

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

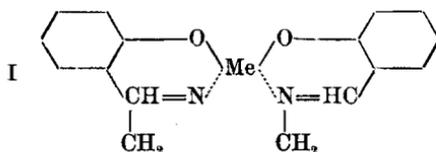
## Gegenseitiger Austausch von Metallen in inneren Komplexsalzen

Von P. Pfeiffer, H. Thielert und H. Glaser

(Eingegangen am 3. Februar 1939)

Die vorliegende Untersuchung wurde durch die Mitteilung von A. Treibs<sup>1)</sup> über das Vorkommen von Vanadinkomplexsalzen der Porphyrine in Erdölen, bituminösen Schiefen usw. angeregt<sup>2)</sup>. A. Treibs vermutet mit Recht, daß diese Vanadinkomplexsalze sekundär durch Verdrängung von Eisen oder Magnesium durch Vanadin entstanden sind.

Es lag nun für uns nahe, die im Bonner Chemischen Institut eingehend untersuchten, recht einfach gebauten inneren Komplexsalze der allgemeinen Formel I dahin zu prüfen, ob



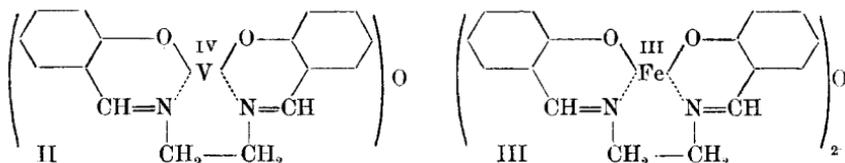
sich in ihnen die Metallatome leicht gegeneinander austauschen lassen und ob sich bei solchen Austauschreaktionen Gesetzmäßigkeiten ergeben.

Die Versuche wurden mit den Komplexsalzen des Kupfers, Nickels, Vanadins, Eisens, Zinks und Magnesiums durchgeführt. Die Metalle Cu, Ni, Zn und Mg lagen im zweiwertigen Zustand vor, so daß die Formeln ihrer Komplexsalze ohne weiteres auf das allgemeine Schema I bezogen werden können. Beim Vanadinkomplexsalz handelt es sich

<sup>1)</sup> A. Treibs u. D. Dinelli, Liebigs Ann. Chem. 517, 172 (1935).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu einige vorläufige Angaben im Journ. prakt. Chem. [2] 149, 228 (1937).

um eine Vanadyl-, bei dem Eisenkomplexsalz um eine Ferri-  
verbindung, entsprechend den Formeln II und III.



Bei den einzelnen Austauschversuchen wurde die Pyridin-  
lösung eines Gemisches von Komplexsalz und Metallacetat  
(molekulares Verhältnis 1:2) zum schwachen Sieden erhitzt  
und dann durch fraktionierte Krystallisation aufgearbeitet<sup>1)</sup>.

Die Versuchsergebnisse sind folgende:

Am stabilsten ist das Kupferkomplexsalz. Kupfer läßt  
sich weder durch Nickel noch durch Vanadin, Eisen, Zink und  
Magnesium austauschen. Dagegen gelingt es außerordentlich  
leicht, diese Metalle aus ihren Komplexsalzen durch Kupfer  
zu verdrängen.

Weniger stabil ist das Nickelkomplexsalz. Durch  
Kupferacetat wird Nickel quantitativ aus seinem Komplex ver-  
drängt. Auch Vanadylacetat (im Überschuß) wirkt auf den  
Nickelkomplex ein; doch ist die Ausbeute an Vanadylkomplex-  
salz nur rund 30% d. Th. Macht man den umgekehrten Ver-  
such, läßt man also einen Überschuß von Nickelacetat auf  
den Vanadylkomplex einwirken, so findet ein fast quantitativer  
Umsatz zum Nickelkomplex statt. Von Eisen-, Zink- und  
Magnesiumacetat wird der Nickelkomplex überhaupt nicht an-  
gegriffen, während die Komplexsalze dieser drei Metalle mit  
Nickelacetat quantitativ in den Nickelkomplex übergehen.

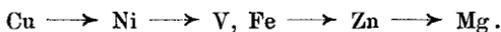
Beim Vanadylkomplexsalz wird das Zentralatom quanti-  
tativ durch Nickel und Kupfer verdrängt, dagegen nicht durch  
Eisen, Magnesium und Zink. Umgekehrt vermag Vanadyl-  
acetat (im Überschuß) zwar nicht Kupfer aus dem Komplex  
herauszuholen, wohl aber zu 30% Nickel, viel weitgehender  
Eisen und fast quantitativ Zink und Magnesium.

<sup>1)</sup> Über die Konzentration der Lösungen und die Zusammensetzung  
der Metallacetate vgl. den Versuchsteil. Beim Arbeiten mit Ferroacetat  
erhält man stets — falls überhaupt Austausch stattfindet — durch den  
Einfluß des Luftsauerstoffs den Ferrikomplex.

Daß der Eisenkomplex weniger stabil als der Kupfer- und Nickelkomplex ist, folgt aus den obigen Angaben. Er ist etwa gleich stabil wie der Vanadylkomplex, aber dem Zink- und Magnesiumkomplex an Stabilität überlegen. Diese werden durch Ferriacetat (im Überschuß) fast quantitativ in den Ferrikomplex übergeführt, während sich der letztere als stabil gegen Zink- und Magnesiumacetat erweist.

Als nächstes Element in der Stabilitätsreihe folgt Zink, als letztes Magnesium. Zinkacetat verdrängt Magnesium quantitativ aus seinem Komplexsalz, während Magnesiumacetat den Zinkkomplex nicht angreift.

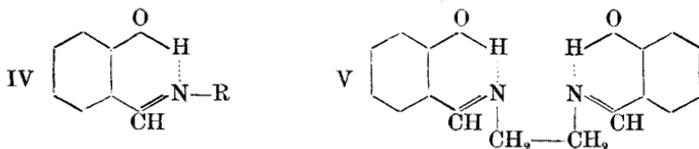
Wir sehen also, daß sich die untersuchten Metalle in bezug auf die relative Stabilität ihrer Komplexsalze in folgende Reihe einordnen lassen:



Am stabilsten ist der Kupferkomplex gebaut, am wenigsten stabil der Magnesiumkomplex, indem sich bei unseren Versuchsbedingungen Kupfer überhaupt nicht durch ein anderes Metall austauschen läßt, während Magnesium durch alle übrigen Metalle aus seinem Komplex verdrängt wird. Zwischen diesen beiden Metallen bilden die übrigen eine eindeutige Übergangreihe.

Die hier gefundene „Stabilitätsreihe“ gilt naturgemäß nur für die von uns untersuchten Komplexsalze aus Schiffischen Basen; bei anderen Komplexsalzreihen kann sich die Reihenfolge der Metalle verschieben.

Vor kurzem erschien nun eine Arbeit von Tokoichi Tsumaki<sup>1)</sup>, in der auf Grund spektrographischer Messungen gezeigt wird, daß die Schiffischen Basen aus Salicylaldehyd als innere Komplexsalze der Formel IV aufzufassen sind, so



daß in ihnen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe die Rolle eines Metalles spielt. Wir haben daher die relative Stabilität

<sup>1)</sup> Bull. chem. Soc. Japan 1938.

des Wasserstoffkomplexsalzes (V) gegenüber unseren Metallkomplexsalzen (vgl. Formel I) näher untersucht. Zu diesem Zwecke haben wir einen Überschuß an Eisessig auf die Metallkomplexsalze und einen Überschuß an Metallacetaten auf die Schiffsche Base einwirken lassen, jedesmal in Pyridinlösung, unter den gleichen Bedingungen, die wir bei dem gegenseitigen Austausch der Metalle angewandt hatten.

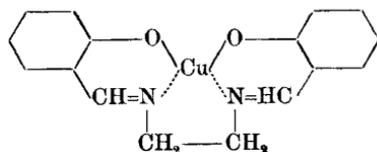
Wir fanden, daß die Komplexsalze des Cu, Ni, V und Fe kaum durch Eisessig angegriffen werden. Es ließen sich stets gegen 90% oder mehr an Metallkomplexsalz in reiner Form wiedergewinnen. Dagegen wurden die Komplexsalze des Zn und Mg durch Eisessig unter unseren Bedingungen fast völlig zersetzt. Es konnte aus den Reaktionsflüssigkeiten in guter Ausbeute Schiffsche Base isoliert werden.

Bei den umgekehrten Versuchen — Einwirkung der Metallacetate im Überschuß auf die Schiffsche Base — waren die Ausbeuten an Kupfer-, Nickel-, Vanadin- und Eisenkomplexsalz sehr gut. Zinkkomplexsalz entstand in einer Ausbeute von etwa 50%, Magnesiumkomplexsalz bildete sich überhaupt nicht.

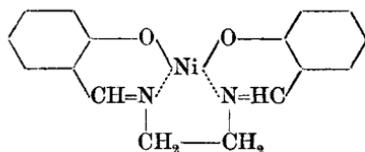
Wir müssen daher den Schluß ziehen, daß der Wasserstoff vor oder nach dem Metall Zink einzuordnen ist.

### Versuchsteil

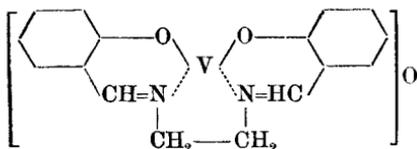
Unsere Austauschversuche wurden mit den folgenden sechs Komplexsalzen durchgeführt.



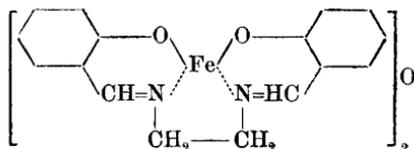
dunkelgrüne Blättchen



rotbraune Nadeln

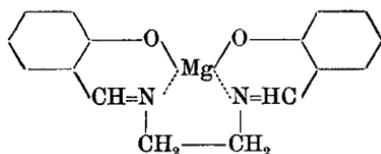


braune, seidenglänzende Nadeln,  
die 1 Mol. Pyridin enthalten<sup>1)</sup>

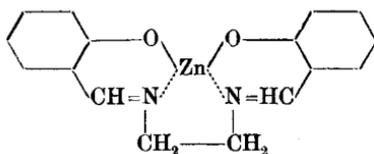


rotbraune Prismen

<sup>1)</sup> In pyridinfreiem Zustand grünes Pulver!



gelbliches Krystallpulver



schwach gelb gefärbte  
Nädelchen

Als Metallacetate kamen die folgenden zur Verwendung:



Stets wurde bei den Austauschreaktionen  $\frac{1}{500}$  Mol Komplexsalz mit  $\frac{2}{500}$  Molen des Acetats in 20 ccm Pyridin im Ölbad 4 Stunden lang am Rückflußkühler zum ruhigen Sieden erhitzt. Dann wurde die Lösung heiß filtriert und das Filtrat zur Krystallisation stehen gelassen. Durch schrittweises Verdunsten bzw. Abdampfen des Pyridins wurde nun eine Anzahl von Fraktionen gewonnen. Jede einzelne Fraktion wurde gewogen und auf Reinheit und Zusammensetzung geprüft. In einigen wenigen Fällen mußte das Krystallisat vor dem Wägen noch einmal umkrystallisiert werden. Die Natur des ausgeschiedenen Komplexsalzes ließ sich im allgemeinen auf Grund der Krystallgestalt und der Farbe leicht erkennen. Im Zweifelsfalle wurde eine Mikro-Metallbestimmung nach Feigl<sup>1)</sup> durchgeführt.

### A. Verhalten des Kupferkomplexsalzes

#### 1. Kupferkomplexsalz + Nickelacetat

$\frac{1}{500}$  Mol Komplexsalz (0,66 g) und  $\frac{2}{500}$  Mole Nickelacetat (1,0 g) wurden in 20 ccm Pyridin im Ölbad 4 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde filtriert und das Filtrat zur Krystallisation stehen gelassen. Es wurden insgesamt 0,65 g unverändertes Kupferkomplexsalz in Form dunkelgrüner Blättchen erhalten. Ein Umsatz hatte also nicht stattgefunden.

<sup>1)</sup> Fr. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1938.

## 2. Kupferkomplexsalz + Vanadylacetat

Der Versuch wurde mit 0,66 g Kupferkomplexsalz und 1,3 g Vanadylacetat ausgeführt. Das Kupferkomplexsalz wurde quantitativ zurückerhalten.

6,234 mg Subst.: 1,511 mg CuO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 19,30 Gef. Cu 19,34

## 3. Kupferkomplexsalz + Ferroacetat

Es wurden 0,66 g Kupferkomplexsalz und 1 g Ferroacetat angewandt. Im wesentlichen wurde der Kupferkomplex zurückerhalten; es entstanden nur Spuren des Eisenkomplexsalzes.

## 4. Kupferkomplexsalz + Zinkacetat

Angewandt wurden 0,66 g Kupferkomplexsalz und 0,9 g Zinkacetat. Es fand überhaupt kein Umsatz statt. Insgesamt konnten aus der Reaktionsflüssigkeit 0,61 g Kupferkomplexsalz in reiner Form zurückerhalten werden.

## 5. Kupferkomplexsalz + Magnesiumacetat

Es wurden 0,66 g Kupferkomplexsalz und 0,9 g Magnesiumacetat zur Reaktion gebracht. Es entstand keine nachweisbare Menge von Magnesiumkomplexsalz. Insgesamt wurden 0,60 g reiner krystallisierter Kupferkomplex wiedergewonnen.

**B. Verhalten des Nickelkomplexsalzes**

## 1. Nickelkomplexsalz + Kupferacetat

Es wurden 0,65 g Nickelkomplexsalz und 0,8 g Kupferacetat angewandt. Es fand eine quantitative Umsetzung des Nickelkomplexes zum Kupferkomplex statt.

## 2. Nickelkomplexsalz + Vanadylacetat

0,65 g Nickelkomplexsalz und 1,3 g Vanadylacetat wurden auf die übliche Art miteinander in Reaktion gebracht. Bei der fraktionierten Krystallisation des Reaktionsproduktes wurden 0,37 g Nickelkomplex zurückerhalten; außerdem konnten 0,20 g Vanadylkomplex<sup>1)</sup> isoliert werden. Der Umsatz betrug also etwa 30%.

<sup>1)</sup> Enthält 1 Mol. Pyridin; ein Teil der Reaktionsmasse war verharzt.

### 3. Nickelkomplexsalz + Ferroacetat

Es wurden 0,65 g Nickelkomplexsalz und 1 g Ferroacetat in Pyridinlösung miteinander erwärmt. Es konnten 0,64 g des ursprünglichen Komplexsalzes wieder isoliert werden. Es hatte also überhaupt kein Umsatz stattgefunden.

### 4. Nickelkomplexsalz + Zinkacetat

Es wurden 0,65 g Nickelkomplexsalz und 0,9 g Zinkacetat angewandt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden 0,58 g Nickelkomplexsalz zurückerhalten. Zinkkomplexsalz ließ sich überhaupt nicht nachweisen.

### 5. Nickelkomplexsalz + Magnesiumacetat

0,65 g Nickelkomplexsalz und 0,9 g Magnesiumacetat wurden in Pyridin miteinander erwärmt. Es bildete sich keine nachweisbare Menge eines Magnesiumkomplexsalzes.

0,63 g Nickelkomplexsalz wurden wieder zurückerhalten.

## C. Verhalten des Vanadylkomplexsalzes<sup>1)</sup>

### 1. Vanadylkomplexsalz + Kupferacetat

Es wurden 0,67 g Vanadylkomplexsalz und 0,8 g Kupferacetat zur Reaktion gebracht. Bei der Aufbereitung konnten 0,65 g Kupferkomplexsalz in grünen Krystallen isoliert werden. Unverändertes Vanadylkomplexsalz war nicht mehr vorhanden. Zur Analyse wurden die grünen Krystalle aus Chloroform umkrystallisiert.

7,342 mg Subst.: 1,780 mg CuO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 19,36 Gef. Cu 19,35

### 2. Vanadylkomplexsalz + Nickelacetat

Zur Reaktion kamen 0,67 g Vanadylkomplexsalz und 1,0 g Nickelacetat. Aus der Reaktionsflüssigkeit wurden 0,67 g reines Nickelkomplexsalz isoliert. Der Umsatz war quantitativ erfolgt.

### 3. Vanadylkomplexsalz + Ferroacetat

Es wurden 0,67 g Vanadylkomplexsalz und 1,0 g Ferroacetat angewandt. Aus der Reaktionsflüssigkeit konnten 0,42 g

<sup>1)</sup> Pyridinfrei.

reines Eisenkomplexsalz und 0,05 g unverändertes Vanadylkomplexsalz isoliert werden. Außerdem wurde ein Gemisch beider Komplexsalze erhalten (0,3 g) mit etwa 15% Vanadylsalz. Es hatte also ein weitgehender Ersatz des Vanadins durch Eisen stattgefunden.

#### 4. Vanadylkomplexsalz + Zinkacetat

Es wurden 0,67 g Vanadylkomplexsalz und 0,9 g Zinkacetat zur Reaktion gebracht. Ein Austausch der Metalle fand überhaupt nicht statt. 0,65 g Vanadylkomplexsalz konnten zurückerhalten werden.

#### 5. Vanadylkomplexsalz + Magnesiumacetat

Angewandt wurden 0,67 g Vanadylkomplexsalz und 0,9 g Magnesiumacetat. Es erfolgte kein Umsatz; 0,66 g des Vanadylkomplexsalzes konnten wieder zurückgewonnen werden.

### D. Verhalten des Eisenkomplexsalzes

#### 1. Eisenkomplexsalz + Kupferacetat

Es wurden 0,7 g Eisenkomplexsalz und 0,8 g Kupferacetat angewandt. Es erfolgte ein quantitativer Umsatz; 0,7 g grünes Kupferkomplexsalz konnten in reiner Form isoliert werden.

#### 2. Eisenkomplexsalz + Nickelacetat

Beim Umsatz von 0,7 g Eisenkomplexsalz mit 1 g Nickelacetat wurden 0,62 g reines Nickelkomplexsalz erhalten; es konnte kein unverändertes Eisenkomplexsalz mehr nachgewiesen werden.

0,0856 g Subst.: 0,0200 g NiO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Ni$  Ber. Ni 18,08 Gef. Ni 18,36

#### 3. Eisenkomplexsalz + Vanadylacetat

Es wurden 0,7 g Eisenkomplexsalz und 1,3 g Vanadylacetat miteinander umgesetzt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnten 0,45 g reines Vanadylkomplexsalz<sup>1)</sup> isoliert werden. Außerdem wurde ein Gemisch beider Komplexsalze erhalten (0,25 g), welches 10—20% Vanadylkomplexsalz enthält. Es hatte also ein weitgehender Umsatz stattgefunden.

<sup>1)</sup> Pyridinhaltig.

#### 4. Eisenkomplexsalz + Zinkacetat

Als 0,7 g Eisenkomplexsalz und 0,9 g Zinkacetat zur Reaktion gebracht wurden, trat überhaupt kein Austausch ein. Es konnten 0,65 g Eisenkomplexsalz wieder unverändert zurück-erhalten werden.

#### 5. Eisenkomplexsalz + Magnesiumacetat

Es wurden 0,7 g Eisenkomplexsalz und 0,9 g Magnesium-  
acetat zur Reaktion gebracht. Es fand überhaupt kein Um-  
satz statt. 0,67 g unverändertes Vanadylsalz wurden zurück-  
erhalten.

### E. Verhalten des Zinkkomplexsalzes

#### 1. Zinkkomplexsalz + Kupferacetat

Angewandt wurden 0,66 g Zinkkomplexsalz und 0,8 g  
Kupferacetat. Der Umsatz war quantitativ. Es konnten 0,66 g  
reines, grünes Kupferkomplexsalz isoliert werden.

#### 2. Zinkkomplexsalz + Nickelacetat

Angewandt wurden 0,66 g Zinkkomplexsalz und 1,0 g  
Nickelacetat. Der Umsatz war fast quantitativ; aus dem Reak-  
tionsgemisch wurden 0,64 g reines Nickelkomplexsalz isoliert.

#### 3. Zinkkomplexsalz + Vanadylacetat

Aus dem Reaktionsgemisch von 0,66 g Zinkkomplexsalz  
und 1,3 g Vanadylacetat konnten 0,50 g reines Vanadylkomplex-  
salz<sup>1)</sup> isoliert werden. Es ließ sich kein unverändertes Zinksalz  
mehr nachweisen.

#### 4. Zinkkomplexsalz + Ferroacetat

Beim Umsatz von 0,66 g Zinkkomplexsalz und 1 g Ferro-  
acetat wurden 0,53 g reines Eisenkomplexsalz erhalten. Es  
ließ sich kein unverändertes Zinksalz mehr nachweisen.

#### 5. Zinkkomplexsalz + Magnesiumacetat

Es wurden 0,66 g Zinkkomplexsalz und 0,9 g Magnesium-  
acetat zur Reaktion gebracht. Es konnten 0,51 g unverändertes  
Zinkkomplexsalz zurückerhalten werden; Magnesiumkomplexsalz  
ließ sich nicht nachweisen.

---

<sup>1)</sup> Pyridinhaltig.

## Analyse des zurückerhaltenen Zinkkomplexsalzes

6,411 mg Subst. (4 Stunden lang getrocknet bei 145° zur Entfernung addierten Pyridins): 1,588 mg ZnO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Zn$  Ber. Zn 19,73 Gef. Zn 19,90

## F. Verhalten des Magnesiumkomplexsalzes

## 1. Magnesiumkomplexsalz + Kupferacetat

Es wurden 0,6 g Magnesiumkomplexsalz und 0,8 g Kupferacetat angewandt und 0,61 g reines, grünes Kupferkomplexsalz erhalten. Quantitativer Umsatz.

## 2. Magnesiumkomplexsalz und Nickelacetat

Es wurden 0,6 g Magnesiumkomplexsalz und 1 g Nickelacetat angewandt und 0,57 g reines Nickelkomplexsalz erhalten. Unverändertes Magnesiumkomplexsalz konnte nicht mehr aufgefunden werden.

## 3. Magnesiumkomplexsalz + Vanadylacetat

Bei dem Umsatz von 0,6 g Magnesiumkomplexsalz mit 1,3 g Vanadylacetat entstanden 0,7 g Vanadylkomplexsalz<sup>1)</sup>. Magnesiumkomplexsalz war nicht mehr nachweisbar.

## 4. Magnesiumkomplexsalz + Ferroacetat

Es wurden 0,6 g Magnesiumkomplexsalz und 1 g Ferroacetat zur Reaktion gebracht. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich 0,61 g reines, komplexes Eisensalz isolieren. Unverändertes Magnesiumsalz war nicht mehr nachzuweisen.

## 5. Magnesiumkomplexsalz + Zinkacetat

Es wurden 0,6 g Magnesiumkomplexsalz und 0,9 g Zinkacetat angewandt und 0,7 g Zinkkomplexsalz erhalten; Magnesiumkomplexsalz nicht mehr nachweisbar.

## Analyse des Zinkkomplexsalzes

Vor der Analyse wurde das Zinksalz zur Entfernung des angelagerten Pyridins 4 Stunden lang im Vakuum bei 145° getrocknet.

7,628 mg Subst.: 1,892 mg ZnO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Zn$  Ber. Zn 19,73 Gef. Zn 19,92

<sup>1)</sup> Pyridinhaltig.

## G. Gegenseitiger Austausch von Wasserstoff und Metallen

### Verhalten der Komplexsalze gegen Eisessig in Pyridinlösung

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und Äthylendiamin durch Eisessig in Pyridinlösung bei Siedetemperatur nicht merklich zersetzt wird.

1. 0,66 g Kupferkomplexsalz wurden mit 0,5 g Eisessig in 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang im Ölbad zum Sieden erhitzt. Es wurden 0,65 g Kupferkomplexsalz (98%) unverändert zurück-erhalten.

2. 0,65 g Nickelkomplexsalz wurden auf gleiche Weise mit 0,5 g Eisessig in 20 ccm Pyridin behandelt. Ausbeute an un-  
verändertem Komplexsalz 0,61 g (94%).

3. 0,67 g Vanadylkomplexsalz wurden mit 0,5 g Eisessig in 20 ccm Pyridin wie oben zur Reaktion gebracht. Ausbeute an unverändertem Komplexsalz 0,58 g (87%).

4. 1,3 g Ferrikomplexsalz wurden mit 0,72 g Eisessig in 20 ccm Pyridin wie oben behandelt. Ausbeute an unverändertem Komplexsalz 1,24 g (95%).

5. 0,66 g Zinkkomplexsalz wurden mit 0,5 g Eisessig in 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang gelinde gekocht. Es konnten nur Spuren von unverändertem Zinkkomplexsalz zurückerhalten werden<sup>1)</sup>. Die Ausbeute an Schiffscher Base betrug 0,45 g (85%).

6. 0,58 g Magnesiumkomplexsalz wurden mit 0,5 g Eisessig in 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang gelinde gekocht. Das Magnesiumsalz wurde vollständig zersetzt; die Ausbeute an Schiff-scher Base betrug 0,46 g (85%)<sup>1)</sup>.

### Verhalten der Schiffschen Base gegen Metallacetate

#### 1. Verhalten der Schiffschen Base gegen Kupfer-, Nickel-, Vanadyl- und Ferroacetat

Erwärmt man 0,54 g Schiffsche Base mit 0,80 g Kupfer-  
acetat in 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang im Ölbad gelinde zum Sieden, so findet weitgehender Umsatz statt. Die Aus-

<sup>1)</sup> Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeit bei gewöhnl. Temperatur durch Verdunsten im Vakuum über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KOH.

beute an Kupferkomplexsalz ist sehr gut. Bei entsprechender Versuchsanordnung geht die Schiffsche Base auch mit Nickelacetat, Vanadylacetat und Eisenacetat weitgehend in das entsprechende Komplexsalz über.

### 2. Verhalten der Schiffschen Base gegen Zinkacetat

0,54 g Schiffsche Base wurden in 20 ccm Pyridin 3 Stdn. lang mit 0,22 g Zinkacetat im Ölbad gelinde gekocht. Ausbeute an Zinkkomplexsalz 0,36 g, an unveränderter Schiffischer Base 0,25 g<sup>1)</sup>.

### 3. Verhalten der Schiffschen Base gegen Magnesiumacetat

0,54 g Schiffsche Base wurden mit 0,21 g Magnesiumacetat in 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang gelinde gekocht. Es wurde überhaupt kein Magnesiumkomplexsalz gebildet. Die Ausbeute an zurückerhaltener Schiffischer Base betrug 0,54 g<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeit durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über konz.  $H_2SO_4$  und KOH.