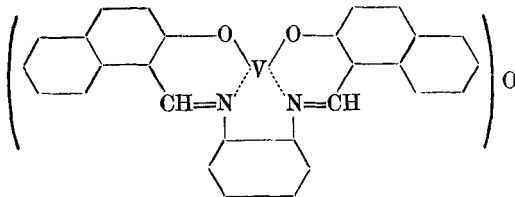
hellgrüne, flache Nadeln



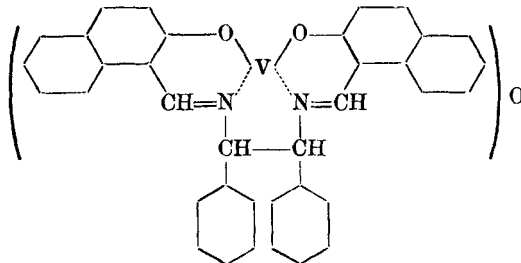
olivgrüne Nadeln



prachtvoll grüne Nadeln



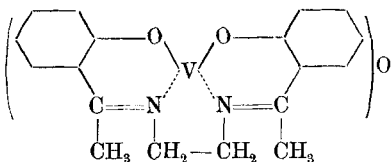
bronzeglänzende grüne Blättchen



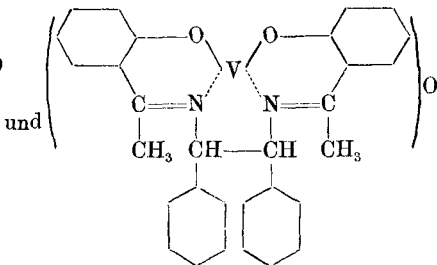
olivgrüne Nadelchen (aus Toluol!)

Am stabilsten gegen Säuren sind die Verbindungen aus *o*-Phenylendiamin. Die Löslichkeit der Salze in Benzol und Toluol nimmt mit steigender Zahl der Benzolringe zu, so daß man das Salz mit 6 Benzolringen sogar zweckmäßig aus Toluol umkrystallisiert.

Die von uns isolierten Komplexsalze aus o-Oxyaceto-phenon:



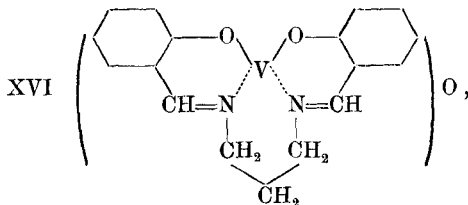
blaugrüne Blättchen



blaugrüne Nadeln

werden im Gegensatz zu den weit stabileren Verbindungen mit aldehydischer Komponente nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Alkalien leicht zersetzt; auch ist ihre Neigung, Lösungsmittelmoleküle zu addieren, wenig ausgeprägt.

In allen bisher erwähnten Vanadinkomplexsalzen ist ein Nebervalenz-Fünfering zweiter Art vorhanden. Einen entsprechenden Sechsering haben wir in der Verbindung XVI,



die in goldgelben Nadeln krystallisiert, also in der Farbe wesentlich von den obigen grünen bis blauen Salzen abweicht.

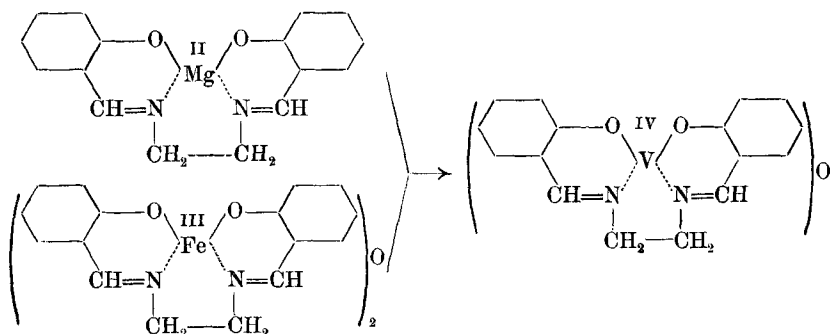
Während es nun in der Reihe der Kupfersalze möglich war, Komplexsalze mit einer beliebigen Zahl von Ringatomen im Nebervalenzring zweiter Art zu erhalten, führten hier die Versuche, Putrescin und Cadaverin als Komponenten einzuführen, nicht zum Ziel.

Wie schon mehrfach erwähnt, sind von A. Treibs in Erdölen, bituminösen Schiefen usw. Vanadin-Komplexsalze von Porphyrinen aufgefunden worden. Dieser Befund ist um so überraschender, als es sich ja bei den in recenten Pflanzen und Tieren vorhandenen Komplexsalzen der Porphyrine und verwandter Verbindungen stets um Eisen-, Magnesium- und Kupfersalze handelt. A. Treibs ist wohl mit Recht der Ansicht, daß

die von ihm aufgefundenen natürlichen Vanadinkomplexsalze erst sekundär durch Verdrängung der Metalle, Eisen und Magnesium entstanden sind.

Ein von uns angestellter Modellversuch bestätigt diese Vermutung.

Es gelingt in unserer Komplexsalzreihe recht leicht, Magnesium und Eisen durch Vanadin auszutauschen. Kocht man die komplexen Magnesium- und Eisensalze in Pyridinlösung mit Vanadylacetat, so finden geradezu quantitativ die folgenden Umsätze statt:

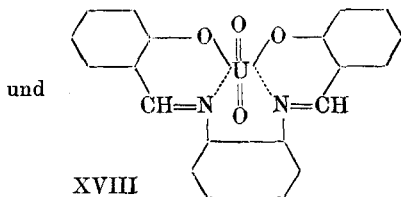
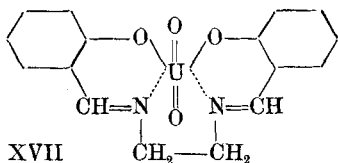


In den Kupferkomplexsalzen läßt sich aber auf diese Weise das Metall nicht durch Vanadin austauschen. Der Grund ist der, daß Kupfer fester als Vanadin gebunden ist, so daß sich hier die Austauschverhältnisse umkehren. Kocht man nämlich unser Vanadinkomplexsalz in Pyridinlösung mit Kupferacetat, so geht es glatt in das entsprechende Kupfersalz über.

Zur Darstellung der komplexen Uransalze sind wir immer von den Schiff'schen Basen ausgegangen und haben auf diese Uranylacetat einwirken lassen. Die Ausbeuten waren stets gut. Am einfachsten formulieren wir die neuen Salze als Uranylverbindungen, nehmen in ihnen also koordinativ 6-wertiges Uran an.

Recht einfach gebaut sind die folgenden beiden Verbindungen XVII und XVIII. Sie stellen schön krystallisierte Substanzen von leuchtend rotoranger bis roter Farbe dar, die sich in organischen Flüssigkeiten mit roter Farbe lösen und eine große

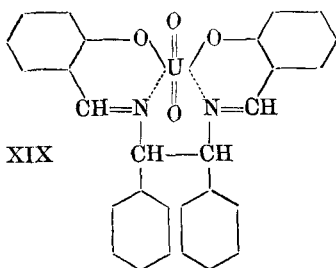
Neigung haben, Lösungsmittelmoleküle wie Pyridin und Methylalkohol zu addieren.



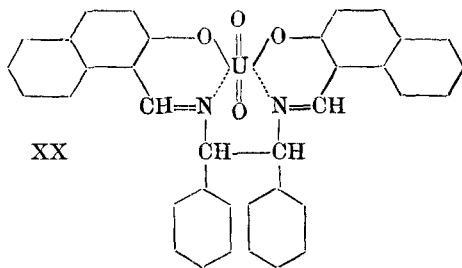
Gegen wäßriges Alkali sind sie nur in der Kälte beständig, beim Erwärmen tritt sofort Zersetzung ein. Säuren wirken auch bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend ein. Die komplexen Uransalze sind also weniger stabil gebaut als die entsprechenden komplexen Vanadinverbindungen.

Molekulargewichtsbestimmungen in geschmolzenem Acridin ergaben einwandfrei Monomolekularität.

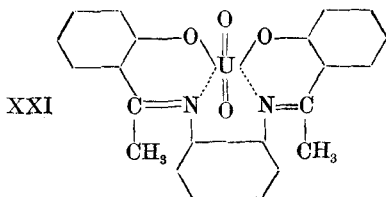
Von weiteren komplexen Uransalzen seien zunächst die folgenden drei erwähnt:



orangerote Nadeln

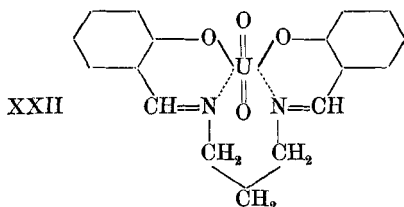


orangerote Blättchen



gelborange Krystalle

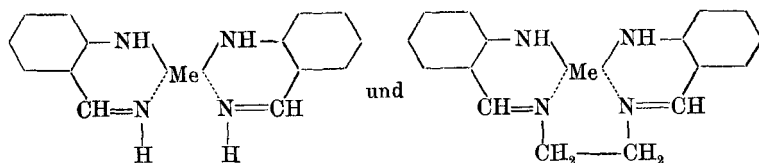
Ihnen schließt sich noch eine Verbindung mit einem Nebenvalenz-Sechsering zweiter Art an (XXII), die ebenfalls rot ist; Verbindungen mit höheren Nebenvalenzringen zweiter Art darzustellen gelang hier ebensowenig wie beim Vanadin.



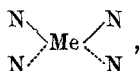
Alle Versuche Komplexsalze des Urans mit Resorcyaldehyd, 2-Oxy-1-naphthaldehyd und Resacetophenon zu erhalten, mißlingen, obgleich entsprechende Verbindungen des Kupfers, Nickels und Vanadins leicht darstellbar sind. Die Tendenz des Urans zur Komplexsalzbildung ist also nicht allzu stark ausgeprägt.

### C. Innere Komplexsalze aus o-Aminobenzaldehyd und $\alpha$ -Pyrrolaldehyd

In diesem Abschnitt wird eine neue Klasse bi- und tricyclischer innerer Komplexsalze beschrieben, die sich auf die Grundformeln:



zurückführen lassen; diese unterscheiden sich von den Formeln der bisher besprochenen Komplexsalze dadurch, daß die Ringsauerstoffatome durch Imingruppen ersetzt sind. In den neuen Verbindungen ist das Metallatom koordinativ von vier Stickstoffatomen umgeben:



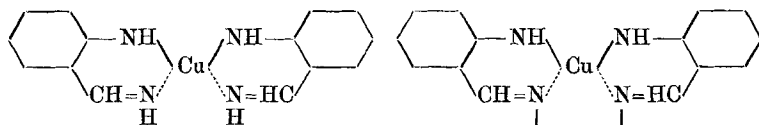
in Analogie zum Aufbau des Blutfarbstoffs, des Turacins und der Chlorophylle.

Wir waren zunächst der Ansicht, daß ihre Darstellung mit Schwierigkeiten verbunden sein würde, da ja die Wasseroxygenatome der aromatischen Aminogruppen zwar durch Alkalimetallatome, im allgemeinen aber nicht durch Schwermetallatome (Kupfer, Nickel usw.) zu ersetzen sind. Um so überraschter waren wir, als sich zeigte, daß sich die Schiffschen Basen des

o-Aminobenzaldehyds leicht mit Kupfer- und Nickelsalzen in die gesuchten inneren Komplexsalze überführen lassen. Der Ersatz der Aminwasserstoffatome durch Schwermetallatome wird also stark durch Komplexsalzbildung begünstigt.

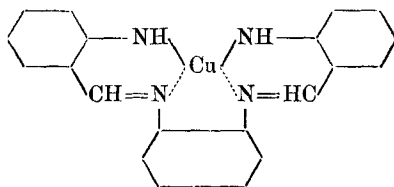
Die Schiffschen Basen des o-Aminobenzaldehyds sind leicht durch Erhitzen des Gemisches der Komponenten in festem Zustand oder in alkoholischer Lösung zu erhalten. Sie zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit aus und sind farblos (aliphatische Diaminkomponente) oder gelb (aromatische Diaminkomponente). Ihre Metallkomplexsalze gleichen denen der Salicylaldehydreihe, nicht nur in den Formeln, sondern auch in den wesentlichen Eigenschaften. Ebenso wie die letzteren besitzen auch sie ganz charakteristische Farben und sind gegen wäßriges Alkali recht stabil, doch werden sie durch Säuren noch schneller als die Salicylaldehydderivate zersetzt.

Von den drei Kupferkomplexsalzen:



XXIII olivgrün

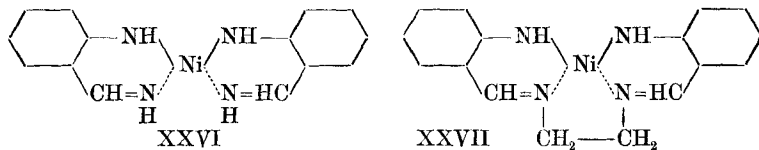
XXIV rotbraun



XXV braunrot

ist das erstere olivgrün, das zweite rotbraun und das letztere braunrot gefärbt.

Die entsprechenden Nickelsalze:

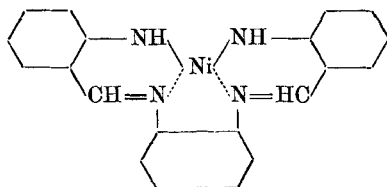


XXVI

XXVII

dunkelrot, Py-Lösung rot rotbraun, Py-Lösung rotbraun





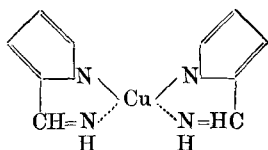
XXVIII grünblau, Py-Lösung dunkelrot<sup>1)</sup>

sind ebenfalls gut kristallisiert und charakteristisch gefärbt.

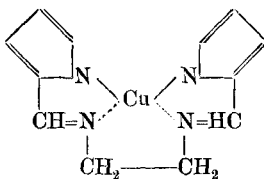
Die Verbindungen XXIII und XXVIII fallen in ihrer Farbe aus der Reihe heraus. Doch ergibt sich aus den Lösungsfarben, daß sich die Verbindung XXVIII in Lösung ganz normal verhält. Die Verbindung XXIII ist leider zu schwer löslich, um ihre Lösungsfarbe feststellen zu können.

Eine sehr schöne Komplexsalzreihe leitet sich noch vom  $\alpha$ -Pyrrolaldehyd ab, der sich weitgehend dem o-Aminobenzaldehyd an die Seite stellt. Ein wesentlicher konstitutioneller Unterschied zwischen den Komplexsalzen der  $\alpha$ -Pyrrolaldehyd- und der o-Aminobenzaldehydreihe ist nur der, daß in den ersteren die Nebenvale n z r i n g e erster Art Fünfferringe, in den letzteren aber Sechseringe sind; in den Eigenschaften beider Salzreihen wird dadurch aber keine erhebliche Verschiedenheit bedingt.

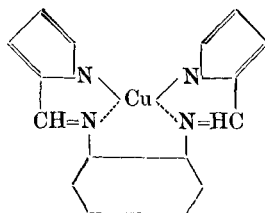
Die von uns dargestellten komplexen Kupfer- und Nickel-salze der Pyrrolaldehydreihe sind in der nachfolgenden Tabelle systematisch zusammengestellt. Bei jeder einzelnen Verbindung haben wir die Farbe im festen Zustand und die Lösungs-farbe angegeben.



braunrote Blättchen,  
Py-Lösung grün<sup>1)</sup>

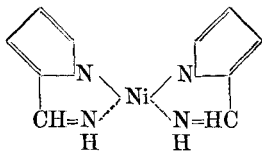


braunschwarze,  
glänzende Nadeln  
Py-Lösung grün

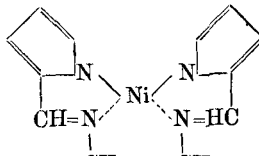


grüne Nadelchen,  
Py-Lösung rot  
mit grünem Ablauf

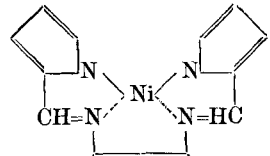
<sup>1)</sup> Mit olivgrünem Ablauf.



orangefarbene  
Nadeln,  
Py-Lösung orange

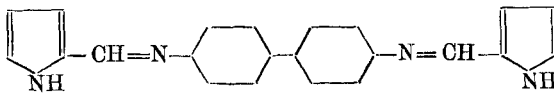


breite rote Nadeln,  
Py-Lösung rot-  
orange

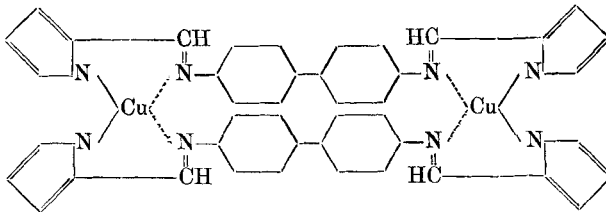


braunrote Nadelchen,  
Py-Lösung dunkelrot

Außer den einfacheren Schiffischen Basen des  $\alpha$ -Pyrrolaldehyds gibt auch die Benzidinverbindung:



ein innerkomplexes Kupfersalz. Es bildet ein olivgrünes Pulver, das in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und daher nicht umkristallisiert werden konnte. Aus Analogiegründen schreiben wir ihm die folgende Formel zu:



#### D. Innere Komplexsalze der Azoreihe

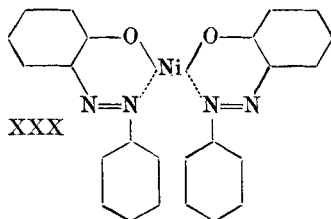
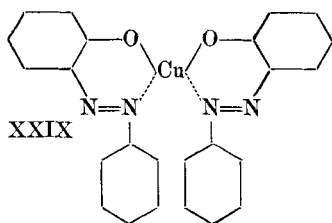
Die inneren Komplexsalze der o-Oxyazoreihe schließen sich aufs engste an die der o-Oxyazomethine (der o-hydroxylierten Schiffischen Basen) an. Man braucht ja nur in den letzteren die CH-Gruppen durch N-Atome zu ersetzen, um zu den ganz analog gebauten Verbindungen der Azoreihe zu gelangen (vgl. S. 219).

Aus leicht verständlichen Gründen ist über die Schwermetallsalze der o-Oxyazokörper schon manche Arbeit erschienen. Sind doch die so wertvollen Beizen- und Chromierfarbstoffe der Azoreihe typische Komplexsalzbildner, die in zahlreichen Variationen in den Handel gebracht werden. Auch das Nachkupfern gewisser Azofarbstoffe auf der Faser, wodurch der

Farbton verändert und die Echtheit gesteigert wird, beruht auf einer typischen Komplexsalzbildung<sup>1)</sup>.

Uns kam es im wesentlichen darauf an, die Komplexsalzbildung der Oxyazokörper an möglichst einfachen Beispielen zu studieren, und unsere Verbindungen in Beziehung zu den übrigen von uns studierten inneren Komplexsalzen zu bringen.

E. Bamberger<sup>2)</sup> hat bereits vor längerer Zeit den Kupferkomplex des einfachsten Oxyazokörpers, des *o*-Oxyazobenzols beschrieben (XXIX); er krystallisiert nach ihm in rötlich-tabaksbraunen, schwach grünlich schimmernden Nadeln.



Das ebenfalls leicht darstellbare Nickelsalz des *o*-Oxyazobenzols (XXX), das noch unbekannt war, bildet lange, dunkelgrüne Nadeln, die sich mit braunroter Farbe in Benzol und Chloroform, mit blutroter Farbe in Pyridin lösen und durch Säuren leicht zersetzt werden.

Diesen beiden Verbindungen schließt sich noch das braune Kupfersalz des Benzol-azo-*p*-kresols an, das bei 214—216° schmilzt.

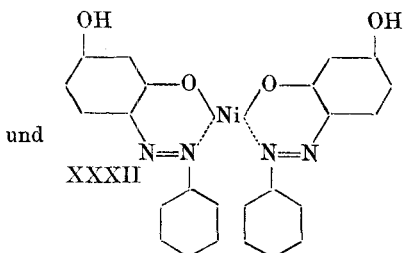
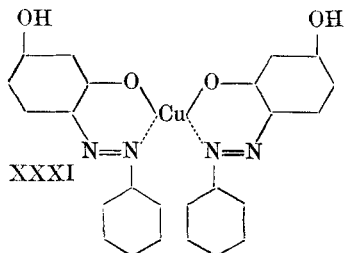
Durch besondere Versuche haben wir uns davon überzeugt, daß, ganz im Sinne der Komplexsalztheorie, *m*- und *p*-Oxyazobenzol keine entsprechenden Kupfer- und Nickelkomplexsalze geben.

Etwas eingehender haben wir die Kupfer- und Nickelkomplexsalze des Benzolazoresorcins: XXXI u. XXXII studiert.

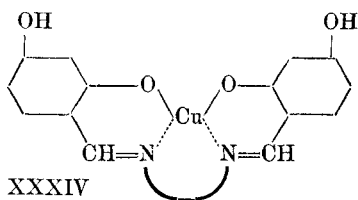
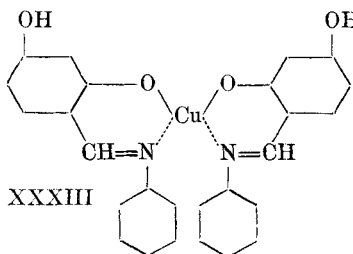
Das in braunschwarzen Nadeln krystallisierende Kupfersalz ist gegen wäßriges Alkali außerordentlich stabil; es löst sich in diesem Reagens ohne Zersetzung mit dunkel rotbrauner

<sup>1)</sup> Neuere Arbeiten vgl.: Charrier u. Biretta, *Gazz. chim. ital.* 56, 865 (1926); Cremonini, *Gazz. chim. ital.* 58, 372 (1928); Crippa, *Gazz. chim. ital.* 58, 716 (1928).

<sup>2)</sup> *Ber.* 33, 1950 (1900).

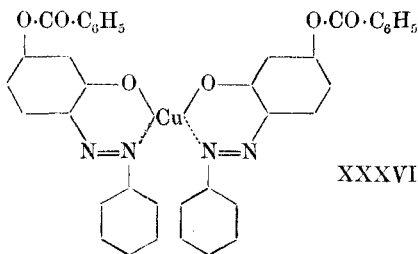
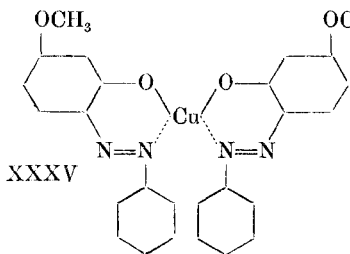


Farbe und übertrifft so in Stabilität weit die entsprechende Azomethinverbindung XXXIII, die sich, wie wir weiter oben gesehen haben, in wäßrigem Alkali schnell zersetzt. Das Kupfer-



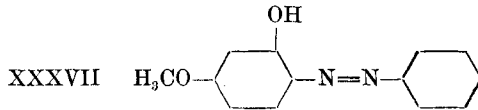
salz der Azoreihe ist gegen Alkali auch weit beständiger als das Nickelsalz XXXII (dunkelbraune, fast schwarze Blättchen), dessen wäßrig-alkalische Lösung bald Nickelhydroxyd ausscheidet, wie überhaupt in den von uns studierten Komplexsalzreihen die Kupfersalze den Nickelsalzen an Beständigkeit überlegen sind.

Wegen der großen Beständigkeit des Benzol-azo-resorcinkupfers gegen Alkalien kann man dieses Komplexsalz in wäßrig-alkalischer Lösung ohne Zersetzung des Komplexes methylieren und benzoyleieren, ganz entsprechend dem Verhalten der tricyclischen Azomethinsalze XXXIV. Man erhält so die Verbindungen XXXV und XXXVI, von denen der Methyläther

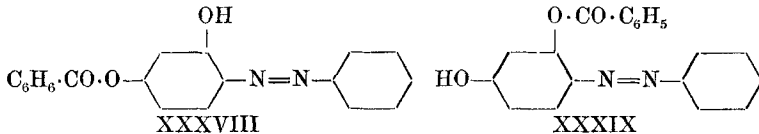


aus Benzol in kaffeebraunen, feinen Nadelchen, die Benzoyl-  
verbindung aus Pyridin in haarartigen, braunen Nadelchen  
krystallisiert.

Behandelt man den Methyläther mit verdünnter Salzsäure,  
so wird der Komplex zerstört, und es bildet sich der schon  
bekannte kupferfreie Azokörper XXXVII vom Schmp. 113°.

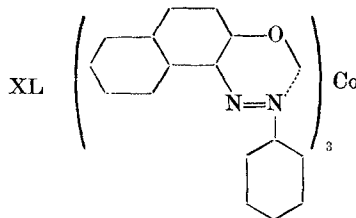


Auch der Benzoylkörper läßt sich mit Salzsäure abbauen.  
Man erhält ein benzoyliertes Benzol-azo-resorcín vom Schmelz-  
punkt 139°, dem die Formel XXXVIII zukommen muß. Es  
ist isomer mit dem schon bekannten o-Benzoylderivat (Schmelz-  
punkt 180°) XXXIX:



Man kann also die Komplexsalze der Polyoxyazokörper  
dazu benutzen, um die sonst schwer zugänglichen Derivate  
mit freiem ortho-Hydroxyl darzustellen.

Von den Komplexsalzen des Benzol-azo-β-naphthols wurde  
nur das Kobaltisalz XL näher untersucht. Man erhält es

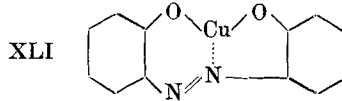


leicht aus dem Azofarbstoff und Chloropentamminkobaltchlorid.  
Die braunschwarzen, glänzenden, in Chloroform und Pyridin  
gut löslichen Nadeln des Salzes sind alkalibeständig, werden  
aber durch Säuren schnell zerstört.

Ein ganz besonderes Verhalten zeigt das o,o'-Dioxy-azo-  
benzol bei der Komplexsalzbildung. Indem beide Hydroxyl-  
gruppen durch Kupfer substituiert werden, entsteht eine Ver-

bindung der empirischen Formel  $C_{12}H_8O_2N_2Cu$ , die aus siedendem Nitrobenzol in kaffeebraunen, grünschillernden Nadelchen krystallisiert, die sich dunkelrot in Pyridin und Anilin lösen.

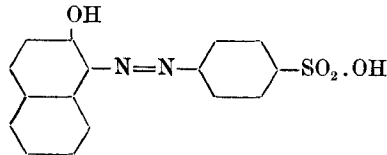
In Analogie zu dem entsprechenden Komplexsalz aus o,o'-Dioxybenzalanilin werden wir der neuen Verbindung die Konstitutionsformel XLI geben, nach der in ihr zwei ortho-



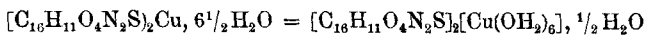
kondensierte Nebenvalenzringe vorhanden sind, deren Kondensation durch eine Nebenvalenzbindung bedingt ist. Die Molekulargewichtsbestimmungen in Pyridin und Acridin sind zu tief ausgefallen; während sich für die monomolekulare Formel der Wert 275 berechnet, wurde als Durchschnittswert 218 gefunden.

Das Komplexsalz gibt mit  $NH_3$  leicht ein Monammoniakat, in dem wohl die freie vierte Koordinationsstelle des Kupfers durch  $NH_3$  besetzt ist.

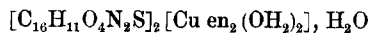
Da in der Farbstofftechnik speziell die sulfurierten Oxyazofarbstoffe eine große Rolle spielen, so haben wir noch die Komplexsalzbildung eines einfachen Vertreters dieser Farbstoffklasse, der Benzol-azo- $\beta$ -naphthol-4-sulfonsäure:



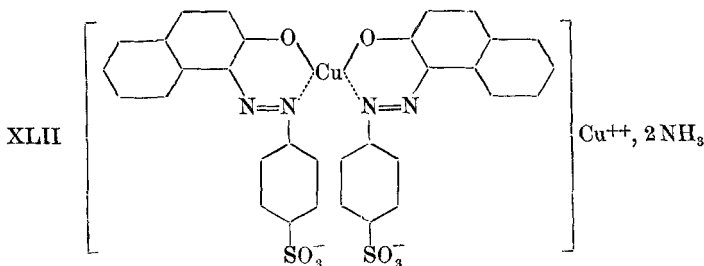
näher untersucht. Gibt man zur wäßrigen Lösung der Säure eine wäßrige Lösung von Kupfersulfat, so fällt ein in langen dünnen, gelben Nadeln krystallisierendes Kupfersalz aus, in dem ein normales Kupfersalz der Formel:



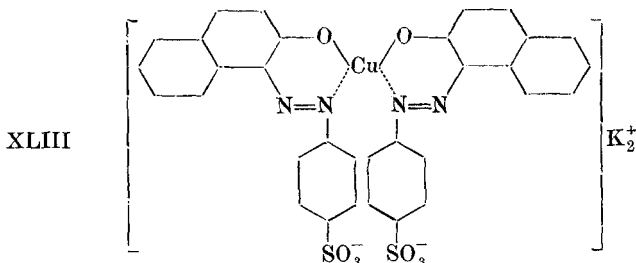
vorliegt; es wird beim Erhitzen wasserfrei und nimmt dann eine dunkelbraunrote Farbe an. Von diesem Kupfersalz leitet sich ein Penta-ammoniakat und eine in prächtigen, glänzenden, rotbraunen Nadeln krystallisierende, äthylendiaminhaltige Verbindung ab:



Zu einer Kupferverbindung ganz anderer Art gelangt man nun, wenn man zu dem obigen Reaktionsgemisch aus Sulfonsäure und Kupfersulfat wäßriges Ammoniak zufügt und erwärmt. Es scheiden sich dann beim Erkalten prächtige, grüne Nadelchen aus, in denen das Kupfersalz einer Kupferkomplexsäure von der Formel XLII vorliegt.

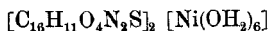


In dieser Verbindung ist das eine Kupferatom komplex, das andere aber ionogen gebunden. Dementsprechend wird bei der Einwirkung von Kalilauge nur ein Kupferatom durch Kaliumatome ersetzt, so daß das in rotbraun-violetten Blättchen krystallisierende Kaliumsalz der Kupferkomplexsäure von der Formel XLIII entsteht, aus dem sich mit BaCl<sub>2</sub> das Bariumsalz der Reihe darstellen läßt.

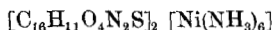


In der alkali-stabilen Bindung des komplex gebundenen Kupferatoms entsprechen diese Salze ganz den weiter oben beschriebenen einfacher gebauten Kupferkomplexsalzen der Azoreihe.

Komplexe Nickelsalze der Benzol-azo-naphthol-sulfonsäure konnten wir nicht erhalten. Es scheint nur das normale, gelb gefärbte Nickelsalz der Formel



zu existieren, das durch Alkali unter Abscheidung von Nickelhydroxyd völlig zersetzt wird. Diesem Salz schließen sich das hellbraune Ammoniakat

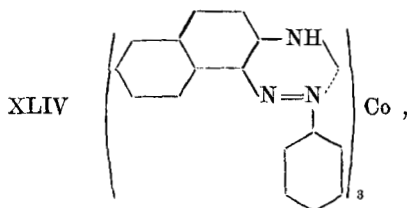


und das in roten, mikroskopisch feinen Nadelchen krystallisierende äthylendiaminhaltige Salz



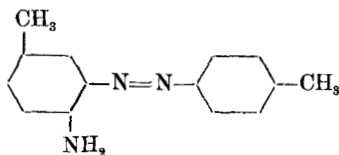
an; in allen drei Verbindungen ist Nickel ganz normal sechszählig.

Ebenso wie die o-Oxyazokörper sollten auch die o-Aminoazokörper innere Komplexsalze geben (siehe auch das Verhalten der Schiff'schen Basen aus o-Aminobenzaldehyd). In der Tat entsteht durch Umsatz von Benzol-azo- $\beta$ -naphthylamin mit Chloropentamminkobaltchlorid das Komplexsalz XLIV

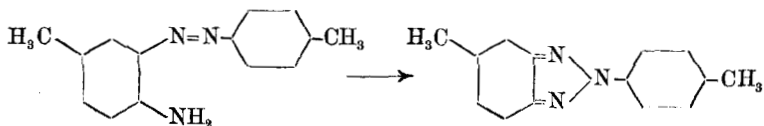


das in kurzen, breiten, schwarzen Nadeln krystallisiert und als Komplexverbindung gut löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin ist.

Als aber der o-Aminoazokörper

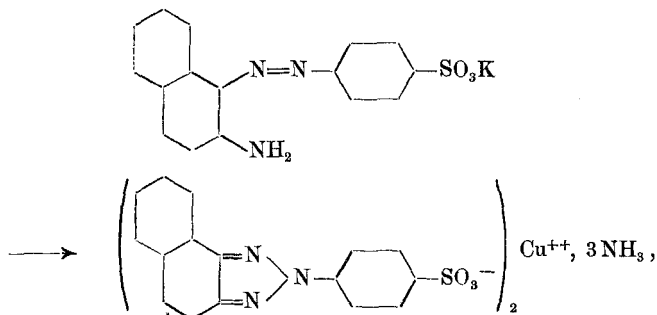


mit Kupfersulfat zur Reaktion gebracht wurde, entstand kein Komplexsalz; vielmehr wurde der Azokörper zum entsprechenden Benzotriazolderivat



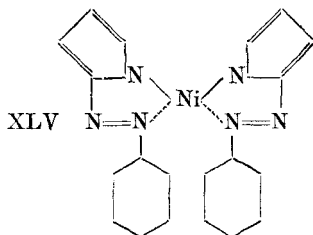


oxydiert, welches Zincke<sup>1)</sup> vor längerer Zeit durch Oxydation des Azokörpers mit Chromsäure gewonnen hat. Aus dem Kaliumsalz der Benzol-azo- $\beta$ -naphthylamin-4-sulfonsäure erhielten wir mit Kupfersalz und Ammoniak ebenfalls eine Triazolverbindung, und zwar das hellblaue Kupfersalz der Sulfonsäure eines Phenyl-naphthotriazols:



es läßt sich leicht in die freie Sulfonsäure der Reihe überführen, die schon von Witt<sup>2)</sup> beschrieben worden ist.

Zum Schluß sei noch das komplexe Nickelsalz des Benzol-azo-pyrrols von der Formel XLV erwähnt. Es krystallisiert



in prachtvoll glänzenden, grünen Nadeln, die sich leicht mit roter Farbe in Chloroform, Pyridin, Anilin und Benzol lösen. In diesem Nickelkomplexsalz sind 2 Nebervalenz-Fünferinge erster Art enthalten, die aus je 3 N-Atomen, 1 C-Atom und 1 Ni-Atom aufgebaut sind. Auf die Tendenz der Pyrrol-azofarbstoffe zur Komplexsalzbildung hat bereits H. Fischer<sup>3)</sup> hingewiesen.

<sup>1)</sup> Ber. 18, 3143 (1885).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu Crippa [Gazz. 58, 716 (1928)]; die von ihm aufgestellte Formel des Kupfersalzes ist nicht aufrecht zu erhalten.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. 132, 78 (1923).

## Versuchsteil

### A und B. Komplexsalze der o-Oxyaldimin- und o-Oxyketiminreihe

#### a) Schiffische Basen (Grundkörper)

##### 1. Salicylaldehyd-trimethylendiimin (Th.)

Man erwärmt eine Lösung von 0,7 g Trimethylendiaminhydrochlorid, 1,2 g Salicylaldehyd und 1 g Kaliumacetat in 30 ccm Alkohol 2 Stunden lang am Rückfluß. Nach dem Erkalten filtriert man vom gebildeten Chlorkalium ab, engt das gelbe Filtrat ein und gibt tropfenweise Wasser hinzu. Es scheidet sich so die Schiffische Base als gelbes Öl ab, das ausgeäthert wird. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt ein gelbes Öl zurück, das nicht erstarrt. Es war zur Weiterverarbeitung genügend rein.

##### 2. Salicylaldehyd-tetramethylendiimin (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 2,4 g Salicylaldehyd in 50 ccm Alkohol 1 g Tetramethylendiaminhydrochlorid und 2 g Kaliumacetat, erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad, läßt erkalten und fügt vorsichtig Wasser hinzu. Abscheidung gelbgrüner Nadeln, die abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Ausbeute 74% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 91°.

4,724 mg Subst.: 0,392 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{18}H_{20}O_2N_2$  Ber. N 9,45 Gef. N 9,52

##### 3. Salicylaldehyd-pentamethylendiimin (Th.)

Man erwärmt 1,75 g Cadaverinhydrochlorid, 2,5 g Kaliumacetat und 2,4 g Salicylaldehyd in 20 ccm Methylalkohol 2 Stunden auf dem Wasserbad und engt die filtrierte gelbe Lösung ein. Ausscheidung gelber Blättchen, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 62% d. Th. Schmp. 64°.

5,342 mg Subst.: 0,416 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{19}H_{22}O_2N_2$  Ber. N 9,03 Gef. N 9,08

##### 4. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin (Th.)

Man gibt die siedenden Lösungen von 5,5 g o-Phenyldiamin in 150 ccm Alkohol und 12 g Salicylaldehyd in 50 ccm

Alkohol zusammen und erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbad. Beim Erkalten fällt die Schiffsche Base in langen gelben Nadeln aus; ihr Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 163°. Ausbeute quantitativ.

4,734 mg Subst.: 0,356 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_2$  Ber. N 8,86 Gef. N 8,87

#### 5. Salicylaldehyd-4-carboxy-o-phenylendiimin (Pf.)

Man erwärmt eine alkoholische Lösung von 1,5 g m,p-Diaminobenzoesäure und 2,4 g Salicylaldehyd einige Zeit auf dem Wasserbad, gießt die tief gelb gefärbte Flüssigkeit in Wasser und reinigt den orangegelben Niederschlag durch Umfällen aus ätherischer Lösung mit Ligroin. Schmelzpunkt unscharf. Zur Analyse trocknen i. V. bei gewöhnlicher Temperatur.

9,478 mg Subst.: 0,647 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{21}H_{16}O_4N_2$  Ber. N 7,78 Gef. N 7,98

#### 6. Salicylaldehyd-m-phenylendiimin (Th.)

Die Darstellung dieser Schiffschen Base entspricht der der o-Verbindung. Aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert: Gelbe Blättchen vom Schmp. 109°. Ausbeute 97% d. Th.

5,232 mg Subst.: 0,401 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{20}H_{16}O_3N_2$  Ber. N 8,86 Gef. N 8,91

#### 7. Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und Benzidin (Th.)

Man fügt zu einer Lösung von 2,5 g Salicylaldehyd in 200 ccm Xylol 2 g reines Benzidin und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Beim Erkalten der intensiv gelben Lösung krystallisiert die Schiffsche Base in glänzenden gelben Blättchen aus. Ausbeute quantitativ. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol Schmp. 256°.

6,352 mg Subst.: 0,397 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{28}H_{20}O_2N_2$  Ber. N 7,15 Gef. N 7,18

#### 8. Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und 4,4'-Diaminostilben (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 2,1 g Diaminostilben (Schmp. 226°) in 100 ccm Alkohol langsam unter Rühren eine

Lösung von 2,4 g Salicylaldehyd in 10 ccm Alkohol, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad und saugt den gelben Niederschlag heiß ab. Ausbeute fast quantitativ. Aus Xylol umkrystallisiert: Gelbe Blättchen vom Schmp. 266<sup>0</sup>, die sich sehr gut in Pyridin, gut in Toluol und Xylol lösen.

7,012 mg Subst.: 0,421 ccm N (23,5<sup>0</sup>, 765 mm).

$C_{28}H_{22}O_2N_2$  Ber. N 6,73 Gef. N 6,95

#### 9. Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsaurem Natrium (Th.

Man gibt eine heiße Lösung von 4,2 g des Natriumsalzes der Diaminostilbendisulfonsäure in 50 ccm Wasser in eine heiße Lösung von 2,4 g Salicylaldehyd in 100 ccm Alkohol. Beim Erkalten Ausscheidung schöner orangegelber Nadeln, die mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Orangegelbe Nadeln, die 2 Moleküle Alkohol enthalten. Beim Erhitzen wird der Alkohol abgegeben; die alkoholfreie Substanz ist leuchtend rot gefärbt. Gut löslich mit gelber Farbe in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol.

Alkoholhaltige Substanz.

0,1226 g Subst. verloren bei 120<sup>0</sup> 0,157 g  $C_2H_5OH$ .

$C_{28}H_{20}O_8N_2S_2Na_2$ ,  $C_2H_5OH$  Ber.  $C_2H_5OH$  12,89 Gef.  $C_2H_5OH$  12,71

Alkoholfreie Substanz.

0,1056 g Subst.: 0,0246 g  $Na_2SO_4$ . — 4,868 mg Subst.: 0,195 ccm N (23<sup>0</sup>, 751 mm).

$C_{28}H_{20}O_8N_2S_2Na_2$  Ber. Na 7,41 N 4,51 Gef. Na 7,54 N 4,56

#### 10. Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin (H.)

Rote Krystalle vom Schmp. 181<sup>0</sup> <sup>1)</sup>.

#### 11. Salicyl-m-oxyphenylimin (H.)

Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 130<sup>0</sup> <sup>2)</sup>.

#### 12. Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin (H.)

Gelbrote Blättchen vom Schmp. 135<sup>0</sup> <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> E. Haegele, Ber. 25, 2755 (1892).

<sup>2)</sup> A. Senier u. F. G. Shepherd, Soc. 95, 1947 (1909).

<sup>3)</sup> E. Haegele, Ber. 25, 2753 (1892).

## 13. Schiffsche Basen aus 5,5'-Diamino-2,2'-dioxydiphenyl und 3,3'-Diamino-2,2'-dioxydiphenyl (H.)

Die beiden Diamine werden durch Reduktion der entsprechenden Dinitrokörper gewonnen. Ein Gemisch der isomeren Dinitrokörper erhält man beim Nitrieren von o-Diphenol; es läßt sich leicht in die Komponenten zerlegen<sup>1)</sup>.

Das 5,5'-Diamino-2,2'-dioxydiphenyl bildet schwach violett gefärbte Nadeln, die sich an der Luft bald dunkler färben. Schmp. 246°. Zur Darstellung der Schiffschen Base gibt man zu der heißen Aufschlammung von 1 g Diamin in Methylalkohol 1,13 g Salicylaldehyd. Es tritt sofort Gelbfärbung ein. Nach einiger Zeit krystallisiert das gelbe Kondensationsprodukt aus; man löst es in heißem Methylalkohol und gibt bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu. Beim Abkühlen krystallisiert dann die Schiffsche Base in schönen, hellgelben Krystallen vom Schmp. 241° aus. Zur Analyse trocknen bei 100°.

5,776 mg Subst.: 0,330 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{26}H_{20}O_4N_2$  Ber. N 6,61 Gef. N 6,60

Aus dieser Schiffschen Base ließ sich kein Kupferkomplex erhalten.

Das freie 3,3'-Diamino-2,2'-dioxydiphenyl bildet farblose Nadeln, die sich an der Luft außerordentlich schnell dunkel färben. Die Darstellung der Schiffchen Base entspricht ganz der der isomeren Verbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert: Dunkelrote Krystalle, die bei 232° schmelzen. Ausbeute sehr gut. Zur Analyse trocknen bei 130°.

6,07 mg Subst.: 0,353 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{26}H_{20}O_4N_2$  Ber. N 6,61 Gef. N 6,73

Auch in diesem Fall gelang es nicht einen Kupferkomplex darzustellen.

## 14. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin (Th.)

Darstellung des racemischen Diphenyläthylendiamins durch Reduktion des  $\alpha$ -Benzildioxims in abs. alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium. Die Vorschrift von Feist<sup>2)</sup> wurde etwas verbessert.

<sup>1)</sup> O. Diels u. A. Bibergeil, Ber. 35, 309 (1902).

<sup>2)</sup> Fr. Feist, Ber. 27, 213 (1894).

Man schlämmt 5 g  $\alpha$ -Benzildioxim in 200 ccm abs. Alkohol auf und trägt innerhalb von 5 Minuten 14 g Natrium in Scheiben ein. Sobald alles Natrium verbraucht ist, verdünnt man mit 100 ccm Eisessig, säuert mit konz. Salzsäure an, bis die Flüssigkeit kongosauer ist und bläst den Alkohol mit Wasserdampf ab. Es fällt so das salzsaure Salz des Diphenyläthylendiamins neben etwas unverändertem Dioxim aus. Man engt auf 200 ccm ein, filtriert ab, engt weiter ein und filtriert wiederum. Die vereinigten Niederschläge löst man in 100 ccm Wasser; dann filtriert man vom ungelösten Dioxim ab und versetzt das Filtrat mit 20 g festem Kali. Das freie Diamin fällt zunächst milchig aus, erstarrt aber in der Kälte schnell zu farblosen Krystallen, die zur Reinigung durch Lösen in 100 ccm Äther und Einleiten von Chlorwasserstoff in das farblose Hydrochlorid übergeführt werden, das abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisiert wird. Schmelzpunkt des reinen Hydrochlorids 250—252°. H. Biltz und P. Krebs<sup>1)</sup>, geben ihn zu 251° an.

Leitet man in die ätherische Lösung des freien Diamins Kohlendioxyd ein, so erhält man das Carbaminat der Reihe als farbloses Pulver vom Schmp. 106°.

Zur Darstellung der Schiffischen Base erhitzt man 1,4 g Hydrochlorid, 1,2 g Salicylaldehyd und 1,5 g Natriumacetat in 20 ccm Alkohol 1 Stunde zum Sieden. Nach dem Erkalten fügt man zu der gelben Lösung unter Umrühren Wasser, worauf die Schiffische Base in gelben Krystallen ausfällt. Ausbeute 2 g. Aus wenig Benzol umkrystallisiert: Gelbe Säulen vom Schmp. 201°. H. Biltz und P. Krebs geben für die Schiffische Base, die sie aus dem Carbaminat erhalten haben, als Schmp. 200—201° an.

#### 15. Resorcydaldehyd-äthylendiimin (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 5,6 g Resorcydaldehyd in 200 ccm Alkohol 1,6 g Äthylendiamin (80%-ig) und erwärmt auf dem Wasserbad. Der orangegelbe, fein krystallinische Niederschlag wird mit 200 ccm Alkohol ausgekocht und aus Pyridin umkrystallisiert. Orangegelbe Blättchen, die keinen gut definierten Schmelzpunkt haben. Ausbeute 4,8 g. Gut lös-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 391, 208 (1912).

lich in Pyridin und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Alkohol.

8,146 mg Subst.: 0,660 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$  Ber. N 9,33 Gef. N 9,33

### 16. Resorcylaldehyd-anil (H.)

Zur Darstellung vgl. O. Dimroth und R. Zoeppritz<sup>1)</sup> und L. Gattermann<sup>2)</sup>. Gelbe Nadeln vom Schmp. 131°.

### 17. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin (Th.)

Darstellung des Aldehyds nach DRP. 519806. Farblose Krystalle vom Schmp. 81°.

Zur Darstellung der Schiffschens Base versetzt man 1,8 g Aldehyd in 100 ccm Alkohol mit 0,4 g 80%-igem Äthylen-diamin, kocht 2 Stunden am Rückfluß, saugt den feinkrystallischen, gelblichen Niederschlag ab, wäscht ihn mit heißem Alkohol und krystallisiert ihn aus siedendem Nitrobenzol um. Schmp. 311°; Ausbeute sehr gut. Gut löslich in Pyridin und Nitrobenzol, wenig löslich in Alkohol und Chloroform.

5,42 mg Subst.: 0,360 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{24}H_{20}O_2N_2$  Ber. N 7,61 Gef. N 7,67

### 18. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-o-phenylendiimin (Th.)

Man erhitzt eine Benzollösung von 1,8 g Aldehyd und 0,6 g o-Phenylendiimin in 100 ccm Benzol 2 Stunden am Rückfluß zum Sieden und engt die gelbe Lösung auf 20 ccm ein. Die Schiffsche Base krystallisiert dann allmählich in rautenförmigen, gelben Blättchen aus, die aus Benzol umkrystallisiert werden. Schmp. 163°. Ausbeute 1,9 g. Gut löslich in Benzol und Pyridin, weniger in Alkohol, Aceton und Chloroform.

4,72 mg Subst.: 0,278 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{28}H_{20}O_2N_2$  Ber. N 6,73 Gef. N 6,82

### 19. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-diphenyläthylendiimin(Th.)

Man erwärmt eine Lösung von 1,8 g Aldehyd, 1,5 g Kaliumacetat und 1,4 g Diphenyläthylendiimin-hydrochlorid in 70 ccm

<sup>1)</sup> Ber. 35, 995 (1902).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 357, 336 (1907).

Alkohol 2 Stunden lang auf dem Wasserbad. Es fällt ein gelber, krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wird. Schmp. 223°; Ausbeute 95% d. Th. Sehr gut löslich in Benzol, Pyridin und Chloroform.

4,862 mg Subst.: 0,230 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{36}H_{23}O_2N_2$  Ber. N 5,38 Gef. N 5,49

## 20. o-Oxyacetophenon-diphenyläthylendiimin (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 1,4 g o-Oxyacetophenon in 30 ccm Alkohol 1,5 g Diphenyläthylendiamin-carbaminat und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad, wobei das Carbaminat nach und nach in Lösung geht. Beim Stehen über Nacht scheidet sich die Schiffsche Base in gelben Nadeln aus, die aus Methanol umkrystallisiert werden. Schmp. 221°; Ausbeute 1,8 g. Leicht löslich in Benzol, Pyridin, Chloroform und Aceton.

7,364 mg Subst.: 0,405 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{30}H_{23}O_2N_2$  Ber. N 6,25 Gef. N 6,38

### b) Kupfersalze

#### 1. Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin-kupfer (He.)

Man fügt zur methylalkoholischen Lösung von 1 g Salicylaldehyd-o-phenylimin eine methylalkoholische Lösung von 0,86 g Kupferacetat. Es entsteht sofort ein grüner Niederschlag, der unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und wäßrigen Alkalien ist, sich dagegen leicht mit brauner Farbe in Pyridin und Anilin löst. Beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man grüne Nadeln, die 1 Molekül Nitrobenzol enthalten. Schmelzpunkt etwa 390°. Durchanalysiert wurde eine Substanzprobe, die aus der braunen  $NH_3$ -Verbindung (vgl. weiter unten) durch 2-stündiges Erhitzen auf etwa 160° als dunkelgrünes Pulver erhalten worden war.

6,808 mg Subst.: 1,97 mg CuO. — 6,464 mg Subst.: 0,297 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{13}H_9O_2NCu$  Ber. Cu 23,13 N 5,10 Gef. Cu 23,18 N 5,31

Nitrobenzolverbindung. Das Nitrobenzol sitzt so fest, daß es nur schwer durch Erhitzen entfernt werden kann.

3,606 mg Subst.: 0,219 ccm N (18,5°, 744 mm).

$C_{13}H_9O_2NCu, C_6H_5NO_2$  Ber. N 7,06 Gef. N 6,96



Pyridinverbindung. Man versetzt die braune Lösung des rohen Komplexsalzes in Pyridin mit Wasser. Nach einiger Zeit krystallisiert dann das Pyridin-Additionsprodukt in feinen, braunen Nadeln aus. Schon beim Liegen an der Luft wird ein Teil des Pyridins abgegeben; die Farbe schlägt allmählich von Braun nach Grün um. Zur Analyse muß daher die Substanz in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt werden.

0,2877 g Subst. gaben bei 180° 0,0634 g Pyridin ab.

$C_{13}H_9O_2NCu$ ,  $C_5H_5N$  Ber. Pyridin 22,34 Gef. Pyridin 22,03

Ammoniakverbindung. Man läßt zur Lösung des rohen Komplexsalzes in heißem Methylalkohol konz. wäßriges Ammoniak tropfen. Es bildet sich eine braungrüne Lösung, aus der beim Stehen dunkelbraune Nadeln auskrystallisieren. Die Verbindung verliert bei gewöhnlicher Temperatur langsam Ammoniak und Wasser, wobei sie sich dunkelgrün färbt.

0,2811 g Subst. gaben bei 150° einen Gewichtsverlust von 0,0247 g. — 14,528 mg Subst.: 1,179 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{13}H_9O_2NCu$ , $NH_3$ , $\frac{1}{2}H_2O$	Ber. N 9,32	$NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ 8,65
	Gef. „ 9,31	„ 8,79

## 2. Salicylaldehyd-m-oxyphenylimin-kupfer (He.)

Man gibt zu der methylalkoholischen Lösung von 1 g Salicylaldehyd-m-oxyphenylimin etwa 0,3 g Natriumacetat und läßt eine alkoholische Lösung von 0,4 g Kupferacetat zufließen. Es tritt sofort ein Farbumschlag nach tief Dunkelbraun ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad engt man stark ein und fällt dann durch vorsichtigen Ätherzusatz das Komplexsalz in tief dunkelbraunen, fast schwarzen Krystallen aus. Sehr leicht löslich in Alkohol und Pyridin, wenig löslich in Chloroform. Die Substanz ist bei 420° noch nicht geschmolzen. Zur Analyse trocknen bei 175°.

8,746 mg Subst.: 1,454 mg CuO. — 9,892 mg Subst.: 0,486 ccm N (23°, 766,5 mm).

$C_{26}H_{20}O_4N_2Cu$  Ber. Cu 13,04. N 5,74 Gef. Cu 13,28 N 5,71

## 3. Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin-kupfer (He.)

Man erhitzt 1 g Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin und 0,4 g Kupferacetat in Methylalkohollösung 1 Stunde lang auf dem Wasserbad zum Sieden und engt dann die Lösung ein. Beim

Abkühlen scheiden sich die dunkelroten, fast schwarzen Krystalle des Komplexsalzes aus. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: dunkelrote Krystalle vom Schmp.  $265^{\circ}$ , die 2 Moleküle Methylalkohol enthalten. Unlöslich in Benzol und Xylol, löslich in Alkohol und Chloroform, leicht löslich in wäßrigen Alkalien. Mit Mineralsäuren tritt Zersetzung ein.

Verbindung mit Methylalkohol.

0,5401 g Subst. gaben beim Erhitzen auf  $175^{\circ}$  0,0626 g Methylalkohol ab.

$C_{26}H_{20}O_4N_2Cu$ ,  $2CH_3OH$  Ber.  $CH_3OH$  11,60 Gef.  $CH_3OH$  11,59

Verbindung ohne Methylalkohol.

6,376 mg Subst.: 1,032 mg  $CuO$ . — 4,392 mg Subst.: 0,221 ccm N ( $18,5^{\circ}$ , 753 mm).

$C_{26}H_{20}O_4N_2Cu$  Ber. Cu 13,04 N 5,75 Gef. Cu 13,01 N 5,84

Zur Prüfung auf Alkalistabilität wurde in die tief braune Lösung von 0,16 g des Komplexsalzes in 30 ccm 1 %-iger Kalilauge nach 5-stündigem Stehen Kohlendioxyd eingeleitet. Es wurden so 0,12 g Komplexsalz unverändert zurück erhalten.

Zur Benzoylierung wurde eine Lösung von 0,5 g des Komplexsalzes in 55 ccm n/5-KOH mit 0,2 g Benzoylchlorid versetzt und das Gemisch gut durchgeschüttelt. Es entstand ein graubraunes Pulver, das beim Umkrystallisieren aus Benzol farblos wurde und dann bei  $232^{\circ}$  schmolz. Die Verbindung erwies sich als Dibenzoyl-p-aminophenol, dessen Schmelzpunkt zu  $232^{\circ}$  angegeben ist. Eine Mischprobe ergab keine Depression. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung des Komplexsalzes wird das letztere also vollständig zerstört.

5,008 mg Subst.: 13,86 mg  $CO_2$ , 2,14 mg  $H_2O$ . — 3,832 mg Subst.: 0,150 ccm N ( $24^{\circ}$ , 769 mm).

$C_{20}H_{15}O_3N$  Ber. C 75,71 H 4,73 N 4,42  
Gef. „ 75,48 „ 4,78 „ 4,55

#### 4. Resorcyaldehyd-anil-kupfer (He.)

Man gibt zur Lösung von 1 g Resorcyaldehyd-phenylimin in 50 %-igem Methylalkohol 0,44 g Kupferacetat. Es tritt sofort Dunkelfärbung ein. Erhitzt man nun einige Zeit am Rückfluß und läßt dann erkalten, so scheidet sich ein braunviolett

Pulver aus, das sich aus Benzol umkrystallisieren läßt. Gut ausgebildete braunviolette Krystalle, die gegen  $200^{\circ}$  schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Pyridin, Chloroform und wäßrigem Alkali. Das Komplexsalz enthält 1 Molekül Benzol.

## Benzolhaltige Substanz.

0,1214 g Subst. gaben bei  $150^{\circ}$  0,016 g Benzol ab.

$C_{26}H_{20}O_4N_2Cu$ ,  $C_6H_6$  Ber. Benzol 13,80 Gef. Benzol 14,25

## Benzolfreie Substanz.

10,812 mg Subst.: 1,732 mg CuO. — 5,808 mg Subst.: 0,278 ccm N ( $24^{\circ}$ , 756 mm).

$C_{26}H_{20}O_4N_2Cu$  Ber. Cu 13,05 N 5,74 Gef. Cu 12,80 N 5,47

Zur Prüfung auf Alkalistabilität wurden 0,17 g Komplexsalz in 30 ccm 10%-iger Kalilauge gelöst. Nach 5 Minuten war, ohne daß erwärmt wurde, der Komplex vollkommen zerstört; die über dem Kupferhydroxyd stehende Lösung war farblos geworden. Gegen 1%-ige Kalilauge ist das Komplexsalz etwas stabiler. Die Zersetzung beginnt erst nach 15 Minuten sichtbar zu werden; sie ist nach  $4\frac{1}{2}$  Stunden vollständig.

Das isomere Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin-kupfer ist gegen wäßriges Alkali weit stabiler (vgl. oben).

## 5. Resorcydaldehyd-propylendiimin-kupfer (Lübbe)

Man erwärmt 0,1 g salzsaures Propylendiamin, 0,1 g Resorcydaldehyd, 0,1 g Kupferacetat und 0,3 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbad. Das entstandene Komplexsalz wird in Natronlauge gelöst, nach dem Filtrieren der Lösung mit Kohlendioxyd wieder ausgefällt, mit heißem Wasser gewaschen und aus Chloroform umkrystallisiert. Langgestreckte, flache Prismen mit stumpfer Spitze und schiefer Auslöschung. Die Krystalle sind 2-achsig und pleochroitisch: blaßrot bis rot — violett bis schwarz (je nach der Dicke). Pyridin löst gut mit blaugrüner Farbe; die Eisessiglösung ist violett gefärbt. Zur Analyse trocknen bei  $120^{\circ}$ .

8,322 mg Subst.: 1,308 mg Cu. — 3,442 mg Subst.: 0,205 ccm N ( $19^{\circ}$ , 762 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_2Cu$ ,  $1\frac{1}{2}H_2O$  Ber. Cu 15,80 N 6,96  
Gef. „ 15,72 „ 6,98

## 6. Salicylaldehyd-4-chlor-o-phenylendiimin-kupfer (Pf.)

Man verreibt 1 g Chlor-o-phenylendiamin und 1 g Salicylaldehyd-kupfer unter Zusatz von etwas Alkohol zu einem dicken Brei und erwärmt auf dem Wasserbad. Der Umsatz erfolgt sofort. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mehrfach mit Alkohol und Äther ausgekocht. Ausbeute 90% d. Th. Aus Chloroform umkrystallisiert: Feine, lange, gelbbraune Nadeln. Löslich in Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform mit brauner Farbe. Konz. Schwefelsäure löst gelbgrün. Zur Analyse trocknen bei 100°.

0,1085 g Subst.: 0,0208 g CuO. — 0,1696 g Subst.: 10,10 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{20}H_{13}O_2N_2ClCu$  Ber. Cu 15,43 N 6,80 Gef. Cu 15,32 N 6,87

## 7. Salicylaldehyd-4-nitro-o-phenylendiimin-kupfer (Pf.)

Man verreibt 1 g Nitro-o-phenylendiamin und 1 g Salicylaldehydkupfer mit etwas Alkohol und erhitzt auf dem Wasserbad. Der Umsatz erfolgt sehr schnell. Durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol, dann mit Äther, entfernt man den Überschuß an Diamin und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um. Lange, verfilzte, feine, rostbraune Nadeln. Ausbeute an Rohprodukt 92% d. Th. Löslich mit gelbbrauner Farbe in Chloroform und Benzol, sehr gut löslich mit rotbrauner Farbe in Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe. Zur Analyse trocknen bei 100°.

0,1037 g Subst.: 0,0193 g CuO. — 0,1134 g Subst.: 9,70 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{20}H_{13}O_4N_3Cu$  Ber. Cu 15,04 N 9,94 Gef. Cu 14,87 N 10,02

## 8. Salicylaldehyd-4-carboxy-o-phenylendiimin-kupfer (Pf.)

Man erwärmt ein Gemisch von 0,5 g Salicylaldehyd-kupfer, 0,4 g m,p-Diaminobenzoesäure und etwas Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbad, wobei sich das Gemisch bald dunkelbraun färbt. Dann entfernt man mit viel Wasser die überschüssige Diaminobenzoesäure, filtriert, löst das Rohprodukt (Ausbeute 0,6 g) in verdünntem wäßrigem Ammoniak, filtriert wiederum und säuert mit verdünnter Essigsäure an. Es scheiden sich

braune Flocken aus, die abfiltriert und mit viel Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Die Komplexverbindung bildet so ein dunkelbraunes Pulver, das analysenrein ist. Mit tiefbrauner Farbe sehr gut löslich in Pyridin, gut löslich in Dioxan, Eisessig und verdünntem wäßrigem Ammoniak. Zur Analyse trocknen bei 100°.

0,1136 g Subst.: 0,0216 g CuO. — 12,148 mg Subst.: 0,679 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{21}H_{14}O_4N_2Cu$  Ber. Cu 15,08 N 6,65 Gef. Cu 15,19 N 6,47

### 9. Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiimin-kupfer (Pf.)

Man erwärmt 1 g Salicylaldehyd-kupfer, 0,7 g 1,8-Naphthylendiamin und 10 ccm Alkohol kurze Zeit auf dem Wasserbad; die Lösung nimmt eine tief olivgrüne Färbung an. Man läßt erkalten, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn gründlich mit Äther aus. Ausbeute 1,1 g. 2-mal aus Chloroform umkristallisiert: Schöne dunkelgrüne Prismen, die sich sehr gut mit brauner Farbe in Pyridin lösen. Chloroform, Benzol und Eisessig lösen mit dunkelgrüner Farbe. Zur Analyse trocknen bei 100°.

0,0814 g Subst.: 0,0150 g CuO. — 8,205 mg Subst.: 0,450 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 14,87 N 6,55 Gef. Cu 14,72 N 6,39

### 10. Bariumsalz der 4-Sulfonsäure des Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiimin-kupfers (Pf.)

Man erhitzt 0,6 g Salicylaldehydkupfer, 0,5 g 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfonsäure und 0,4 g Natriumacetat nach Zusatz von 20 ccm Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückfluß auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten verdünnt man die tiefbraune Lösung mit Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von 1 g Bariumacetat. Es flockt ein amorpher olivgrüner Niederschlag aus, der sich beim kurzen Aufkochen zusammenballt. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und Äther gut aus. Zur Analyse trocknen bei 100°.

0,1481 g Subst.: 0,0294 g BaSO<sub>4</sub>. — 25,154 mg Subst.: 1,060 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{24}H_{18}O_5N_2SCu_2Ba$  Ber. Ba 11,94 N 4,87 Gef. Ba 11,68 N 4,97

Setzt man das Bariumsalz mit einer wäßrigen Lösung von Ammonsulfat um, so erhält man eine tief braune Lösung des Ammoniums Salzes der Reihe, die sich beim Eindampfen auf dem Wasserbad zersetzt. Es läßt sich auch leicht ein Bleisalz der Komplexsäure darstellen, das, wie das Bariumsalz, ein olivgrünes Pulver bildet. Leitet man in die wäßrige oder alkoholische Aufschlammung des Bleisalzes Schwefelwasserstoff ein, so fallen Schwefelblei und Schwefelkupfer aus unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit.

#### 11. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-kupfer (Th.)

Man erwärmt 0,6 g Salicylaldehydkupfer, 0,6 g Diphenyläthylendiamin-hydrochlorid, 0,4 g Natriumacetat und 50 ccm Alkohol  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückfluß. Aus der tief blaugrünen Lösung fällt ein blaugrüner kristallinischer Niederschlag aus, der sich durch Zusatz von 20 ccm Wasser noch vermehrt. Ausbeute 98% d. Th. Aus Chloroform umkristallisiert: Violettgraue Nadeln, die 1 Molekül Chloroform enthalten. Sehr gut löslich mit grüner Farbe in Pyridin, mit roter Farbe in Chloroform und Eisessig. Beständig gegen 2 n-Natronlauge und 2 n-Schwefelsäure. Konz. Schwefelsäure zersetzt sofort.

Chloroformhaltige Substanz (neben Chloroform aufbewahrt).

0,0897 g Subst. gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,0177 g.

$C_{28}H_{22}O_2N_2Cu$ ,  $CHCl_3$  Ber.  $CHCl_3$  19,88 Gef.  $CHCl_3$  19,74

Chloroformfreie Substanz.

0,0698 g Subst.: 0,0116 g  $CuO$ . — 5,324 mg Subst.: 0,277 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{28}H_{22}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 13,21 N 5,82 Gef. Cu 13,28 N 5,96

#### c) Nickelsalze

##### 1. Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin-nickel (He.)

Man gießt die heißen Lösungen von 1 g Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin und 1,16 g Nickelacetat in Methylalkohol zusammen und läßt erkalten. Das Komplexsalz scheidet sich dann in kristallinischer Form ab. Aus sehr viel Methylalkohol umkristallisiert: Braunrote Krystalle, die bei 355° noch nicht geschmolzen sind. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol,

Pyridin und Chloroform. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

7,556 mg Subst.: 4,302 mg NiSO<sub>4</sub>. — 15,114 mg Subst.: 0,671 ccm N (21°, 760 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NNi Ber. Ni 21,75 N 5,19 Gef. Ni 21,60 N 5,15

Alle Versuche, einheitliche Anlagerungsprodukte des Komplexsalzes zu isolieren, schlugen fehl. Die Verbindungen mit Pyridin und Ammoniak entsprachen keinen stöchiometrischen Verhältnissen.

### 2. Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin-nickel (He.)

Es gelang nicht, dieses Komplexsalz aus der zugehörigen Schiffschen Base mit Nickelacetat darzustellen; es wurden die Ausgangsstoffe zurückerhalten. Man kommt aber folgendermaßen zum Ziel: Man kocht eine alkoholische Lösung von 1 g p-Aminophenol und 1,38 g Salicylaldehydnickel mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Dann engt man auf ein kleines Volumen ein, fällt das Komplexsalz mit Wasser aus und krystallisiert aus Chloroform um. Kleine, gelbgrüne Kryställchen, die sich leicht in Alkohol, Aceton und Pyridin lösen, aber relativ schwer löslich in Chloroform sind. Zur Analyse wurde die Substanz 2 Stunden lang bei 100° getrocknet.

0,1224 g Subst.: 0,0192 g NiSO<sub>4</sub>. — 8,588 mg Subst.: 0,432 ccm N (23,5°, 747 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ni Ber. Ni 12,16 N 5,80 Gef. Ni 12,30 N 5,69

### 3. Salicylaldehyd-propylendiimin-nickel (Lübbe)

Man erwärmt ein Gemisch von 0,1 g salzsaurem Propylendiamin, 0,2 g Nickelacetat, 0,15 g Salicylaldehyd, 0,3 g Natriumacetat, 10 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbad. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald orangerot, und es scheiden sich allmählich feine, verfilzte Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert und an der Luft getrocknet werden. Langgestreckte, dünne Blättchen des rhombischen Systems mit gerader Auslöschung, die pleochroitisch sind (blaßgelb, orangerot). Gut löslich mit orangeroter Farbe in Chloroform, Aceton, Pyridin, Eisessig und Dioxan. Konz. Schwefelsäure löst blaßgelb.

6,288 mg Subst.: 2,918 mg NiSO<sub>4</sub>. — 2,520 mg Subst.: 0,181 ccm N (23°, 757 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni Ber. Ni 17,61 N 8,25 Gef. Ni 17,33 N 8,26

Um festzustellen, ob etwa ein Gemisch zweier stereoisomerer Formen vorlag, wurde das krystallinische Rohprodukt mit so wenig heißem Alkohol behandelt, daß ein Teil ungelöst blieb. Der krystallinische Rückstand und der Trockenrückstand der alkoholischen Lösung erwiesen sich unter dem Polarisationsmikroskop als einheitlich und völlig identisch.

#### 4. Resorcyaldehyd-propylendiimin-nickel (Lübbe)

Man erwärmt ein Gemisch von 0,1 g salzsaurem Propylen-diamin, 0,1 g Resorcyaldehyd, 0,3 g Natriumacetat, 10 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol auf dem Wasserbad. Es bilden sich bald rotorange Krystalle, die durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Kohlendioxyd gereinigt werden. Das aus der alkalischen Lösung ausgefällte Komplexsalz bildet ein klein-krystallinisches, orangefarbenes Pulver, das mit heißem Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und zur Analyse 24 Stunden bei 120° im Trockenschrank getrocknet wird.

Digiert man eine Probe des umgefällten Produktes einige Zeit auf dem Wasserbad mit Alkohol, so bilden sich etwas größere, lanzettartige, orangefarbene Nadeln, die in weißem Licht zwischen gekreuzten Nicols in jeder Lage aufhellen. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an und sind pleochroitisch (orangerot, blaßgelb). Leicht löslich in Pyridin mit orangeroter Farbe; Alkohol löst schwerer mit orange gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb gefärbt.

7,316 mg Subst.: 2,922 mg NiSO<sub>4</sub>. — 2,894 mg Subst.: 0,184 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ni, H<sub>2</sub>O Ber. Ni 15,10 N 7,21 Gef. Ni 15,15 N 7,48

#### 5. Salicylaldehyd-4-chlor-o-phenylendiimin-nickel (Pf.)

Man verreibt ein Gemisch von 1 g 4-Chlor-o-phenylen-diamin und 1 g Salicylaldehyd-nickel mit wenig Alkohol und erwärmt das Gemisch 1 Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad, wobei es sich dunkelrot färbt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Alkohol, dann mit Äther ausgekocht. Ausbeute 88% d. Th. Aus Eisessig umkrystallisiert:



Feine, lange, rote Nadeln, die sich sehr gut mit dunkelroter Farbe in Pyridin lösen. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbgrüner Farbe. Zur Analyse trocknen bei 100°.

0,0911 g Subst.: 0,0343 g NiSO<sub>4</sub>. — 0,1125 g Subst.: 6,85 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClNi Ber. Ni 14,41 N 6,88 Gef. Ni 14,28 N 7,02

### 6. Salicylaldehyd-4-nitro-o-phenylendiimin-nickel (Pf.)

Man verreibt 1 g Salicylaldehydnickel und 1 g 4-Nitro-o-phenylendiamin mit wenig Alkohol und erhitzt das Gemisch 3 Stunden lang auf dem Wasserbad. Dann filtriert man den krystallinischen, dunkelbraunroten Niederschlag ab, wäscht ihn gut mit Äther, löst ihn in Pyridin und fällt ihn mit Äther wieder aus. Kleine, dunkelbraunrote Nadeln, die sich in Pyridin gut mit bordeauxroter Farbe lösen. Zur Analyse trocknen i. V. bei 100°.

0,0722 g Subst.: 0,0270 g NiSO<sub>4</sub>. — 0,1036 g Subst.: 9,20 ccm N (22°, 750 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Ni Ber. Ni 14,05 N 10,06 Gef. Ni 14,18 N 10,14

### 7. Salicylaldehyd-4-carboxy-o-phenylendiimin-nickel (Pf.)

Man erhitzt 1,2 g Salicylaldehydnickel und 1 g m,p-Diaminobenzoessäure  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit 10 ccm Alkohol zum Sieden. Die Reaktionsmasse färbt sich nach und nach tief braunrot. Nach vollendetem Umsatz entfernt man die überschüssige Diaminobenzoessäure durch mehrfaches Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser und wäscht gut mit Alkohol und Äther nach. Ausbeute 0,7 g. Reinigen des Rohproduktes durch Umfällen aus Pyridin mit Äther. Rotes, krystallinisches Pulver. Es liegt das Pyridinsalz der Komplexsäure vor, das zur Analyse bei gewöhnlicher Temperatur i. V. getrocknet wird.

6,632 mg Subst.: 0,485 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ni, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N Ber. N 8,48 Gef. N 8,53

Über siedendem Xylol i. V. gibt das Salz  $\frac{1}{2}$  Molekül Pyridin ab.

0,0713 g Subst. verloren 0,0058 g.

Ber. 7,97 Gef. 8,14 % Abnahme

0,1084 g erhitzte Subst.: 0,0363 g NiSO<sub>4</sub>. — 5,264 mg Subst.: 0,351 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{21}H_{14}O_4N_2Ni, \frac{1}{2} C_5H_5N$	Ber. Ni 12,86	N 7,68
	Gef. „ 12,70	„ 7,75

Um die freie Komplexsäure zu erhalten, löst man das Pyridinsalz in 10% -igem wäßrigem Ammoniak und fällt die Lösung in der Wärme mit verd. Essigsäure. Auswaschen des roten Niederschlags mit heißem Wasser, trocknen zur Analyse bei 100°. Sehr gut löslich mit roter Farbe in Pyridin.

0,0960 g Subst.: 0,0358 g NiSO<sub>4</sub>. — 8,010 mg Subst.: 0,486 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{21}H_{14}O_4N_2Ni$	Ber. Ni 14,08	N 6,72	Gef. Ni 14,14	N 6,86
------------------------	---------------	--------	---------------	--------

Ammoniumsalz. Man sättigt die kalte, konz., tiefrote Lösung der Komplexsäure in verd. wäßrigem Ammoniak mit NH<sub>3</sub>. Es scheidet sich dann das Ammoniumsalz in orangefarbenen Nadelchen aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Zur Analyse 2-tägiges Trocknen der Substanz neben Chlorcalcium.

0,0806 g Subst.: 0,0262 g NiSO<sub>4</sub>. — 5,124 mg Subst.: 0,385 ccm N (18°, 754 mm). — 4,727 mg Subst.: 9,190 mg CO<sub>2</sub>, 1,965 mg H<sub>2</sub>O.

$[C_{21}H_{13}O_4N_2Ni](NH_4), 2\frac{1}{2} H_2O$	Ber. Ni 12,26	C 52,65	H 4,60	N 8,78
	Gef. „ 12,33	„ 53,02	„ 4,65	„ 8,69

Coniinsalz. Man engt eine Lösung von 0,5 g Komplexsäure und 0,5 g Coniin in Methylalkohol im Vakuum stark ein. Es scheidet sich dann ein Teil des Coniinsalzes der Säure als rotes Pulver aus. Es wird abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und neben Chlorcalcium getrocknet.

9,394 mg Subst.: 0,608 ccm N (22°, 763 mm).

$[C_{21}H_{13}O_4N_2Ni](H.C_6H_{17}N)$	Ber. N 7,73	Gef. N 7,52
--	-------------	-------------

Bei geringer Erwärmung der wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Salzes zerfällt es in seine Komponenten. Eine 0,1% -ige methylalkoholische Lösung des Salzes zeigte im 1 dm-Rohr keine meßbare Aktivität, ein Zeichen, daß die Komplexsäure nicht aktiviert worden war, da sonst ein hoher Drehungswert erhalten worden wäre.

1-Menthylester. Man erhitzt 1 g der Komplexsäure so lange mit 10 g Thionylchlorid am Rückflußkühler auf 80°, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, destilliert das

nicht verbrauchte Thionylchlorid ab und erhitzt den braunroten Rückstand 3 Stunden lang mit 2 g l-Menthol im Ölbad auf 180—190°. Nach dem Erkalten versetzt man das Reaktionsgemisch zur Entfernung des überschüssigen Menthols mit Alkohol, saugt den braunroten Rückstand ab, wäscht ihn mit Alkohol und Äther und fällt ihn aus Pyridin mit Alkohol um. Braunrotes Pulver, das 1 Molekül Pyridin enthält;  $\frac{1}{2}$  Molekül Pyridin läßt sich durch Erwärmen i. V. auf 120° entfernen.

Lufttrockne Substanz.

0,1234 g Subst. verloren bei 120° 0,0075 g. — 5,744 mg Subst.: 0,330 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{31}H_{32}O_4N_2Ni$ , $C_5H_5N$	Ber. N 6,63	$\frac{1}{2}C_5H_5N$ 6,23
	Gef. „ 6,58	„ 6,08

Bei 120° getrocknete Substanz.

0,0842 g Subst.: 0,0214 g  $NiSO_4$ . — 12,742 mg Subst.: 0,648 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{31}H_{32}O_4N_2Ni$ , $\frac{1}{2}C_5H_5N$	Ber. Ni 9,88	N 5,89	Gef. Ni 9,64	N 5,72
---	--------------	--------	--------------	--------

Erwärmt man die Substanz mit wenig konz. Kalilauge, so tritt zunächst Geruch nach Pyridin auf, der bald durch den Geruch nach Menthol überdeckt wird. Wie die optischen Messungen zeigten, war durch das Menthol keine Aktivierung der Komplexsäure eingetreten.

Austausch der Diaminbenzoesäure-komponente durch Propylendiamin. Man löst die Komplexsäure in einer alkoholischen Lösung von Propylendiamin und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Dann versetzt man die heiße Lösung vorsichtig bis zur Trübung mit heißem Wasser. Beim Erkalten krystallisiert so das Salicylaldehyd-propylendiimin-nickel in schönen, orangefarbenen Nadeln aus. Trocknen der Substanz neben Chlorcalcium i. V.

9,474 mg Subst.: 0,690 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2Ni$	Ber. N 8,27	Gef. N 8,44
------------------------	-------------	-------------

Die Identität des so erhaltenen Komplexsalzes mit der bereits bekannten Propylendiaminverbindung ergibt sich daraus, daß beide Substanzen bei 275° schmelzen und im Gemisch keine Depression zeigen. Ferner stimmen sie in Krystallgestalt und Farbennuance völlig überein.

## 9. Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiimin-nickel (Pf.)

Man versetzt 1 g Salicylaldehydnickel und 0,8 g 1,8-Naphthylendiamin mit 10 ccm Alkohol und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückfluß auf dem Wasserbad. Die Lösung färbt sich tiefbraun und es setzt sich ein tiefbraun gefärbtes Pulver ab. Man gibt Äther hinzu, filtriert den Niederschlag und wäscht ihn zur Entfernung von beigemischem Diamin gut mit Äther. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Chloroform ist die Substanz analysenrein; sie bildet dann feine, braune Nadelchen. Mit brauner Farbe sehr gut löslich in Pyridin, wenig löslich in Chloroform und Benzol, praktisch unlöslich in Äther und Ligroin. Zur Analyse trocknen bei  $100^{\circ}$  i. V.

0,1036 g Subst.: 0,0376 g  $\text{NiSO}_4$ . — 6,920 mg Subst.: 0,402 ccm N ( $20^{\circ}$ , 754 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ni}$  Ber. Ni 13,88 N 6,63 Gef. Ni 13,77 N 6,71

## 10. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-nickel (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g salzsaurem Diphenyläthylendiamin in 50 ccm 80 $\%$ -igem Alkohol 0,4 g Natriumacetat und 0,6 g Salicylaldehydnickel und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad. Aus der tiefroten Lösung fallen kleine rote Krystalle aus, die abfiltriert und mit Benzol gewaschen werden. Ausbeute 84 $\%$  d. Th. Schöne, tiefrote Würfel aus Chloroform, die 1 Molekül Chloroform enthalten. Mit roter Farbe sehr gut löslich in Pyridin, gut löslich in Benzol. 2 n-Schwefelsäure und 2 n-Natronlauge wirken auf die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein.

Chloroformhaltige Substanz.

0,0975 g Subst. verloren beim Erhitzen 0,0195 g.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ni}$ ,  $\text{CHCl}_3$  Ber.  $\text{CHCl}_3$  20,06 Gef.  $\text{CHCl}_3$  20,01

Chloroformfreie Substanz.

0,0706 g Subst.: 0,0111 g NiO. — 6,846 mg Subst.: 0,353 ccm N ( $20^{\circ}$ , 748 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ni}$  Ber. Ni 12,31 N 5,87 Gef. Ni 12,36 N 5,91

## d) Zinksalz.

## Salicylaldehyd-äthylendiiminzink (Pf.)

Man kocht eine Lösung von 0,5 g salzsaurem Äthylendiamin, 0,6 g Salicylaldehyd, 0,5 g Zinkacetat und 0,8 g Natrium-

acetat in 20 ccm Alkohol 20 Minuten lang, läßt erkalten, filtriert, versetzt das Filtrat mit Wasser, filtriert wiederum und wäscht den Niederschlag nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther. Nach dem Umfällen aus Pyridin mit Äther bildet die Verbindung schwachgelbe Blättchen, die 1 Molekül Pyridin enthalten, das über siedendem Xylol entfernt werden kann. Die pyridinfreie Verbindung ist ebenfalls blaßgelb.

Pyridinhaltige Verbindung (getrocknet über konz. Schwefelsäure im Vakuum).

13,338 mg Subst.: 1,218 ccm N (26°, 753,5 mm). — 0,1484 g Subst. verloren über siedendem Xylol 0,0284 g.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Zn$ , $C_5H_5N$	Ber. N 10,24	$C_5H_5N$ 19,25
	Gef. „ 10,33	„ 19,14

Pyridinfreie Verbindung.

13,656 mg Subst.: 1,04 ccm N (26°, 755 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2Zn$	Ber. N 8,46	Gef. N 8,63
------------------------	-------------	-------------

Krystallisiert man die pyridinfreie Substanz aus 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem wäßrigem Äthylendiamin um, so wird  $\frac{1}{2}$  Molekül Äthylendiamin angelagert und man erhält die bereits früher beschriebene Verbindung<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{14}O_2N_2Zn$ ,  $\frac{1}{2}C_2H_8N_2$ .

9,463 mg Subst.: 0,971 ccm N (24°, 757 mm).

Ber. N 11,63	Gef. N 11,70
--------------	--------------

### e) Uransalze.

#### 1. Salicylaldehyd-äthylendiimin-uranyl (Th.)

Man gibt eine Lösung von 4,2 g Uranylacetat in 50 ccm Alkohol zu einer heißen Lösung von 2,8 g Salicylaldehyd-äthylendiimin in 100 ccm Alkohol und kocht am Rückfluß. Nach etwa 1 Stunde fällt ein orangefarbenes Pulver aus (Ausbeute 5 g), das heiß abgesaugt, mit heißem, verdünntem Alkohol gewaschen und aus Pyridin oder viel Methylalkohol umkrystallisiert wird. Im ersteren Fall bildet das Komplexsalz orangefarbene Prismen, im letzteren Fall rautenförmige, orangefarbene Blättchen oder Nadeln; die Krystalle enthalten jedesmal Lösungsmittel. Sehr gut löslich in Pyridin und Anilin, gut löslich in Methylalkohol. Konz. Schwefelsäure löst unter Zersetzung mit

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke u. T. Tsumaki, Ann. Chem. 503, 124 (1933).

gelber Farbe. Kalte 10 %-ige Kalilauge verändert die Substanz nicht; durch heiße Lauge wird sie sofort zerstört.

Methylalkoholhaltige Substanz.

0,1202 g Subst. verloren bei 145° 0,0067 g.

$C_{16}H_{14}O_4N_2U, CH_3OH$  Ber.  $CH_3OH$  5,63 Gef.  $CH_3OH$  5,57

Pyridinhaltige Substanz.

0,1551 g Subst. verloren bei 180° 0,0195 g.

$C_{16}H_{14}O_4N_2U, C_5H_5N$  Ber.  $C_5H_5N$  12,82 Gef.  $C_5H_5N$  12,58

Lösungsmittelfreie Substanz.

0,0944 g Subst.: 0,0492 g  $U_3O_8$ . — 9,520 mg Subst.: 0,435 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2U$  Ber. U 44,40 N 5,22 Gef. U 44,20 N 5,35

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel war Acridin vom Schmp. 110°, das durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol sorgfältig gereinigt worden war. Kryoskopische Konstante = 12.

0,0652, 0,0959 g Subst. gaben in 20 g Acridin eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0,072°, 0,105°

Ber. M 536 Gef. M 543, 548

## 2. Salicylaldehyd-propylendiimin-uranyl (Th.)

Man erhitzt 1 g Propylendiamin und 2,5 g Salicylaldehyd mit 100 ccm Alkohol 1 Stunde zum Sieden, gibt zu der gelben Lösung der gebildeten Schiffschen Base 4 g Uranylacetat und erwärmt das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang auf dem Wasserbad. Dann wird heiß filtriert und die Lösung der Krystallisation überlassen. Nach längerem Stehen krystallisiert das Komplexsalz in leuchtend roten, alkoholhaltigen Prismen aus (Ausbeute 90 % d. Th.), die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Aus Pyridin krystallisiert das Komplexsalz in pyridinhaltigen, büschelförmig angeordneten, orangeroten Nadeln. Das Salz ist sehr gut löslich in Alkohol und Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst unter Zersetzung mit gelber Farbe. Gegen kalte 10 %-ige Kalilauge ist die Verbindung stabil. Beim Erwärmen mit Kalilauge tritt sofort Zersetzung ein.

Alkoholhaltige Substanz.

0,1418 g Subst. verloren bei 145° i. V. 0,0112 g.

$C_{17}H_{16}O_4N_2U, C_2H_5OH$  Ber.  $C_2H_5OH$  7,72 Gef.  $C_2H_5OH$  7,88

Pyridinhaltige Substanz.

0,1406 g Subst. verloren bei 180° i. V. 0,0176 g.

$C_{17}H_{16}O_4N_2U$ ,  $C_5H_5N$  Ber.  $C_5H_5N$  12,56 Gef.  $C_5H_5N$  12,52

Alkoholfreie Substanz.

0,0994 g Subst.: 0,0507 g  $U_3O_8$ . — 4,350 mg Subst.: 0,191 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_2U$  Ber. U 43,27 N 5,09 Gef. U 43,25 N 5,14

3. Salicylaldehyd-trimethylendiimin-uranyl (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,3 g Salicylaldehyd-trimethylendiimin in 50 ccm Alkohol 0,4 g Uranylacetat und erwärmt 4 Stunden lang zum Sieden, wobei sich die Farbe der Lösung von Gelb nach Rot verschiebt. Dann filtriert man vom Ungelösten ab und engt das Filtrat auf 30 ccm ein. Nach längerem Stehen krystallisiert das Komplexsalz in schönen, roten Täfelchen aus. Ausbeute 0,35 g. Sehr gut löslich in Pyridin, gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Eisessig löst unter Zersetzung. Gegen 10 %-iges wäßriges Alkali nur in der Kälte beständig. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

0,0823 g Subst.: 0,0419 g  $U_3O_8$ . — 4,826 mg Subst.: 0,216 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_2U$  Ber. U 43,31 N 5,09 Gef. U 43,18 N 5,14

4. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-uranyl (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,4 g Uranylacetat in 100 ccm Alkohol 0,42 g Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin und erwärmt 6 Stunden am Rückflußkühler. Es fällt ein orangefarbenes Pulver aus, welches heiß abgesaugt, mit heißem verd. Alkohol gewaschen und aus 300 ccm siedendem Methanol umkrystallisiert wird. Schöne, orangefarbene Nadeln, die 1 Molekül Methylalkohol enthalten. Mit roter Farbe sehr gut löslich in Pyridin und Chloroform, mit orangefarbener Farbe gut löslich in Benzol, Alkohol und Aceton. Beim Erwärmen mit Eisessig tritt Zersetzung ein; konz. Schwefelsäure zerstört ebenfalls. Gegen 10 %-ige Kalilauge ist die Verbindung sogar bei kurzem Erwärmen stabil.

Methylalkoholhaltige Substanz.

0,0821 g Subst. verloren bei 145° 0,0037 g.

$C_{25}H_{22}O_4N_2U$ ,  $CH_3OH$  Ber.  $CH_3OH$  4,44 Gef.  $CH_3OH$  4,39

## Methylalkoholfreie Substanz.

0,0957 g Subst.: 0,0393 g  $U_3O_8$ . — 6,862 mg Subst.: 0,244 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{28}H_{22}O_4N_2U$  Ber. U 34,62 N 4,07 Gef. U 34,80 N 4,15

## 5. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-uranyl (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 1,7 g Salicylaldehyd-o-phenylendiimin in 150 ccm Alkohol eine Lösung von 2,1 g Uranylacetat in 50 ccm Alkohol und erwärmt  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang auf dem Wasserbad. Aus der rotorange gewordenen Lösung scheiden sich dann orangerote Krystalle ab, welche mit Alkohol gewaschen werden. Aus Methanol umkrystallisiert: methylalkoholhaltige, schöne, rote Blättchen. Aus Pyridin umkrystallisiert: pyridinhaltige, leuchtend rote, rhombische Blättchen. Sehr gut löslich in Methylalkohol und Pyridin; gut löslich in Aceton und Chloroform. Konz. Schwefelsäure und heißes 10%iges Alkali zersetzen sofort.

## Methylalkoholhaltige Substanz.

0,1675 g Subst. verloren bei 145° i. V. 0,0084 g.

$C_{20}H_{14}O_4N_2U$ ,  $CH_3OH$  Ber.  $CH_3OH$  5,19 Gef.  $CH_3OH$  5,02

## Pyridinhaltige Substanz.

0,0886 g Subst.: 0,0371 g  $U_3O_8$ .

$C_{20}H_{14}O_4N_2U$ ,  $C_5H_5N$  Ber. U 35,90 Gef. U 35,51

Das Pyridin ist so fest gebunden, daß es selbst bei 6-stündigem Erwärmen der Verbindung i. V. auf 210° nicht völlig entfernt wird; beim Erwärmen mit wäßrigem Alkali tritt auch nach dem Erhitzen der Substanz immer noch Pyridingeruch auf.

## Methylalkoholfreie Substanz (karminrot).

0,1134 g Subst.: 0,0544 g  $U_3O_8$ . — 4,260 mg Subst.: 0,180 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{20}H_{14}O_4N_2U$  Ber. U 40,75 N 4,79 Gef. U 40,68 N 4,96

## 6. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin-uranyl (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin in 100 ccm Pyridin 0,5 g Uranylacetat, erwärmt 4 Stunden lang auf dem Wasserbad, filtriert nach dem Erkalten vom Ungelösten ab und versetzt das tiefrote Filtrat



mit Wasser. Der orangerote Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit Methylalkohol gewaschen und aus 1 Liter Methylalkohol umkrystallisiert. Schöne, weiche, orangerote Nadeln, die 1 Mol. Methylalkohol enthalten. Sehr gut löslich in Pyridin, Aceton und Dioxan. Konz. Schwefelsäure und Eisessig zersetzen sofort. Gegen 10%ige Kalilauge ist die Verbindung recht stabil.

Methylalkoholhaltige Substanz (lufttrocken).

0,1123 g Subst. verloren bei 145° i. V. 0,0053 g.

$C_{24}H_{18}O_4N_2U$ ,  $CH_3OH$  Ber.  $CH_3OH$  4,80 Gef.  $CH_3OH$  4,72

Methylalkoholfreie Substanz.

0,1042 g Subst.: 0,0457 g  $U_3O_8$ . — 5,324 mg Subst.: 0,209 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{24}H_{18}O_4N_2U$  Ber. U 37,42 N 4,40 Gef. U 37,21 N 4,52

### 7. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-diphenyläthylendiiminuranyl (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g der entsprechenden Schiffschenschen Base in 30 ccm Pyridin 0,4 g Uranylacetat, erwärmt 4 Stunden unter Rückfluß, filtriert vom Ungelösten ab und engt das leuchtend rote Filtrat auf 10 ccm ein. Nach dem Erkalten fällt man das Komplexsalz mit 50 ccm Äther aus und krystallisiert den orangefarbenen Niederschlag aus Benzol um. Orangefarbene Blättchen. Ausbeute 0,4 g. Sehr gut löslich in Pyridin, gut löslich in Benzol und Chloroform. Eisessig und Schwefelsäure lösen unter Zersetzung mit gelber Farbe. 10%ige Kalilauge greift die Verbindung auch bei schwachem Erwärmen nicht an. Zur Analyse trocknen bei 120°.

0,0924 g Subst.: 0,0330 g  $U_3O_8$ . — 4,726 mg Subst.: 0,148 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{36}H_{26}O_4N_2U$  Ber. U 30,21 N 3,56 Gef. U 30,22 N 3,66

### 8. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-o-phenylendiiminuranyl (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,45 g der Schiffschenschen Base in 200 ccm Alkohol 0,4 g Uranylacetat, erwärmt 5 Stunden auf dem Wasserbad, läßt erkalten, saugt den rotbraunen, krystallinischen Niederschlag ab und wäscht ihn gründlich mit

Alkohol nach. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: kleine, rotbraune Nadelchen, die 1 Molekül Methanol enthalten. Ausbeute 0,6 g. Sehr gut löslich mit blutroter Farbe in Pyridin, gut löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform.

Methylalkoholhaltige Substanz (lufttrocken).

0,1073 g Subst. verloren bei 145° i. V. 0,0047 g.

$C_{28}H_{18}O_4N_2U$ ,  $CH_3OH$  Ber.  $CH_3OH$  4,47 Gef.  $CH_3OH$  4,38

Methylalkoholfreie Substanz.

0,0942 g Subst.: 0,0385 g  $U_3O_8$ . — 4,734 mg Subst.: 0,173 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{28}H_{18}O_4N_2U$  Ber. U 34,82 N 4,10 Gef. U 34,66 N 4,22

### 9. o-Oxyacetophenon-äthylendiimin-uranyl (Th.)

Man gibt zu einer heißen Lösung von 1 g Uranylacetat in 100 ccm Alkohol eine Lösung von 0,8 g o-Oxyacetophenon-äthylendiimin in 50 ccm Alkohol (Änderung der Farbe von Gelb nach Orange) und erhitzt das Ganze 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbad. Allmählich scheiden sich orangefarbene, kleine Nadeln aus, die 1 Molekül Alkohol enthalten. Ausbeute 1,2 g. Aus Pyridin krystallisiert die Verbindung in etwas tieferfarbigen, glänzenden, verfilzten Nadeln, die pyridinhaltig sind. Sehr gut löslich in Pyridin und Methylalkohol. Gut löslich in Äthylalkohol, Aceton und Chloroform. Eisessig und verdünnte Mineralsäuren zersetzen die Verbindung sofort; heißes 10%iges wäßriges Alkali zerstört ebenfalls.

Alkoholhaltige Substanz (lufttrocken).

0,1370 g Subst. verloren bei 145° i. V. 0,0103 g.

$C_{18}H_{18}O_4N_2U$ ,  $C_2H_5OH$  Ber.  $C_2H_5OH$  7,66 Gef.  $C_2H_5OH$  7,52

Pyridinhaltige Substanz (neben Pyridin aufbewahrt).

0,0842 g Subst. verloren bei 145° i. V. 0,0102 g.

$C_{18}H_{18}O_4N_2U$ ,  $C_5H_5N$  Ber.  $C_5H_5N$  12,29 Gef.  $C_5H_5N$  12,11

Alkoholfreie Substanz.

0,0609 g Subst.: 0,0304 g  $U_3O_8$ . — 4,256 mg Subst.: 0,183 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_2U$  Ber. U 42,20 N 4,96 Gef. U 42,33 N 4,99

## 10. o-Oxyacetophenon-o-phenylendiimin-uranyl (Th.)

Man erwärmt 0,5 g o-Phenylendiamin und 1,4 g o-Oxyacetophenon in 50 ccm Alkohol 1 Stunde lang zum Sieden, gibt zu der gelben Lösung der entstandenen Schiffschen Base eine Lösung von 2,2 g Uranylacetat in 100 ccm Alkohol, erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbad und saugt den gelborangen, feinkrystallinen Niederschlag heiß ab. Zur Reinigung wird die Verbindung 2-mal mit je 100 ccm Alkohol ausgekocht; sie läßt sich nicht umkrystallisieren. Sie ist in Pyridin, Dioxan, Aceton und Alkohol nur wenig löslich. Kalte 5%ige Kalilauge und verdünnte Mineralsäuren zerstören die Verbindung sofort.

0,0794 g lufttrockne Subst.: 0,0365 g  $U_3O_8$ . — 7,126 mg Subst.: 0,300 ccm N (24°, 742 mm).

$C_{22}H_{18}O_4N_2U$  Ber. U 38,88 N 4,57 Gef. U 38,99 N 4,70

## 11. Negative Versuche

Es gelang nicht, komplexe Uranylsalze des Salicylaldehyd-tetramethyldiimins, des Salicylaldehyd-pentamethyldiimins, des Salicylaldehyd-m-phenylendiimins, des Resorcyaldehyd-äthylendiimins, des o-Oxyacetophenon-diphenyläthylendiimins, des Resacetophenon-äthylendiimins, der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und Benzidin und der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und 4,4'-Diaminostilben darzustellen.

## f) Vanadinsalze

## 1. Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxid (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 5,5 g Salicylaldehyd-äthylendiimin in 100 ccm Alkohol 3,7 g feingepulvertes Vanadylacetat und erwärmt auf dem Wasserbad. Nach 1 Stunde beginnt die Abscheidung kleiner, grüner Krystalle. Man erwärmt noch einige Stunden, saugt das Komplexsalz und das unveränderte Vanadylacetat heiß ab und wäscht mehrfach mit heißem Alkohol aus. Ausbeute 5,5 g.

Aus Chloroform erhält man große, blaugrüne Blättchen, die chloroformhaltig sind und an der Luft verwittern. Aus viel Methylalkohol krystallisieren nach langem Stehen derbe, schwarzblaue Nadeln aus, die frei von Methylalkohol sind und

beim Verreiben ein grünes Pulver geben. Aus Pyridin kristallisiert das Salz in langen, verfilzten, schokoladebraunen Nadeln, die pyridinhaltig sind; sie müssen in einer Pyridin-atmosphäre aufbewahrt werden; beim Erhitzen färbt sich das Salz unter Pyridinverlust grün.

Gut löslich in Methylalkohol, Eisessig und Chloroform, sehr leicht löslich in Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe; aus der  $H_2SO_4$ -Lösung läßt sich das Komplexsalz mit Wasser zum Teil wieder unverändert ausfällen. Kochende 10%ige Kalilauge ist ohne Einfluß auf das Salz.

Chloroformhaltiges Salz (aufbewahrt in einer  $CHCl_3$ -Atmosphäre).

0,1182 g Subst. verloren bei  $100^\circ$  0,0310 g.

$C_{16}H_{14}O_3N_2V, CHCl_3$  Ber.  $CHCl_3$  26,32 Gef.  $CHCl_3$  26,23

Pyridinhaltiges Salz.

0,0985 g Subst. verloren bei  $180^\circ$  i. V. 0,0192 g.

$C_{16}H_{14}O_3N_2V, C_5H_5N$  Ber.  $C_5H_5N$  19,18 Gef.  $C_5H_5N$  19,49

Aus Methylalkohol kristallisiertes Salz (getrocknet bei  $110^\circ$ ).

0,0979 g Subst.: 0,0270 g  $V_2O_5$ . — 4,286 mg Subst.: 0,311 ccm N ( $18^\circ$ , 757 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N_2V$  Ber. V 15,30 N 8,41 Gef. V 15,45 N 8,48

Molekulargewichtsbestimmungen.

a) 0,0952 g Subst., gelöst in 7,15 ccm Chloroform, gaben eine Siedepunktserhöhung von  $0,12^\circ$ . — 0,0952 g Subst., gelöst in 8,20 ccm Chloroform, gaben eine Siedepunktserhöhung von  $0,10^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 333 Gef. 304, 318

b) 0,0690 g Subst., gelöst in 20 g Acridin, gaben eine Gefrierpunktniedrigung von  $0,13^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 333 Gef. 318,5

## 2. Salicylaldehyd-propylendiimin-vanadinoxid (Th.)

Man erwärmt eine Lösung von 1,2 g Salicylaldehyd und 0,5 g Propylendiamin in 100 ccm Methylalkohol 1 Stunde auf dem Wasserbad, fügt zu der heißen Lösung 0,8 g fein gepulvertes Vanadylacetat und erhitzt das Gemisch 5 Stunden zum Sieden. Über Nacht scheiden sich dann derbe, tiefgrüne Kristalle ab, die aus Methylalkohol umkristallisiert werden;

sie enthalten 1 Molekül  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Aus Pyridin krystallisiert die Verbindung in flachen, grünen Nadeln, die pyridinhaltig sind. Sehr gut löslich in Pyridin, gut löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform und Aceton. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe; 10%ige Kalilauge greift auch in der Wärme nicht an.

Methylalkoholhaltiges Salz.

0,1128 g Subst. verloren bei  $150^\circ$  0,0093 g.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{V}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  Ber.  $\text{CH}_3\text{OH}$  8,44 Gef.  $\text{CH}_3\text{OH}$  8,28

Pyridinhaltiges Salz (in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt).

0,0876 g Subst. verloren bei  $145^\circ$  i. V. 0,0160 g.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{V}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  Ber.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  18,55 Gef.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  18,46

Addendenfreies Salz.

0,1012 g Subst.: 0,0267 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ . — 4,526 mg Subst.: 0,316 ccm N ( $19^\circ$ , 752 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{V}$  Ber. V 14,67 N 8,06 Gef. V 14,78 N 8,07

### 3. Salicylaldehyd-trimethylendiimin-vanadinoxyd (Th.)

Man erwärmt 0,3 g Salicylaldehyd-trimethylendiimin und 0,18 g pulverisiertes Vanadylacetat in 150 ccm Methylalkohol 6 Stunden lang auf dem Wasserbad, filtriert heiß vom ungelösten Vanadylacetat ab und engt die Lösung auf 50 ccm ein. Beim Erkalten scheidet sich das Komplexsalz in glänzenden gelben Nadeln ab. Ausbeute 0,35 g. Mit grügelber Farbe gut löslich in Pyridin, wenig löslich in Methylalkohol, Chloroform und Eisessig. Konz. Schwefelsäure gibt eine grüne Lösung, aus der sich mit Eiswasser kein Komplexsalz mehr ausfällen läßt. Gegen heiße 10%ige Kalilauge beständig. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

0,0621 g Subst.: 0,0164 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ . — 6,722 mg Subst.: 0,472 ccm N ( $21^\circ$ , 749 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{V}$  Ber. V 14,59 N 8,07 Gef. V 14,79 N 8,12

### 4. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin- vanadinoxyd (Th.)

Man erhitzt 0,85 g der Schiffschen Base und 0,38 g Vanadylacetat in 10 ccm Pyridin 5 Stunden zum Sieden, filtriert heiß vom ungelösten Vanadylacetat ab und engt die tief grüne

Lösung auf 4 ccm ein. Das Komplexsalz krystallisiert dann allmählich in sattgrünen, flachen Nadeln aus. Ausbeute 0,6 g. Umkrystallisieren aus Pyridin; aufbewahren neben konz. Schwefelsäure. — Mit tief grüner Farbe gut löslich in Pyridin und Chloroform. Konz. Schwefelsäure löst mit tief blauer Farbe. Aus der  $H_2SO_4$ -Lösung läßt sich das Komplexsalz mit Eiswasser nicht wieder ausfällen. 10%ige Kalilauge greift auch in der Wärme nicht an.

0,0847 g Subst.: 0,0157 g  $V_2O_5$ . — 7,432 mg Subst.: 0,369 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{28}H_{22}O_3N_2V$  Ber. V 10,50 N 5,78 Gef. V 10,38 N 5,79

### 5. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadinoxid (Th.)

Man gibt zu einer heißen Lösung von 3,5 g der Schiff-schen Base in 300 ccm Alkohol 1,8 g feingepulvertes Vanadyl-acetat und erwärmt 2 Stunden zum Sieden. Es scheiden sich grüne Nadeln aus, die heiß abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen werden. Aus Methylalkohol krystallisiert das Salz in hellgrünen Nadeln, die 1 Molekül Methylalkohol enthalten, aus Pyridin in sattgrünen Blättchen mit 1 Molekül Pyridin, aus Eisessig in grünblauen Nadeln mit 1 Molekül Essigsäure. Sehr gut löslich in Pyridin und Eisessig, gut löslich in Methylalkohol, Aceton, Dioxan und Chloroform. Konz. Schwefelsäure gibt eine rotviolette Lösung, aus der sich das Komplexsalz mit Eiswasser wieder quantitativ ausfällen läßt. 10%ige Kalilauge greift auch in der Wärme nicht an.

#### Methylalkoholhaltiges Salz.

0,1276 g lufttrocknes Salz verloren bei 145° i. V. 0,0096 g.

$C_{20}H_{14}O_3N_2V, CH_3OH$  Ber.  $CH_3OH$  7,75 Gef.  $CH_3OH$  7,71

#### Pyridinhaltiges Salz.

0,1145 g lufttrocknes Salz verloren bei 180° i. V. 0,0198 g.

$C_{20}H_{14}O_3N_2V, C_5H_5N$  Ber.  $C_5H_5N$  17,18 Gef.  $C_5H_5N$  17,29

#### Essigsäurehaltiges Salz.

0,1042 g lufttrockne Subst. verloren bei 145° i. V. 0,0146 g.

$C_{20}H_{14}O_3N_2V, CH_3COOH$  Ber.  $CH_3COOH$  13,61 Gef.  $CH_3COOH$  13,96

#### Addendenfreies Salz.

0,1075 g Subst.: 0,0259 g  $V_2O_5$ . — 7,654 mg Subst.: 0,482 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{20}H_{14}O_3N_2V$  Ber. V 13,38 N 7,35 Gef. V 13,50 N 7,37

Molekulargewichtsbestimmung.

0,0614 g Subst. gaben in 20 g Acridin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,096°.

Ber. Mol.-Gew. 381 Gef. Mol.-Gew. 384

Stabilität gegen Schwefelsäure. 0,2 g Substanz wurden unter Eiskühlung in 5 g konz. Schwefelsäure gelöst; nach 20 Minuten wurde die tief rotviolette Lösung auf 100 g Eis gegossen. Beim Umrühren fiel ein flockiger, grüner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Filtrats gewaschen wurde. Ausbeute 0,2 g. Aus 300 ccm Methylalkohol umkrystallisiert: Grüne Nadeln.

0,0826 g lufttrockne Subst.: 0,0182 g  $V_2O_5$ . — 7,256 mg lufttrockne Subst.: 0,430 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{20}H_{14}O_3N_2V$ ,  $CH_3OH$  Ber. V 12,34 N 6,78 Gef. V 12,35 N 6,90

Als das Komplexsalz 2 Tage lang mit 2 n-Schwefelsäure auf der Schüttelmaschine geschüttelt wurde, trat keine Veränderung ein. Das Salz ist also durchaus  $H_2SO_4$ -stabil.

Chlorid der Reihe. Man leitet in eine methylalkoholische Lösung von Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadinoxid einen langsamen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein. Nach kurzer Zeit fällt ein fein krystalliner, schwarzer Niederschlag aus, der abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion mit Methylalkohol gewaschen wird. Ausbeute 96% d. Th. Mit grüner Farbe gut löslich in Pyridin, wenig löslich in Methylalkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Verreibt man das Chlorid mit etwas konz. Schwefelsäure, so entweicht sofort Chlorwasserstoff; verdünnt man dann mit Wasser, so scheidet sich wieder das ursprüngliche Oxyd aus. Zur Analyse trocknen bei 120° i.V.

6.604 mg Subst.: 1,360 mg  $V_2O_5$ . — 4,370 mg Subst.: 8,855 mg  $CO_2$ , 1,334 mg  $H_2O$ . — 5,234 mg Subst.: 0,298 ccm N (21°, 749 mm). — 5,193 mg Subst.: 3,300 mg AgCl.

$C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_2V$  Ber. V 11,70 C 55,05 H 3,22 N 6,42 Cl 16,27  
Gef. „ 11,54 „ 55,26 „ 3,41 „ 6,51 „ 15,88

Acetat der Reihe. Man löst 0,5 g Oxyd in 30 ccm Essigsäureanhydrid und erwärmt 6 Stunden auf dem Wasserbad. Es scheiden sich schöne, grüne, rhombische Platten aus, welche abgesaugt und gründlich mit Methylalkohol gewaschen werden. Ausbeute 0,32 g. Beim Trocknen auf 100° i. V. kein Gewichtsverlust. Mit grüngelber Farbe sehr gut löslich in Pyridin,

Chloroform und Dioxan; fast unlöslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure löslich mit rotvioletter Farbe; mit Wasser wird aus der  $H_2SO_4$ -Lösung wieder unverändertes Oxyd abgeschieden.

9,144 mg Subst.: 1,734 mg  $V_2O_5$ . — 5,131 mg Subst.: 11,155 mg  $CO_2$ ,  
1,900 mg  $H_2O$ . — 5,860 mg Subst.: 0,307 ccm N ( $22^\circ$ , 761 mm).

$C_{24}H_{20}O_6N_2V$	Ber. V 10,58	C 59,59	H 4,18	N 5,80
	Gef. „ 10,62	„ 59,30	„ 4,14	„ 6,07

#### 6. Resorcyaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g Resorcyaldehyd-äthylendiimin in 50 ccm Pyridin 0,35 g fein gepulvertes Vanadylacetat, erwärmt 4 Stunden zum Sieden, filtriert vom Ungelösten ab und engt die tief grüne Lösung auf 20 ccm ein. Nach längerem Stehen krystallisiert das Komplexsalz in hellgrünen Nadeln aus. Ausbeute 0,55 g. Aus wenig Pyridin umkrystallisiert: olivgrüne Nadeln, die 2 Moleküle Pyridin enthalten. Sehr gut löslich in Pyridin und Anilin, gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform. Konz. Schwefelsäure löst mit tief blauer Farbe; aus der  $H_2SO_4$ -Lösung ist das ursprüngliche Oxyd zum Teil wieder unverändert ausfällbar. 10 $\frac{0}{0}$ -ige Kalilauge löst mit brauner Farbe unter Zersetzung.

##### Pyridinhaltiges Salz.

0,1124 g Subst., aufbewahrt in einer Pyridinatmosphäre, verloren bei  $180^\circ$  i. V. 0,0342 g.

$C_{16}H_{14}O_5N_2V, 2C_5H_5N$	Ber. $C_5H_5N$ 30,23	Gef. $C_5H_5N$ 30,42
---------------------------------	----------------------	----------------------

##### Pyridinfreies Salz.

0,0944 g Subst.: 0,0234 g  $V_2O_5$ . — 7,214 mg Subst.: 0,482 ccm N ( $21^\circ$ , 754 mm).

$C_{16}H_{14}O_5N_2V$	Ber. V 13,98	N 7,66	Gef. V 13,89	N 7,70
-----------------------	--------------	--------	--------------	--------

Verhalten gegen Alkali. Eine Lösung von 0,3 g Substanz in 40 ccm 10 $\frac{0}{0}$ -iger Kalilauge wurde 5 Stunden sich selbst überlassen; dann wurde bis zur Sättigung Kohlendioxyd eingeleitet. Der gelbbraune Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und bei  $145^\circ$  getrocknet. Ausbeute 0,06 g. Eine Vanadinbestimmung ergab nur 4,7 $\frac{0}{0}$  Vanadin; der Komplex war also zerstört worden.

Acetylierung. Man erwärmt 0,1 g Substanz kurze Zeit, bis zur völligen Lösung, mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und



gibt zu der tief grünen Lösung zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids Wasser hinzu. Es scheidet sich dann das Acetylderivat in olivgrünen Nadelchen aus. Waschen mit Wasser, dann mit Alkohol. Trocknen bei 100° im Vakuum. Ausbeute 0,094 g. Leicht löslich in Pyridin und Chloroform.

9,254 mg Subst.: 1,862 mg  $V_2O_5$ . — 4,734 g Subst.: 0,255 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{20}H_{18}O_7N_2V$  Ber. V 11,37 N 6,24 Gef. V 11,27 N 6,28

### 7. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin- vanadinoxyd (Th.)

Man erhitzt 0,4 g der Schiffischen Base und 0,18 g fein gepulvertes Vanadylacetat mit 50 ccm Pyridin zum Sieden. Es entsteht bald eine intensiv grüne Lösung, aus der sich nach längerer Zeit grüne Nadelchen abscheiden. Nach 5—6 stündiger Versuchsdauer läßt man erkalten, saugt das ausgeschiedene Komplexsalz ab und versetzt das Filtrat zur Gewinnung weiterer Mengen des Komplexsalzes mit Äther. Ausbeute 0,4 g. Aus Pyridin umkrystallisiert: prachtvoll glänzende, grüne Nadeln, die gut löslich in Pyridin, Dioxan und Chloroform sind. Aus der blaugrünen Lösung in konz. Schwefelsäure läßt sich das Komplexsalz mit Eiswasser wieder unverändert ausfällen; 10 %ige Kalilauge verändert das Salz nicht. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

0,0891 g Subst.: 0,0187 g  $V_2O_5$ . — 4,572 mg Subst.: 0,261 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{24}H_{18}O_3N_2V$  Ber. V 11,77 N 6,47 Gef. V 11,76 N 6,50

### 8. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-diphenyläthylendiimin- vanadinoxyd (Th.)

Man erhitzt 0,6 g der Schiffischen Base und 0,18 g fein gepulvertes Vanadylacetat mit 40 ccm Pyridin 3 Stunden lang zum Sieden, filtriert vom Ungelösten ab, dampft die tief grüne Lösung auf 10 ccm ein und gibt nach dem Erkalten 50 ccm Äther hinzu. Es fällt ein hellgrünes Pulver aus, welches mit viel Äther gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert wird. Olivgrüne Nadelchen, die 1 Molekül Toluol enthalten. Ausbeute 0,5 g. Das durch Erhitzen von Toluol befreite Komplexsalz

ist tief grün gefärbt. Mit braungrüner Farbe sehr gut löslich in Pyridin, Chloroform und Aceton; gut löslich in Benzol, Toluol und Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst mit schmutzig violetter Farbe. Aus der  $H_2SO_4$ -Lösung ist das Salz mit Eiswasser zum Teil wieder ausfällbar. 10 %ige Kalilauge greift auch in der Wärme nicht an.

Toluolhaltiges Salz (lufttrocken).

0,1612 g Subst. verloren bei  $145^\circ$  i. V. 0,0216 g.

$C_{30}H_{26}O_3N_2V$ ,  $C_6H_5 \cdot CH_3$  Ber.  $C_6H_5 \cdot CH_3$  13,59 Gef.  $C_6H_5 \cdot CH_3$  13,40

Toluolfreies Salz.

0,0694 g Subst.: 0,0110 g  $V_2O_5$ . — 5,234 mg Subst.: 0,226 ccm N ( $21^\circ$ , 748 mm).

$C_{30}H_{26}O_3N_2V$  Ber. V 8,73 N 4,79 Gef. V 8,88 N 4,93

### 9. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-o-phenylendiimin- vanadinoxid (Th.)

Man erhitzt 0,2 g der Schiffschen Base und 0,8 g fein gepulvertes Vanadylacetat mit 150 ccm Pyridin 8 Stunden lang zum Sieden, filtriert heiß vom Ungelösten ab, engt das grünbraune Filtrat auf 50 ccm ein, gibt zu der noch warmen Flüssigkeit vorsichtig Methylalkohol hinzu und läßt erkalten. Es scheiden sich bronzeglänzende, grüne Blättchen aus, die abgesaugt und mit viel Methylalkohol gewaschen werden. Ausbeute 0,23 g. Mit gelbgrüner Farbe sehr gut löslich in Chloroform; mit braungrüner Farbe gut löslich in Pyridin, Toluol und Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst mit schmutzig grüner Farbe; durch Zusatz von Eiswasser fällt das Komplexsalz fast quantitativ wieder aus. 10 %ige Kalilauge ist auch in der Wärme ohne Einfluß. Zur Analyse trocknen bei  $145^\circ$  i. V.

0,0864 g Subst.: 0,0162 g  $V_2O_5$ . — 4,326 mg Subst.: 0,221 ccm N ( $20^\circ$ , 759 mm).

$C_{23}H_{18}O_3N_2V$  Ber. V 10,65 N 5,82 Gef. V 10,51 N 5,94

### 10. o-Oxyacetophenon-äthylendiimin- vanadinoxid (Th.)

Man gibt zu einer siedenden Lösung von 0,8 g o-Oxyacetophenon-äthylendiimin in 150 ccm Methylalkohol 0,5 g fein gepulvertes Vanadylacetat, erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbad, filtriert vom Ungelösten ab und überläßt die tief rote

Lösung der Krystallisation. Nach längerem Stehen scheiden sich kleine, blaugrüne Oktaeder aus, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 0,75 g. Gut löslich in Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst mit schmutzig grüner Farbe. Nach kurzer Zeit vollständige Zersetzung. 10 %ige Kalilauge zersetzt in der Wärme. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

0,0884 g Subst.: 0,0220 g  $V_2O_5$ . — 7,665 mg Subst.: 0,515 ccm N (16°, 734 mm).

$C_{18}H_{18}O_3N_2V$  Ber. V 14,11 N 7,76 Gef. V 13,94 N 7,67

### 11. o-Oxyacetophenon-diphenyläthylendiimin- vanadinoxyd (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g o-Oxyacetophenon-diphenyläthylendiimin in 150 ccm Methylalkohol 0,19 g feingepulvertes Vanadylacetat, erwärmt 5 Stunden auf dem Wasserbad, filtriert vom Ungelösten ab und engt die grüne Lösung auf 50 ccm ein. Nach längerem Stehen krystallisiert das Komplexsalz in blaugrünen Nadeln aus. Ausbeute 0,42 g. Mit grüner Farbe gut löslich in Pyridin und Chloroform. Konz. Schwefelsäure löst unter Zersetzung mit blauer Farbe. 10 %ige kalte Kalilauge wirkt auf die Verbindung nicht ein. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

0,0842 g Subst.: 0,0149 g  $V_2O_5$ . — 4,324 mg Subst.: 0,208 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{30}H_{26}O_3N_2V$  Ber. V 9,95 N 5,46 Gef. V 9,92 N 5,49

## 12. Negative Versuche

Es gelang nicht, komplexe Vanadinsalze des Salicylaldehyd-tetramethyldiimins, des Salicylaldehyd-pentamethyldiimins, des Salicylaldehyd-m-phenylendiimins, der Schiffschens Base aus Salicylaldehyd und Benzidin, der Schiffschens Base aus Salicylaldehyd und 4,4'-Diaminostilben, des o-Oxyacetophenon-o-phenylendiimins nach unseren Verfahren darzustellen.

### C<sub>1</sub>. Komplexsalze der o-Aminoaldiminreihe

#### a) Schiffsche Basen (Grundkörper)

##### 1. o-Aminobenzaldehyd-äthylendiimin (Sch.)

Der o-Aminobenzaldehyd bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 40°. — Zur Darstellung der Schiffschens Base

trägt man 4,2 g fein gepulverten o-Aminobenzaldehyd in kleinen Portionen in 5 g 25<sup>o</sup>/<sub>10</sub>-iges Äthylendiamin ein, rührt gut um und läßt stehen. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde ist der Kolbeninhalt zu einer weißgrauen Masse erstarrt, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute fast quantitativ. Aus Benzol umkrystallisiert: Große, farblose, perlmutterglänzende Blätter vom Schmp. 178<sup>o</sup>. Leicht löslich in Aceton, Dioxan und Pyridin, gut in Alkohol und Benzol. Zur Analyse trocknen bei 100<sup>o</sup>.

5,432 mg Subst.: 0,982 ccm N (18,5<sup>o</sup>, 751 mm).

$C_{16}H_{18}N_4$  Ber. N 21,05 Gef. N 20,94

Um das Acetylderivat dieser Schiffschen Base zu erhalten, wird o-Aminobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid in den o-Acetylaminobenzaldehyd übergeführt und dieser mit 5<sup>o</sup>/<sub>10</sub>-igem wäßrigen Äthylendiamin kondensiert. Farblose, nadelförmige Krystalle aus Methylalkohol; Schmp. 200<sup>o</sup>. Leicht löslich in Pyridin und heißem Alkohol. Es gelang nicht, das Acetylderivat in ein komplexes Kupfersalz überzuführen.

4,850 mg Subst. (getr. bei 100<sup>o</sup>): 0,680 ccm N (24<sup>o</sup>, 761 mm).

$C_{20}H_{22}O_2N_4$  Ber. N 16,00 Gef. N 16,14

## 2. o-Aminobenzaldehyd-p-phenylendiimin (Sch.)

Man erhitzt 0,6 g o-Aminobenzaldehyd und 0,3 g p-Phenylendiamin in 3 ccm Wasser und  $\frac{1}{2}$  ccm verd Natronlauge 2 Stunden lang anf dem Wasserbad. Es scheidet sich bald ein dunkles Öl aus, das beim Erkalten allmählich erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser ausgekocht, auf Ton getrocknet (Ausbeute 0,75 g) und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Gelbe, verfilzte Nadelchen, die unter teilweiser Zersetzung bei 215<sup>o</sup> schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Pyridin, Es gelang nicht, die Schiffsche Base in Pyridinlösung in ein Kupfersalz überzuführen; sie wurde unverändert wieder zurück erhalten.

5,576 mg Subst. (getr. bei 100<sup>o</sup>): 0,855 ccm N (16<sup>o</sup>, 746 mm).

$C_{20}H_{18}N_4$  Ber. N 17,83 Gef. N 17,78

## 3. o-Aminobenzaldehyd-p,p'-diphenylendiimin (Sch.)

Man schlämmt 1 g o-Aminobenzaldehyd und 1 g Benzidinhydrochlorid in 5 ccm Wasser auf und gibt bis zur stark

alkalischen Reaktion alkoholische Natronlauge hinzu. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der nach 1-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad abgesaugt, mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute quantitativ. Aus Xylol umkrystallisiert: Kleine, gelbe Blättchen vom Schmp. 273—274°, die sich leicht in siedendem Chloroform, Pyridin und Anilin lösen. Die Verbindung ließ sich nicht in ein komplexes Kupfersalz überführen.

6,994 mg Subst. (getr. bei 100°): 0,835 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{26}H_{22}N_4$  Ber. N 14,36 Gef. N 14,10

#### b) Kupfersalze

##### 1. o-Aminobenzalimin-kupfer (Sch.)

Man löst 1,25 g Kupfersulfat in 50 ccm konz. wäßrigem Ammoniak, suspendiert in der Lösung 0,6 g o-Aminobenzaldehyd und erwärmt langsam auf dem Wasserbad. Es entsteht ein krystalliner Niederschlag, der abgesaugt und so lange mit verd. wäßrigem Ammoniak gewaschen wird, bis das Filtrat kupferfrei ist. Olivgrünes, krystallines Pulver (Ausbeute 0,35 g), das sich nicht umkrystallisieren läßt und daher zur Analyse mehrmals mit Benzol, Alkohol und zuletzt mit Wasser ausgekocht werden muß. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Verd. Säuren zersetzen das Salz; gegen verd. Alkalien ist es selbst beim Kochen beständig. Zur Analyse trocknen i. V. über Chlorcalcium.

3,600 mg Subst.: 0,950 mg CuO. — 2,690 mg Subst.: 0,436 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{14}H_{14}N_4Cu$  Ber. Cu 21,06 N 18,57 Gef. Cu 21,08 N 18,81

##### 2. o-Aminobenzaldehyd-äthylendiimin-kupfer (Sch.)

Man schlämmt 2,5 g o-Aminobenzaldehyd-äthylendiimin in 150 ccm 80%-igem Alkohol auf, erhitzt auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden und gibt langsam eine Lösung von 5 g Kupfersulfat in 70 ccm 10%-igem wäßrigem Ammoniak hinzu. Es scheidet sich sofort ein rotbrauner Niederschlag aus, der nach 1-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad heiß abfiltriert, mit verd. Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen und gut getrocknet wird. Ausbeute 1,5 g. Krystallisiert aus Xylol in rotbraunen, glänzenden Blättchen.

Leicht löslich in siedendem Benzol, Pyridin und Anilin mit rotbrauner Farbe. Verd. Säuren zersetzen das Salz sofort; gegen verd. Alkali ist es selbst beim Kochen beständig. Zur Analyse trocknen i. V. bei 135°.

9,778 mg Subst.: 2,356 mg CuO. — 4,550 mg Subst.: 9,825 mg CO<sub>2</sub>,  
1,980 mg H<sub>2</sub>O. — 5,544 mg Subst.: 0,812 ccm N (18°, 751 mm).

C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> Cu	Ber.	Cu 19,39	C 58,63	H 4,89	N 17,10
	Gef.	„ 19,25	„ 58,89	„ 4,87	„ 16,98

### 3. o-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-kupfer (Sch.)

Bei der Darstellung der entsprechenden Schiffschen Base aus o-Aminobenzaldehyd und o-Phenylendiamin in alkalischer Lösung wurde ein gelbbraunes Öl erhalten, das sich nicht kristallisieren ließ, aber direkt weiter verarbeitet werden konnte.

Zur Darstellung des Kupfersalzes kondensiert man 0,8 g o-Aminobenzaldehyd mit 0,4 g o-Phenylendiamin in 3 ccm Wasser und  $\frac{1}{2}$  ccm verd. Natronlauge durch 1-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad. Dann nimmt man das ölige Kondensationsprodukt in 30 ccm Alkohol auf, versetzt mit 1 g Kupferacetat, welches in 20 ccm Wasser aufgeschlämmt ist und kocht das Ganze auf. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad saugt man den entstandenen Niederschlag heiß ab, wäscht ihn mit verd. wäßrigem Ammoniak und mit Wasser, und trocknet ihn auf Ton. Dunkelrotes Pulver; Ausbeute 0,7 g. Krystallisiert aus Pyridin in kleinen, braunroten Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz. Mit braunroter Farbe leicht löslich in Chloroform, Anilin, Pyridin und Nitrobenzol; schwer löslich in Alkohol und Benzol. Verd. Säuren zersetzen das Salz; gegen verd. Alkali ist es selbst beim Kochen beständig. Zur Analyse trocknen bei 100°.

9,274 mg Subst.: 1,944 mg CuO. — 4,760 mg Subst.: 0,622 ccm N  
(20°, 757 mm).

C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> Cu	Ber.	Cu 16,91	N 14,91	Gef.	Cu 16,75	N 15,14
---	------	----------	---------	------	----------	---------

### c) Nickelsalze

#### 1. o-Amino-benzalimin-nickel (Sch.)

Man löst 1,4 g Nickelsulfat in 50 ccm wäßrigem Ammoniak und schlämmt in der Lösung 0,6 g o-Aminobenzaldehyd auf.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbad bildet sich ein roter Niederschlag, der nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen heiß abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wird. Dunkelrotes Pulver; Ausbeute 0,55 g. Aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert: Dunkelrote, rhombische Blättchen, die zur Analyse mehrmals mit Benzol ausgekocht und bei  $100^{\circ}$  i. V. getrocknet werden. Mit roter Farbe gut löslich in heißem Pyridin und heißem Nitrobenzol; heißes Anilin löst mit grüner Farbe. Fast unlöslich in den meisten sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Verdünnte Säuren zersetzen das Salz; gegen verd. Alkalien ist es beständig.

8,940 mg Subst.: 2,256 mg NiO. — 5,380 mg Subst.: 0,875 ccm N ( $21^{\circ}$ , 760 mm).

$C_{14}H_{14}N_4Ni$  Ber. Ni 19,73 N 18,89 Gef. Ni 19,83 18,88

### 2. o-Aminobenzaldehyd-äthylendiimin-nickel (Sch.)

Man kondensiert 0,6 g 50%-iges Äthylendiamin mit 1,2 g o-Aminobenzaldehyd durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad, gibt, ohne das Kondensationsprodukt zu isolieren, 40 ccm Alkohol hinzu und fügt dann zu der am Rückfluß siedenden Aufschlammung 1,4 g Nickelsulfat, gelöst in 25 ccm 10%-igem Ammoniak. Es fällt sofort ein dunkelroter Niederschlag aus, der nach 1-stündigem Erhitzen heiß abgesaugt, mit verd. wäßrigem Ammoniak und mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wird. Braunrotes Pulver; Ausbeute 1,2 g. Krystallisiert aus Anilin und Pyridin in braunen, glänzenden Blättchen; die Lösungsmittel werden nicht angelagert. Mit rotbrauner Farbe leicht löslich in siedendem Pyridin und siedendem Anilin; sehr schwer löslich in den meisten sonstigen organischen Lösungsmitteln. Entspricht im Verhalten gegen Säuren und Alkalien der vorhergehenden Verbindung. Zur Analyse trocknen i. V. bei  $135^{\circ}$ .

0,0417 g Subst.: 0,0202 g  $NiSO_4$ . — 5,848 mg Subst.: 0,884 ccm N ( $20^{\circ}$ , 747 mm).

$C_{16}H_{16}N_4Ni$  Ber. Ni 18,08 N 17,81 Gef. Ni 18,87 N 17,31

### 3. o-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-nickel (Sch.)

Man kondensiert 0,8 g o-Aminobenzaldehyd mit 0,4 g o-Phenylendiamin in 3 ccm Wasser und  $\frac{1}{2}$  ccm verd. Natron-

lauge durch 1-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad, nimmt mit 30 ccm 90<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-igem Alkohol auf, gibt eine Aufschlammung von 1 g Nickelacetat in 2 ccm Wasser hinzu und kocht das Reaktionsgemisch. Es fällt ein dunkel olivgrüner Niederschlag aus, der nach 1/2-stündigem Erhitzen heiß abgesaugt, mehrfach mit verd. Ammoniak und mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Olivgrünes Pulver; Ausbeute 0,7 g. Dünne, verfilzte, grünblaue Nadelchen aus Anilin, die sich mit dunkelroter Farbe in heißem Anilin, Pyridin und Nitrobenzol lösen (Ablaufarfe olivgrün). Verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie die beiden vorhergehenden Verbindungen. Zur Analyse trocknen bei 100<sup>o</sup>.

8,582 mg Subst.: 1,752 mg NiO. — 3,942 mg Subst.: 0,523 ccm N (21<sup>o</sup>, 758 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Ni Ber. N 15,79 N 15,11 Gef. N 16,04 N 15,37

## C<sub>2</sub>. Komplexsalze der Pyrrol- $\alpha$ -aldiminreihe

### a) Schiffische Basen (Grundkörper)

#### 1. Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd-äthylendiimin (Sch.)

Darstellung des Pyrrol- $\alpha$ -aldehyds aus Pyrrol, Chloroform und Alkali. Farblose Nadeln vom Schmp. 40—45<sup>o</sup>. — Man trägt 2,83 g Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd in kleinen Portionen in 15 g 10<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-iges wäßriges Äthylendiamin ein. Es bildet sich ein dicker weißer Niederschlag, der nach kurzem Erwärmen abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkrystallisiert: Farblose, drusig aneinander gelagerte, viereckige Blättchen mit charakteristisch ausgebrochenen Ecken. Schmp. etwa 175<sup>o</sup> u. Zers. Zur Analyse trocknen bei 100<sup>o</sup>.

5,980 mg Subst.: 1,347 ccm N (21,5<sup>o</sup>, 761 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 26,17 Gef. N 26,16

#### 2. Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd-p-phenylendiimin (Sch.)

Man trägt in eine heiße Lösung von 0,35 g Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd in 5 ccm Wasser 0,54 g p-Phenylendiamin ein und erhitzt auf dem Wasserbad. Es scheidet sich bald ein dunkles Öl ab, das allmählich erstarrt. Gelbes Pulver; Ausbeute quantitativ. Aus Xylol unter Zusatz von Tierkohle umkry-



stallisiert: Lange, breite, gelbe Nadeln, die bei 210—212° u. Zers. schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Anilin, leicht löslich in Dioxan und Pyridin. Vor der Analyse trocknen bei 100°.

7,070 mg Subst.: 1,338 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{16}H_{14}N_4$  Ber. N 21,38 Gef. N 21,66

Es gelang nicht, Metallkomplexsalze dieser Schiffschenschen Base zu erhalten. Es entstanden stets schwarze, amorphe, unlösliche Produkte.

### 3. Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd-p, p'-diphenylendiimin (Sch.)

Man trägt in eine Lösung von 0,8 g Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd in 10 ccm verd. Alkohol in kleinen Portionen 0,8 g fein gepulvertes Benzidin ein und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad. Der Kolbeninhalt erstarrt zu einer festen Masse, welche nach dem Erkalten in Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt, mit verd. Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute quantitativ. Krystallisiert aus Xylol in spießigen, teilweise aneinandergelagerten, gelben Nadeln, aus Nitrobenzol in gut ausgebildeten, langen, breiten, gelben Nadeln. Schmp. gegen 270° u. Zers. Zur Analyse Trocknen bei 100°.

6,590 mg Subst.: 0,925 ccm N (23°, 768 mm).

$C_{22}H_{18}N_4$  Ber. N 16,57 Gef. N 16,36

## b) Kupfersalze

### 1. Pyrrol- $\alpha$ -aldimin-kupfer (Sch.)

Man löst auf dem Wasserbad 0,95 g Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd in 30 ccm Wasser, gibt eine Lösung von 2,5 g Kupfersulfat in 20 ccm 10%-igem Ammoniak hinzu und erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbad. Durch tropfenweisen Zusatz von etwas verd. Natronlauge fällt dann ein Niederschlag von braunroten Krystallen aus, der abgesaugt, mit verd. wäbrigem Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen, und neben Chlorcalcium getrocknet wird. Ausbeute 1,0 g. Aus Alkohol: Braunrote, rhombische Blättchen; aus Chloroform: Braunrote, 6-eckige Blättchen. Mit roter Farbe leicht löslich in Aceton, Chloroform und Anilin. Pyridin löst mit grüner Farbe. Mit verd. Säuren tritt langsam

Zersetzung ein; gegen verd. Alkali selbst beim Erwärmen beständig.

7,488 mg Subst.: 2,398 mg CuO. — 4,114 mg Subst.: 0,788 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{10}H_{10}N_4Cu$  Ber. Cu 25,45 N 22,45 Gef. Cu 25,58 N 22,25

### 2. Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd-äthylendiimin-kupfer (Sch.)

Man gibt in der Wärme die Lösungen von 0,64 g der Schiffschens Base in 15 ccm heißem, 90%<sub>o</sub>-igem Alkohol und 0,75 g Kupfersulfat in 20 ccm verd. Ammoniak zusammen. Es fällt ein olivgrüner Niederschlag aus, der nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad abgesaugt, mit wenig verd. wäbrigem Ammoniak und mit Wasser gewaschen und neben Chlorcalcium getrocknet wird. Dunkel olivgrünes Pulver; Ausbeute 0,2 g. Krystallisiert aus Alkohol bei raschem Abkühlen in 6-eckigen, dunkel olivgrünen Blättchen, bei langsamem Abkühlen in breiten, braunschwarzen, graphitisch glänzenden Nadeln. Mit brauner Farbe leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin und Anilin. Gegen verd. Säuren in der Kälte beständig; verd. Alkalien greifen auch beim Erwärmen nicht an. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

5,500 mg Subst.: 1,567 mg CuO. — 3,524 mg Subst.: 0,624 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{12}H_{12}N_4Cu$  Ber. Cu 23,05 N 20,33 Gef. Cu 22,76 N 20,56

### 3. Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd-o-phenylendiimin-kupfer (Sch.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,64 g Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd in heißem Wasser 0,36 g festes o-Phenylendiamin und erhitzt 1 Stunde lang auf dem Wasserbad. Es fällt so die Schiffschens Base als dunkles Öl aus, welches mit Alkohol aufgenommen wird. Man versetzt nun die alkoholische Lösung der Schiffschens Base mit einer Lösung von 1,6 g Kupfersulfat in 50 ccm verd. Ammoniak; es bildet sich ein braungrüner Niederschlag, der nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad abgesaugt, wie üblich gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Dunkel olivgrünes Pulver; Ausbeute 0,55 g. Aus Benzol umkrystallisiert: Grüne, feine Nadelchen, die zur Analyse bei 100° getrocknet werden. Mit roter Farbe und grünem Ablauf sehr leicht löslich in Pyridin; auch löslich in

Benzol, Chloroform, Anilin und Nitrobenzol. Verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie die beiden vorhergehenden Verbindungen.

8,600 mg Subst.: 2,118 mg CuO. — 4,980 mg Subst.: 0,740 ccm N (20,5°, 758 mm).

$C_{16}H_{12}N_4Cu$  Ber. Cu 19,63 N 17,31 Gef. Cu 19,68 N 17,24

#### 4. Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd-p,p'-diphenylendiimin-kupfer (Sch.)

Man fügt zu einer Aufschlammung von 0,34 g der Schiff-schen Base in 15 ccm Pyridin 0,23 g festes Kupferacetat und kocht mehrere Stunden am Rückflußkühler. Es entsteht ein gelbgrüner Niederschlag, der nach dem Erkalten abgesaugt und dann mit Pyridin und mit Benzol ausgekocht wird. Olivgrünes Pulver (Ausbeute 0,3 g), welches so wenig löslich ist, daß es nicht umkrystallisiert werden kann. Verdünnte Säuren zersetzen das Salz schon in der Kälte; gegen verdünntes Alkali ist es auch in der Wärme beständig.

5,955, 5,588 mg Subst.: 1,080, 1,012 mg CuO. — 4,750 mg Subst.: 0,585 ccm N (22°, 765 mm).

$(C_{22}H_{16}N_4Cu)_n$  Ber. Cu 15,89 N 14,02  
Gef. „ 14,49, 14,47 „ 14,34

Der zu geringe Kupfergehalt deutet darauf hin, daß dem Salz etwas freie Schiff-sche Base beigemischt war. Ein Nickel-salz der Reihe darzustellen gelang überhaupt nicht.

#### c) Nickelsalze

##### 1. Pyrrol- $\alpha$ -aldimin-nickel (Sch.)

Man gibt zu einer warmen Lösung von 0,95 g Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd in 30 ccm Wasser eine Lösung von 2,8 g Nickel-sulfat in 30 ccm 20%-igem wäßrigem Ammoniak und erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbad. Auf tropfenweisen Zusatz von verd. Natronlauge fällt dann ein flockiger, gelbroter Niederschlag aus (Ausbeute 0,9 g), der nach dem Waschen mit verd. Ammoniak und mit Wasser und nach dem Trocknen bei 100° aus Xylol umkrystallisiert wird. Flitterartige, orangefarbene Nadeln, die sich leicht mit oranger Farbe in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol lösen. Gegen verd. Säuren in der Kälte be-

ständig. Verd. Alkali greift auch in der Wärme nicht an. Zur Analyse trocknen bei 100°.

0,0362 g Subst.: 0,0229 g NiSO<sub>4</sub>. — 3,628 mg Subst.: 0,718 ccm N (23°, 768 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Ni Ber. Ni 23,93 N 22,90 Gef. Ni 23,99 N 23,06

## 2. Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd-äthylendiimin-nickel [Sch.<sup>1)</sup>]

Man fügt zu einer Lösung von 1 g der Schiffschen Base in 50 ccm siedendem Alkohol langsam eine Lösung von 1,4 g Nickelsulfat in 50 ccm 10%<sup>o</sup>-igem wäßrigem Ammoniak. Es entsteht sofort eine intensive Rotfärbung, dann beginnt ein rotbrauner Niederschlag auszufallen, dem sich beim Erkalten lange rote Nadeln beigesellen. Durch Zusatz von Wasser wird die Ausbeute an Komplexsalz vermehrt. Man saugt den gesamten Niederschlag ab, wäscht ihn mit verd. Ammoniak, trocknet ihn bei 100° (Ausbeute 0,55 g) und krystallisiert ihn aus 90%<sup>o</sup>-igem wäßrigem Alkohol um. Zentimeterlange, breite, rote Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Benzol, Pyridin und Anilin lösen. Verhalten gegen Säuren und gegen Alkalien wie bei Verbindung 1. Zur Analyse trocknen bei 100°.

0,0430 g Subst.: 0,0246 g NiSO<sub>4</sub>. — 2,970 mg Subst.: 0,534 ccm N (22°, 761 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Ni Ber. Ni 21,63 N 20,70 Gef. Ni 21,70 N 20,83

## 3. Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd-o-phenylendiimin-nickel (Sch.)

Man löst 0,64 g Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd in 10 ccm heißem Wasser, gibt 0,36 g festes o-Phenylendiamin hinzu, erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbad und nimmt die ölige Schiffsche Base mit Alkohol auf. Dann fügt man zu der alkoholischen Lösung eine Lösung von 1,9 g Nickelsulfat in 50 ccm verd. wäßrigem Ammoniak, erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbad, saugt den roten Niederschlag des Komplexsalzes heiß ab, wäscht ihn mit verd. Ammoniak und mit Wasser und trocknet ihn bei 100°. Ausbeute 0,5 g. Aus Xylol umkrystallisiert: Lange, feine, braunrote Nadelchen, die sich mit intensiv dunkelroter Farbe leicht in Chloroform, Anilin und Pyridin lösen. Gegen verd. Säuren

<sup>1)</sup> Es gelang nicht ein entsprechendes Uranyl- und Vanadinsalz darzustellen.

und verd. Alkali auch beim Erwärmen beständig. Zur Analyse trocknen bei 100° i. V.

6,018 mg Subst.: 1,408 mg NiO. — 3,640 mg Subst.: 0,553 ccm N (20°, 760 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Ni Ber. Ni 18,37 N 17,58 Gef. Ni 18,38 N 17,67

## D<sub>1</sub>. Komplexsalze der o-Oxyazoreihe

### a) Kupfersalze

#### 1. Benzol-azo-p-kresol-kupfer (Sch.)

Darstellung des Benzol-azo-p-kresols nach E. Nölting<sup>1)</sup>. Orangerote Blätter vom Schmp. 104°. — Zur Darstellung des Komplexsalzes versetzt man eine Lösung von 3,15 g Azokörper in 50 ccm Alkohol mit einer Lösung von 3,75 g Kupfersulfat in 50 ccm 10<sup>0/0</sup>-igem wäßrigem Ammoniak, kocht am Rückflußkühler, saugt den braunen Niederschlag ab, wäscht ihn mit wäßrigem Ammoniak und mit Wasser und trocknet ihn bei 100°; Ausbeute 2,9 g. Aus Xylol umkrystallisiert: Sehr kleine, braune Nadelchen vom Schmp. 214—216°. Mit tief braunroter Farbe leicht löslich in Pyridin; schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform. Durch verd. Säuren wird das Komplexsalz unter Rückbildung des Azofarbstoffes zersetzt. Zur Analyse trocknen bei 100°.

0,0319, 0,0626 g Subst.: 0,00507, 0,0100 g CuO. — 5,066 mg Subst.: 0,496 ccm N (22°, 771 mm).

C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Cu	Ber. Cu 13,08	N 11,53
	Gef. „ 12,68, 12,76	„ 11,49

Aus m- und p-Oxyazobenzol lassen sich keine Kupferkomplexsalze erhalten. Beim Aufarbeiten der Reaktionsprodukte werden stets die freien Azokörper zurückerhalten.

m-Oxyazobenzol wurde nach dem in Bonn ausgearbeiteten Entmethylierungsverfahren<sup>2)</sup> aus dem entsprechenden Methoxykörper in Benzollösung mit Aluminiumbromid erhalten. Die Ausbeute war gut.

<sup>1)</sup> Ber. 17, 352 (1884).

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer und E. Haack, Ann. Chem. 460, 156 (1927); P. Pfeiffer u. W. Loewe, dies. Journ. [2] 147, 293 (1937).

## 2. Benzol-azo-resorcin-kupfer (Sch.)

Darstellung von Benzolazoresorcin nach W. Will<sup>1)</sup>. Aus Alkohol: Rote Nadeln vom Schmp. 170°. — Zur Darstellung des Komplexsalzes gibt man zur Lösung von 2,15 g Benzolazoresorcin in 100 ccm 50<sup>o</sup>/<sub>100</sub>-igem Alkohol 1 g Natriumacetat und 2,2 g Kupferacetat und kocht am Rückflußkühler. Brauner, krystalliner Niederschlag; Ausbeute 1,7 g. Krystallisiert aus heißer alkoholischer Lösung nach Zugabe von Wasser in kleinen, braunschwarzen, breiten Nadelchen; aus heißem Benzol in langen, glänzenden, grünen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Pyridin; schwer löslich in Benzol und Xylol. Wäßrige Alkalien lösen ohne Zersetzung mit dunkel rotbrauner Farbe. Gegen verd. Essigsäure ist das Salz in der Kälte ebenfalls beständig; durch verd. Salzsäure wird es zerstört, wobei der reine Farbstoff zurückgebildet wird. Zur Analyse trocknen bei 140°.

8,600 mg Subst.: 1,380 mg CuO. — 4,250 mg Subst.: 0,423 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{24}H_{18}O_4N_4Cu$  Ber. Cu 12,97 N 11,44 Gef. Cu 12,82 N 11,62

Methylierung des Komplexsalzes. Man löst 0,49 g Komplexsalz in 30 ccm n/5-Kalilauge, gibt in mehreren Portionen 1 g Dimethylsulfat hinzu und schüttelt jedesmal gut durch. Es bildet sich bald eine feine Aufschlammung des Methyläthers, die sich kaum filtrieren läßt. Verdünnt man aber mit destilliertem Wasser und läßt 24 Stunden stehen, so gelingt die Filtration besser. Waschen des Filtrerrückstands mit stark verd. Kalilauge, dann mit Wasser; Trocknen auf Ton. Kaffeebraunes Pulver; Ausbeute 0,25 g. Aus Benzol umkrystallisiert: Kaffeebraune, feine Nadelchen, die in der Kälte gut löslich in Pyridin sind, sich in der Wärme auch in Benzol und Xylol lösen. Beim Schütteln mit verd. Salzsäure bildet sich unter Zerstörung des Komplexes der p-Methyläther des Benzolazoresorcins vom Schmp. 113°. Zur Analyse trocknen bei 100°.

8,084 mg Subst.: 1,228 mg CuO. — 6,412 mg Subst.: 0,604 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{26}H_{22}O_4N_4Cu$  Ber. Cu 12,27 N 10,82 Gef. Cu 12,14 N 10,81

<sup>1)</sup> Ber. 20, 1121 (1887).

Benzoylderivat des Komplexsalzes. Man löst 0,49 g Komplexsalz in 30 ccm n/5-KOH und gibt unter gutem Schütteln so viel Benzoylchlorid hinzu, daß die Lösung nach Beendigung der Reaktion ganz schwach sauer reagiert. Es bildet sich ein flockiger, brauner Niederschlag, den man mit Alkohol auskocht und auf Ton trocknet. Ausbeute 0,65 g. Krystallisiert aus Xylol, Anilin und Pyridin in haarartigen, braunen Nadelchen. Versetzt man die heiße Lösung in Pyridin langsam mit heißem Alkohol, so krystallisieren dünne, verfilzte, kaffeebraune Nadelchen aus, die pyridinhaltig sind. Leicht löslich mit tief braunroter Farbe in siedendem Pyridin und Anilin; schwer löslich in den gebräuchlichen üblichen Lösungsmitteln. Zur Analyse trocknen bei 140°.

7,726 mg Subst.: 0,852 mg CuO. — 3,232, 7,198 mg Subst.: 0,245 (19°, 751 mm), 0,530 (17°, 751 mm) ccm N.

$C_{35}H_{20}O_6N_4Cu$ , $\frac{1}{2} C_5H_5N$	Ber. Cu 8,62	N 8,55
	Gef. „ 8,81	„ 8,76, 8,57

Cu : N = 1 : 4,4 bzw. 1 : 4,6.

Erwärmt man die Verbindung kurze Zeit mit 2/n-Salzsäure auf 80°, so tritt nur geringfügige Zersetzung ein. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure zersetzt sie sich aber schnell, wobei die Farbe der aufgeschlämmten Substanz von Braun nach Orange-gelb umschlägt. Krystallisiert man jetzt den Niederschlag aus Äthylalkohol, dann aus Methylalkohol um, so erhält man kleine, rhombische, rote Blättchen, die sich zu roten, mattglänzenden, gefiederten Aggregaten zusammenlagern. Der Schmelzpunkt liegt bei 139°. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Es liegt hier das noch unbekannte p-Benzoyl-benzolazoresorcin vor. Zur Analyse trocknen bei 100°.

6,370 mg Subst.: 0,505 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{19}H_{14}O_3N_2$	Ber. N 8,81	Gef. N 9,10
----------------------	-------------	-------------

### 3. o,o'-Dioxyazobenzol-kupfer (Sch.)

Darstellung des o,o'-Dioxyazobenzols nach R. Willstätter<sup>1)</sup>. Goldgelbe, glänzende Nadeln. — Zur Darstellung des Komplexsalzes trägt man in die siedende Lösung von 0,7 g Kupferacetat

<sup>1)</sup> Ber. 39, 3501 (1906).

in 200 ccm Alkohol 0,8 g o,o'-Dioxyazobenzol ein und kocht 1 Stunde am Rückflußkühler. Es bildet sich ein brauner, krystallinischer Niederschlag, der mit heißem Alkohol ausgewaschen wird. Aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert: Feine, kaffeebraune Nadelchen mit grünen Oberflächenschimmer, die zur Analyse mit Benzol ausgekocht und bei 140° i. V. getrocknet werden. Mit intensiv braunroter Farbe leicht löslich in Anilin und Pyridin; schwer löslich in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln.

6,578 mg Subst.: 1,912 mg CuO. — 6,120 mg Subst.: 0,524 ccm N (18°, 752 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cu Ber. Cu 23,05 N 10,16 Gef. Cu 23,22 N 9,94

Das Komplexsalz löst sich in einem Gemisch von Methylalkohol und konz. wäßrigem Ammoniak in der Siedebitze mit dunkelroter Farbe. Beim Erkalten fallen braune Nadeln aus, die einen grünen Oberflächenglanz besitzen. Nach der Analyse der lufttrocknen Substanz liegt eine Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cu, NH<sub>3</sub>,  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O vor.

0,5500 g Subst. gaben bei 135° i. V. einen Gewichtsverlust von 0,0486 g. — 5,404 mg Subst.: 1,412 mg CuO. — 3,382 mg Subst.: 0,410 ccm N (23°, 755 mm).

Ber.	Cu	21,06	N	13,93	NH <sub>3</sub> + $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	8,62
Gef.	„	20,87	„	13,89	„	8,84

#### 4. Kupferverbindungen

der Benzol-azo- $\beta$ -naphthol-4-sulfonsäure (Sch.)

Die angewandte Benzol-azo-naphthol-sulfonsäure<sup>1)</sup> bildete violette Nadeln.

##### *Normales Kupfersalz der Benzolazonaphthol-sulfonsäure*

Man gibt zu einer Lösung von 3,3 g der Sulfonsäure in 50 ccm Wasser eine Lösung von 2,5 g Kupfersulfat in 25 ccm Wasser. Es scheidet sich langsam ein gelber Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder auflöst. Man läßt erkalten, filtriert ab und wäscht den orangegelben Niederschlag (2,4 g) mit wenig Wasser. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Lange, dünne, gelbe Nadeln.

<sup>1)</sup> P. Griess, Ber. 11, 2198 (1878).



## Wasserhaltiges Salz.

0,2502 g Subst. verloren bei 140° 0,0350 g. — 0,6637 g Subst. verloren bei 140° 0,0941 g.

$[C_{32}H_{22}O_8N_4S_2]Cu$ ,  $6\frac{1}{2} H_2O$  Ber.  $H_2O$  14,01 Gef.  $H_2O$  13,99, 14,18

## Wasserfreies Salz (Farbe dunkel braunrot).

0,3089 g Subst.: 0,0841 g  $CuO$ .

$[C_{32}H_{22}O_8N_4S_2]Cu$  Ber.  $Cu$  8,85 Gef.  $Cu$  8,82

Auf Zusatz von Natronlauge zu einer verd. wäßrigen Lösung des Kupfersalzes findet keine Abscheidung von Kupferhydroxyd statt. Bei relativ großer Konzentration des Kupfersalzes scheidet sich das schwerlösliche Kaliumsalz der Kupferkomplexsäure aus.

Leitet man über das wasserfreie Kupfersalz trocknes Ammoniak, so werden 11,60%  $NH_3$  aufgenommen; für die Aufnahme von 5 Molekülen Ammoniak berechnen sich 11,83%.

*Di-äthylendiamin-kupfersalz der Benzolazo-naphtholsulfonsäure*

Man kocht eine Lösung von 2,43 g des Kupfersalzes der Kupfer-benzolazonaphtholsulfonsäure in 2—3%-igem wäßrigem Äthylendiamin  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflußkühler. Es bildet sich eine intensiv braunrote Lösung, aus der beim Abkühlen rotbraune Nadeln auskrystallisieren (Ausbeute 2,1 g), die mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Krystallisiert aus 2%-igem wäßrigem Äthylendiamin in prächtigen, glänzenden, rotbraunen Nadeln. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

0,5551 g Subst. verloren bei 135° 0,324 g. — 5,630, 9,376 mg Subst.: 0,508, 0,868 mg  $CuO$ . — 4,776 mg Subst.: 0,520 ccm  $N$  (18°, 756 mm).

$[C_{32}H_{22}C_8N_4S_2]Cu$ , 2 en,  $3H_2O$  Ber.  $Cu$  7,12  $N$  12,56  $H_2O$  6,06  
Gef. „ 7,21, 7,40 „ 12,70 „ 5,84

$Cu : N = 1 : 7,94$

*Kupfersalz der Kupfer-benzolazonaphtholsulfonsäure*

Man löst 6,56 g Benzolnaphtholsulfonsäure in 200 ccm 50%-igem Alkohol, filtriert, erhitzt zum Sieden und läßt durch den Kühler in kleinen Portionen eine Lösung von 7,4 g Kupfersulfat in 100 ccm verd. wäßrigem Ammoniak zufließen. Es beginnt bald die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen abgesaugt, mit verd. Ammoniak, dann mit Alkohol und Wasser gewaschen und auf

Ton getrocknet wird. Prächtige grüne Nadelchen (Ausbeute 7,2 g), die sich nicht umkrystallisieren lassen. Ein reineres Produkt wird erhalten, wenn man das normale Kupfersalz der Benzolazonaphtholsulfonsäure mit konz. wäßrigem Ammoniak kocht. Zur Analyse wurde die Substanz bei 140° getrocknet.

0,1661 g Subst.: 0,0334 g CuO. — 12,242 mg Subst.: 1,105 ccm N (18,5°, 767 mm).

$[C_{32}H_{20}O_8N_4S_2Cu]Cu, 2NH_3$	Ber.	Cu 15,64	N 10,34
	Gef.	„ 16,06	„ 10,67
Cu : N = 1 : 3,01			

*Kaliumsalz der Kupfer-benzolazonaphtholsulfonsäure*

Man trägt 2,43 g des Kupfersalzes der Kupfer-benzolazonaphtholsulfonsäure in 50 ccm n-Kalilauge ein und erhitzt kurz auf 70—80°, wobei der größte Teil des Salzes mit intensiv rotbrauner Farbe in Lösung geht. Man kühlt mit Eis, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig Wasser. Zur Reinigung löst man den Rückstand in heißem Wasser, filtriert und engt das Filtrat zur Krystallisation ein. Es scheiden sich rotbraun-violette Blättchen aus, die abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet werden. Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Zur Analyse trocknen bei 135° i. V.

0,1519 g Subst.: 0,0155 g CuO, 0,0335 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 6,032 mg Subst.: 0,366 ccm N (19°, 752 mm).

$[C_{32}H_{20}O_8N_4S_2Cu]K_2$	Ber.	Cu 8,00	K 9,83	N 7,06
	Gef.	„ 8,15	„ 9,90	„ 7,02

Man kommt zur gleichen Verbindung, wenn man das Kupfersalz der Benzolazonaphtholsulfonsäure oder die Äthylen-diaminverbindung dieses Kupfersalzes in der angegebenen Weise mit Kalilauge behandelt.

*Bariumsalz der Kupfer-benzolazonaphtholsulfonsäure*

Man gibt 0,8 g des Kaliumsalzes der Kupferkomplexsäure in 50 ccm  $\frac{1}{2}$  n-Bariumchloridlösung, kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, saugt den braunen, flockigen Niederschlag ab, kocht ihn mehrmals mit Wasser aus und trocknet ihn auf Ton. Dunkel rotviolettes Pulver (Ausbeute 0,8 g), das sich nicht umkrystalli-

sieren läßt. Schwer löslich in kaltem wie warmem Wasser. Zur Analyse trocknen bei 135° i. V.

0,0886 g Subst.: 0,0080 g CuO, 0,0238 g BaSO<sub>4</sub>. — 8,626 mg Subst.: 0,466 ccm N (15,5°, 759 mm).

[C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Cu]Ba	Ber. Cu 7,44	Ba 16,12	N 6,57
	Gef. „ 7,21	„ 15,80	„ 6,38

## b) Nickelsalze

### 1. o-Oxyazobenzol-nickel

Darstellung des o-Oxyazobenzols nach E. Bamberger<sup>1)</sup>. Orangerote Kryställchen vom Schmp. 79–80°. — Zur Darstellung des Komplexsalzes versetzt man eine Lösung von 0,6 g o-Oxyazobenzol in 50 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0,84 g Nickelsulfat in 20 ccm verd. wäßrigem Ammoniak und kocht 1 Stunde lang am Rückflußkühler. Es scheidet sich ein dunkelgrüner krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit verd. Ammoniak und dann mit kaltem Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 0,55 g. Aus Alkohol umkrystallisiert: dunkelgrüne lange, dünne Nadeln, die sich in Benzol und Chloroform leicht mit braunroter Farbe lösen. Pyridin löst spielend mit blutroter Farbe. Die Verbindung ist alkalibeständig; durch Säuren wird sie unter Rückbildung des Oxyazobenzols zersetzt. Zur Analyse trocknen bei 100°.

5,897 mg Subst.: 0,984 mg NiO. — 5,262 mg Subst.: 0,562 ccm N (17,5°, 755 mm).

C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni	Ber. Ni 12,93	N 12,38	Gef. Ni 13,11	N 12,47
--	---------------	---------	---------------	---------

### 2. Benzol-azo-resorcin-nickel (Sch.)

Man erhitzt eine Lösung von 2,15 g Benzol-azo-resorcin in 100 ccm 50%-igem Alkohol zum Sieden, gibt 2,8 g Nickelsulfat hinzu, löst in 50 ccm verd. wäßrigem Ammoniak und kocht 4 Stunden lang am Rückflußkühler. Dann saugt man den krystallinen, dunkel rotbraunen Niederschlag ab, wäscht ihn mit verd. wäßrigem Ammoniak und verd. Alkohol und trocknet ihn auf Ton. Ausbeute 2,0 g. Aus Alkohol umkrystallisiert: Dunkelbraune, fast schwarze Blättchen, die sich leicht in Alkohol, Chloroform und Pyridin, schwer in Benzol

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3189 (1900).

und Xylol lösen. Durch verd. Salzsäure wird das Salz sehr schnell zersetzt. Wäßrige Alkalien lösen mit dunkel rotbrauner Farbe. Nach einigem Stehen tritt Zersetzung unter Abscheidung von Nickelhydroxyd ein; säuert man dann mit Essigsäure an, so fällt der freie Azokörper aus. Zur Analyse trocknen bei 140°.

12,036 mg Subst.: 1,842 mg NiO. — 4,826 mg Subst.: 0,479 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{24}H_{18}O_4N_4Ni$  Ber. Ni 12,05 N 11,56 Gef. Ni 12,31 N 11,73

### 3. Nickelsalz

der Benzol-azo- $\beta$ -naphthol-4-sulfonsäure (Sch.)

Man gibt zur Lösung von 3,3 g Sulfonsäure in 100 ccm Wasser eine Lösung von 2,8 g Nickelsulfat in 50 ccm Wasser. Es fällt sofort ein dicker gelber Niederschlag aus, der nach 1-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 2,5 g. Aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure wird mit Nickelsulfat das gleiche Salz erhalten. Mit orangegelber Farbe schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit braunroter Farbe. In alkalischer Lösung tritt schnell Zersetzung unter Abscheidung von Nickelhydroxyd ein. Das Salz wird bei 140° wasserfrei und ist dann hellrot gefärbt. Analysiert wurde das lufttrockne Salz.

0,4130 g Subst. verloren bei 140° 0,0529 g. — 0,3205 g Subst. verloren bei 140° 0,0408 g. — 0,1580, 0,2015 g Subst.: 0,0300, 0,0378 g NiSO<sub>4</sub>.

$[C_{32}H_{22}O_8N_4S_2][Ni(OH)_6]$	Ber. Ni 7,13	H <sub>2</sub> O 13,16
	Gef. „ 7,21, 7,12	„ 12,81, 12,73

0,2797 g wasserfreies rotes Salz nahmen im trocknen Ammoniakstrom unter Farbänderung nach Hellbraun 0,0408 g Ammoniak auf.

Für die Aufnahme von 6 Molekülen NH<sub>3</sub> berechnet sich eine Gewichtszunahme von 14,32%, gefunden 14,59%.

### 4. Triäthylendiaminnickelsalz

der Benzol-azo- $\beta$ -naphtholsulfonsäure (Sch.)

Man kocht das Nickelsalz der Säure einige Zeit mit verd. wäßrigem Äthylendiamin und filtriert heiß. Aus dem Filtrat fallen rote, mikroskopisch feine Nadelchen aus, die sich aus

Wasser umkrystallisieren lassen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, unlöslich in organischen Lösungsmitteln; wäßrige Alkalien zersetzen das Salz. Zur Analyse trocknen i. V. bei 135°.

0,0960 g Subst.: 0,0160 g NiSO<sub>4</sub>. — 5,500 mg Subst.: 0,736 ccm N (14,5°, 746 mm).

[C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ][Ni en <sub>3</sub> ]	Ber. Ni 6,56	N 15,69
	Gef. „ 6,32	„ 15,58

### c) Kobaltsalz.

#### 1. Benzol-azo-β-naphthol-kobalt (III) (Sch.)

Man versetzt 0,86 g Benzol-azo-β-naphthol, gelöst in 20 ccm siedendem Alkohol, mit einer Lösung von 0,55 g Chloropentammin-kobaltchlorid in 10 ccm heißem, verd., wäßrigem Ammoniak und kocht das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Es bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag, der heiß abgesaugt und mehrmals mit wäßrigem Ammoniak und mit Alkohol ausgekocht wird. Ausbeute 0,9 g. Krystallisiert aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzol in kurzen, breiten, braunschwarzen, glänzenden Nadeln. Mit rotbrauner Farbe sehr leicht löslich in Benzol, Dioxan, Chloroform, Anilin und Pyridin; leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Beständig gegen wäßriges Alkali; durch Säuren tritt Zersetzung unter Bildung des freien Azokörpers ein. Zur Analyse trocknen bei 100°.

0,0379 g Subst.: 0,0072 g CoSO<sub>4</sub>. — 5,458 mg Subst.: 0,498 ccm N (21°, 758 mm).

C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>Co Ber. Co 7,38 N 10,50 Ber. Co 7,22 N 10,57

### D<sub>3</sub>. Komplexsalze der o-Aminoazoreihe und der Benzolazopyrrolreihe

#### 1. Benzol-azo-β-naphthylamin-kobalt (III) (Sch.)

Darstellung des Azokörpers nach E. Bamberger<sup>1)</sup>; gelbes Pulver vom Schmp. 102°. — Zur Darstellung des Komplexsalzes versetzt man eine Lösung von 1,5 g des Azokörpers in 50 ccm siedendem Alkohol mit einer Lösung von 1 g Chloropentammin-kobaltchlorid in 20 ccm heißem, verd. wäßrigem

<sup>1)</sup> Ber. 22, 1376 (1889).

Ammoniak und erhitzt am Rückflußkühler. Es scheidet sich bald ein dunkler Niederschlag ab, der nach  $\frac{1}{2}$  Stunde heiß abgesaugt, mehrmals mit Alkohol, wäßrigem Ammoniak und Wasser ausgekocht und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 1,2 g. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in Pyridin, filtriert und fällt das Filtrat mit Wasser. Dunkelbraunes Pulver. Läßt man die Komponenten in berechneten Mengen in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung mehrere Tage bei erhöhter Temperatur aufeinander einwirken, so erhält man das Komplexsalz in kurzen, breiten, schwarzen Nadeln. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin, unlöslich in Wasser. Bei längerem Erhitzen der Lösungen tritt Zersetzung ein. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0415 g Subst.: 0,0080 g  $\text{CoSO}_4$ . — 6,270 mg Subst.: 0,843 ccm N (19°, 757 mm).

$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_9\text{Co}$  Ber. Co 7,43 N 15,81 Gef. Co 7,33 N 15,66

## 2. Benzol-azo-pyrrol-nickel (Sch.)

Darstellung des Azokörpers nach O. Fischer<sup>1)</sup>; goldgelbe Nadeln vom Schmp. 62°. — Man nimmt 3,4 g rohes Benzol-azopyrrol mit 100 ccm Alkohol auf und gibt in der Siedehitze langsam eine Lösung von 4,6 g Nickelsulfat in 50 ccm konz. wäßrigem Ammoniak hinzu. Es fällt sofort ein dunkler Niederschlag aus; nachdem man noch 1 Stunde lang auf lebhaft siedendem Wasserbad erwärmt hat, saugt man den Niederschlag heiß ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn auf Ton. Grünschwartzes, krystallinisches Pulver; Ausbeute 3,2 g. Man krystallisiert zunächst aus 80 %-igem wäßrigem Pyridin, dann noch 2-mal aus einem Gemisch von 3 Teilen Alkohol und einem Teil Chloroform um. Prachtvoll glänzende, grüne Nadeln, die mit roter Farbe und grünem Ablauf leicht löslich in Chloroform, Benzol, Pyridin und Anilin sind. Durch verdünntes Alkali wird das Salz in der Hitze zersetzt. Zur Analyse trocknen i. V. bei 100°.

7,362 mg Subst.: 1,392 mg NiO. — 4,080 mg Subst.: 0,746 ccm N (21°, 760 mm). — 4,961, 33,25 mg Subst.: 10,925, 73,75 mg  $\text{CO}_2$ , 1,800, 12,26 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

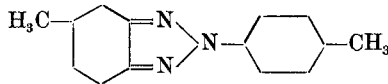
<sup>1)</sup> Ber. 19, 2252 (1886).

$C_{20}H_{16}N_6Ni$	Ber.	Ni 14,68	N 21,08	C 60,23	H 4,02
	Gef.	„ 14,86	„ 21,23	„ 60,06, 60,49	„ 4,06, 4,13

3. Versuch zur Darstellung  
eines komplexen Kupfersalzes des 6-Amino-  
3,4'-dimethylazobenzols (Sch.)

Darstellung des Azokörpers nach E. Nölting und O. N. Witt<sup>1)</sup>; krystallinisches, braunrotes Produkt vom Schmelzpunkt 116°.

Als 0,65 g des Azokörpers in alkoholischer Lösung mit einer wäßrigen ammoniakalischen Lösung von 0,5 g Kupfersulfat gekocht wurden, entstanden rotbraune Nadeln vom Schmp. 92°, die frei von Kupfer waren. Nach mehrfachem Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Alkohol lagen feine, fast farblose Nadelchen vor, die bei 125° schmolzen. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem Zinckeschen Benzotriazolderivat

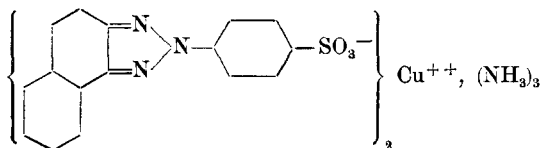


vom Schmp. 125—126°. Das Kupfersulfat hatte also lediglich oxydierend gewirkt.

4. Versuch zur Darstellung eines komplexen Kupfersalzes  
der Benzol-azo-β-naphthylamin-4'-sulfonsäure (Sch.)

Man löst 1,8 g des Kaliumsalzes der Sulfonsäure in 10 ccm Wasser, gibt eine Lösung von 1,25 g Kupfersulfat in 50 ccm konz. wäßrigem Ammoniak hinzu und erhitzt 10 Minuten lang auf lebhaft siedendem Wasserbad. Die ursprünglich rotbraune Flüssigkeit färbt sich rasch rein blau und es fällt ein krystallinischer, hellblauer Niederschlag aus, der abgesaugt, mehrmals mit wäßrigem Ammoniak und mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 1,5 g. Die Verbindung läßt sich in kleinen Mengen aus verd. wäßrigem Ammoniak umkrystallisieren: Hellblaue, glänzende, sehr breite Nadeln. Nach der Analyse und den Eigenschaften liegt hier ein ammoniakalisches Kupfersalz der Sulfonsäure des Phenyl-naphthotriazols von der Formel:

<sup>1)</sup> Ber. 17, 78 (1884).



VOR.

0,0403 g Subst.: 0,0041 g CuO. — 6,774 mg Subst.: 9,963 ccm N  
(20°, 758 mm).

Ber. Cu 8,33 N 16,56 Gef. Cu 8,12 N 16,52

Beim Erhitzen auf 150° gibt das Salz 1 Molekül Ammoniak ab unter Farbänderung von Hellblau nach Hellgrün. Für ein Diammoniakat berechnen sich 15,02% N; gefunden wurden 15,12% N.

Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelbgrüner Farbe, während der ursprüngliche Azokörper eine intensiv blaue Lösung gibt. Verd. Natronlauge zersetzt beim Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxyd; beim Erkalten krystallisiert aus dem Filtrat das Natriumsalz der Phenyl-naphthotriazol-sulfonsäure in glänzenden, farblosen Flittern aus. Leitet man in die heiße Aufschlammung des Kupfersalzes in stark verd. wäßriger Salzsäure Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich schwarzes Schwefelkupfer; das Filtrat gibt beim Erkalten farblose, glänzende Blättchen der freien Phenyl-naphthotriazol-sulfonsäure, die sich gut aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen. Witt<sup>1)</sup> stellte diese Säure aus dem Kaliumsalz mit Salzsäure dar.

Für das gleiche Kupfersalz gibt Crippa<sup>2)</sup> die eigenartige Formel



an. Wir fanden aber, daß die Verbindung vollständig kaliumfrei ist. Crippa hat keine Kaliumbestimmung ausgeführt. Seine Analysenwerte für Cu und N (16,30 und 7,77) stimmen mit unseren Werten ganz gut überein.

<sup>1)</sup> O. N. Witt, Ber. 27, 2375 (1894).

<sup>2)</sup> G. B. Crippa, Gazz. chim. ital. 58, 716 (1928).

Bonn, Chemisches Institut, im August 1937.