

Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

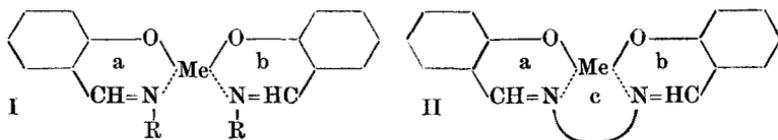
## Zur Stereochemie spiranartiger Komplexsalze (Beitrag zur Kenntnis des Cottoneffekts)

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

Mit 24 Abbildungen

(Eingegangen am 11. März 1938)

In der letzten Arbeit über innere Komplexsalze<sup>1)</sup> haben wir zahlreiche Spiransysteme beschrieben, die sich auf die beiden Formeln I und II beziehen lassen; in ihnen ist das Zentralatom vor allem Kupfer und Nickel.



Es konnte gezeigt werden, daß diese Verbindungen engste konstitutionelle Beziehungen zu manchen anderen Verbindungsklassen, so z. B. zu den Schwermetallsalzen der o-Oxyazokörper aufweisen.

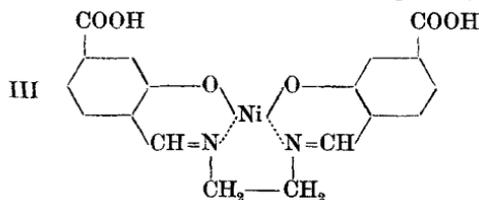
Die Frage nach der Konstitution all dieser Verbindungen kann als erledigt betrachtet werden. In der vorliegenden Arbeit soll an Hand zahlreicher Experimente versucht werden, näheren Aufschluß über ihre Konfiguration zu erhalten. Es handelt sich im wesentlichen um die Frage, ob die beiden Ringssysteme a und b in einer einzigen Ebene liegen, oder ob sie schräg bzw. senkrecht zueinander stehen. Im ersteren Falle läge eine plane Lagerung vor, im letzteren Falle aber eine mehr oder weniger ausgeprägte tetraedrische Gruppierung, durch welche das Metallatom ein Asymmetriezentrum würde.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 149, 217 (1937).

Wir beginnen mit der Besprechung der „tricyclischen Systeme“<sup>1)</sup>, die wir zuerst untersucht haben.

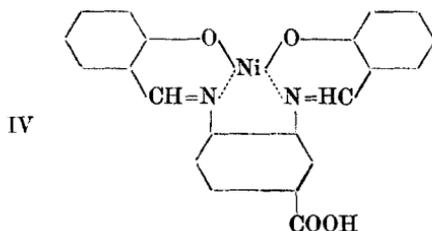
Es lag nahe, zu versuchen, die Komplexsalze in optisch-aktive Formen zu zerlegen. Würde eine solche Spaltung gelingen, so wäre eine plane Lagerung ohne weiteres ausgeschlossen. Die Lagerung der vier Liganden um das Zentralatom müßte dann eine räumliche sein.

Wir stellten uns daher die Komplexsäure III dar<sup>2)</sup>, doch scheiterten alle Versuche, diese Säure zu spalten, daran, daß



ihre Salze ein außerordentlich geringes Krystallisationsvermögen besitzen.

Besser krystallisieren die Salze der Monocarbonsäure IV; sie ließen sich aber weder mit d-Coniin noch mit aktivem Tri-



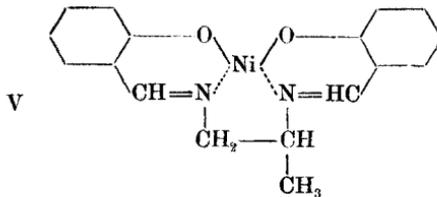
äthylendiamin-kobalti-bromid in optisch-aktive Formen zerlegen. Auch zeigte der l-Menthylester in 0,1 %-iger Lösung ( $l = 1$  dcm) keine meßbare Drehung; sie hätte beim positiven Ausfall der Spaltung sehr groß sein müssen.

Wir führten nun in das Komplexmolekül vom Typus II ein asymmetrisches C-Atom ein. Indem wir Salicylaldehydnickel mit inaktivem Propylendiamin kondensierten, erhielten

<sup>1)</sup> Die Bezeichnungen „bicyclisch“ und „tricyclisch“ beziehen sich in der vorliegenden Arbeit auf die Nebenvaleurenzringe. Die Bezeichnungen d- und l- beziehen sich fast stets auf Drehungssinne, auf Konfigurationen nur dann, wenn das Zeichen (+) bzw. (-) hinzugefügt ist.

<sup>2)</sup> Über die Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Komplexsalze vgl. den experimentellen Teil.

wir die Verbindung V, die bei Annahme tetraedrischer Gruppierung um das Nickelatom in den folgenden beiden isomeren

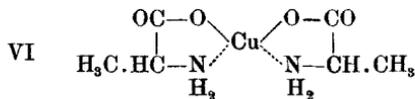


inaktiven Formen auftreten sollte (D und L beziehen sich auf das Nickelatom, d und l auf das asymmetrische C-Atom):



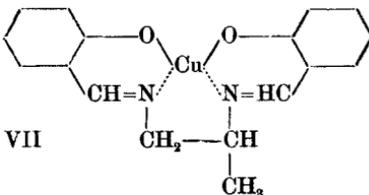
Trotz sorgfältiger fraktionierter Krystallisation wurden keine isomeren Formen aufgefunden. Die einzelnen Fraktionen erwiesen sich — auch unter dem Polarisationsmikroskop — als völlig identisch.

Wir haben dann das komplexe Kupfersalz des l(+)-Valins (Formel VI), also eine optisch-aktive Verbindung, durchfraktioniert. Es sollten hier bei tetraedrischer Lagerung um das Cu-Atom

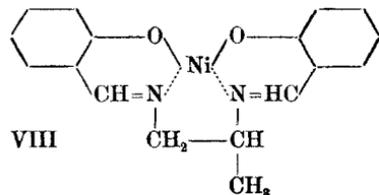


die beiden Formen lD und lL auftreten. Eine solche Isomerie wurde aber nicht gefunden.

Nun stellten wir uns mit Hilfe der beiden aktiven Propylen-diamine die Komplexsalze VII und VIII dar. Weder die



violette Nadeln



orangegelbe Nadeln

Komplexsalze aus d-Propylen-diamin noch die aus l-Propylen-diamin gaben irgendwelche Andeutungen von Isomerieerscheinungen.

Dafür aber zeigten alle vier Salze ganz ausgesprochenen Cottoneneffekt, also anomale Rotationsdispersion<sup>1)</sup>, wobei besonders betont sei, daß die zugrunde liegenden Schiffischen Basen keinen Cottoneneffekt aufweisen (vgl. Abb. 1 und 2).

So steigt beim Kupfersalz aus d(-)-Propylendiamin die molekulare Drehung mit abnehmender Wellenlänge des Lichts [zunächst bis zum Werte  $[M] = +1510^{\circ}$  ( $\lambda = 654 \text{ m}\mu$ ) an, um dann abzunehmen, bei  $\lambda = 570 \text{ m}\mu$  die Nulllinie zu überschreiten, zu wachsenden negativen Werten überzugehen, sich der Nulllinie erneut zu nähern, sie bei  $\lambda = 545 \text{ m}\mu$  wieder zu überschreiten, um dann immer größere positive Werte anzunehmen.

Die Drehungskurve des Kupfersalzes aus l(+)-Propylendiamin ist das genaue Spiegelbild der Kurve des d(-)-Salzes (die Nulllinie als Spiegelinie aufgefaßt<sup>2)</sup>).

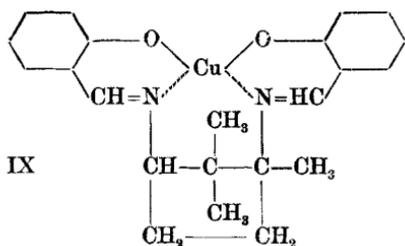
Bei den beiden komplexen Nickelsalzen wird in dem von uns untersuchten Spektralbereich die Nulllinie nicht erreicht. Beim Nickelsalz aus d(-)-Propylendiamin steigt mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes die Drehung zunächst stark an, bis bei der Wellenlänge  $\lambda = 589 \text{ m}\mu$  der Maximalwert für  $[M]$  mit  $+3190^{\circ}$  erreicht ist, dann fällt die Kurve steil ab. Die Kurve des l(+)-Salzes liegt, wie zu erwarten, antibat zu der ersterwähnten.

Einen sehr charakteristischen Kurvenverlauf zeigen auch die beiden Komplexsalze IX und X, deren Diaminkomponente, das aktive Diaminotrimethyl-cyclopentan, sich leicht aus d-Camphersäure darstellen läßt (Abb. 3 und 4).

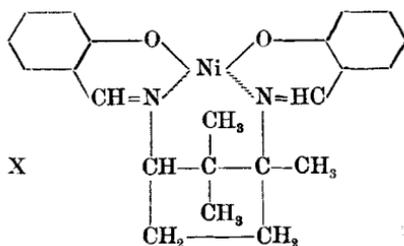
Die Drehung des Kupfersalzes fängt bei negativen Werten an, durchschreitet bei  $\lambda = 632 \text{ m}\mu$  die Nulllinie, geht zu immer größeren positiven Werten über, um bei  $\lambda = 558 \text{ m}\mu$

<sup>1)</sup> Die polarimetrischen Messungen wurden mit einem Landolt'schen Drittelschattenapparat der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, ausgeführt. Das Instrument hat eine in Viertelgrade geteilte Gradscheibe und zwei Nonien, mit denen man  $0,1^{\circ}$  ablesen kann. Vgl. auch P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **245**, 207 (1937).

<sup>2)</sup> Der antibate Charakter der Kurve des l(+)-Salzes zu der des d(-)-Salzes zeigt, daß unsere Drehungsmessungen für unsere Zwecke genügend genau sind.



dunkel olivbraune Prismen



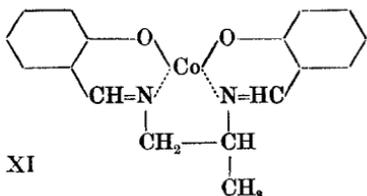
dunkel rotbraune Krystalle

ein Maximum ( $[M] = 3055^0$ ) zu erreichen und dann wieder abzufallen.

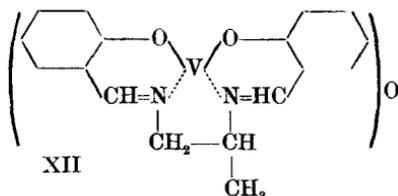
Die Kurve des Nickelsalzes ist noch charakteristischer. Mit negativen Drehwerten anfangend wird bei  $\lambda = 624 \text{ m}\mu$  die Nulllinie durchschritten; dann wird im Bereich der positiven Werte eine Schleife mit Maximum und Minimum gebildet, worauf dann ein steiler Anstieg erfolgt. Auch hier zeigt die Kurve der zugehörigen Schiffschen Base einen ganz normalen Verlauf der Rotationsdispersion.

In dem aus d-Camphersäure dargestellten Diaminotrimethylcyclopentan stehen die beiden Aminogruppen in cis-Stellung zueinander. Das entsprechende trans-Diamin läßt sich ebenfalls in ein komplexes Kupfersalz überführen. Auch dieses zeigt anomale Rotationsdispersion.

Wir konnten dann zeigen, daß die den aktiven Kupfer- und Nickelsalzen an die Seite zu stellenden aktiven Kobalt- und Vanadinsalze XI—XIV ebenfalls einen anomalen Verlauf der Drehungskurve zeigen. Das geht sehr schön aus den Abb. 5—8 hervor<sup>1)</sup>.



braunes krystallin. Pulver

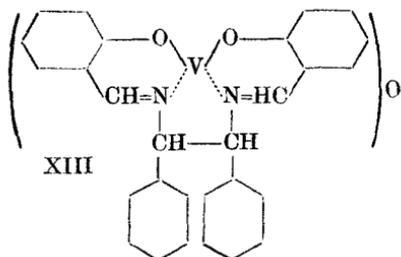


graugrüne Nadeln

Es wurde sowohl das Kobaltsalz aus d(-)- wie auch das aus l(+)-Propylendiamin untersucht; die beiden Kurven sind

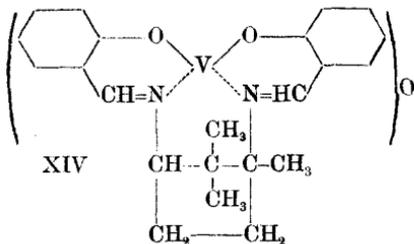
<sup>1)</sup> Bei den Kobaltsalzen ist es nicht ausgeschlossen, daß in Lösung eine partielle Oxydation zur Kobaltstufe einsetzt.

antibat zueinander. Das gleiche gilt für die beiden Vanadinsalze aus d(-)- und l(+)-Propylendiamin. Die Aminkomponente des Vanadinsalzes XIII ist l-Diphenyl-äthylendiamin, die des Salzes XIV aktives Diamino-trimethyl-cyclopentan, erhalten durch Abbau der d-Camphersäure.



XIII

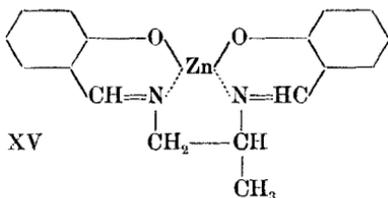
hellbraune Nadelchen



XIV

grüne Kristalldrüsen

Da, wie schon mehrfach erwähnt, die den Komplexsalzen zugrunde liegenden Schiffschen Basen im sichtbaren Teil des Spektrums normale Rotationsdispersion zeigen, so ist der gefundene Cotton Effekt an das Vorhandensein eines Metallatoms geknüpft. Dieses Metallatom muß nach der Theorie des Cotton Effektes ein chromophores Zentrum sein. Dementsprechend ist die Rotationsdispersion der fast farblosen komplexen Zinksalze aus d(-)- und l(+)-Propylendiamin von der Formel XV im sichtbaren Teil des Spektrums eine ganz normale (vgl. Abb. 9).

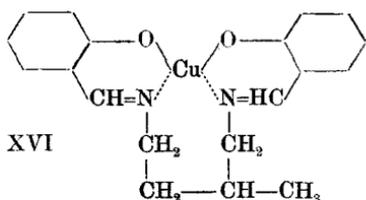


XV

bläßgelbe Nadelchen

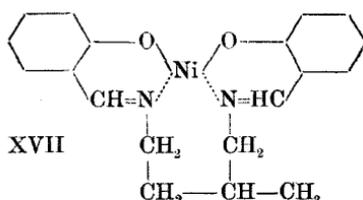
Die nächste Frage war jetzt die, ob es für das Zustandekommen des Cotton Effektes wesentlich ist, daß sich das chromophore Metallatom in der Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms befindet, von ihm nur getrennt durch ein nebenvalenzartig gebundenes Stickstoffatom, oder ob es auch weiter entfernt stehen kann.

Wir haben zur Beantwortung dieser Frage zunächst einmal die beiden Salze XVI u. XVII dargestellt und näher untersucht.



XVI

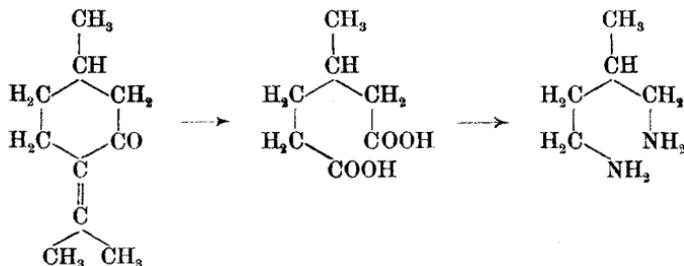
dunkelgrüne Blättchen



XVII

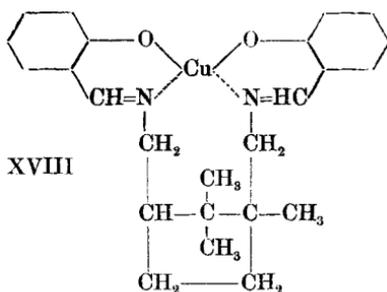
grüne Blättchen

Hierzu brauchten wir d-β-Methyl-tetramethylen-diamin, das ausgehend vom aktiven Pulegon gut zugänglich ist.

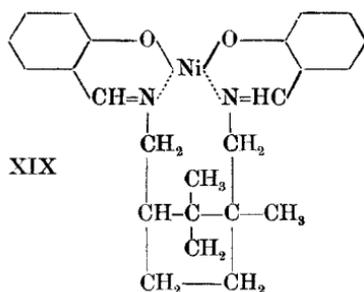


Trotzdem nun in diesen beiden Komplexsalzen chromophores Metallatom und asymmetrisches Kohlenstoffatom relativ weit voneinander entfernt sind, ist der Cottoneseffekt auch hier sehr stark ausgeprägt und steht hinter dem der bisher erwähnten Salze nicht zurück. Beim Kupfersalz beginnt die Drehung mit hohen Werten ( $[\text{M}]$  über  $+2600^\circ$ ), fällt stark ab, geht bei etwa  $\lambda = 607 \text{ m}\mu$  durch den Nullpunkt und kehrt bei  $\lambda = 540 \text{ m}\mu$  wieder zu positiven Werten zurück. Im Gegensatz dazu zeigt das Nickelsalz im beobachteten Spektralbereich fast nur negative Drehwerte; bei  $\lambda = 672 \text{ m}\mu$  wird die Nulllinie zu negativen Werten überschritten; die Drehwerte nehmen zu bis etwa  $\lambda = 565 \text{ m}\mu$ , erreichen bei dieser Wellenlänge den hohen Wert  $[\text{M}] = -7680^\circ$ , um sich dann mit weiter abnehmender Wellenlänge des Lichts wieder der Nulllinie zu nähern (Abb. 10 und 11).

Diesen beiden Komplexsalzen schließen sich ganz die Salze XVIII und XIX an, deren aktive Diaminkomponente aus d-Camphersäure durch Ersatz der beiden Carboxylgruppen durch die Aminomethylgruppen  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  erhalten wurde. Auch in diesen beiden Fällen ist der Cottoneseffekt sehr ausgeprägt (vgl. Abb. 12 und 13).



krystallines olivgrünes Pulver

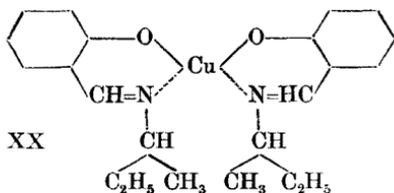


grünes Pulver

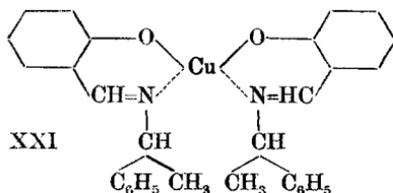
Aus diesen Versuchen geht jedenfalls hervor, daß es für das Zustandekommen des Cottoneffekts gleichgültig ist, ob Asymmetriezentrum und chromophores Zentrum benachbart sind, oder ob sie weiter voneinander entfernt stehen.

Es wäre jetzt noch die Frage zu prüfen, ob die Tatsache, daß sich in allen bisher besprochenen Fällen Asymmetriezentrum und chromophores Atom in einem und demselben Nebenvalenzring zweiter Art befinden, wesentlich für das Auftreten des Cottoneffekts ist.

Um diese Frage entscheiden zu können, haben wir die aktiven Komplexsalze XX und XXI dargestellt, die sich von



braunrote Krystalle

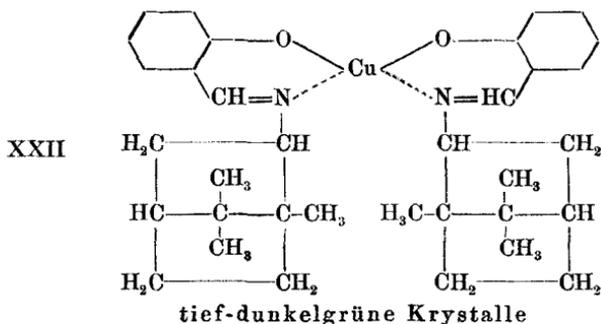


dunkelbraune Prismen

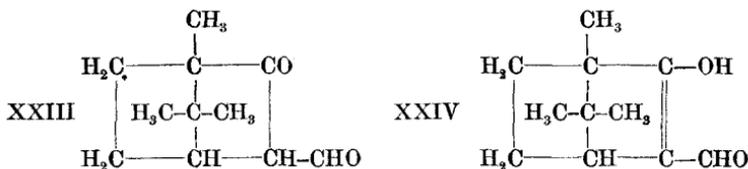
den aktiven Monoaminen l-sek.-Butylamin und d- und l- $\alpha$ -Phenyläthylamin ableiten. Alle drei Komplexsalze zeigen ausgesprochenen Cottoneffekt (vgl. Abb. 14 u. 15). Das gleiche gilt für die Verbindung XXII, die wir mit Hilfe von d-Bornylamin erhalten haben (vgl. Abb. 16).

Daraus folgt also, daß die Anordnung von chromophorem Metallatom und asymmetrischem C-Atom in einem und demselben Nebenvalenzring ohne wesentliche Bedeutung für das Zustandekommen des Cottoneffekts ist.

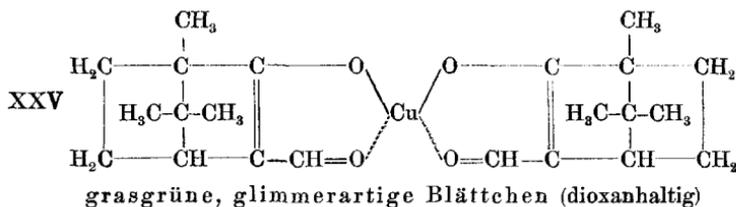
Um unsere Resultate auf möglichst breite Basis zu stellen, haben wir die Salicylaldehyd-Komponente der bisher besprochenen



Komplexsalze durch den Formylcampher **XXIII** ersetzt, den wir für unsere Zwecke auch nach **XXIV** formulieren können, um so die Verwandtschaft beider Aldehyde besser zum Ausdruck zu bringen.



Schon das Kupfersalz des Formyl-d-camphers von der Formel **XXV** zeigt anomale Rotationsdispersion<sup>1)</sup>, nicht aber das entsprechende Nickelsalz<sup>2)</sup> (Abb. 17).

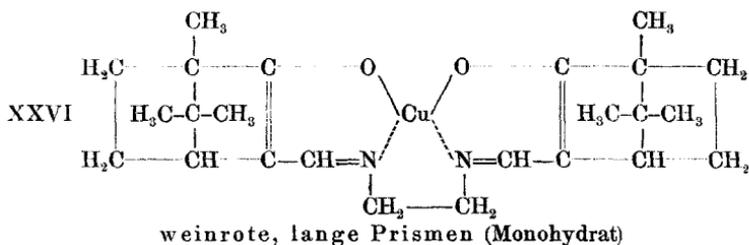


Denken wir uns nun in diesem Kupfersalz die beiden Aldehydsauerstoffatome durch den Rest  $=N-CH_2-CH_2-N=$  des Äthylendiamins ersetzt, so kommen wir zu einem Komplex-

<sup>1)</sup> Beim Kupfersalz des Benzoyl-d-camphers ist kein eigentlicher Cottoneneffekt vorhanden, wohl aber steigen die Drehungswerte beim Übergang von größeren zu kleineren Wellenlängen sehr stark an (Abb. 18).

<sup>2)</sup> Sehr ausgeprägt ist der Cottoneneffekt auch beim Ferrisalz des Formylcamphers  $(C_{11}H_{15}O_2)_3Fe$ , in welchem das Zentraleisenatom die Koordinationszahl 6 hat (Abb. 17).

salz XXVI, das den bisher besprochenen tricyclischen Komplexsalzen außerordentlich nahe steht; doch ist ein wesentlicher



Unterschied der, daß hier die Oxyaldehyd-Komponente optisch aktiv ist. Man erhält dieses Salz bei der Einwirkung von Kupferacetat auf die Schiffsche Base aus Formylcampher und Äthylendiamin<sup>1)</sup>. Es tritt in zwei Antipodenformen auf, von denen sich die eine vom Formyl-d-campher, die andere vom Formyl-l-campher ableitet. Beide Formen geben schöne Cottonschleifen, die — wie zu erwarten war — antipat zu einander verlaufen (Abb. 19).

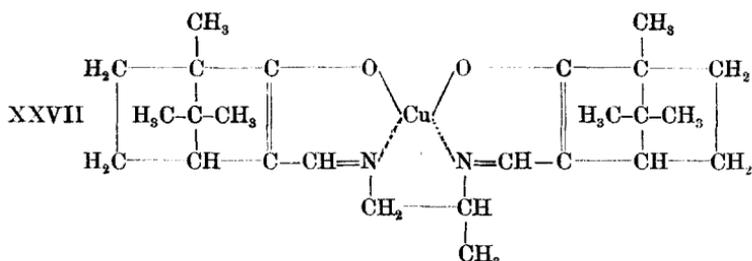
Bei der Verbindung aus d-Campher — die als Beispiel gewählt sei — beginnt die Drehung bei  $\lambda = 689 \text{ m}\mu$  mit einem Werte, der fast bei  $0^\circ$  liegt; mit abnehmender Wellenlänge sinkt die Kurve zu negativen Werten ab, erreicht bei  $\lambda = 607 \text{ m}\mu$  mit  $[M] = 935^\circ$  ein Minimum, steigt dann wieder an, um bei  $\lambda = 559 \text{ m}\mu$  die Nulllinie nach positiven Werten hin zu überschreiten.

Daß auch hier Cottonschleifen auftreten, ist um so bemerkenswerter, als sich bei den Verbindungen der Formylcampherreihe die asymmetrischen C-Atome nicht mehr wie in der Salicylaldehydreihe in den an den Stickstoffatomen sitzenden Kohlenstoffketten befinden, sondern in den Kohlenstoffringen des Oxyaldehydrestes in relativ großer Entfernung vom chromophoren Metallatom.

Die zugehörige Schiffsche Base zeigt auch hier keinen Cottoneffekt. Dagegen schließen sich, wie zu erwarten war, die olivgrünen Nickelsalze der Reihe ganz den obigen Kupfersalzen an. Bei ihnen gehen die Kurven der d- und der l-Verbindung bei  $\lambda =$  etwa  $640 \text{ m}\mu$  durch die Nulllinie (Abb. 20).

<sup>1)</sup> Über die Konstitution dieser Schiffschen Base vgl. S. 283 im Experimentellen Teil.

Zahlreiche isomere Komplexsalze treten dann auf, wenn wir im Komplexmolekül nicht nur asymmetrische C-Atome im Campherrest, sondern auch in der Aminkomponente haben. Näher untersucht wurden die Verbindungen der Formel XXVII.



Wir können zur Darstellung dieser gut krystallisierten Verbindungen sowohl vom d-, l-, und d,l-Campher, wie auch vom d-, l- und d,l-Propylendiamin ausgehen und so die Zahl und Art der asymmetrischen Zentren stark variieren.

In den beiden Verbindungen

d-Formylcampher-d,l-propylendiimin-kupfer  
und l-Formylcampher-d,l-propylendiimin-kupfer  
kommt für die Drehungswerte nur der aktive Campherrest zur Geltung, dagegen ist der Propylendiaminrest als aktivierender Bestandteil ausgeschaltet. Es müssen also die Cottonschleifen dieser beiden Salze ganz denen der schon beschriebenen Verbindungen

d-Formylcampher-äthylendiimin-kupfer  
und l-Formylcampher-äthylendiimin-kupfer  
entsprechen. Aus den beiden Abb. 21 und 19 ersieht man in der Tat, daß die Analogie eine außerordentlich weitgehende ist.

Inaktivieren wir nun den Campheranteil der Komplexsalze, gehen also zu den beiden Verbindungen

d,l-Formylcampher-d-propylendiimin-kupfer  
und d,l-Formylcampher-l-propylendiimin-kupfer  
über, so sollten wir analoge Verhältnisse wie bei dem Verbindungspaar

Salicylaldehyd-d-propylendiimin-kupfer  
und Salicylaldehyd-l-propylendiimin-kupfer  
antreffen. Wie die Kurven der Abb. 22 und 1 zeigen, stimmt die Voraussage durchaus mit der Erfahrung überein.

Vergleichen wir jetzt die Wirkung des d- und l-Formylcampherrestes auf die Cottonkurven mit dem Einfluß des d- und l-Propylendiaminrestes, so stellt sich heraus, daß dem d-Formylcampherrest der l(+)-Propylendiaminrest und dem l-Formylcampherrest der d(-)-Propylendiaminrest an die Seite zu stellen ist. Hierbei ist aber zu beachten, daß sich die Bezeichnungen d und l bei den Campherderivaten auf den Drehungssinn der als Ausgangsprodukt gewählten Campherart, bei den Propylendiaminen aber auf die Konfiguration beziehen.

Nach dieser Feststellung mußte erwartet werden, daß die beiden Komplexsalze

d-Formylcampher-l-propylendiimin-kupfer  
und l-Formylcampher-d-propylendiimin-kupfer

besonders ausgeprägte Drehungen bzw. Cottoneffekte zeigen, da bei ihnen Campherrest und Propylendiaminrest im gleichen Sinne wirken, während bei den beiden Salzen

d-Formylcampher-d-propylendiimin-kupfer  
und l-Formylcampher-l-propylendiimin-kupfer,

in denen Campherrest und Propylendiaminrest im entgegengesetzten Sinne wirken, die Cottonschleifen relativ wenig ausgeprägt sind.

Die Abb. 23 und 24 zeigen, daß unsere Voraussagen zutreffen.

Fassen wir nun unsere experimentellen Erfahrungen über den Cottoneffekt bei bi- und tricyclischen Komplexsalzen zusammen, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

1. Ein Cottoneffekt tritt bei unseren optisch-aktiven Komplexsalzen im sichtbaren Teil des Spektrums nur dann auf, wenn ein chromophores Metallatom vorhanden ist.

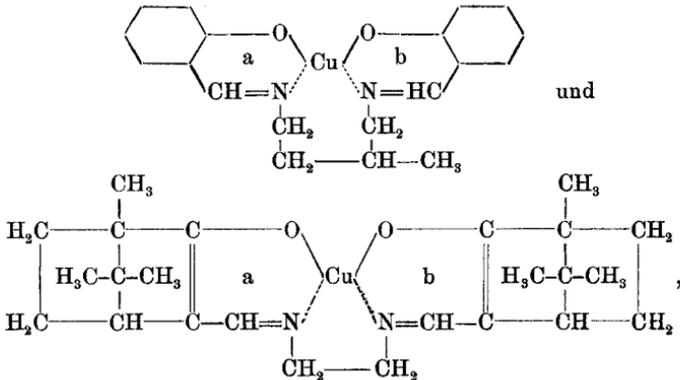
2. Ob wir ein bicyclisches oder tricyclisches Komplexsalz vor uns haben, ist für das Auftreten des Cottoneffekts prinzipiell gleichgültig. Der Nebenvaleanzring zweiter Art (mit zwei Nebenvaleenzen) kann fehlen.

3. Die relative Lage des asymmetrischen C-Atoms zum Metallatom spielt für das Auftreten des Cottoneffekts bei den hier untersuchten Verbindungen keine wesentliche Rolle. Es ist prinzipiell gleichgültig, ob sich das asymmetrische C-Atom in

einer Kohlenstoffkette befindet, die an ein N-Atom der Zentralgruppe  $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{Me} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{O} \\ \text{N} \end{matrix}$  gebunden ist, oder aber im Kern der Oxyaldehyd-Komponente. Es ist auch unwesentlich, ob das chromophore Metallatom und das asymmetrische C-Atom nur durch ein Atom voneinander getrennt sind, oder ob zwischen diesen beiden Zentren mehrere Atome eingeschaltet sind.

Nach unseren heutigen Anschauungen über das Zustandekommen der anomalen Rotationsdispersion, die wir vor allen den Untersuchungen von W. Kuhn<sup>1)</sup> verdanken<sup>2)</sup>, ist das Vorhandensein eines Chromophors im Molekül eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten von Cottonschleifen; außerdem muß natürlich ein Asymmetriezentrum im Molekül enthalten sein, wozu noch die Bedingung kommt, daß die beiden Zentren in einer bestimmten gegenseitigen Beziehung zueinander stehen. Der einfachste Fall ist nun der, daß Chromophor und Asymmetriezentrum zusammenfallen, daß wir also einen asymmetrisch gebauten Chromophor im Molekül haben. Die Rotationsdispersion ist aber auch dann anomal, wenn das chromophore Atom in nächster Nähe der Asymmetriegruppe, gewissermaßen am Rande derselben liegt; wir haben es dann mit einer Vicinalwirkung zu tun.

Können wir nun unsere Beobachtungen auf eine Vicinalwirkung zurückführen? Ich glaube, wir müssen diese Frage verneinen. Das zeigen uns besonders schön die beiden Komplexsalze



<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. Kuhn, Stereochemie, herausgeb. von K. Freudenberg, S. 317.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu auch die wichtigen Arbeiten von J. Lifschitz, Z. phys. Chem. 105, 27 (1923); 114, 485 (1925).

bei denen von einer Nachbarschaft von asymmetrischem C-Atom und chromophorem Cu-Atom doch nicht die Rede sein kann.

Damit kommen wir aber zum Schluß, daß in unseren Verbindungen neben den asymmetrischen C-Atomen noch ein weiteres Asymmetriezentrum vorhanden sein muß, nämlich das chromophore Metallatom, und daß dieses den Cottoneffekt hervorruft. Es können also die Flächen der beiden Nebervalenzringe a und b nicht in einer einzigen Ebene liegen, sie müssen mehr oder weniger weit gegeneinander gedreht sein, so daß die vier Liganden um das Metallatom räumlich (tetraedrisch) angeordnet sind.

Wenn auch so angenommen werden muß, daß in unseren optisch-aktiven Komplexsalzen, die den Cottoneffekt zeigen, asymmetrische Metallatome (Cu, Ni, V) vorhanden sind, so bleibt doch noch die Frage zu klären, ob auch dann eine mehr oder weniger ausgeprägte tetraedrische Lagerung der Liganden um die Metallatome herrscht, wenn die Verbindungen frei von asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind.

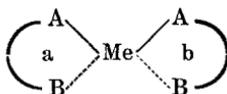
In den letzten Jahren sind von den verschiedensten Forschern ausgedehnte Untersuchungen über die Konfiguration von Schwermetallkomplexsalzen mit 4-zähligen Zentralatomen angestellt worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß fast stets plane Konfiguration herrscht und die tetraedrische zu den Ausnahmen gehört. Unsere eigenen Versuche, bei inaktiven bicyclischen und tricyclischen inneren Komplexsalzen Isomerien nachzuweisen, die bei Annahme nicht planer Konfiguration auftreten müßten, sind durchaus negativ verlaufen und weisen so ebenfalls auf eine plane Lagerung bei inaktiven Systemen hin.

Danach haben wir also bei den Schwermetallkomplexsalzen des Typus  $Me a_4$  nach dem heutigen Stande der Untersuchungen im allgemeinen plane Lagerung anzunehmen, eine mehr oder weniger ausgeprägte tetraedrische (wegen des Cotton-effekts!) aber dann, wenn asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sind.

Daraus folgt, daß der Einbau von asymmetrischen C-Atomen in unsere Komplexmoleküle die zentralen Metallatome zu

neuen Asymmetriezentren macht und sie so befähigt, Cotton-effekte hervorzurufen. Das können wir uns etwa folgendermaßen vorstellen:

Die plane Konfiguration der Spiransysteme



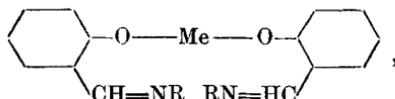
ist nicht statisch, sondern dynamisch aufzufassen; sie stellt nur eine mittlere Gleichgewichtslage dar. Bei den Schwingungen um diese Gleichgewichtslage wird bald eine D-, bald eine L-Konfiguration erzeugt, wobei die Ausschwingungen aus der planen Lagerung nicht sehr groß zu sein brauchen.

Baut man nun ein asymmetrisches C-Atom in das Molekül ein, etwa von der Konfiguration d, so sind die beiden Ausschwingungssysteme, also dD und dL nicht mehr gleichwertig, sie haben ja keinen Antipodencharakter; es kann dann also die Gleichgewichtslage nicht mehr bei der planen Konfiguration liegen, die beiden Ringebenen a und b müssen im Gleichgewichtszustand einen Winkel miteinander bilden. Das bedeutet aber die Herausbildung einer asymmetrischen Konfiguration mit dem chromophoren Metallatom als Asymmetriezentrum.

Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob diese Anschauungen ein richtiges Bild vom Zustandekommen des Cotton-effekts geben oder nicht.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß das Auftreten des Cotton-effekts bei den hier beschriebenen Verbindungen ein neuer Beweis für unsere Ansicht ist, daß in ihnen wirklich Komplexsalze und nicht etwa gewöhnliche Salze vorliegen.

Denn nur unter dieser Voraussetzung kann der Cotton-effekt überhaupt erklärt werden, ganz gleichgültig, ob man Vicinalwirkung oder Ausbildung eines asymmetrischen Metallatoms annimmt. Würden wir die Nebenvalenzen weglassen, entsprechend etwa dem Schema



dann würde das asymmetrische C-Atom, das sich im Radikal R befinden möge, so weit vom Metallatom entfernt sein, daß der

Annahme einer Vicinalwirkung jede Grundlage entzogen wäre. Ein asymmetrisches Metallzentrum ist aber ohne Nebenvalenzen, die vom Metallatom ausgehen, überhaupt nicht konstruierbar.

Die vorliegende Arbeit zeigt also aufs neue, daß man gezwungen ist, in den Formeln zahlreicher organischer, insbesondere metallhaltiger Verbindungen außer den Kekulé'schen Hauptvalenzen noch Nebenvalenzen anzunehmen, wenn man überhaupt Wert darauf legt, die Eigenschaften der Verbindungen zu erklären, so daß es sich also hier nicht um eine Spielerei mit Strichen handelt.

## Versuchsteil

### A. Aktive Amine

#### 1. Aktives sek. Butylamin (Loewe)

Darstellung des inaktiven Amins  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{NH}_2$  aus Methyläthylketon über das Oxim<sup>1)</sup>; Aktivierung des Amins nach Pope und Gibson<sup>2)</sup> mit Hilfe von d- $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonsäure. Das Bromcamphersulfonat des linksdrehenden sekundären Butylamins zeigte nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Äthylacetat die in der Literatur angegebenen Eigenschaften (Schmp. 106—109°); es konnte direkt zur Komplexsalzbildung verwandt werden.

#### 2. Aktives $\alpha$ -Phenyläthylamin (Pf.)

Das racemische  $\alpha$ -Phenyläthylamin wurde nach dem von Lovén<sup>3)</sup> angegebenen Verfahren in seine Antipoden zerlegt. Das rechtsdrehende Phenyläthylamin wurde mit natürlicher Apfelsäure, das linksdrehende Phenyläthylamin mit natürlicher Weinsäure isoliert. Aus den beiden Salzen wurden die aktiven Amine mit Lauge in Freiheit gesetzt und durch Schütteln mit Äther in ätherische Lösung gebracht. Die stark eingeeengten Ätherauszüge wurden direkt zur Darstellung der Komplexsalze verwandt.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 610 (1882).

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. London **101**, 1704 (1912).

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] **72**, 310 (1905).

## 3. d-Bornylamin (H.)

Bornylamin wurde durch Reduktion von Campheroxim in Amylalkohol mit Natrium erhalten<sup>1)</sup>. Es entsteht hierbei neben Bornylamin auch Neobornylamin. Aus dem Gemisch beider Amine läßt sich das Bornylamin mit Oxymethylencampher als Schiffsche Base rein abtrennen<sup>2)</sup>. Wird die Schiffsche Base in alkoholischer Lösung mit Brom behandelt, so entsteht das Hydrobromid des d-Bornylamins<sup>3)</sup>, welches durch Umkrystallisieren aus Aceton oder auch durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther gereinigt wurde. Es bildet dünne, durchscheinende, farblose Prismen, die sich gut in Aceton, sehr leicht in Wasser lösen. Um das freie d-Bornylamin zu erhalten, gibt man zur wäßrigen Lösung des Hydrobromids Ätznatron; es fällt dann das Amin als farblose Masse aus, die — wenn notwendig — noch einmal über das salzsaure Salz gereinigt werden kann.

Die als Zwischenprodukt isolierte, durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol gereinigte Schiffsche Base bildete lange, farblose Nadeln vom Schmp. 230°; sie zeigte ausgesprochene Mutarotation. Als Endwerte der Drehung wurden nach 48 Stdn. gefunden (5%ige alkoh. Lösung; Zimmertemperatur):

$$[\alpha]_D = + 330^\circ \quad [\alpha]_{\text{Hg grün}} = + 410^\circ.$$

4. d- und l-Propylendiamin (Pf.)<sup>4)</sup>

Die Aktivierung des Propylendiamins geschah mit d- und l-Weinsäure<sup>5)</sup>. Die d-Base wurde als Salz der d-Weinsäure, die l-Base als Salz der l-Weinsäure isoliert. Aus den beiden weinsauren Salzen erhielten wir durch Einwirkung von Alkali und Wasserdampfdestillation die freien Amine; diese wurden in die salzsauren Salze übergeführt, die dann weiter zu Schiffsche Basen verarbeitet wurden.

<sup>1)</sup> M. O. Forster, J. chem. Soc. London **73**, 390 (1898).

<sup>2)</sup> W. J. Pope u. J. Read, J. chem. Soc. London **103**, 455 (1913).

<sup>3)</sup> M. O. Forster, J. chem. Soc. London **75**, 1154 (1899).

<sup>4)</sup> Die Bezeichnungen d und l beziehen sich auf die Konfigurationen.

<sup>5)</sup> H. Reihlen, E. Weinbrenner u. G. v. Heßling, Liebigs Ann. Chem. **494**, 155 (1932); L. Tschugaeff u. W. Sokoloff, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 56 (1909).

Drehungswerte des Hydrochlorids des d-Amins in wäßriger Lösung

$$c = 3,43 \% \quad L = 2,2 \text{ dem} \quad t = 22^\circ$$

$m\mu$	692	653,5	626	606,5	589	572,5	558	545
$[\alpha]$	-2,79	-3,05	-3,32	-3,58	-3,98	-4,25	-4,51	-4,78
$m\mu$	533	522,5	512	502	493	484	476	468
$[\alpha]$	-5,04	-5,17	-5,31	-5,46	-5,64	-5,82	-5,97	-6,10

Das Salz zeigt also ganz normale Rotationsdispersion. — Entsprechende Zahlen gelten für das Hydrochlorid des l-Amins.

### 5. Aktives $\beta$ -Methyltetramethylendiamin (H.)

$\beta$ -Methyltetramethylendiamin wurde ausgehend von aktivem Pulegon dargestellt. Pulegon wurde nach Semmler<sup>1)</sup> durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in  $\beta$ -Methyladipinsäure übergeführt, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther bei 85° schmolz. Der Äthylester dieser Säure vom Siedepunkt 134—135° (44 mm)<sup>2)</sup> gab nach Curtius und Struve<sup>3)</sup> ein Hydrazid vom Schmp. 136°, welches beim Curtiusschen Abbau das salzsaure Salz des gewünschten rechtsdrehenden Diamins<sup>4)</sup> lieferte.

### 6. Aktives Diphenyläthylendiamin (Th.)

Aktives linksdrehendes Diphenyläthylendiamin wurde aus dem inaktiven Amin mit Hilfe von d-Weinsäure erhalten<sup>5)</sup>. Das Bitartrat der linksdrehenden Base wurde 11-mal aus 40° warmem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt des reinen Salzes 165°. Das mit Alkali isolierte freie Diamin zeigte die Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -132^\circ$ ; Feist gibt den Drehungswert zu  $-128^\circ$  an.

Drehungswerte des Amins in ätherischer Lösung

$$c = 0,60 \% \quad L = 1 \text{ dem} \quad t = 18^\circ$$

$m\mu$	692	654	627	607	589	572	558
$[\alpha]$	-92	-98	-108	-120	-132	-142	-152
$m\mu$	545	533	522	512	502	493	
$[\alpha]$	-162	-171	-180	-190	-200	-209	

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3515 (1892).

<sup>2)</sup> M. P. Freundler, Bull. Soc. chim. France [3] 13, 7 (1895).

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] 50, 295 (1894).

<sup>4)</sup> L. Etaix u. P. Freundler, Bull. Soc. chim. France [3] 17, 807 (1897).

<sup>5)</sup> F. Feist, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 3169 (1895).

## 7. Aktives cis-1,2,2-Trimethyl-1,3-diaminocyclopentan (Pf.)

Das Sulfat dieses Amins, dargestellt aus d-Camphersäure, wurde uns in freundlicher Weise von Herrn Prof. Darapsky zur Verfügung gestellt. Es wurde in wäßriger Lösung vermessen.

	$c = 6,23\%$		$L = 2,2$ dem		$t = 21^\circ$				
$m\mu$	692	653,5	626	606,5	589	572,5	558	545	
$[\alpha]$	+19,0	+20,6	+22,3	+23,9	+25,5	+27,1	+28,8	+30,3	
$m\mu$	533	522,5	512	502	493	484	476	468	
$[\alpha]$	+31,8	+33,4	+34,8	+36,1	+37,6	+39,0	+40,4	+41,6	

## 8. Aktives cis-bis-Aminomethyl-camphocean (H. u. Th.)

Zur Darstellung dieses Diamins wurde d-Camphersäure mit Phosphorpentachlorid in Camphersäuredichlorid übergeführt<sup>1)</sup> und das Chlorid über Camphernitrilsäure vom Schmp.  $152^\circ$  in Camphernitrilsäureamid vom Schmp.  $130^\circ$  verwandelt<sup>2)</sup>. Das Nitrilamid gab mit Phosphorpentachlorid Camphodinitril, welches scharf bei  $160^\circ$  schmolz<sup>3)</sup>. Camphodinitril seinerseits ging bei der Reduktion in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium in das gesuchte Diamin vom Schmp.  $135$ — $136^\circ$  über<sup>4)</sup>. Das Diamin bildet eine wasserhelle, glycerinartige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalte, ätherische Lösung geht es in das krystallinische Hydrochlorid der Reihe über.

Drehungswerte des Hydrochlorids in wäßriger Lösung

	$c = 0,99\%$		$L = 1$ dem		$t = 21^\circ$				
$m\mu$	654	627	607	589	572	558	545	533	502
$[\alpha]$	+6,1	+6,6	+7,1	+8,1	+8,6	+9,1	+10,1	+11,1	+13,2

## B. Aktive Schiffische Basen

## 1. Salicylaldehyd-d-bornylimin (H.)

Man gibt zu 1 g Bornylamin 0,75 g Salicylaldehyd und läßt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Unter

<sup>1)</sup> A. Moitessier, Liebigs Ann. Chem. **120**, 252 (1861).

<sup>2)</sup> J. Bredt, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1428 (1912).

<sup>3)</sup> J. Bredt, a. a. O.

<sup>4)</sup> J. Bredt u. M. de Souza, J. prakt. Chem. [2] **133**, 85 (1932).

starker Wärmeentwicklung bildet sich dann ein gelbes Öl, das nach mehreren Tagen erstarrt. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert: schöne, hellgelbe, stäbchenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt  $62^{\circ}$  <sup>1)</sup>. Die Verbindung ist rechtsdrehend und zeigt normale Rotationsdispersion.

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,84\%$      $t = 23^{\circ}$

$m\mu$	692	653	627	607	589	572	558
[M]	+250	+280	+319	+362	+391	+445	+494
$m\mu$	545	533	522	512	502	493	
[M]	+527	+578	+650	+713	+782	+864	

## 2. Salicylaldehyd-d-neobornylimin (H.)

Man versetzt 0,5 g Neobornylamin<sup>2)</sup> mit 0,4 g Salicylaldehyd. Es bildet sich dann unter starker Wärmeentwicklung ein gelbes Öl, das mit stark verdünntem Alkohol verrieben wird, um alle Verunreinigungen, die das Krystallisieren verhindern, zu entfernen. Nach etwa 8 Tagen erstarrt das Öl zu hellgelben Krystallen, die aus verd. Alkohol in der Kälte umkrystallisiert werden. Hellgelbe Krystalle vom Schmp.  $36^{\circ}$ , die zur Analyse bei Zimmertemperatur i. V. getrocknet werden.

4,157 mg Subst.: 2,1 ccm N ( $23^{\circ}$ , 739 mm).

$C_{17}H_{23}ON$     Ber. N 5,47    Gef. N 5,66

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 1,155\%$      $t = 22^{\circ}$

$m\mu$	692	653	627	607	589	572	558
[M]	-396	-445	-483	-529	-584	-637	-692
$m\mu$	545	533	522	512	502	493	
[M]	-750	-812	-880	-951	-1034	-1120	

## 3. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin (Pf.)

Beim Erwärmen von 2,5 g Salicylaldehyd, 1,5 g d(-)-Propylendiiminhydrochlorid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat in wenig Alkohol bildet sich sofort unter Gelbfärbung die entsprechende Schiffsche Base. Sie ließ sich aber nicht in kry-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu M. O. Forster, J. chem. Soc. London **75**, 1154 (1899).

<sup>2)</sup> Das Neobornylamin wurde uns in freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. Alder zur Verfügung gestellt.

stallinischer Form isolieren; ebensowenig gelang die Darstellung des kristallisierten l(+)-Propylendiimins des Salicylaldehyds. Die Bestimmung der Drehwerte der gelösten Schiffschen Base aus d(-)-Propylendiamin bei Gegenwart von Natriumacetat ergab folgende Werte:

	$c = 0,1\%$		$L = 1 \text{ dcm}$		$t = 21^\circ$		
m $\mu$	692	653,5	626	606,5	589	572,5	558
[M]	-535	-592	-663	-734	-818	-904	-988
m $\mu$	545	533	522,5	512	502	493	
[M]	-1072	-1160	-1255	-1380	-1520	-1665	

#### 4. Salicylaldehyd- $\beta$ -methyltetramethyldiimin (aktive Form) (H.)

Man erhitzt 1 g aktives salzsaures Diamin (vgl. S. 278), 1,25 g Salicylaldehyd und 2 g Natriumacetat in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbad zum Sieden, engt die Flüssigkeit ein und fällt die Schiffsche Base mit Wasser aus. Umkrystallisieren aus konz. alkoholischer Lösung. Feine, hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $67^\circ$ . Zur Analyse trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator.

5,018 mg Subst.: 13,530 mg  $\text{CO}_2$ , 3,140 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5,628 mg Subst.: 0,431 ccm N ( $21^\circ$ , 767 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$	Ber. C 73,54	H 7,09	N 9,03
	Gef. „ 73,54	„ 7,00	„ 8,98

Die Schiffsche Base ist linksdrehend und zeigt normale Rotationsdispersion.

Drehungswerte der Schiffschen Base in methylalkoholischer Lösung  
 $c = 1,70\%$   $t = 24^\circ$

m $\mu$	692	654	627	607	589	572
[M]	-256	-383	-439	-456	-512	-549
m $\mu$	558	545	533	522	512	502
[M]	-549	-565	-586	-602	-620	-620

#### 5. Salicylaldehyd-l-diphenyläthylendiimin (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Salicylaldehyd in 30 ccm Alkohol 1 g l-Diphenyläthylendiimin-bitartrat und 0,4 g Kaliumacetat und erwärmt 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückfluß. Die Lösung färbt sich gelb, die Weinsäure wird als Kaliumsalz abgeschieden. Man filtriert nach dem Er-

kalten und versetzt mit Wasser, worauf die Schiffsche Base krystallinisch ausfällt. Zweimal aus wenig Methanol umkrystallisiert: gelbe Prismen vom Schmp. 148°. Ausbeute 0,64 g. Sehr gut löslich in Pyridin, Dioxan, Aceton, Chloroform und Alkohol.

4,82 mg Subst.: 0,282 ccm N (19°, 751 mm).



Drehungswerte der Schiffschen Base in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,60 \%$      $L = 1 \text{ dcm}$      $t = 18^\circ$

$m\mu$	692	654	627	589	572	558
[M]	+139	+160	+181	+206	+227	+252
$m\mu$	545	533	522	512	502	493
[M]	+294	+340	+433	+479	+546	+638

#### 6. Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und aktivem 1,3-Diamino-cis-1,2,2-trimethylcyclopentan (Pf.)

Man erwärmt 0,5 g Diaminsulfat (dargestellt aus d-Campher-säure), 0,5 g Salicylaldehyd und 0,5 g Natriumacetat in 20 ccm Alkohol kurze Zeit zum Sieden, versetzt nach dem Abkühlen mit Wasser, filtriert das gelbe Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit viel Wasser und wenig Alkohol und krystallisiert es aus Alkohol um. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 157—158°. Ausbeute 0,6 g. Mit gelber Farbe löslich in Pyridin, Chloroform, Alkohol und Eisessig. Benzol und Aceton lösen mit blaßgelber Farbe.

14,076 mg Subst.: 0,970 ccm N (20°, 763 mm).



Drehungswerte der Schiffschen Base in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,53 \%$      $L = 2,2 \text{ dcm}$      $t = 20^\circ$

$m\mu$	692	653,5	626	606,5	589	572,5	558
[M]	+112	+137	+161	+193	+224	+256	+284
$m\mu$	545	533	522,5	512	502	493	
[M]	+322	+368	+420	+473	+539	+630	

Die Rotationsdispersion ist also normal.

#### 7. Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und aktivem cis-bis-Aminomethyl-camphocean (H. u. Th.)

Man erwärmt 2,5 g Diaminhydrochlorid, 2,4 g Salicylaldehyd und 1,7 g wasserfreies Natriumacetat 2 Stunden lang mit

50 ccm Methanol am Rückfluß zum Sieden, filtriert heiß und überläßt das gelbe Filtrat der Krystallisation. Die abgeschiedene Schiffsche Base (Ausbeute 2,8 g) wird aus Methanol umkrystallisiert. Schöne, gelbe Blättchen vom Schmp. 118°. Löslich mit gelber Farbe in Pyridin, Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol.

5,74 mg Subst.: 0,373 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{24}H_{30}O_2N_2$  Ber. N 7,42 Gef. N 7,52

Drehungswerte der Schiffschen Base in Benzol

$c = 1,03 \%$   $L = 1$  dem  $t = 21^\circ$

m $\mu$	692	654	627	607	589	572	558	545	533	522	512
[M]	-443	-495	-545	-609	-662	-765	-822	-885	-942	-1006	-1067

### 8. d-Formylcampher-äthylendiimin (Ch.)

Man kocht eine Lösung von d-Formylcampher in Methylalkohol einige Minuten lang mit einem kleinen Überschuß von Äthylendiamin, filtriert, fällt in der Siedehitze mit heißem Wasser und krystallisiert das Rohprodukt aus heißem, wäßrigem Methylalkohol oder durch langsamen Zusatz von Ligroin zu einer Lösung in Chloroform um. Ausbeute etwa 50% d. Th. Farblose, ziemlich große, unregelmäßig gebaute Prismen mit schiefer Basis. Schmp. 212—213°.

3,900 mg Subst.: 10,775 mg CO<sub>2</sub>, 3,280 mg H<sub>2</sub>O. — 5,239 mg Subst.: 0,331 ccm N (26°, 761 mm).

$C_{24}H_{36}O_2N_2$  Ber. C 74,94 H 9,44 N 7,29  
Gef. „ 75,35 „ 9,41 „ 7,22

Im Gegensatz zum Formylcampher selbst hat das Äthylendiamin-Einwirkungsprodukt keinen Aldehydcharakter mehr. Gegen Fuchsin-schweflige Säure ist die Schiffsche Base weit stabiler als der Aldehyd. Bis zur Blaufärbung vergeht bei der Schiffschen Base 10-mal soviel Zeit wie beim freien Aldehyd. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird von dem Aldehyd bereits in der Kälte reduziert; die Schiffsche Base reagiert in der Kälte überhaupt nicht mit Silbernitrat. Formylcampher gibt eine sehr intensive Reaktion mit Benzolsulphydroxamsäure und Ferrichlorid; die Schiffsche Base ist selbst bei 2-tägigem Stehen gegen dieses Reagens inaktiv.

Aus diesen Tatsachen folgt, daß die vorliegende Schiffische Base durch Kondensation von Äthylendiamin mit der Aldehydgruppe des d-Formylcamphers entstanden ist.

Zur Benzoylierung löst man 200 mg Substanz in 10 ccm Pyridin und gibt 200 mg Benzoylchlorid hinzu. Dann erhitzt man kurz auf etwa 50°, fällt nach dem Erkalten mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus wäßrigem Alkohol um. Lange, verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 175—176°. Nach der Analyse liegt ein Monobenzoylderivat vor.

2,480 mg Subst.: 6,925 mg CO<sub>2</sub>, 1,790 mg H<sub>2</sub>O. — 2,019 mg Subst.: 0,103 ccm N (18,5°, 768 mm).

C <sub>31</sub> H <sub>40</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 76,18	H 8,25	N 5,74
	Gef. „ 76,16	„ 8,08	„ 6,15

Drehungswerte der Schiffischen Base in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,37\%$		$L = 2,2$ dcm		$t = 19^\circ$				
$m\mu$	689	654	607	589	545	522	502	484,5
[M]	+1120	+1245	+1525	+1665	+2150	+2510	+2910	+3330

### 9. l-Formylcampher-äthylendiimin (Ch.)

Der l-Campher wurde uns liebenswürdigerweise von Herrn Prof. Schoeller in Berlin zur Verfügung gestellt; die Darstellung der Formylverbindung und ihres Äthylendiamineinwirkungsproduktes entspricht ganz der der entsprechenden Verbindungen der d-Reihe. Dicke, etwas spießige Krystalle vom Schmp. 214—215°.

4,444 mg Subst.: 0,282 ccm N (23°, 754 mm).

C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N 7,29	Gef. N 7,26
---------------------------------------------------------------	-------------	-------------

Die Verbindung wurde nicht optisch vermessen.

### 10. d-Formylcampher-d(-)-propylendiimin (Ch.)

Man kocht 360 mg d-Formylcampher, 150 mg d(-)-Propylendiaminhydrochlorid und 500 mg Natriumacetat in 10 ccm 70%igem Methylalkohol bei Gegenwart von 6 Tropfen 2 n-Natronlauge 2 Minuten lang am Rückflußkühler, versetzt mit dem 4-fachen Volumen Wasser und dampft auf dem Wasserbad zur Hälfte ein. Die Schiffische Base krystallisiert dann nach und nach aus (Ausbeute 250 mg). Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose, unregelmäßig (bisweilen scherenförmig) verwachsene Nadeln vom Schmp. 195—196°.

6,770 mg Subst.: 0,408 ccm N (18°, 757,5 mm).

 $C_{25}H_{38}O_2N_2$  Ber. N 7,03 Gef. N 7,05

Drehungswerte der Schiffschen Base in methylalkoholischer Lösung

 $c = 0,16\%$   $L = 2,2$  dem  $t = 18^\circ$ 

m $\mu$	689	627	607	589	558	533	512	493
[M]	+1225	+1480	+1630	+1810	+2220	+2665	+3190	+3780

Die Darstellung des l-Formylcampher-l(+)-propylendiimin entspricht ganz der des Antipoden.

## 11. d-Formylcampher-d,l-propylendiimin (Ch.)

Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz der des d-Formylcampher-äthylendiimins. Farblose, kleine Nadeln vom Schmp. 212—213°.

5,325 mg Subst.: 0,334 ccm N (10°, 745,5 mm).

 $C_{25}H_{38}O_2N_2$  Ber. N 7,03 Gef. N 7,22Drehungswerte der Schiffschen Base in methylalkoholischer Lösung<sup>1)</sup> $c = 0,40\%$   $L = 2,2$  dem  $t = 18^\circ$ 

m $\mu$	689	627	589	558	533	512	493
[M]	+1120	+1380	+1655	+1980	+2320	+2705	+3115

## 12. l-Formylcampher-d(-)-propylendiimin (Ch.)

Darstellung aus 360 mg l-Formylcampher und 150 mg salzsaurem Diamin in schwach alkalischer Lösung. Das auf  $-15^\circ$  abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit eiskaltem Wasser gefällt. Umfällen des Rohproduktes aus Methylalkohol mit eiskaltem Wasser. Sehr feine, schneeweiße Krystalle vom Schmelzpunkt 178—181°.

4,467 mg Subst.: 0,263 ccm N (19°, 765 mm).

 $C_{25}H_{38}O_2N_2$  Ber. N 7,03 Gef. N 6,93

Drehungswerte der Schiffschen Base in methylalkoholischer Lösung

 $c = 0,41\%$   $L = 2,2$  dem  $t = 21^\circ$ 

m $\mu$	689	627	589	558	533	512	493
[M]	-1135	-1395	-1670	-1975	-2290	-2630	-2965

Die Antipodenform d-Formylcampher-l(+)-propylendiimin entspricht nach Darstellung und Eigenschaften ganz der l,d-Verbindung.

<sup>1)</sup> Zu diesen Werten vgl. die Bemerkung auf S. 295 unten.

## 13. d,l-Formylcampher-d(-)-propylendiimin (Ch.)

Man kocht 360 mg d,l-Formylcampher und 250 mg salzsaures d(-)-Propylendiamin einige Minuten lang mit einer Mischung von 8 ccm Methylalkohol, 2 ccm Wasser und 6 Tropfen 2n-Natronlauge, scheidet das Reaktionsprodukt mit Wasser ab und fällt es aus methylalkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Natriumacetat um. Ausbeute 50% d. Th. Gelbstichiges Pulver vom Schmp. 170°.

5,920 mg Subst.: 0,370 ccm N (18°, 747,5 mm).

$C_{25}H_{38}O_2N_2$  Ber. N 7,20 Gef. N 7,21

## 14. d,l-Formylcampher-l(+)-propylendiimin (Ch.)

50 mg salzsaures l(+)-Propylendiamin, 120 mg d,l-Formylcampher, 200 mg Natriumacetat, 3 Tropfen 2n-Natronlauge, 4 ccm Methylalkohol und 1 ccm Wasser werden mehrere Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann wird filtriert, das Filtrat auf -15° abgekühlt und mit eiskaltem Wasser gefällt. Farblosler Niederschlag, der i. V. über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Ausbeute 50 mg.

1,296 mg Subst.: 0,095 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{25}H_{38}O_2N_2$  Ber. N 7,20 Gef. N 7,52

Drehungswerte der Schiffschen Base in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,15\%$   $L = 2,2$  dcm  $t = 17^\circ$

m $\mu$	689	627	589	558	533	512	493
[M]	+280	+285	+308	+345	+333	+406	+450

## C. Aktive Kupfersalze

## 1. Salicylaldehyd-l-sek.-butylimin-kupfer (Loewe)

Man löst 1,6 g des Bromcamphersulfonats des l-sek.-Butylamins in 20 ccm Alkohol, gibt 0,64 g Salicylaldehydkupfer und 0,51 g Natriumacetat hinzu und erhitzt das Gemisch 1 Stunde am Rückfluß. Dann filtriert man, verdünnt das Filtrat mit Wasser und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Komplexsalz fällt zunächst als Öl aus, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert: Braunrote Krystalle, die sich mit brauner Farbe leicht in Alkohol, Aceton und Pyridin lösen.

0,0977 g Subst.: 0,0185 g CuO. — 7,387 mg Subst.: 0,428 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{22}H_{28}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 15,29 N 6,73 Gef. Cu 15,13 N 6,58

Drehungswerte in Äthylalkohol

$c = 0,03\%$   $L = 1$  dcm  $t = 20^\circ$

$m\mu$	689	627	607	589	572,5	558	533	522
[M]	-742	-1855	-1951	-1978	-1910	-1745	-1635	-1415

## 2. Salicylaldehyd-d- $\alpha$ -phenyläthylimin-kupfer (Pf.)

Man gibt zu der konz. ätherischen Lösung des d- $\alpha$ -Phenyläthylamins (vgl. S. 276) nach und nach die berechnete Menge Salicylaldehydkupfer (mol. Verhältnis 2:1); dann dampft man ab und löst den dunkelbraunen Rückstand in heißem Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert das Komplexsalz in derben, dunkelbraunen Prismen aus, welche noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert werden. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin und Aceton. Zur Analyse trocknen neben Chlorcalcium.

0,1211 g Subst.: 0,0186 g CuO. — 15,328 mg Subst.: 0,745 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{30}H_{28}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 12,43 N 5,48 Gef. Cu 12,27 N 5,53

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,045\%$   $t = 20^\circ$

$m\mu$	692	670	653,5	638	626	616	606,5	597
[M]	+2360	+1690	+788	$\pm 0$	-562	-1125	-1575	-1800
$m\mu$	589	580,5	572,5	565	558	551,5	545	539
[M]	-1690	-1575	-1460	-1350	-1125	-562	-112	+225

## 3. Salicylaldehyd-l- $\alpha$ -phenyläthylimin-kupfer (Pf.)

Diese Verbindung entspricht in Darstellung und Eigenschaften ganz der isomeren d-Form.

0,1680 g Subst.: 0,0261 g CuO. — 8,273 mg Subst.: 0,394 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{30}H_{28}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 12,43 N 5,48 Gef. Cu 12,41 N 5,42

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,047\%$   $t = 20^\circ$

$m\mu$	692	670	653,5	638	626	616	606,5	597
[M]	-2260	-1720	-860	$\pm 0$	+644	+1290	+1730	+1935
$m\mu$	589	580,5	572,5	565	558	551,5	545	539
[M]	+1830	+1720	+1505	+1290	+1075	+644	+215	-107

## 4. Salicylaldehyd-d-bornylimin-kupfer (H.)

Man erhitzt 0,2 g d-Bornylamin und 0,2 g Salicylaldehyd-kupfer mehrere Stunden lang in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbad, engt stark ein und läßt zur Krystallisation stehen. Nach 48 Stunden haben sich große, tief dunkelgrüne Krystalle abgeschieden, die sich aus wenig Alkohol umkrystallisieren lassen. Schmp. 202°. Sehr leicht löslich in Pyridin, Benzol und Chloroform. Zur Analyse trocknen bei 80°.

5,672 mg Subst.: 0,806 mg CuO. — 6,389 mg Subst.: 0,273 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{34}H_{23}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 11,05 N 4,87 Gef. Cu 11,35 N 4,95

Das Komplexsalz zeigt ausgesprochenen Cottoneneffekt. Alle gemessenen Werte sind positiv, doch läßt die starke Annäherung der Kurve an die Nulllinie einen Durchgang durch diese bei längeren Wellen erwarten. Beim Übergang von längeren zu kürzeren Wellen steigt die Kurve stark an, erreicht bei 589  $m\mu$  ein Maximum und fällt dann wieder steil ab.

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$$c = 0,046\% \quad t = 21^\circ$$

$m\mu$	692	688	653	638	627	616	607	597
[M]	+628	+1505	+3005	+4020	+5140	+5520	+6025	+6260
$m\mu$	589	581	572	565	558	551	545	537
[M]	+6510	+6260	+6150	+5899	+5640	+5390	+5015	+4760

## 5. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin-kupfer (Pf.)

Man gibt zu 1 g Salicylaldehydkupfer 1 g salzsaures d-Propylendiamin, 1,2 g Natriumacetat und wenig Alkohol und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Die Reaktionsmasse färbt sich tief violett. Nach dem Erkalten saugt man das Komplexsalz ab, wäscht es zunächst mit viel Wasser und dann mit etwas Alkohol und Äther. Dunkelgrünes Pulver. Ausbeute 1 g. Reinigen durch Lösen in wenig Chloroform und Ausfällen mit Petroläther. Lange, feine, violette Nadeln. Mit rotvioletter Farbe leicht löslich in Chloroform, mit blauvioletter Farbe leicht löslich in Aceton, mit malachitgrüner Farbe leicht löslich in Pyridin. Auch löslich in Alkohol und Benzol. Zur Analyse trocknen bei 80° i. V.

0,1253 g Subst.: 0,0288 g CuO. — 0,1064 g Subst.: 7,63 ccm N (21°, 752 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cu Ber. Cu 18,60 N 8,15 Gef. Cu 18,36 N 8,24

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,025\%$   $L = 1$  dcm  $t = 19^\circ$

m $\mu$	715	692	670	653,5	638	626	616	606,5	597
[M]	+1170	+1240	+1370	+1510	+1440	+1305	+1170	+960	+825
m $\mu$	589	580,5	572,5	565	558	551,5	545	539	533
[M]	+615	+410	+135	-135	-205	-135	$\pm 0$	+135	+275
m $\mu$	528	522,5	517	512	507	502	497,5	493	
[M]	+410	+550	+685	+825	+1100	+1375	+1530	+1785	

Die Drehungskurve steigt also von längeren zu kürzeren Wellen zunächst an, fällt dann ab, durchschneidet bei 570 m $\mu$  die Nulllinie, geht zu negativen Werten über, durchschneidet bei etwa 545 m $\mu$  erneut die Nulllinie, um zu immer größeren positiven Werten überzugehen.

#### 6. Salicylaldehyd-l(+)-propylendiimin-kupfer (Pf.)

Die Verbindung entspricht in Darstellung und Eigenschaften ganz der isomeren d-Verbindung. Trocknen zur Analyse bei 80° i. V.

0,0722 g Subst.: 0,0167 g CuO. — 7,438 mg Subst.: 0,538 ccm N (22°, 751 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cu Ber. Cu 18,50 N 8,15 Gef. Cu 18,48 N 8,27

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,025\%$   $L = 1$  dcm  $t = 19^\circ$

m $\mu$	715	692	670	653,5	638	626	616	606,5	597
[M]	-1375	-1440	-1580	-1650	-1510	-1375	-1100	-895	-685
m $\mu$	589	580,5	572,5	565	558	551,5	545	539	533
[M]	-480	-275	-135	$\pm 0$	+135	+69	-69	-135	-275
m $\mu$	528	522,5	517	512	507	502	497,5	493	
[M]	-410	-550	-685	-825	-1030	-1240	-1440	-1720	

Die Drehungskurve dieser Verbindung verläuft also antiparallel zu der der d-Verbindung.

#### 7. Salicylaldehyd-d- $\beta$ -methyltetramethyldiimin-kupfer (H.)

Darstellung I. Man versetzt 1 g salzsaures Diamin, 3 g Salicylaldehydkupfer und 1,5 g Natriumacetat mit Alkohol, kocht das Reaktionsgemisch mehrere Stunden lang auf dem

Wasserbad am Rückfluß, läßt erkalten und fällt aus der klaren, olivgrünen Lösung das Komplexsalz mit Wasser aus.

Darstellung II. Man kocht 1 g der zugehörigen Schiff-schen Base, 0,16 g Kupferacetat und 0,3 g Natriumacetat nach Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbad am Rückfluß. Es entsteht eine dunkel olivgrüne Lösung, aus der das Komplexsalz mit Wasser ausgefällt wird. Ausbeute fast quantitativ.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Dunkelgrüne Blättchen, die sehr leicht löslich in Pyridin, Dioxan und Benzol sind und sich auch in Alkohol lösen. Das Salz zeigt ausgesprochenen Cottoneseffekt. Beim Übergang von längeren nach kürzeren Wellen nehmen die Drehwerte zunächst stark ab. Die Kurve schneidet bei  $607\text{ m}\mu$  die Nulllinie, sinkt bis  $560\text{--}550\text{ m}\mu$  weiter ab, um dann anzusteigen und bei etwa  $540\text{ m}\mu$  die Nulllinie ein zweites Mal zu schneiden. Zur Analyse trocknen bei  $100^\circ$ .

8,804 mg Subst.: 1,922 mg CuO. — 3,052 mg Subst.: 0,20 ccm N ( $26,5^\circ$ , 766,5 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cu}$  Ber. Cu 17,12 N 7,54 Gef. Cu 17,44 N 7,52

Drehungswerte in Benzollösung

$c = 0,024\%$   $t = 24^\circ$

$\text{m}\mu$	715	692	670	654	638	627	616	607	597
[M]	+2705	+1910	+1440	+1120	+638	+316	+316	$\pm 0$	-159
$\text{m}\mu$	589	581	572	565	558	551,5	538	528	
[M]	-316	-638	-479	-479	-479	-159	$\pm 0$	+958	

8. Salicylaldehyd-cis-1,2,2-trimethylcyclopentan-1,3-diimin-kupfer (aktives Salz) (Pf.)

Man verreibt 1 g Diamin (dargestellt aus d-Camphersäure) und 1 g Salicylaldehydkupfer mit wenig Alkohol und erwärmt das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbad, wobei eine tiefbraune Färbung auftritt. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, filtriert den dunkel olivgrünen Niederschlag ab und wäscht ihn mit viel Wasser. Ausbeute 1,1 g. Zweimal aus Chloroform + Petroläther umkrystallisiert: Dunkel olivbraune, schöne Prismen, die sich mit tief olivbrauner Farbe sehr gut in Alkohol, Chloroform und Pyridin lösen. Eisessig und Essigsäureanhydrid lösen mit olivgrüner Farbe; die Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. Zur Analyse trocknen i. V. bei  $80^\circ$ .

0,0974 g Subst.: 0,0186 g CuO. — 2,514 mg Subst.: 0,153 ccm N (24°, 755 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cu Ber. Cu 15,44 N 6,81 Gef. Cu 15,26 N 6,95

Drehwerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,05\%$   $L = 1$  dcm  $t = 18^\circ$

m $\mu$	715	692	670	653,5	638	626	616	606,5
[M]	-825	-740	-660	-495	-165	+250	+740	+1320
m $\mu$	597	589	580,5	572,5	565	558	551,5	545
[M]	+1810	+2390	+2800	+2960	+3050	+3130	+3050	+2880
m $\mu$	539	533	528	522,5	517	512	507	502
[M]	+2640	+2470	+2300	+1975	+1645	+1480	+1320	+1150

9. Salicylaldehyd-trans-1,2,2-trimethylcyclopentan-1,3-diimin-kupfer (aktives Salz) (Pf.)

Man erwärmt 0,2 g des trans-Diamins (dargestellt aus aktiver trans-Camphersäure) so lange mit 0,3 g Salicylaldehyd-kupfer und wenig Alkohol, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten versetzt man die tiefbraune Reaktionsmasse mit Wasser, saugt den olivbraunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. Reinigen durch Umfällen aus Chloroform mit Petroläther. Olivbraunes Pulver. Zur Analyse trocknen i. V. bei 100°.

5,848 mg Subst.: 0,342 ccm N (23°, 754 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cu Ber. N 6,81 Gef. N 6,69

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,05\%$   $L = 1$  dcm  $t = 22^\circ$

m $\mu$	715	692	670	653,5	638	626	616	606,5
[M]	-1810	-2300	-2800	-3460	-4050	-4280	-4360	-4280
m $\mu$	597	589	580,5	572,5	565	558	551,5	545
[M]	-4200	-4050	-3790	-3540	-3210	-3050	-2880	-2720

10. Kupfersalz der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und aktivem cis-bis-Aminomethyl-camphocean (H.)

Man erhitzt 0,1 g salzsaures Diamin (dargestellt aus d-Camphersäure), 0,13 g Salicylaldehydkupfer und 0,11 g Natriumacetat mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad mit Alkohol zum Sieden. Die zunächst grüne Farbe der Lösung schlägt bald in ein dunkles Olivbraun um. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man das Komplexsalz als dunkel olivgrünes Pulver,

welches sich recht schwer umkrystallisieren läßt. Schließlich gelang es, die Verbindung aus wäßrigem Dioxan als krystallinisches, olivgrünes Pulver zu erhalten. Leicht löslich in Pyridin und Chloroform, gut löslich in Dioxan und Benzol.

4,481 mg Subst.: 0,809 mg CuO. — 9,55 mg Subst.: 0,265 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{24}H_{28}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 14,45 N 6,37 Gef. Cu 14,43 N 6,41

Die Verbindung besitzt ausgesprochenen Cottoneneffekt. Geht man von größeren zu kleineren Wellenlängen über, so fällt die Kurve zunächst steil ab, durchschneidet die Nulllinie bei etwa 640  $m\mu$ , erreicht bei etwa 581  $m\mu$  den tiefsten Punkt:  $[M] = -6860^\circ$ , um dann wieder steil anzusteigen, wobei die Nulllinie erneut bei etwa 524  $m\mu$  geschnitten wird.

Drehungswerte in benzolischer Lösung

$c = 0,024\%$   $t = 19^\circ$

$m\mu$	692	670	654	638	627	616	607	597
$[M]$	+6680	+4080	+1300	-557	-2230	-4640	-5760	-6540
$m\mu$	589	581	572,5	565	558	551,5	545	538
$[M]$	-6680	-6860	-6320	-5380	-4460	-3520	-2970	-1670
$m\mu$	533	528	522	517	512	507	502	
$[M]$	-930	-371	+186	+930	+1860	+2600	+3520	

### 11. d-Formylcampher-kupfer (Ch.)

Gewinnung des d-Formylcamphers nach L. Claisen<sup>1)</sup>. Zur Darstellung des Komplexsalzes löst man d-Formylcampher in der berechneten Menge wäßriger Soda und gibt eine wäßrige Lösung von Kupferacetat hinzu. Es fällt ein grüner Niederschlag aus, der aus Dioxan umkrystallisiert wird. Ausbeute nahezu quantitativ. Grasgrüne, dünne, glimmerartige Blättchen, die dioxanhaltig sind<sup>2)</sup>. Das dioxanfreie Salz ist olivgrün gefärbt.

Dioxanhaltiges Salz.

8,847 mg Subst.: bei 100° i. V. Gewichtsverlust 1,539 mg.

$C_{22}H_{30}O_4Cu, C_4H_8O_2$  Ber. Dioxan 17,27 Gef. Dioxan 17,40

Dioxanfreies Salz.

6,620 mg Subst.: 1,263 mg CuO.

$C_{22}H_{30}O_4Cu$  Ber. Cu 15,07 Gef. Cu 15,24

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 281, 331 (1894).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu auch L. Claisen, a. a. O.; J. Lifschitz, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 41, 627 (1922).

Das Salz zeigt Cottoneneffekt; das Maximum der Kurve liegt bei 522 m $\mu$ .

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,11 \%$      $L = 1 \text{ dem}$      $t = 24^\circ$

m $\mu$	627	589	558	533	522	512	493
[M]	+150	+300	+480	+585	+615	+580	+410

### 12. d-Benzoylcampher-kupfer (Ch.)

Gewinnung des d-Benzoylcamphers nach Forster<sup>1)</sup>. Schmp. 89°. — Zur Darstellung des Komplexsalzes gibt man zur methylalkoholischen Lösung von Benzoylcampher eine methylalkoholische Lösung von Kupferacetat, fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert es aus wäßrigem Propylalkohol um. Ausbeute quantitativ. Olivgrüne Prismen. Das Salz zeigt im sichtbaren Teil des Spektrums keine Cottonschleife.

4,278 mg Subst. gaben i. V. bei 100° 0,0020 mg H<sub>2</sub>O ab. — 3,989 mg Subst.: 0,548 mg CuO.

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Cu    Ber. Cu 11,08    Gef. Cu 10,98

Drehungswerte des wasserfreien Salzes in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,028 \%$      $L = 2,2 \text{ dem}$      $t = 18^\circ$

m $\mu$	689	627	589	558	533	512	493	484,5
[M]	+225	+560	+915	+1380	+1740	+1945	+2295	+2680

### 13. d-Formylcampher-äthylendiimin-kupfer (Ch.)

Man vermischt die Lösungen von d-Formylcampher-äthylendiimin und Kupferacetat in Methylalkohol miteinander, gibt wäßriges Natriumacetat hinzu und krystallisiert den Niederschlag aus wäßrigem Propylalkohol um. Weinrote, lange Prismen mit schiefer Basis, die sich in Pyridin mit grüner, in den meisten übrigen Lösungsmitteln mit weinroter Farbe lösen. Durch verdünnte Mineralsäuren wird die Verbindung augenblicklich zersetzt; beim Kochen mit Natronlauge scheidet sich ein voluminöser Niederschlag aus. Die Substanz enthält 1 Mol. Wasser.

Hydrat.

6,959 mg Subst.: bei 100° i. V. Gewichtsverlust 0,276 mg. — 6,018 mg Subst.: 0,320 ccm N (21°, 758,5 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cu, H<sub>2</sub>O    Ber. H<sub>2</sub>O 3,88    N 6,04    Gef. H<sub>2</sub>O 3,97    N 6,16

<sup>1)</sup> J. chem. Soc. London 79, 987 (1901).

## Wasserfreies Salz.

5,642 mg Subst.: 1,006 mg CuO.

 $C_{24}H_{34}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 14,26 Gef. Cu 14,24

## Drehungswerte des Hydrats in Isobutylalkohol

 $c = 0,014 \%$   $L = 2,2$  dcm  $t = 17^\circ$ 

m $\mu$	689	627	607	589	558	533	512	502	493
[M]	-40	-740	-935	-725	+15	+850	+1470	+1575	+1555

## 14. l-Formylcampher-äthylendiimin-kupfer (Ch.)

Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz der der Antipodenform aus d-Formylcampher. Weinrote, lange Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten.

## Hydrat.

5,287 mg Subst.: bei  $100^\circ$  i. V. Gewichtsverlust 0,180 mg. —  
2,456 mg Subst.: 0,130 ccm N ( $19,5^\circ$ , 750,5 mm).

 $C_{24}H_{34}O_2N_2Cu \cdot H_2O$  Ber.  $H_2O$  3,88 N 6,04 Gef.  $H_2O$  3,41 N 6,14

## Wasserfreies Salz.

4,575 mg Subst.: 0,816 mg CuO.

 $C_{24}H_{34}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 14,26 Gef. Cu 14,25

## Drehungswerte des wasserfreien Salzes in Isobutylalkohol

 $c = 0,013$   $L = 2,2$  dcm  $t = 20^\circ$ 

m $\mu$	689	627	607	589	533	522	512	502	493
[M]	+90	+535	+895	+810	-385	-930	-1110	-1365	-1475

## 15. d-Formylcampher-d(-)-propylendiimin-kupfer(Ch.)

Man gibt die Lösungen von d-Formylcampher-d(-)-propylendiimin und Kupferacetat in Methylalkohol zusammen, läßt einige Zeit stehen und fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Das aus wäßrigem Propylalkohol umkrystallisierte Komplexsalz bildet schokoladenbraune, mikroskopisch kleine Kristalle, die sich in Methyl- und Äthylalkohol unter Bildung eines geringen, gelblichen, amorphen Niederschlags lösen. Die höheren Alkohole lösen, namentlich beim Erwärmen, ohne Rückstand glatt auf. Zur Analyse trocknen i. V. bei  $100^\circ$ .

6,558 mg Subst.: 1,158 mg CuO. — 5,639 mg Subst.: 0,288 ccm N ( $16^\circ$ , 766,5 mm).

 $C_{22}H_{26}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 13,82 N 6,09 Gef. Cu 14,11 N 6,08

## Drehungswerte in Isobutylalkohol

$$c = 0,014 \% \quad L = 2,2 \text{ dcm} \quad t = 18^\circ$$

$m\mu$	689	627	607	589	558	533	512	493	484,5
[M]	+1025	+400	+730	+970	+1085	+1345	+1400	+2285	+3025

## 16. d-Formylcampher-l(+)-propylendiimin-kupfer (Ch.)

Dieses Salz entspricht in Darstellung und Eigenschaften ganz der Antipodenform, also dem l-, d-Salz. Goldbraune, flache Nadeln.

3,033 mg Subst.: 0,513 mg CuO. — 2,192 mg Subst.: 5,195 mg CO<sub>2</sub>,  
1,580 mg H<sub>2</sub>O. — 3,014 mg Subst.: 0,165 ccm N (17°, 747 mm).

C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cu	Ber. Cu 13,82	C 65,23	H 7,89	N 6,09
	Gef. „ 13,51	„ 64,64	„ 8,06	„ 6,33

## Drehungswerte in Isobutylalkohol

$$c = 0,008 \% \quad L = 2,2 \text{ dcm} \quad t = 16^\circ$$

$m\mu$	689	654	627	607	589	572,5	558
[M]	-510	-1410	-1680	-2380	-2010	-1790	-730
$m\mu$	533	522	512	502	493	484,5	
[M]	+515	+910	+1110	+860	+755	+245	

## 17. d-Formylcampher-d,l-propylendiimin-kupfer (Ch.)

Darstellung des Salzes auf die übliche Weise<sup>1)</sup>. Aus wäßrigem Alkohol: schokoladenbraune, undeutliche Kriställchen.

5,220 mg Subst.: 0,896 mg CuO. — 6,679 mg Subst.: 0,365 ccm N (18°, 747,5 mm).

C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cu	Ber. Cu 13,82	N 6,09	Gef. Cu 13,71	N 6,31
------------------------------------------------------------------	---------------	--------	---------------	--------

## Drehungswerte des Komplexsalzes in Isobutylalkohol

$$c = 0,014 \% \quad L = 2,2 \text{ dcm} \quad t = 18^\circ$$

$m\mu$	689	627	607	589	558	533	512	493
[M]	+175	-440	-600	-295	+285	+1195	+1405	+2185

## Drehungswerte eines monomolekularen Gemisches der d, d- und d,l-Verbindung in Isobutylalkohol

$$c = 0,0086 \% \quad L = 2,2 \text{ dcm} \quad t = 15^\circ$$

$m\mu$	689	627	607	589	558	533	522	512	493
[M]	+270	-585	-925	-755	-220	+730	+950	+1245	+1000

Aus diesen optischen Messungen folgt, daß bei der Bildung der Schiff'schen Base aus d-Formylcampher und d,l-Propylen-

<sup>1)</sup> Aus d-Formylcampher-d,l-propylendiimin und Kupferacetat.

diamin eine partielle Antipodentrennung des Diaminracemats erfolgt.

### 18. l-Formylcampher-d(-)-propylendiimin-kupfer (Ch.)

Darstellung aus l-Formylcampher-d(-)-propylendiimin und Kupferacetat in propylalkoholischer Lösung und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit wäßrigem Natriumacetat. Umkrystallisieren aus einer Mischung von Propylalkohol und 4 n-wäßriger Natriumacetatlösung. Goldbraune, meist zu Büscheln verwachsene flache Nadeln, die sich in Butylalkohol violett-rosa lösen.

2,765 mg Subst.: 0,473 mg CuO. — 2,381 mg Subst.: 0,124 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{25}H_{36}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 13,82 N 6,09 Gef. Cu 13,67 N 6,02

Drehungswerte in isobutylalkoholischer Lösung

$c = 0,012\%$   $L = 2,2$  dem  $t = 23^\circ$

$m\mu$	689	627	607	589	558	522	512	502	493
[M]	+735	+2135	+2315	+2426	+1385	-395	-935	-750	-395

Die Drehungswerte des Salzes in n-Butylalkohol entsprechen ganz denen in isobutylalkoholischer Lösung.

### 19. l-Formylcampher-l(+)-propylendiimin-kupfer (Ch.)

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der der Antipodenform d, d. Rotviolette, sehr kleine, undeutliche Krystalle.

4,558 mg Subst.: 0,769 mg CuO. — 3,012 mg Subst.: 0,154 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{25}H_{36}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 13,82 N 6,09 Ber. Cu 13,48 Gef. N 6,03

Drehungswerte in n-butylalkoholischer Lösung

$c = 0,024\%$   $L = 1,0$  dem  $t = 16^\circ$

$m\mu$	689	627	607	589	558	533	512	493	484,5
[M]	-1105	-755	-450	-830	-830	-805	-955	-1430	-2010

### 20. l-Formylcampher-d,l-propylendiimin-kupfer (Ch.)

Die Drehungsmessungen beziehen sich auf ein Gemisch von l, d und l, l-Salz.

Drehungswerte in n-butylalkoholischer Lösung

$c = 0,027\%$   $L = 1,0$  dem  $t = 14,5^\circ$

$m\mu$	689	627	607	589	558	533	522	512	493
[M]	+175	+520	+675	+725	+415	-275	-585	-915	-1055

## 21. d,l-Formylcampher-d(-)-propylendiimin-kupfer (Ch.)

Darstellung des Salzes wie üblich. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mehrfach aus methylalkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Natriumacetat umgefällt. Rotviolettes Pulver, das zur Analyse bei 56° i. V. getrocknet wurde.

4,041 mg Subst.: 0,678 mg CuO. — 3,698 mg Subst.: 0,196 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{25}H_{38}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 13,82 N 6,09 Gef. Cu 13,40 N 6,15

Drehungswerte eines Gemisches von d,d- und l,d-Salz in n-Butylalkohol  
 $c = 0,026\%$   $L = 1$  dem  $t = 15^\circ$

m $\mu$	689	627	607	589	558	533	522	512	502	493
[M]	+780	+1475	+1760	+1635	+965	+410	+405	+50	+485	+640

## 22. d,l-Formylcampher-l(+)-propylendiimin-kupfer (Ch.)

Die Drehungswerte beziehen sich auf ein Gemisch von d,l- und l,l-Salz. Lösungsmittel Butylalkohol.

$c = 0,021\%$   $L = 1,0$  dem  $t = 15,5^\circ$

m $\mu$	689	627	607	589	558	533	522	512	502	493
[M]	-750	-1350	-1645	-1675	-1125	-510	-410	-170	-225	-550

## D. Aktive Nickelsalze

## 1. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin-nickel (Pf.)

Man verreibt 1 g Salicylaldehydnickel, 1 g salzsaures d-Propylendiamin und 1,2 g Natriumacetat mit wenig Alkohol und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad. Das orangefarbene Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit viel Wasser, dann mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 90% d. Th. Reinigen des Rohprodukts durch Lösen in Chloroform und wieder Ausfällen mit Alkohol. Lange, orangegelbe Nadeln, die sich leicht mit orangeroter Farbe in Chloroform und Pyridin lösen. Auch löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe. Zur Analyse trocknen bei 80° i. V.

0,0686 g Subst.: 0,0312 g NiSO<sub>4</sub>. — 0,1123 g Subst.: 8,00 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2Ni$  Ber. Ni 17,33 N 8,27 Gef. Ni 17,25 N 8,40

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd-d-propylendiimin in der

Wärme mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Nickelacetat versetzt. Man fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert den Niederschlag aus Chloroform + Petroläther um.

## Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$$c = 0,05 \text{ ‰} \quad L = 1 \text{ dcm} \quad t = 22^\circ$$

$m\mu$	715	692	670	653,5	638	626	616
[M]	+1490	+1625	+1760	+1980	+2140	+2375	+2745
$m\mu$	606,5	597	589	580,5	572,5	565	558
[M]	+2950	+3120	+3190	+3050	+2850	+2680	+2480
$m\mu$	551,5	545	539	533	528	522,5	517
[M]	+2200	+1830	+1660	+1525	+1390	+1255	+1120

## 2. Salicylaldehyd-l(+)-propylendiimin-nickel (Pf.)

Das Salz entspricht in Darstellung und Eigenschaften ganz der Antipodenform. Zur Analyse trocknen bei  $80^\circ$  i. V.

0,1029 g Subst.: 0,0472 g  $\text{NiSO}_4$ . — 3,332 mg Subst.: 0,250 ccm N  $22^\circ$ , 742 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ni}$  Ber. Ni 17,33 N 8,27 Gef. Ni 17,40 N 8,48

## Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$$c = 0,05 \text{ ‰} \quad L = 1 \text{ dcm} \quad t = 22^\circ$$

$m\mu$	715	692	670	653,5	638	626	616
[M]	-1625	-1760	-1900	-2035	-2200	-2440	-2745
$m\mu$	606,5	597	589	580,5	572,5	565	558
[M]	-2980	-3120	-3150	-3080	-2920	-2745	-2510
$m\mu$	551,5	545	539	533	528	522,5	517
[M]	-2240	-1930	-1765	-1595	-1460	-1290	-1150

3. Salicylaldehyd-d- $\beta$ -methyltetramethylendiimin-nickel (H.)

Verfahren I. Man kocht 0,3 g salzsaures Diamin, 0,35 g Salicylaldehydnickel und 0,3 g Natriumacetat 1 Stunde mit Alkohol auf dem Wasserbad, filtriert die hellgrüne Lösung von einem geringfügigen Bodensatz ab und fällt aus dem Filtrat das Complexsalz mit Wasser aus.

Verfahren II. Man erhitzt eine alkoholische Lösung von 0,35 g der entsprechenden Schiff'schen Base, 0,31 g Nickelacetat und etwa 0,3 g Natriumacetat  $\frac{1}{2}$  Sde. zum Sieden, engt

die Lösung ein und läßt auskrystallisieren. Dann löst man das Rohprodukt zur Entfernung des beigemischten Nickelacetats in Alkohol und fällt wieder mit Wasser aus.

Das Verfahren II ist dem ersteren vorzuziehen; es gibt eine Ausbeute von etwa 90% d. Th.

Aus Alkohol umkrystallisiert: Grüne Blättchen, die sich sehr leicht in Chloroform und Pyridin lösen; auch löslich in Alkohol und Benzol. Das Salz zeigt ausgesprochenen Cotton-effekt. Die Drehwerte sind im gemessenen Bereich fast alle negativ. Bei etwa 672 m $\mu$  wird die Nulllinie geschnitten; die Drehwerte sinken stark weiter ab und erreichen bei 565 m $\mu$  den Höchstwert von  $[M] = -7680^\circ$ ; dann steigt die Drehungskurve wieder an. Zur Analyse trocknen bei 170 $^\circ$ .

12,390 mg Subst.: 5,276 mg NiSO $_4$ . — 4,672 mg Subst.: 0,297 ccm N (18 $^\circ$ , 761 mm).

C $_{19}$ H $_{20}$ O $_2$ N $_2$ Ni Ber. Ni 16,01 N 7,64 Gef. Ni 16,15 N 7,47

Drehungswerte in benzolischer Lösung  
c = 0,11% L = 1 dem t = 21 $^\circ$

m $\mu$	692	670	654	627	616	607	589
[M]	+397	-39,7	-1223	-3280	-4950	-5330	-6790
m $\mu$	581	572,5	565	558	551,5	545	537
[M]	-7240	-7540	-7680	-7300	-6870	-6440	-5490
m $\mu$	533	528	522	517	512		
[M]	-4775	-3950	-3120	-3040	-2840		

#### 4. Salicylaldehyd-cis-1,2,2-trimethylcyclopentan-1,3-diiminickel (aktives Salz) (Pf.)

Man schlämmt 1,5 g Diaminsulfat (dargestellt aus d-Campher-säure) mit 1,5 g Natriumacetat und 1 g Salicylaldehyd in wenig Alkohol auf und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten der dunkelbraunen Reaktionsmasse versetzt man mit Wasser, saugt den olivbraunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit viel Wasser, dann mit wenig Alkohol und mit Äther. Ausbeute 0,9 g. Zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert: Prächtige, dunkel rotbraune Krystalle, die zur Analyse bei 80 $^\circ$  i. V. getrocknet werden. Mit dunkelbrauner Farbe sehr gut löslich in Chloroform und Pyridin. Eisessig und Essigsäureanhydrid lösen mit grüner Farbe. Konz. Schwefelsäure löst schwach gelb.

0,1112 g Subst.: 0,0419 g NiSO<sub>4</sub>. — 20,210 mg Subst.: 1,197 ccm N (21°, 756 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni Ber. Ni 14,42 N 6,89 Gef. Ni 14,29 N 6,84

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

	c = 0,05 %    L = 1 dem    t = 20°							
mμ	715	692	670	653,5	638	626	616	606,5
[M]	-855	-813	-772	-620	-315	-81	+162	+407
mμ	597	589	580,5	572,5	565	558	551,5	545
[M]	+488	+325	+203	+81	+122	+162	+284	+488
mμ	539	533	528	522,5	517	512		
[M]	+730	+975	+1220	+1420	+1460	+1500		

Läßt man 0,3 g der entsprechenden Schiffischen Base und 0,5 g Nickelacetat in wenig Methylalkohol in der Wärme aufeinander einwirken, so erhält man eine tiefbraune Lösung, aus der ein feinkrystalliner, hellgrüner Niederschlag ausfällt. Die Verbindung wird nach dem Erkalten abfiltriert, mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen, getrocknet und aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert. Kleine, hellgrüne Kryställchen, die ein Additionsprodukt von Nickelacetat an den obigen Nickelkomplex darstellen. Zur Analyse trocknen bei 100° i. V.

13,526 mg Subst.: 6,290 mg NiSO<sub>4</sub>. — 9,054 mg Subst.: 0,450 ccm N (24°, 759 mm).

2 C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni, (CH<sub>3</sub>.CO.O)<sub>2</sub>Ni Ber. Ni 17,79 N 5,66  
Gef. „ 17,64 „ 5,70

Das Doppelsalz ist mit gelbbrauner Farbe gut löslich in Pyridin, mit olivgrüner Farbe gut löslich in Chloroform. In Benzol löst es sich grün, in Methylalkohol braun auf.

Die Verbindung läßt sich auch leicht direkt aus den Komponenten darstellen. Man erhitzt eine Lösung von 0,1 g des Nickelkomplexes und 0,1 g Nickelacetat in wenig Alkohol kurze Zeit zum Sieden. Beim Erwärmen scheiden sich die grünen Kryställchen des Doppelsalzes aus, die mit viel Wasser gewaschen werden.

11,110 mg Subst. (getr. bei 110° i. V.): 0,553 ccm N (24°, 762 mm).

Ber. N 5,66 Gef. N 5,72

Versetzt man die eingeengte, alkoholische Lösung des grünen Doppelsalzes in der Kälte mit Wasser, so fallen gelb-

braune Flocken aus, die aus Alkohol rotbraune Krystalle geben, die identisch mit dem Nickelkomplexsalz sind.

### 5. Nickelsalz der Schiffischen Base aus Salicylaldehyd und aktivem cis-bis-Aminomethyl-camphocean (H.)

Man erhitzt 1 g salzsaures Diamin, 1,24 g Salicylaldehyd-nickel und 0,70 g Natriumacetat mehrere Stunden lang mit Alkohol auf dem Wasserbad, engt die Lösung stark ein und fällt das Komplexsalz mit Wasser als grünes Pulver aus. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und durch mehrfaches Umfällen aus Dioxan mit Wasser gereinigt. Das lufttrockne Salz enthält 1 Mol. Wasser; es ist sehr leicht löslich in Pyridin, Chloroform, Dioxan und Benzol, auch löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Es gelang nicht, das Komplexsalz aus der entsprechenden Schiffischen Base mit Nickelacetat darzustellen.

#### Hydrat.

9,38 mg Subst.: Gewichtsverlust i. V. bei 150° 0,389 mg.

$C_{24}H_{28}O_2N_2Ni \cdot H_2O$  Ber.  $H_2O$  3,94 Gef.  $H_2O$  4,15

#### Wasserfreies Salz.

9,026 mg Subst.: 3,182 mg  $NiSO_4$ . — 11,406 mg Subst.: 0,613 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{24}H_{28}O_2N_2Ni$  Ber. Ni 13,49 N 6,44 Gef. Ni 13,37 N 6,26

Das Nickelsalz zeigt ausgesprochenen Cottoneseffekt; die gemessenen Drehwerte sind alle positiv. Dem steilen Anstieg der Drehwerte beim Übergang von längeren zu kürzeren Wellen entspricht ein ebenso steiler Abfall, nachdem bei 572  $m\mu$  mit  $[M] = +4830^\circ$  der Maximalwert der Drehung erreicht wurde.

Drehungswerte in Benzollösung.  $c = 0,1\%$   $L = 1$  dcm  $t = 21^\circ$

$m\mu$	692	670	654	638	627	616	607	597
$[M]$	+335	+587	+966	+1390	+2200	+2605	+3360	+3820
$m\mu$	589	581	572,5	565	558	551,5	545	538
$[M]$	+3900	+4080	+4830	+4040	+3790	+3320	+2870	+2200
$m\mu$	533	528	522	517				
$[M]$	+1720	+1345	+840	+587				

### 6. d-Formylcampher-nickel (Ch.)

Man vermischt die methylalkoholischen Lösungen von d-Formylcampher und Nickelacetat miteinander, fällt mit Wasser

und kristallisiert das Rohprodukt aus Methylalkohol um. Hellgrüne, scharf ausgebildete, teilweise miteinander verwachsene Rhomboeder. Die Rotationskurve zeigt keinen Cottoneneffekt, die Drehwerte sind aber sehr hoch<sup>1)</sup>.

7,884 mg Subst.: 2,894 mg NiSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>Ni Ber. Ni 14,08 Gef. Ni 13,92

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,32\%$   $L = 2,2$  dcm  $t = 23^\circ$

m $\mu$	654	627	607	589	558	533	512	493
[M]	+735	+860	+905	+1000	+1200	+1395	+1615	+1830

### 7. d-Benzoylcampher-nickel (Ch.)

Man vermischt möglichst konz. methylalkoholische Lösungen von d-Benzoylcampher und Nickelacetat in der Wärme miteinander. Beim Erkalten kristallisiert dann das Nickelsalz in hellgrünen Tetraedern aus.

4,631 mg Subst.: 1,282 mg NiSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Ni Ber. Ni 10,31 Gef. Ni 10,50

Krystallisiert man das Salz aus wäßrigem Pyridin um, so erhält man kleine, weißgrüne, pyridinhaltige Nadelchen.

Pyridinhaltiges Salz.

6,163 mg Subst.: Gewichtsverlust i. V. bei 140° = 1,323 mg. —  
5,351 mg Subst.: 1,169 mg NiSO<sub>4</sub>.

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Ni, 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N Ber. Ni 8,07 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 21,74  
Gef. „ 8,29 „ 21,47

Pyridinfreies Salz.

4,631 mg Subst.: 1,232 mg NiSO<sub>4</sub>.

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Ni Ber. Ni 10,31 Gef. Ni 10,09

Die Rotationskurve zeigt im sichtbaren Teil des Spektrums keinen Cottoneneffekt.

Drehungswerte des pyridinfreien Salzes in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,02\%$   $L = 2,2$  dcm  $t = 19^\circ$

m $\mu$	689	627	589	558	533	512	493
[M]	+1205	+1270	+1390	+1640	+2070	+2500	+2625

<sup>1)</sup> Das Salz ist bereits von Claisen in reiner Form erhalten und von Lifschitz vermessen worden.

## 8. d-Formylcampher-äthylendiimin-nickel (Ch.)

Man vermischt die methylalkoholischen Lösungen der zugehörigen Schiffschen Base und von Nickelacetat miteinander; dann fällt man in der Wärme mit heißem Wasser. Das Rohprodukt kristallisiert man aus wäßrigem Propylalkohol um und trocknet es an der Luft. Olivgrüne, wasserhaltige Prismen, die durch wäßriges Äthylendiamin, Natronlauge und Mineralsäuren zersetzt werden.

## Hydrat.

6,482 mg Subst.: Gewichtsabnahme i. V. bei 100° 0,716 mg. —  
9,508 mg Subst.: 0,489 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{24}H_{34}O_2N_2Ni, 3H_2O$  Ber. N 5,66  $H_2O$  10,92  
Gef. „ 5,92 „ 11,05

## Wasserfreies Salz.

5,535 mg Subst.: 1,969 mg  $NiSO_4$ .

$C_{24}H_{34}O_2N_2Ni$  Ber. Ni 13,31 Gef. Ni 13,49

Drehungswerte des Trihydrats in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,025\%$   $L = 1,0$  dcm  $t = 17^\circ$

m $\mu$	689	654	627	589	558	533	522	512	493
[M]	+1040	+615	-445	-1985	-2365	-2685	-3165	-3035	-2845

## 9. l-Formylcampher-äthylendiimin-nickel (Ch.)

Das Salz entspricht in Darstellung und Eigenschaften ganz der Antipodenform. Olivgrüne Prismen.

## Hydrat.

2,866 mg Subst.: Gewichtsverlust i. V. bei 100° 0,302 mg.

$C_{24}H_{34}O_2N_2Ni, 3H_2O$  Ber.  $H_2O$  10,92 Gef.  $H_2O$  10,54

## Wasserfreies Salz.

2,431 mg Subst.: 0,860 mg  $NiSO_4$ .

$C_{24}H_{34}O_2N_2Ni$  Ber. Ni 13,31 Gef. Ni 13,42

Drehungswerte des Trihydrats in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,023\%$   $L = 1,0$  dcm  $t = 15,5^\circ$

m $\mu$	689	654	627	589	558	533	522	512	493
[M]	-1000	-535	+980	+2350	+2900	+3200	+3520	+3220	+3200

## E. Aktive Kobaltsalze

## 1. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin-kobalt (Pf.)

Man erhitzt eine Lösung von 0,3 g salzsaurem d-Propylen-diamin und 0,5 g Salicylaldehyd in 10 ccm Alkohol einige Zeit

zum Sieden, filtriert und gibt das Filtrat in einer Stickstoffatmosphäre langsam zu einer heißen Lösung von 1 g Kobaltacetat in 20 ccm Wasser. Es bildet sich ein krystalliner, brauner Niederschlag, der nach dem Erkalten in einer Stickstoffatmosphäre abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und i. V. neben Chlorcalcium getrocknet wird. Ausbeute 0,45 g. Mit tief braunroter Farbe sehr gut löslich in Chloroform und Pyridin, mit rotoranger Farbe löslich in Alkohol und Benzol; unlöslich in Äther und Ligroin. Zur Analyse trocknen i. V. bei 100°.

0,1007 g Subst.: 0,0458 g  $\text{CoSO}_4$ . — 7,572 mg Subst.: 0,534 ccm N (24°, 759 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Co}$  Ber. Co 17,39 N 8,26 Gef. Co 17,30 N 8,10

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,02\%$   $L = 1$  dcm  $t = 23^\circ$

$m\mu$	670	653,5	638	626	616	606,5	597	589
[M]	+2710	+2540	+2375	+1860	+1020	-510	-2375	-3730
$m\mu$	580,5	572,5	565	558	551,5	545	539	533
[M]	-4920	-5940	-6780	-7460	-7800	-7630	-7295	-6950

## 2. Salicylaldehyd-l(+)-propylendiimin-kobalt (Pf.)

Diese Verbindung entspricht in Darstellung und Eigenschaften ganz der Antipodenform. Zur Analyse trocknen i. V. bei 100°.

0,1205 g Subst.: 0,0546 g  $\text{CoSO}_4$ . — 6,374 mg Subst.: 0,451 ccm N (22°, 757 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Co}$  Ber. Co 17,39 N 8,26 Gef. Co 17,23 N 8,16

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,02\%$   $L = 1$  dcm  $t = 23^\circ$

$m\mu$	670	653,5	638	626	616	606,5	597	589
[M]	-2710	-2540	-2200	-1695	-680	+1020	+2710	+4070
$m\mu$	580,5	572,5	565	558	551,5	545	539	533
[M]	+5430	+6270	+7120	+7630	+7800	+7630	+7370	+6950

## F. Aktive Eisensalze

### 1. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin-ferrioxyd (Pf.)

Man erwärmt 1 g salzsaures d-Propylendiamin, 1 g Salicylaldehyd, 1,2 g Ferrosulfat und 1,4 g Natriumacetat in wäßriger

Lösung miteinander. Es scheidet sich ein tiefroter Niederschlag aus, der von der wäßrigen Schicht abgetrennt, in Chloroform gelöst und aus der filtrierten Chloroformlösung mit Äther wieder ausgefällt wird. Ausbeute 0,8 g. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin + Äther erhält man die Verbindung analysenrein, in rostbraunen Kryställchen. Mit orangeroter Farbe sehr leicht löslich in Pyridin und Chloroform, mit roter Farbe löslich in Eisessig, mit oranger bis roter Farbe in Alkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff. Unlöslich in Äther und Ligroin. Konz. Schwefeläure löst zunächst mit tiefroter Farbe. Es tritt aber bald unter Zerstörung des Komplexsalzes Entfärbung ein. Die entfärbte Lösung gibt mit einer wäßrigen Lösung von Rhodanammonium sofort eine blutrote Färbung, ein Zeichen, daß ein Ferrisalz vorliegt. Zur Analyse trocknen i. V. über Schwefelsäure.

Eine 0,025%ige Lösung des Komplexsalzes in Methylalkohol ist noch so tief gefärbt, daß eine optische Messung von hinreichender Genauigkeit nicht möglich ist.

0,0712 g Subst.: 0,0164 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 10,004 mg Subst.: 0,718 ccm N (20°, 744 mm).

$(\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Fe})_2\text{O}$  Ber. Fe 16,24 N 8,15 Gef. Fe 16,11 N 8,19

## 2. d-Formylcampher-eisen(III) (Ch.)

Die Darstellung des Eisensalzes erfolgte nach Claisen<sup>1)</sup>. Das Rohprodukt wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und lufttrocken analysiert.

5,584 mg Subst.: Gewichtsverlust bei 100° i. V. 0,003 mg. — 3,746 mg Subst.: 0,514 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2)_3\text{Fe}$  Ber. Fe 9,40 Gef. Fe 9,60

Das Eisensalz ist so intensiv gefärbt, daß eine einigermaßen genaue Dispersionskurve nur im roten Teil des Spektrums aufgenommen werden kann. In diesem Spektralteil hat die Kurve ein ausgesprochenes Maximum. Das Salz war bisher noch nicht vermessen.

Drehungswerte in n-Butylalkohol.  $c = 0,01\%$   $L = 1$  dcm  $t = 18^\circ$

$m\mu$	689	627	607	589	572,5
[M]	+1250	+3125	+3575	+2950	+1600

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 281, 331 (1894).

## G. Aktive Vanadinsalze

## 1. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin-vanadinoxid(Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 1,4 g Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin in 200 ccm Alkohol 0,8 g feingepulvertes Vanadylacetat, erwärmt das Gemisch 6 Stunden zum Sieden, filtriert heiß vom ungelösten Vanadylacetat ab und engt die grüne Lösung auf 100 ccm ein. Nach einiger Zeit krystallisiert das Komplexsalz in graugrünen, verfilzten Nadeln aus, die wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 82% d. Th.

Die graugrünen Nadeln sind alkoholhaltig. Erhitzt man sie auf 145° i. V., so werden sie alkoholfrei und nehmen dabei eine rein grüne Farbe an. Mit grüner Farbe gut löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe; gegen 10%-ige Kalilauge ist das Salz recht beständig.

## Alkoholhaltiges Salz.

0,1563 g Subst.: beim Erhitzen auf 145° i. V. Gewichtsverlust 0,0182 g.  
 $C_{17}H_{16}O_3N_2V$ ,  $C_2H_5OH$  Ber.  $C_2H_5OH$  11,70 Gef.  $C_2H_5OH$  11,65

## Alkoholfreies Salz.

0,0874 g Subst.: 0,0230 g  $V_2O_5$ . — 4,726 mg Subst.: 0,327 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2V$  Ber. V 14,68 N 8,07 Gef. V 14,74 N 8,10

## Drehungswerte in alkoholischer Lösung

$c = 0,04\%$   $L = 1$  dem  $t = 22^\circ$

m $\mu$	692	670	653	638	626	616	607	597
[M]	+1412	+1648	+1925	+2197	+2430	+2510	+2470	+2137
m $\mu$	583	581	572	565	558	551	545	539
[M]	+1880	+1608	+1412	+1255	+1098	+1020	+1038	+1335
m $\mu$	533	528	523	517	512	507	502	497
[M]	+1648	+1880	+2197	+2510	+2670	+2825	+2980	+3140

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

Das Salz entspricht in Darstellung und Eigenschaften ganz der Antipodenform. Aus Alkohol umkrystallisiert: Graugrüne, verfilzte Nadeln, die 1 Molekül Alkohol enthalten.

Alkoholhaltiges Salz.

0,0256 g Subst.: Gewichtsverlust i. V. bei 145° 0,0030 g.

$C_{17}H_{16}O_3N_2V$ ,  $C_2H_5OH$  Ber.  $C_2H_5OH$  11,68 Gef.  $C_2H_5OH$  11,72

Alkoholfreies Salz.

6,784 mg Subst.: 1,78 mg  $V_2O_5$ . — 4,522 mg Subst.: 0,324 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2V$  Ber. V 14,68 N 8,07 Gef. V 14,70 N 8,15

Drehungswerte in alkoholischer Lösung.  $c = 0,05\%$   $L = 1$  dem  $t = 22^\circ$

$m\mu$	692	670	653	638	626	616	607	597
[M]	-1490	-1747	-2005	-2230	-2460	-2525	-2492	-2266

$m\mu$	589	581	572	565	558	551	545	539
[M]	-2007	-1747	-1492	-1298	-1134	-1034	-1098	-1360

$m\mu$	533	528	523	517	512	507	502	497
[M]	-1687	-1942	-2233	-2525	-2715	-2910	-3104	-3297

3. Salicylaldehyd-(1)-diphenyläthylendiimin-  
vanadinoxid (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g der Schiffschen Base in 100 ccm Methylalkohol 0,09 g feinpulverisiertes Vanadylacetat, erwärmt 5 Stunden zum Sieden, filtriert vom ungelösten Vanadylacetat ab und dampft die Lösung auf 30 ccm ein. Das Komplexsalz krystallisiert über Nacht in weichen, verfilzten, hellbraunen Nadelchen aus, die sich gut aus wenig Methylalkohol umkrystallisieren lassen. Ausbeute 0,05 g.

Mit grüner Farbe sehr gut löslich in Eisessig, Benzol und Methylalkohol. Konz. Schwefelsäure löst unter Zersetzung mit tiefblauer Farbe. Gegen 10%-ige Kalilauge ist das Salz recht beständig. Beim Erhitzen auf 145° i. V. erfolgt keine Gewichtsabnahme und auch keine Farbänderung.

5,082 mg Subst.: 0,944 mg  $V_2O_5$ . — 6,624 mg Subst.: 0,337 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{28}H_{22}O_3N_2V$  Ber. V 10,50 N 5,78 Gef. V 10,41 N 5,89

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,07\%$   $L = 1$  dem  $t = 20^\circ$

$m\mu$	692	670	653	638	626	616	607	597	589
[M]	+645	+838	+1033	+1197	+1328	+1425	+1487	+1520	+1552
$m\mu$	581	572	565	558	551	545	539	533	528
[M]	+1487	+1390	+1294	+1230	+1163	+1100	+1066	+1038	+1066
$m\mu$	523	517	512	507	502	497	493		
[M]	+1163	+1294	+1425	+1520	+1620	+1746	+1880		

20\*

## 4. Salicylaldehyd-cis-1,2,2-trimethylcyclopentan-1,3-diimin-vanadinoxyd (aktives Salz) (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,7 g der aktiven Schiff-schen Base in 30 ccm Pyridin 0,4 g fein gepulvertes Vanadylacetat und erhitzt das Gemisch 5 Stunden am Rückfluß. Dann filtriert man vom ungelösten Vanadylacetat ab, versetzt die grüne Lösung mit Äther, saugt den hellgrünen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Äther. Dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert: grüne Krystalldrüsen, die analysenrein sind. Ausbeute 0,2 g. Mit grüner Farbe sehr gut löslich in Pyridin, Eisessig und Chloroform. Konz. Schwefelsäure löst unter Zersetzung mit schmutzig grüner Farbe. Sehr beständig gegen 10%ige Kalilauge. Analysiert wurde das lufttrockne Salz.

9,246 mg Subst.: 2,018 mg  $V_2O_5$ . — 2,362 mg Subst.: 0,138 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{22}H_{24}O_3N_4V$  Ber. V 12,28 N 6,75 Gef. V 12,23 N 6,84

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,05\%$   $L = 2,2$  dcm  $t = 19^\circ$

m $\mu$	692	670	653	638	626	616	607	597	589
[M]	-1812	-1743	-1630	-1490	-1340	-1160	-1015	-892	-797
m $\mu$	581	572	565	558	551	545	539	533	528
[M]	-726	-689	-652	-615	-581	-560	-581	-615	-689
m $\mu$	523	517	512	507	505	497	493		
[M]	-764	-835	-904	-978	-1015	-1088	-1160		

## H. Aktive Uransalze

## 1. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin-uranyl (Th.)

Man erhitzt 1,4 g der aktiven Schiff-schen Base und 2 g Uranylacetat in 150 ccm Alkohol 4 Stunden zum Sieden, filtriert vom Ungelösten ab und engt das Filtrat auf 50 ccm ein. Nach längerem Stehen krystallisiert das Komplexsalz in derben, leuchtend roten Krystallen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol ist die Substanz, die 1 Mol. Alkohol enthält, analysenrein. Ausbeute 70% d. Th. Mit leuchtend roter Farbe sehr gut löslich in Äthylalkohol und Pyridin. Gut löslich in Chloroform und Aceton. Kalte konz. Schwefelsäure und warme 10%ige Kalilauge zersetzen sofort.

Alkoholphaltiges Salz.

0,1523 g Subst.: Gewichtsverlust i. V. bei 145° 0,0119 g.

$C_{17}H_{16}O_4N_2U$ ,  $C_2H_5OH$  Ber.  $C_2H_5OH$  7,72 Gef.  $C_2H_5OH$  7,81

Alkoholfreies Salz.

0,1042 g Subst.: 0,0530 g  $U_3O_8$ . — 6,448 mg Subst.: 0,285 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_2U$  Ber. U 43,27 N 5,09  
Gef. „ 43,13 „ 5,05

Drehungswerte in alkoholischer Lösung

$c = 0,38\%$   $L = 1$  dcm  $t = 21^\circ$

m $\mu$	692	670	653	638	626	616	607	597
[M]	+272	+258	+244	+229	+214	+187	+143	+101

m $\mu$	589	581	572	565	558	551	545
[M]	+ 57	$\pm 0$	- 57	-101	-158	-214	-272

2. Salicyl-aldehyd-(l)-diphenyläthylendiimin-uranyl (Th.)

Man gibt zu einer Lösung von 0,1 g der Schiffschen Base in 50 ccm Alkohol 0,1 g Uranylacetat, erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad, filtriert vom Ungelösten ab und engt das Filtrat auf 20 ccm ein. Nach längerem Stehen kristallisiert das Komplexsalz in kleinen, orangefarbenen Nadeln aus, die aus Alkohol umkristallisiert werden. Ausbeute 0,08 g. Mit orangegelber Farbe sehr gut löslich in Pyridin; gut löslich in Chloroform und Alkohol. Beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge wird das Salz zerstört. Die Messungen der optischen Aktivität bei verschiedenen Wellenlängen gaben kein eindeutiges Resultat. Zur Analyse trocknen bei 120°.

5,742 mg Subst.: 2,358 mg  $U_3O_8$ . — 4,324 mg Subst.: 0,155 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{28}H_{22}O_4N_2U$  Ber. U 34,62 N 4,07  
Gef. „ 34,80 „ 4,16

J. Aktive Zinksalze

1. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin-zink (Pf.)

Man erhitzt ein Gemisch von 0,5 g salzsaurem d(-)-Propylendiamin, 0,6 g Salicylaldehyd, 0,5 g Zinkacetat, 0,8 g Na-

triumacetat und 20 ccm Alkohol 10 Minuten lang zum Sieden. Die Lösung färbt sich allmählich gelb. Nach dem Erkalten wird filtriert, und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser aus dem Filtrat das Komplexsalz in feinen, blaßgelben, verfilzten Nadelchen ausgefällt. Ausbeute 0,5 g. Man wäscht mit viel Wasser, dann mit wenig Alkohol und mit Äther und krystallisiert aus Alkohol um. Lange, fast farblose Nadeln, die bei 100° i. V. keine Gewichtsabnahme zeigen. Mit gelber Farbe sehr gut löslich in Pyridin; auch löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

0,1174 g Subst.: 0,0546 g ZnSO<sub>4</sub>. — 9,704 mg Subst.: 0,680 ccm N (24°, 751 mm).

C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn	Ber. Zn 18,93	N 8,11
	Gef. „ 18,83	„ 7,96

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,1\%$   $L = 1$  dcm  $t = 20^\circ$

m $\mu$	692	653,5	626	606,5	589	572,5	558	545
[M]	+760	+845	+985	+1140	+1280	+1435	+1590	+1730
m $\mu$	533	522,5	512	502	493	484	476	468
[M]	+1880	+2075	+2260	+2490	+2760	+3110	+3520	+3940

## 2. Salicylaldehyd-l(+)-propylendiimin-zink (Pf)

Das Salz entspricht in Darstellung und Eigenschaften ganz der Antipodenform.

0,0982 g Subst.: 0,0456 g ZnSO<sub>4</sub>. — 8,894 mg Subst.: 0,613 ccm N (22°, 763 mm).

C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn	Ber. Zn 18,93	N 8,11
	Gef. „ 18,81	„ 8,01

Drehungswerte in methylalkoholischer Lösung

$c = 0,1\%$   $L = 1$  dcm  $t = 20^\circ$

m $\mu$	692	653,5	626	606,5	589	572,5	558	545
[M]	-795	-900	-1035	-1190	-1330	-1485	-1625	-1760
m $\mu$	533	522,5	512	502	493	484	476	468
[M]	-1900	-2110	-2280	-2520	-2780	-3110	-3520	-3900

Vgl. anschließend hierzu Abb. 1—24 auf S. 311—316.

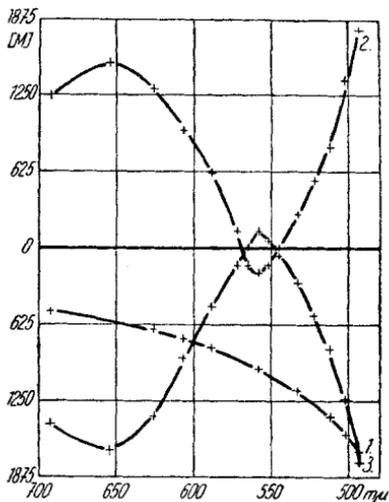


Abb. 1

1. Salicylaldehyd-d(-)-propylen-diimin.
2. Salicylaldehyd-d(-)-propylen-diimin-kupfer.
3. Salicylaldehyd-l(+)-propylen-diimin-kupfer

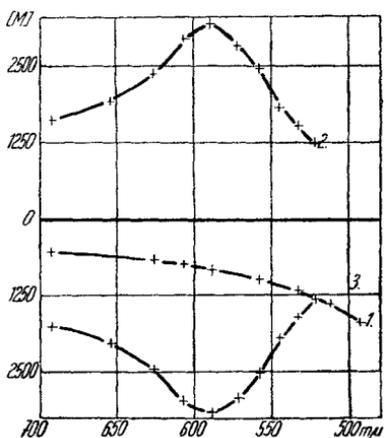


Abb. 2

1. Salicylaldehyd-d(-)-propylen-diimin.
2. Salicylaldehyd-d(-)-propylen-diimin-nickel.
3. Salicylaldehyd-l(+)-propylen-diimin-nickel

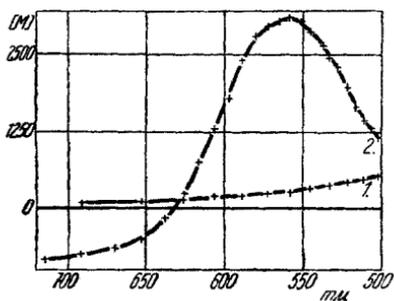


Abb. 3

1. Salicylaldehyd-cis-1,2,2-trimethylcyclopentan-1,3-diimin.
2. Salicylaldehyd-cis-1,2,2-trimethylcyclopentan-1,3-diimin-kupfer

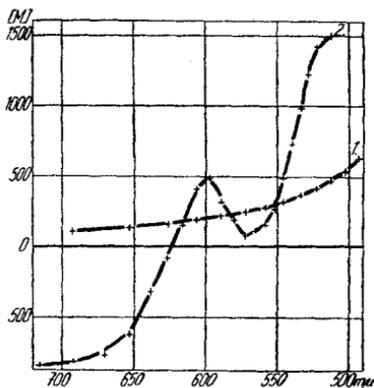


Abb. 4

1. Schiff'sche Base aus Salicylaldehyd u. 1,3-Diamino-cis-1,2,2-trimethylcyclopentan.
2. Salicylaldehyd-cis-1,2,2-trimethylcyclopentan-1,3-diimin-nickel

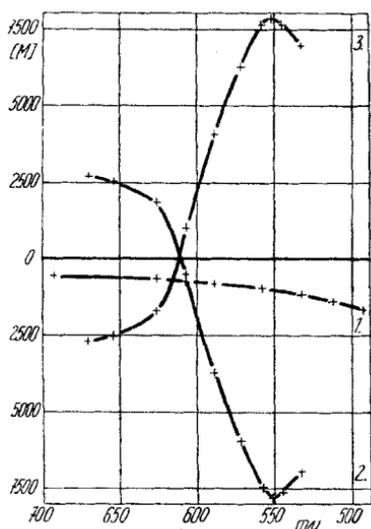


Abb. 5

1. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin.
2. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin-kobalt.
3. Salicylaldehyd-1(+)-propylendiimin-kobalt

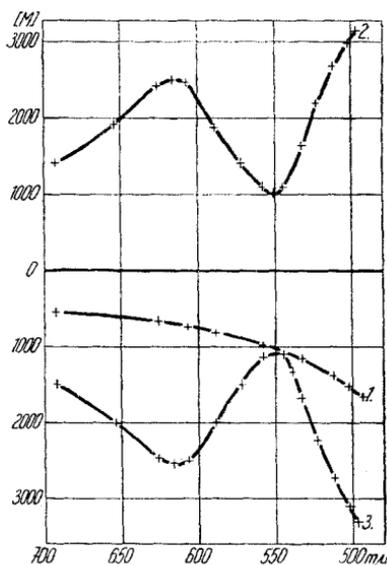


Abb. 6

1. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin.
2. Salicylaldehyd-d(-)-propylendiimin-vanadinoxid.
3. Salicylaldehyd-1(+)-propylendiimin-vanadinoxid

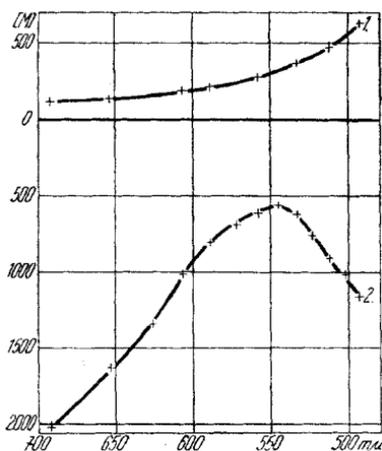


Abb. 7

1. Schiff'sche Base aus Salicylaldehyd u. 1,3-Diamino-cis-1,2,2-trimethylcyclopentan.
2. Salicylaldehyd-cis-1,2,2-trimethylcyclopentan-1,3-diimin-vanadinoxid

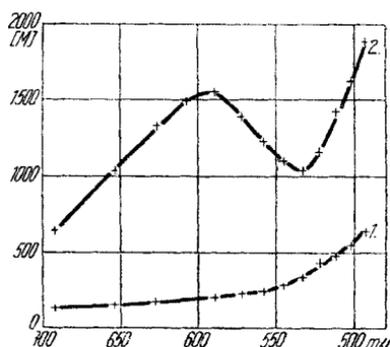


Abb. 8

1. Salicylaldehyd-(l)-diphenyl-ethylendiimin.
2. Salicylaldehyd-(l)-diphenyl-ethylendiimin-vanadinoxid

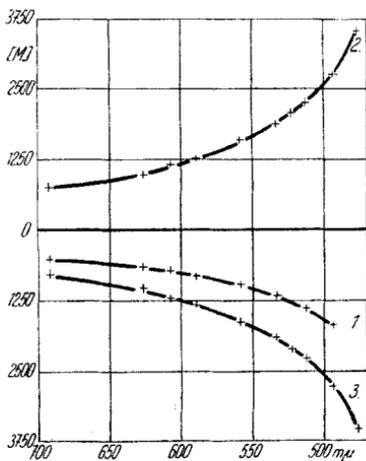


Abb. 9

1. Salicylaldehyd-d(-)-propylen-diimin.
2. Salicylaldehyd-d(-)-propylen-diimin-zink.
3. Salicylaldehyd-l(+)-propylen-diimin-zink.

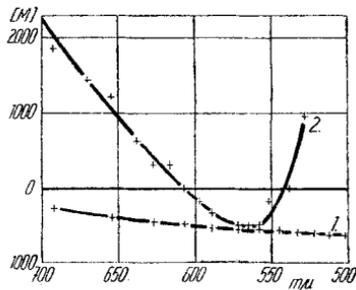


Abb. 10

1. Salicylaldehyd-d-β-methyl-tetramethylen-diimin.
2. Salicylaldehyd-d-β-methyl-tetramethylen-diimin-kupfer.

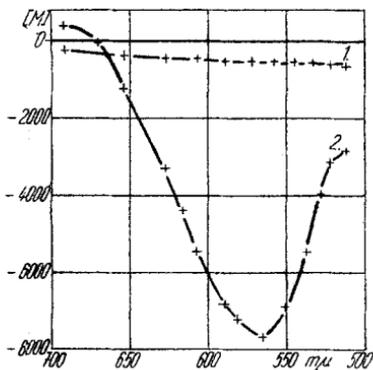


Abb. 11

1. Salicylaldehyd-d-β-methyl-tetramethylen-diimin.
2. Salicylaldehyd-d-β-methyl-tetramethylen-diimin-nickel.

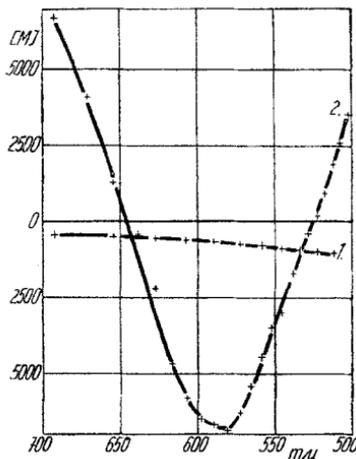


Abb. 12

1. Schiffsche Base aus Salicylaldehyd u. aktivem cis-bis-Aminomethyl-camphocean.
2. Kupfersalz der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd u. aktivem cis-bis-Aminomethyl-camphocean.

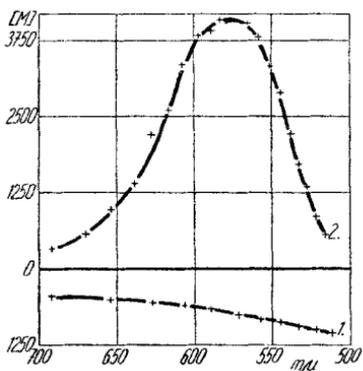


Abb. 13

1. Schiff'sche Base aus Salicylaldehyd u. aktivem cis-bis-Aminomethyl-camphocean. 2. Nickelsalz der Schiff'schen Base aus Salicylaldehyd und aktivem cis-bis-Aminomethyl-camphocean

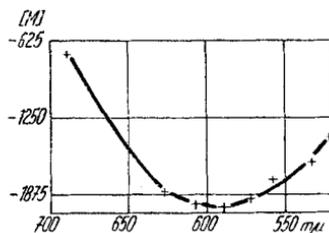


Abb. 14

Salicylaldehyd-1-sec.-butylimin-kupfer

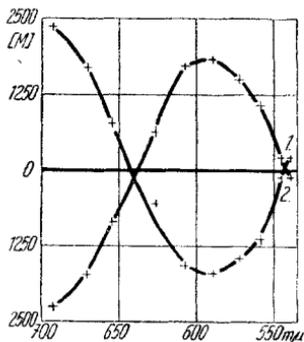


Abb. 15

1. Salicylaldehyd-d- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -ethylimin-kupfer  
2. Salicylaldehyd-l- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -ethylimin-kupfer

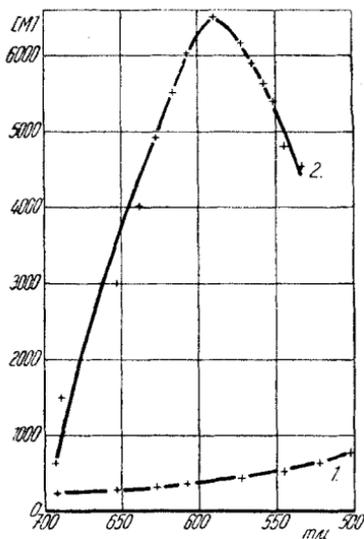


Abb. 16

1. Salicylaldehyd-d-bornylimin-kupfer  
2. Salicylaldehyd-d-bornylimin-kupfer

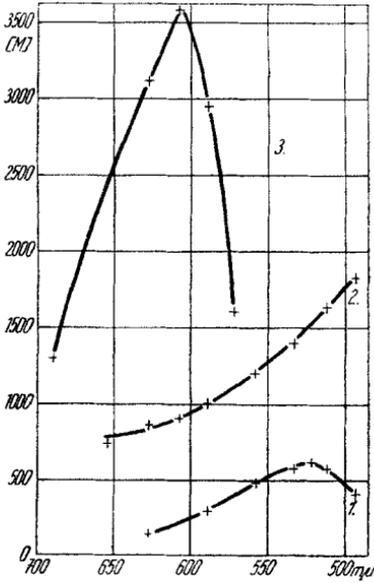


Abb. 17

1. d-Formylcampher-kupfer
2. d-Formylcampher-nickel
3. d-Formylcampher-eisen

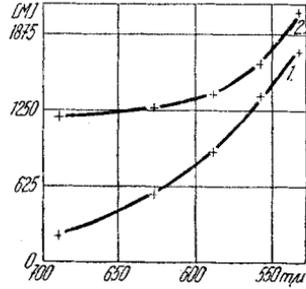


Abb. 18

1. d-Benzoylcampher-kupfer
2. d-Benzoylcampher-nickel

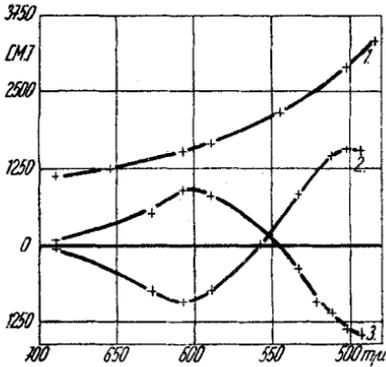


Abb. 19

1. d-Formylcampher-äthylendiimin.
2. d-Formylcampher-äthylendiimin-kupfer.
3. l-Formylcampher-äthylendiimin-kupfer

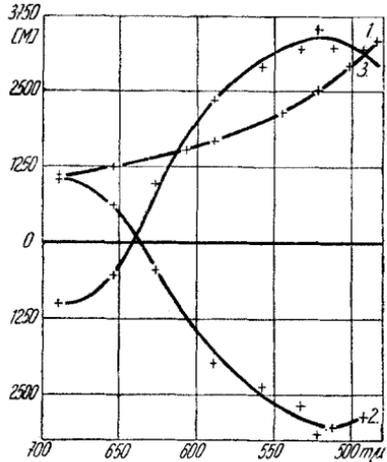


Abb. 20

1. d-Formylcampher-äthylendiimin.
2. d-Formylcampher-äthylendiimin-nickel.
3. l-Formylcampher-äthylendiimin-nickel

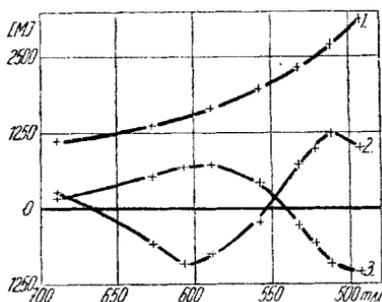


Abb. 21

1. d-Formylcampher-d,1-propylendiimin. 2. d-Formylcampher-d,1-propylendiimin-kupfer. 3. l-Formylcampher-d,1-propylendiimin-kupfer

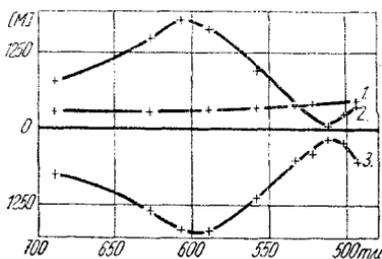


Abb. 22

1. d,l-Formylcampher-1(+)-propylendiimin. 2. d,l-Formylcampher-d(-)-propylendiimin-kupfer. 3. d,l-Formylcampher-1(+)-propylendiimin-kupfer

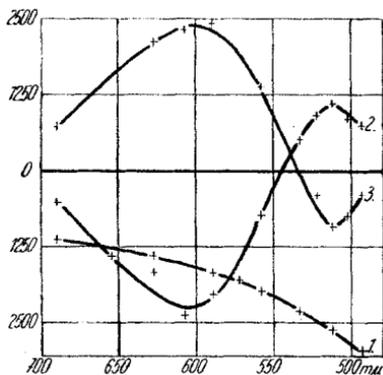


Abb. 23

1. l-Formylcampher-d(-)-propylendiimin. 2. d-Formylcampher-1(+)-propylendiimin-kupfer. 3. l-Formylcampher-d(-)-propylendiimin-kupfer

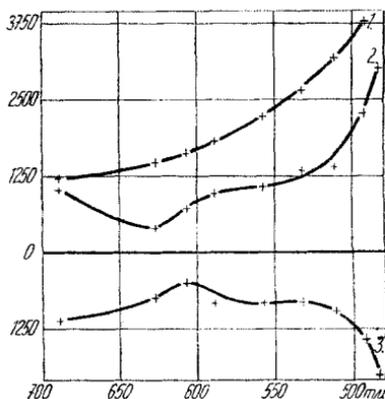


Abb. 24

1. d-Formylcampher-d(-)-propylendiimin. 2. d-Formylcampher-d(-)-propylendiimin-kupfer. 3. l-Formylcampher-1(+)-propylendiimin-kupfer

## Berichtigung

zu K. v. Auwers, Zur Spektrochemie der Pyridinderivate,  
J. prakt. Chem. [2] Bd. 150

S. 171 bei Zeile Nr. II, 3 der Tab. IV:

statt 38,06 lies 38,00.