

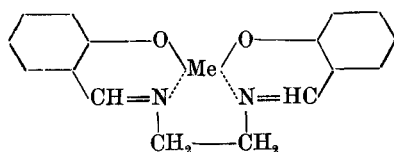
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Austausch der Aminreste in den inneren Komplexsalzen der Schiffischen Basen

Von P. Pfeiffer und H. Glaser¹⁾

(Eingegangen am 21. Juni 1939)

Vor kurzem wurde über den Austausch der zentralen Metallatome in den innern Komplexsalzen des Typus:



berichtet²⁾. Im folgenden sollen die Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden, die wir beim Austausch der Aminreste in diesen und ähnlichen Verbindungen gefunden haben.

Im ersten Abschnitt dieser Mitteilung machen wir nähere Angaben über die bei unseren Versuchen benutzten inneren Komplexsalze; dann gehen wir in einem zweiten Kapitel auf die einzelnen Austauschversuche ein.

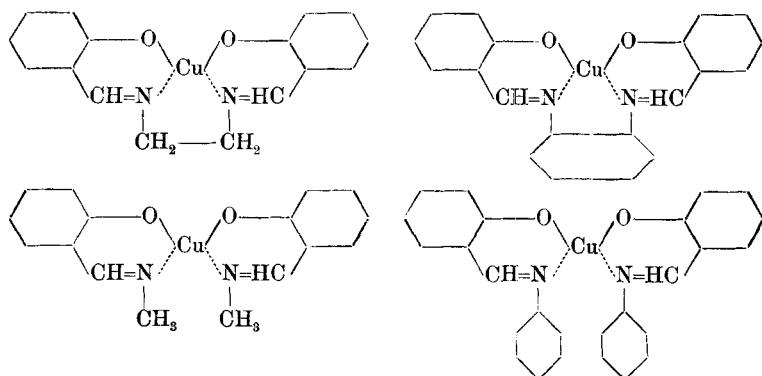
Innere Komplexsalze

Die inneren Komplexsalze, an denen wir die Austauschversuche angestellt haben, gehören zum Teil der Salicylaldehyd-, zum andern Teil der β -Oxy- α -naphthaldehydreihe an.

Von den Verbindungen der Salicylaldehydreihe haben wir für unsern Zweck die folgenden vier ausgewählt:

¹⁾ Vorversuche von E. Milz.

²⁾ P. Pfeiffer, H. Thielert u. H. Glaser, J. prakt. Chem. [2] 152, 145 (1939).



Sie sind schon beschrieben worden. Die Äthylendiiminverbindung¹⁾ bildet tiefgrüne, die o-Phenylendiiminverbindung¹⁾ rotbraune Krystalle. Beide sind bei 240° noch nicht geschmolzen. Der Anilinkörper²⁾, für den wir eine neue Darstellungsweise aus Salicylaldehydkupfer und Phenylhydroxylamin aufgefunden haben³⁾, krystallisiert in rotbraunen Nadeln vom Schmp. 234 bis 236°, der Methyliminkörper⁴⁾ im allgemeinen in seidenartig glänzenden, grünen Nadeln vom Schmp. 158°.

Nur ein einziges Mal haben wir den letzteren beim Umkrystallisieren aus Chloroform statt in grünen Nadeln in braunen Blättchen erhalten, die, ebenso wie die grünen Nadeln, addendenfrei waren; doch ließ sich der Versuch nicht reproduzieren. Bei allen Krystallisationen der grünen und der braunen Krystalle aus den verschiedensten Lösungsmitteln unter den verschiedenartigsten Bedingungen wurde stets nur die grüne Modifikation erhalten. In der Oxynaphthaldehydreihe tritt der Methyliminkörper ebenfalls in zwei Formen auf, doch lassen sich hier genaue Entstehungsbedingungen angeben.

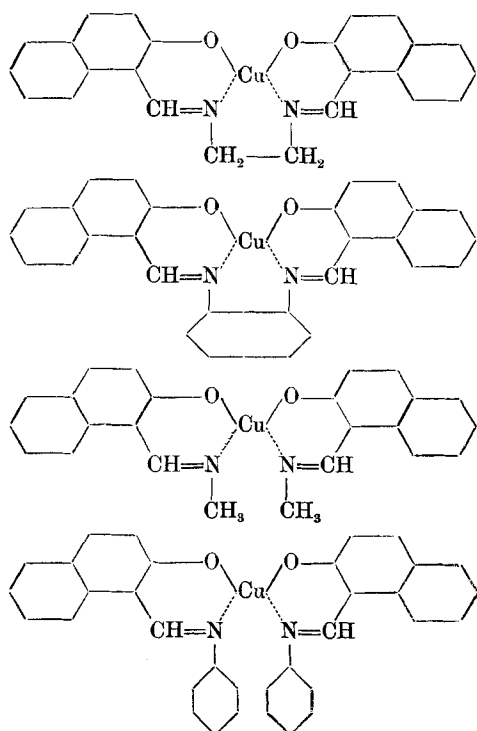
Die inneren Komplexsalze der β -Oxy- α -naphthaldehydreihe waren bisher noch unbekannt, sie lassen sich aber leicht auf die übliche Art — Einwirkung von Aminen auf Oxynaphthaldehydkupfer — darstellen. Die folgenden vier kommen für unsere Austauschversuche in Betracht:

¹⁾ P. Pfeiffer u. E. Breith, Liebigs Ann. Chem. **503**, 110, 113 (1933).

²⁾ H. Schiff, Liebigs Ann. Chem. **150**, 197 (1869).

³⁾ Versuche mit E. Milz.

⁴⁾ M. Délepine, Bull. Soc. chim. France III, **21**, 994 (1899).



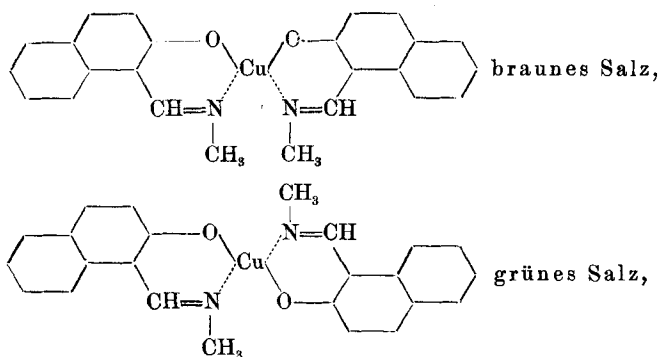
Ihnen schließen sich noch entsprechende Verbindungen aus Oxynaphthaldehydkupfer mit Ammoniak, Äthylamin, Benzylamin und Propylendiamin an, die aber nichts wesentlich Neues bringen.

Der Äthylendiiminkomplex ist olivbraun, der o-Phenylendiiminkomplex rotbraun gefärbt; beide sind bei 250° noch nicht geschmolzen. Der Anilnkörper krystallisiert aus Alkohol in braunen Nadelchen vom Schmp. 237—238°.

Ein besonders interessantes Verhalten zeigt der Methyliminkörper. Je nach den Krystallisationsbedingungen erhält man diese Verbindung in langen, grünen Nadelchen oder aber in kleinen, metallisch glänzenden, dunkelbraunen Prismen. Beide Formen sind frei von Addenden und haben die normale Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_2N_2Cu$. Beim Erhitzen auf etwa 140° geht die grüne Form ohne Gewichtsänderung in die braune über, welche letztere dann bei 233—234° schmilzt.

Auch unter Methylalkohol verwandelt sich das grüne Salz in einigen Tagen in die braune Verbindung. Die Lösungsfarben beider Formen sind identisch¹⁾. Alle Versuche sind gut reproduzierbar.

Über die Natur der beiden Formen des Oxynaphthaldehyd-methylimin-kupfers kann noch kein endgültiges Urteil gefällt werden. Entweder handelt es sich hier um Dimorphismus oder aber um ein Beispiel für die lang gesuchten cis-trans-isomeren Formen der Kupferkomplexsalze mit 4-zähligen Zentralatom. Ist das letztere der Fall, so müssen wir unbedingt der braunen Form die cis-, der grünen Form die trans-Konfiguration geben:



denn der braune Methyliminkörper entspricht in seiner Farbe ganz dem oben erwähnten Äthylendiiminkörper, der, bedingt durch die Äthylenbrücke, zwangsweise zur cis-Reihe gehört.

Austauschversuche

Bei den Austauschversuchen wurden die Komplexsalze in Alkohol oder Pyridin gelöst bzw. aufgeschlämmt; dann wurde ein Überschuß an Amin zugegeben und das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen oder zum gelinden Sieden erhitzt. Einzelheiten vgl. im Versuchsteil.

In der Salicylaldehydreihe erwies sich der Äthylendiiminkomplex als besonders stabil. Er reagierte weder mit o-Phenylendiamin noch mit Methylamin und Anilin. Beim Auf-

¹⁾ Die Lösung in Pyridin ist bei gewöhnlicher Temperatur braun, bei erhöhter Temperatur grün gefärbt.

arbeiten der Reaktionsgemische wurde stets in fast quantitativer Ausbeute das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Im Gegensatz dazu ließen sich der o-Phenylendiimin-, der Methylimin- und der Anilkomplex mit Äthylendiamin spielend leicht in den Äthylendiiminkomplex überführen.

Als weniger beständig erwies sich der o-Phenylendiiminkomplex. Äthylendiamin verdrängt aus ihm glatt den o-Phenylendiaminrest; doch kann dieser unter den von uns gewählten Bedingungen nicht durch die Reste des Methylamins und Anilins ersetzt werden, die aber ihrerseits leicht durch den Rest des o-Phenylendiamins austauschbar sind.

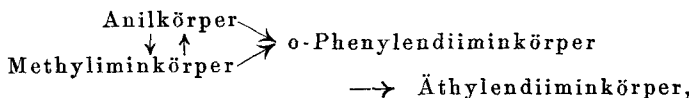
An dritter Stelle kommt der Methyliminkörper. Er ist nur noch stabil gegen Anilin, reagiert aber ohne weiteres mit o-Phenylendiamin und mit Äthylendiamin. Den Abschluß der Reihe bildet der Anilkörper, der sowohl mit Äthylendiamin, wie auch mit o-Phenylendiamin und Methylamin ohne weiteres die entsprechenden Komplexsalze gibt.

Wir können also unsere Komplexsalze in folgende eindeutige Stabilitätsreihe einordnen:

Anilkörper \rightarrow Methyliminkörper \rightarrow o-Phenylendiimin-
körper \rightarrow Äthylendiiminkörper,
in der sich die einzelnen Verbindungen im Sinne der Pfeilrichtung, nicht aber in der umgekehrten Richtung, leicht ineinander überführen lassen.

Demnach sind die tricyclischen¹⁾ Komplexsalze den bicyclischen an Stabilität überlegen. Der Nebenvaleanzring zweiter Art stabilisiert die inneren Komplexsalze.

Zu ähnlichen Resultaten gelangt man bei den Oxynaphthaldehydverbindungen. Hier kommt man zu der folgenden Stabilitätsreihe:

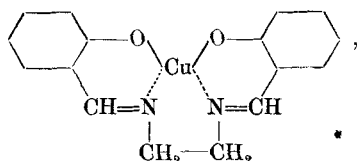


die sich nur dadurch von der Reihe der Salicylaldehydverbindungen unterscheidet, daß sich der Methylimin- und der Anil-

¹⁾ Diese Bezeichnung bezieht sich nur auf die Zahl der Nebenvaleanzringe.

komplex gegenseitig ineinander überführen lassen. Die besonders große Stabilität der tricyclischen Komplexe tritt aber auch hier scharf hervor.

Kombinieren wir diese Ergebnisse mit denen unserer früheren Mitteilung über die Austauschbarkeit der zentralen Metallatome, so kommen wir zu dem Schluß, daß die stabilste Verbindung unter den von uns untersuchten Komplexsalzen der Salicylaldehydreihe das tricyclische Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfer ist:



indem sich in diesem Komplexsalz weder das Kupferatom durch andere Metallatome, noch der Äthylendiiminrest durch Reste anderer Amine ersetzen läßt.

Versuchsteil

A. Versuche in der Salicylaldehydreihe

a) Darstellung der Komplexsalze

Über die Darstellung des Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfers, und des Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-kupfers, vgl. die näheren Angaben bei P. Pfeiffer und E. Breith¹⁾. Der Äthylendiiminkomplex bildet tief grüne Krystalle, der o-Phenylendiiminkomplex rot-braune Krystalle; beide sind bei 240° noch nicht geschmolzen. Über die Gewinnung und die Eigenschaften des Salicylaldehyd-methylimin-kupfers und des Salicylaldehyd-phenylimin-kupfers siehe die Angaben unter 1 und 2.

1. Salicylaldehyd-methylimin-kupfer

Die ersten Angaben über diese Verbindung rühren von M. Délepine²⁾ her. Am zweckmäßigsten ist folgende Darstellungsweise:

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 503, 110, 113 (1933).

²⁾ Bull. Soc. chim. France [III] 21, 944 (1899).

Man gibt zu einer Lösung von 12 g Salicylaldehyd in 100 ccm Methylalkohol 13 g einer wäßrigen 25⁰/₀-igen Methylaminlösung und erwärmt das Gemisch auf etwa 60°. Dann läßt man in die warme Lösung langsam unter gutem Rühren eine Lösung von 10 g Kupferacetat in 80 ccm Wasser eintropfen. Nach beendeter Reaktion läßt man erkalten und saugt den gebildeten Niederschlag ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet die Verbindung seiden-glänzende, grüne Nadelchen vom Schmp. 158°. Sie läßt sich auch aus höheren Alkoholen (Isobutylalkohol, Isoamylalkohol usw.), aus Aceton, Dioxan, Toluol, Xylol, Tetralin, Nitrobenzol und Chinolin umkrystallisieren.

5,054 mg Subst.: 10,755 mg CO₂, 2,220 mg H₂O. — 11,527 mg Subst.: 0,848 ccm N (19°, 751 mm). — 12,028 mg Subst.: 2,862 mg CuO.

C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N ₂ Cu	Ber. C 57,90	H 4,86	N 8,45	Cu 19,16
	Gef. „ 58,04	„ 4,91	„ 8,49	„ 19,01

In einem einzigen Falle wurde das Komplexsalz beim Umkrystallisieren aus Chloroform statt in grünen Nadelchen in braunen Blättchen erhalten, deren Zusammensetzung identisch mit der der grünen Krystalle war.

7,077 mg Subst.: 0,532 ccm N (22°, 748,5 mm).

C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N ₂ Cu	Ber. N 8,45	Gef. N 8,57
--	-------------	-------------

Der Versuch ließ sich aber auf keine Weise reproduzieren; es nutzte auch nichts, wenn die übersättigten Lösungen des Komplexsalzes mit braunen Blättchen geimpft wurden; stets krystallisierte grünes Salz aus. Als die braunen Krystalle in Chloroform aufgeschlämmt wurden, verwandelten sie sich im Verlauf einiger Tage in grüne Nadeln.

Beim Umkrystallisieren des Komplexsalzes aus Pyridin erhält man grüne Prismen, die pyridinhaltig sind und an der Luft leicht verwittern.

0,3926 g der grünen Prismen gaben beim Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0,0780 g.

C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N ₂ Cu, 1 Py	Ber. Py 19,24	Gef. Py 19,87
--	---------------	---------------

2. Salicylaldehyd-anil-kupfer

Dieses Salz ist zuerst von H. Schiff¹⁾ beschrieben worden.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 150, 197 (1869); vgl. auch Fr. Zetzsche, H. Silbermann u. G. Vieli, Helv. chim. Acta 8, 600 (1925).

Besonders leicht erhält man es aus Salicylaldehydkupfer und Anilin; es bildet sich aber auch bei der Einwirkung von Salicylaldehydkupfer auf Phenylhydroxylamin.

Man verreibt 0,3 g Salicylaldehydkupfer mit 0,3 g Phenylhydroxylamin. Es tritt dann unter starker Temperaturerhöhung heftige Gasentwicklung ein, wobei sich der Geruch nach Nitrosobenzol bemerkbar macht. Das Reaktionsprodukt ist ein braunes Öl, das allmählich krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird es aus Chloroform mit Äther umgefällt. Gibt man zum Komponentengemisch im Anfang etwas Alkohol und erwärmt dann auf dem Wasserbad, so verläuft die Reaktion ruhiger.

Das Komplexsalz bildet rotbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 234—236°. Aus Pyridin krystallisiert es in dunkelgrünen Krystallen, die pyridinhaltig sind.

Analysiert wurde eine aus Phenylhydroxylamin erhaltene Substanzprobe, die zunächst i. V. über siedendem Xylol getrocknet wurde.

5,125 mg Subst.: 12,770 mg CO₂, 2,030 mg H₂O. — 15,324 mg Subst.: 0,844 ccm N (21°, 744 mm). — 14,290 mg Subst.: 2,414 mg CuO.

C ₂₆ H ₂₀ O ₂ N ₂ Cu	Ber. C 68,46	H 4,42	N 6,15	Cu 13,95
	Gef. „ 67,96	„ 4,43	„ 6,26	„ 13,50

b) Austauschversuche

1. Verhalten des Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfers gegen Amine

Alle Versuche im Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfer den Äthylendiiminrest durch die Reste des o-Phenylendiamins, Methylamins und Anilins zu ersetzen, scheiterten. Die siedenden alkoholischen Lösungen, die das genannte Komplexsalz und mehr als das Doppelte der berechneten Menge an einem der drei Amine enthielten, gaben bei der Aufarbeitung den Äthylendiiminkomplex in seinen charakteristischen, tief-grünen Krystallen, die bis 240° noch nicht geschmolzen sind, quantitativ wieder zurück.

Komplexsalz behandelt mit Anilin (I).
12,758 mg Subst.: 3,110 mg CuO.

Komplexsalz behandelt mit o-Phenylendiamin (II).
15,710 mg Subst.: 3,762 mg CuO.

C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ Cu	Ber. Cu 19,28	Gef. Cu I 19,46,	II 19,13
--	---------------	------------------	----------

2. Verhalten des Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-kupfers gegen Amine

Verhalten gegen Äthylendiamin. Der Austausch des o-Phenylendiaminrestes gegen den Rest des Äthylendiamins geht in einer alkoholischen Lösung, die neben dem Komplexsalz einen Überschuß am Äthylendiamin¹⁾ enthält, schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Schneller erfolgt der Austausch beim Erhitzen auf dem Wasserbad. Statt des ursprünglichen rotbraunen Salzes krystallisieren aus der Alkohollösung die tief-grünen Krystalle des Äthylendiiminkomplexes aus. Zur Analyse Trocknen über siedendem Xylol.

14,611 mg Subst.: 3,502 mg CuO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 19,28 Gef. Cu 19,15

Auch in Pyridinlösung erfolgt der Austausch bei Wasserbadtemperatur geradezu quantitativ. Angewandt wurden 0,76 g Phenylendiiminkomplex, 0,25 g Äthylendiaminmonohydrat und 20 ccm Pyridin. Versuchsdauer 4 Stunden.

Verhalten gegen Methylamin und Anilin. Es gelang weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auf siedendem Wasserbad, den o-Phenylendiaminrest durch den Rest des Methylamins bzw. Anilins zu ersetzen. Stets wurde in fast quantitativer Ausbeute das ursprüngliche rotbraune Komplexsalz zurückerhalten, das, im Gegensatz zum Anil- bzw. Methyliminkomplex, keinen Schmelzpunkt zeigt (wenigstens nicht bis 240°). Als Lösungsmittel diente bei diesen Versuchen Alkohol. Die Amine lagen stets im Überschuß vor.

Komplexsalz behandelt mit Methylamin (I).

13,543 mg Subst.: 2,843 mg CuO.

Komplexsalz behandelt mit Anilin (II).

17,148 mg Subst.: 3,604 mg CuO.

$C_{20}H_{14}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 16,83 Gef. Cu I 16,85, II 16,79

3. Verhalten des Salicylaldehyd-methylimin-kupfers gegen Amine

Verhalten gegen Äthylendiamin. Man fügt zu einer Aufschlammung von 0,2 g Salicylaldehyd-methylimin-kupfer (grüne Nadeln vom Schmp. 158°) in 10 ccm Alkohol, etwa das Doppelte

¹⁾ Angewandt wurde Äthylendiaminmonohydrat.

der berechneten Menge an 50%-igem wäßrigem Äthylendiamin. Der Umsatz geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, er wird durch Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad beschleunigt. Die Reaktion verläuft geradezu quantitativ; tiefgrüne Krystalle, die bei 240° noch nicht geschmolzen sind. Zur Analyse Trocknen über siedendem Xylol.

10,442 mg Subst.: 2,530 mg CuO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 19,28 Gef. Cu 19,36

Verhalten gegen o-Phenylendiamin. Man läßt ein Gemisch von 0,2 g Methyliminkomplex, 0,2 g o-Phenylendiamin und 10 ccm Alkohol einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es bilden sich dann in fast quantitativer Ausbeute die rotbraunen Krystalle des o-Phenylendiiminkomplexes.

Der Austausch der Amine gelingt auch in Pyridinlösung. Angewandt wurden 0,66 g Methyliminkomplex, 0,22 g o-Phenylendiamin und 20 ccm Pyridin; das Reaktionsgemisch wurde etwa 4 Stunden auf siedendem Wasserbad erwärmt. Ausbeute an o-Phenylendiiminkomplex 0,78 g.

Verhalten gegen Anilin. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Anilin in Alkohollösung nicht auf das Komplexsalz ein. Auch bei erhöhter Temperatur erfolgt kein Austausch der Amine. Ein Gemisch von 0,66 g Salicylaldehyd-methyliminkupfer und 0,75 g Anilin in 20 ccm Äthylalkohol wurde 3 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurde fraktioniert krystallisiert. Die erste Fraktion (0,24 g) bestand aus schönen, grünen Nadelchen vom Schmp. 155°, die zweite Fraktion (0,25 g) aus bräunlich-grünen Nadeln vom Schmelzpunkt 140° und die letzte Fraktion (0,05 g) aus bräunlich-grünen Nadeln vom Schmp. 138°. Im ganzen wurden also 0,54 g an Komplexsalz erhalten, das, wie Farbe und Schmelzpunkt zeigen, im wesentlichen aus unverändertem Methyliminkomplex bestand; der Anilinkomplex, der bei 234—236° schmilzt, wurde nicht aufgefunden.

Auch in Pyridinlösung findet unter entsprechenden Bedingungen kein Umsatz statt. Bei der Fraktionierung des Reaktionsproduktes bestand der erste Anteil (0,55 g) aus rein grünen Nadelchen vom Schmp. 150°, der zweite (0,11 g) aus etwas verfärbten grünen Krystallen vom Schmp. 157°.

4. Verhalten des Salicylaldehyd-anil-kupfers gegen Amine

Verhalten gegen Äthylendiamin. Man versetzt 0,2 g Komplexsalz mit 10 ccm Alkohol, gibt einen Überschuß an 50%-igem wäßrigem Äthylendiamin hinzu und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es scheiden sich bald — schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbad — die tief-grünen Krystalle des Äthylendiiminkomplexes aus. Ausbeute fast quantitativ. Zur Analyse Umkrystallisieren aus Pyridin + Methylalkohol und Trocknen über siedendem Xylol.

17,916 mg Subst.: 4,360 mg Cu.

$C_{18}H_{14}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 19,28 Gef. Cu 19,44

Verhalten gegen o-Phenylendiamin. Man läßt ein Gemisch von 0,2 g Salicylaldehydanil-kupfer und überschüssigem o-Phenylendiamin in 10 ccm Alkohol einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man erhält dann in sehr guter Ausbeute die rotbraunen Krystalle des Salicylaldehyd-o-phenylendiiminkupfers, die aus Pyridin + Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Sie sind bei 240° noch nicht geschmolzen. Zur Analyse Trocknen über siedendem Xylol.

13,766 mg Subst.: 2,853 mg CuO.

$C_{20}H_{14}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 16,83 Gef. Cu 16,56

Verhalten gegen Methylamin. Man läßt 0,2 g Salicylaldehydanil-kupfer (braune Krystalle vom Schmp. 234—236°) mit einem Überschuß an Methylamin (25%-ige methylalkoholische Lösung) in 10 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur stehen. Die braunen Krystalle nehmen allmählich eine grüne Farbe an. Nachdem die Reaktion beendet ist, krystallisiert man das grüne Salz aus Propylalkohol um und erhält so zarte, grüne Nadelchen vom Schmp. 158°, die nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Methyliminkomplex sind. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Der Umsatz gelingt auch in Pyridinlösung. Ein Gemisch von 0,91 g Salicylaldehydanil-kupfer, 1 ccm einer wäßrigen 25%-igen Methylaminlösung und 20 ccm Pyridin wurde 3 Stdn. lang im Ölbad zum leichten Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Pyridin umkrystallisiert. Die erste Frak-

tion bestand aus 0,50 g¹⁾ an rein grünen Nadeln vom Schmelzpunkt 147—150°, die zweite Fraktion aus bräunlich-grün gefärbten Nadeln vom Schmp. 158° [0,1 g¹⁾]. Anilkomplex konnte nicht isoliert werden. Die Ausbeute an Methylminkomplex war fast quantitativ.

B. Versuche in der β -Oxy- α -naphthaldehydreihe

a) Darstellung der Komplexsalze

1. β -Oxy- α -naphthaldehyd-äthylendiimin-kupfer

Man schlämmt 4 g β -Oxynaphthaldehydkupfer in 50 ccm Methylalkohol auf und gibt 2 g einer 50% -igen wäßrigen Äthylendiiminlösung hinzu. Die Reaktion setzt sofort ein; durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad wird sie beendet. Nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit filtriert man das Komplexsalz ab und krystallisiert es aus Nitrobenzol um. Olivbraune, stark metallisch glänzende Blättchen, die bis 250° nicht schmelzen. Sie lösen sich leicht in Pyridin und können aus der Pyridinlösung mit Methylalkohol wieder in Form von Krystallen ausgefällt werden. Vor der Analyse werden sie gut mit Alkohol und Äther gewaschen.

7,510 mg Subst.: 1,380 mg CuO. — 7,696 mg Subst.: 0,438 ccm N (24°, 768 mm).

$C_{24}H_{18}O_4N_2Cu$	Ber. Cu 14,84	N 6,52
	Gef. „ 14,68	„ 6,61

2. β -Oxy- α -naphthaldehyd-propylendiimin-kupfer

Man läßt 3 g β -Oxynaphthaldehydkupfer, aufgeschlämmt in 50 ccm Methylalkohol, und 1 g Propylendiimin, gelöst in 5 ccm Methylalkohol, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur (die Reaktion setzt sofort ein), dann kurze Zeit bei Wassertemperatur aufeinander einwirken. Aus Dioxan umkrystallisiert: olivgrüne, dichroitische Nadelchen, die auf Ton einen olivgrünen Strich geben. Aus Aceton krystallisiert das Salz in gelblichen Nadelchen, deren Strich auf Ton bräunlich-olivgrün ist, aus Chloroform in rotbraunen Blättchen mit braunem

¹⁾ Die Gewichtsangaben beziehen sich auf die mit Methylalkohol gewaschenen Krystallisate (Entfernung von addiertem Pyridin).

Strich. Analysiert wurde eine aus Chloroform umkrystallisierte, lufttrockne Probe.

7,074 mg Subst.: 0,382 ccm N (22,5°, 758,5 mm).

$C_{25}H_{20}O_2N_2Cu$ Ber. N 6,31 Gef. N 6,23

3. β -Oxy- α -naphthaldehyd-o-phenylendiimin-kupfer

Man gibt zu einer Aufschlammung von 3 g Oxynaphthaldehydkupfer in 50 ccm Methylalkohol 1 g o-Phenylendiamin und erhitzt 5 Stunden auf dem Wasserbad. Dann läßt man erkalten, filtriert das gebildete Komplexsalz ab und krystallisiert es aus Pyridin um. Rotbraune Nadeln, die bis 250° nicht geschmolzen sind; Ausbeute sehr gut. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

4,486 mg Subst.: 0,740 mg CuO. — 5,000 mg Subst.: 0,250 ccm N (24°, 768 mm).

$C_{28}H_{18}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 13,31 N 5,86 Gef. Cu 13,18 N 5,81

4. β -Oxy- α -naphthaldehyd-imin-kupfer

a) Man leitet in eine Aufschlammung von 4 g Oxynaphthaldehydkupfer in 50 ccm Methylalkohol bis zur Sättigung Ammoniak ein, erhitzt dann einige Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, läßt erkalten und filtriert den gebildeten Iminkomplex ab. Zur Reinigung krystallisiert man das Salz zweckmäßig aus heißem Dioxan um, in welches man während des Erwärmens einen Strom von Ammoniak einleitet. Olivgrün gefärbte Blättchen, die lufttrocken analysiert wurden.

6,742 mg Subst.: 0,400 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2Cu$ Ber. N 6,94 Gef. N 6,89

b) Man gibt zu der Lösung des Oxynaphthaldehydkupfers in wenig Pyridin eine gesättigte methylalkoholische Lösung von Ammoniak, verdünnt etwas mit Methylalkohol und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es scheiden sich allmählich olivgrüne Krystalle aus, die mit dem nach a) erhaltenen Produkt identisch sind. Schmelzpunkt der Verbindung 246—248°.

4,992 mg Subst.: 0,304 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2Cu$ Ber. N 7,30 Gef. N 7,01

5. β -Oxy- α -naphthaldehyd-methylimin-kupfer

Man schlämmt 4 g Oxynaphthaldehydkupfer in 50 ccm Methylalkohol auf und gibt 3 ccm einer 25%igen wäßrigen Lösung von Methylamin hinzu. Nach mehrstündigem Erhitzen am Rückfluß auf dem Wasserbad läßt man erkalten und filtriert das gelbbraune Reaktionsprodukt ab. Ausbeute fast quantitativ.

Aus Pyridin krystallisiert das Salz in Form kleiner, dunkelbrauner, metallisch glänzender Prismen, die auf Ton einen rotbraunen Strich geben. Fällt man die heiße Pyridinlösung mit Methylalkohol, so erhält man lange, feine, grüne Nadelchen. Beide Salze sind addendenfrei und besitzen die gleiche normale Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_2N_2Cu$. Das Komplexsalz kommt also in zwei Modifikationen vor, einer braunen und einer grünen. Erhitzt man die grüne Form i. V. auf etwa 140° , so geht sie ohne Gewichtsverlust in die braune über. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie im trocknen Zustand unbegrenzt haltbar. Unter Pyridin + Methylalkohol verwandelt sie sich aber im Verlaufe von 1—2 Tagen in die braune Form zurück.

Beide Formen lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in Pyridin mit der gleichen grünen Farbe. Wird die grüne Lösung erwärmt, so schlägt die Farbe nach braun um, um dann beim Abkühlen wieder grün zu werden. Dieses Spiel kann beliebig oft wiederholt werden. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei $233-234^\circ$.

Die Farbe der braunen Form entspricht in der Nuance durchaus der des braunen Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfers. Mit Äthylendiamin-monohydrat geben beide Formen des Methyliminkörpers mit gleicher Geschwindigkeit den Äthylendiiminkörper.

Braunes Salz (erhalten durch Krystallisation aus Pyridin).

5,080 mg Subst.: 12,380 mg CO_2 , 2,060 mg H_2O . — 7,970 mg Subst.: 0,454 ccm N ($24,5^\circ$, 769 mm). — 5,070 mg Subst.: 0,925 mg CuO.

$C_{24}H_{20}O_2N_2Cu$	Ber. C 66,71	H 4,67	N 6,49	Cu 14,72
	Gef. „ 66,41	„ 4,54	„ 6,61	„ 14,55

Braunes Salz (erhalten durch Erhitzen des grünen Salzes).

5,076 mg Subst.: 12,420 mg CO_2 , 2,130 mg H_2O . — 5,408 mg Subst.: 0,998 mg CuO.

$C_{24}H_{20}O_2N_2Cu$	Ber. C 66,71	H 4,67	Cu 14,72
	Gef. „ 66,73	„ 4,70	„ 14,74

Grünes Salz (getrocknet bei Zimmertemperatur).

4,700 mg Subst.: 11,480 mg CO_2 , 1,980 mg H_2O . — 6,531 mg Subst.: 0,375 ccm N (25°, 769 mm). — 6,298 mg Subst.: 1,150 mg CuO.

$C_{24}H_{20}O_2N_2Cu$	Ber. C 66,71	H 4,67	N 6,49	Cu 14,72
	Gef. „ 66,62	„ 4,71	„ 6,65	„ 14,59

6. β -Oxy- α -naphthaldehyd-äthylimin-kupfer

Man gibt zu einer Aufschlammung von 8 g Oxynaphthaldehyd-kupfer in 100 ccm Methylalkohol 5 ccm einer 33⁰/₁₀₀-igen wäßrigen Äthylaminlösung. Die Reaktion setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Sie wird durch 1-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Aus Pyridin umkrystallisiert: schöne, olivgrüne Nadelchen, die lösungsmittelfrei sind.

5,894 mg Subst.: 0,325 ccm N (23,5°, 757,5 mm).

$C_{26}H_{24}O_2N_2Cu$	Ber. N 6,10	Gef. N 6,25
------------------------	-------------	-------------

7. β -Oxy- α -naphthaldehyd-benzylimin-kupfer

Darstellung wie bei 5. Angewandt wurden 2 g Oxynaphthaldehydkupfer und 1,1 g Benzylamin. Aus Pyridin umkrystallisiert: hellgelb-olivfarbene, feine Nadelchen. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

5,270 mg Subst.: 0,226 ccm N (23°, 757,5 mm).

$C_{36}H_{28}O_2N_2Cu$	Ber. N 4,80	Gef. N 4,93
------------------------	-------------	-------------

8. β -Oxy- α -naphthaldehyd-anil-kupfer

a) Man versetzt eine Aufschlammung von 4 g Oxynaphthaldehydkupfer in Methylalkohol mit einer Lösung von 2 g Anilin in 10 ccm Methylalkohol und erhitzt das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf dem Wasserbad. Aus Alkohol umkrystallisiert: braune Nadelchen; aus Pyridin umkrystallisiert: große, rotbraune Krystalle. Schmp. 237—238°. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

6,640 mg Subst.: 0,942 mg CuO. — 7,142 mg Subst.: 0,327 ccm N (24°, 768 mm).

$C_{34}H_{24}O_2N_2Cu$	Ber. Cu 11,44	N 5,04	Gef. Cu 11,35	N 5,32
------------------------	---------------	--------	---------------	--------

b) Man verreibt 0,5 g Oxynaphthaldehydkupfer mit 0,4 g Phenylhydroxylamin. Es bildet sich dann unter Wärmeentwicklung ein öliges Reaktionsprodukt, das allmählich krystallinisch erstarrt. Ausbeute sehr gut. Das so erhaltene Komplexsalz ist nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Pyridin nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

10,856 mg Subst. (getr. über siedendem Xylol): 0,451 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{34}H_{24}O_2N_2Cu$ Ber. N 5,04 Gef. N 4,91

b) Austauschversuche

1. Verhalten des β -Oxy- α -naphthaldehyd-äthylendiimin-kupfers gegen Amine

Verhalten gegen o-Phenylendiamin. Man erhitzt 0,86 g Oxynaphthaldehyd-äthylendiimin-kupfer, 0,44 g o-Phenylendiamin und 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang im Ölbad zu gelindem Sieden. Dann läßt man erkalten, filtriert den krystallinischen Niederschlag ab, läßt das Filtrat zur weiteren Krystallisation stehen, filtriert wiederum, dampft die Mutterlauge ein und setzt die fraktionierte Krystallisation bis zur Erschöpfung der Mutterlauge fort. Die einzelnen Krystallfraktionen erwiesen sich nach ihrem Aussehen (olivbraune Farbe) und ihrem Verhalten unter dem Polarisationsmikroskop (Lichtbrechung, Dichroismus) als unverändertes Ausgangsmaterial. Ausbeute fast quantitativ.

Im alkoholischen Medium findet bei Wasserbadtemperatur ebenfalls kein Austausch der Amine statt, wie u. a. aus folgender Analyse hervorgeht.

12,598 mg Subst.: 2,348 mg CuO.

$C_{24}H_{18}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 14,84 Gef. Cu 14,89

Verhalten gegen Methylamin. Angewandt wurden 0,86 g Oxynaphthaldehyd-äthylendiimin-kupfer, 1,0 ccm einer 25%igen wäßrigen Lösung von Methylamin und 20 ccm Pyridin. Die Dauer des Erhitzens im Ölbad zum gelinden Sieden betrug 3 Stunden. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie oben. Insgesamt wurden etwa 0,86 g an unverändertem Ausgangsmaterial zurückerhalten, welches unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert wurde.

Auch in methylalkoholischer Aufschlammung ließ sich — bei Wasserbadtemperatur — kein Austausch erzielen.

Verhalten gegen Anilin. Angewandt wurden 0,86 g Oxynaphthaldehyd-äthylendiimin-kupfer, 0,75 g Anilin und 20 ccm Pyridin. Siededauer 3 Stunden. Aufarbeitung wie oben. Es wurden 0,83 g des Ausgangsmaterials unverändert zurück-erhalten. Identifizierung unter dem Polarisationsmikroskop.

2. Verhalten des β -Oxy- α -naphthaldehyd-o-phenylendiimin-kupfers gegen Amine

Verhalten gegen Äthylendiamin. Man gibt zu einer Lösung von 0,96 g o-Phenylendiiminkomplex in 20 ccm Pyridin 0,5 g einer 50%-igen wäßrigen Äthylendiaminlösung und erhitzt das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang im Ölbad zum gelinden Sieden; dann arbeitet man wie üblich auf. Die einzelnen Krystallfraktionen bestanden sämtlich aus dem olivbraunen Äthylendiiminkomplex. Die Ausbeute betrug 0,86 g, so daß der Umsatz fast quantitativ war. Der Äthylendiiminkomplex wurde unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert.

Verhalten gegen Methylamin. Angewandt wurden 0,96 g Oxynaphthaldehyd-phenylendiimin-kupfer, 1,0 ccm einer 25%-igen wäßrigen Methylaminlösung und 20 ccm Pyridin. Siededauer etwa 3 Stunden. Es fand kein Umsatz statt. Bei der fraktionierten Krystallisation wurden 0,90 g an reinem, rotbraunem o-Phenylendiiminkomplex zurückerhalten, der unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert wurde.

In alkoholischer Aufschlammung fand ebenfalls kein Austausch statt. Die Kupferbestimmung der isolierten rotbraunen Nadeln stimmt gut auf den unveränderten o-Phenylendiimin-komplex.

9,132 mg Subst.: 0,1558 mg CuO.

$C_{28}H_{18}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 13,31 Gef. Cu 13,63

Verhalten gegen Anilin. Angewandt wurden 0,96 g o-Phenylendiiminkomplex, 0,75 g Anilin und 20 ccm Pyridin. Siededauer 5 Stunden. Ein Umsatz fand nicht statt. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurden 0,93 g unverändertes Ausgangsmaterial, welches unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert wurde, zurückerhalten.

Auch in alkoholischer Aufschlammung läßt sich der o-Phenylendiiminrest nicht gegen den Rest des Anilins austauschen, wie vor allem die folgende Analyse des isolierten, rotbraunen Salzes zeigt.

18,766 mg Subst.: 3,084 mg CuO.

$C_{28}H_{18}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 13,31 Gef. Cu 13,13

3. Verhalten des β -Oxy- α -naphthaldehyd-methylimin-kupfers gegen Amine

Verhalten gegen Äthylendiamin. Man erhitzt 0,86 g Oxynaphthaldehyd-methylimin-kupfer und 0,5 g einer 50%-igen wäßrigen Äthylendiaminlösung mit 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang im Ölbad zum Sieden und arbeitet wie üblich auf. Es findet so quantitativer Umsatz zum Äthylendiiminkomplex statt (Ausbeute 0,86 g), welcher unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert wurde.

Ein zweites Verfahren ist das folgende: Man schlämmt den Methyliminkomplex in wenig Alkohol auf, gibt einen geringen Überschuß an 50%-igem, wäßrigem Äthylendiamin hinzu und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sobald der Umsatz vollendet ist, filtriert man das Reaktionsprodukt ab und kristallisiert es aus Pyridin + Methanol um. Die so erhaltenen olivbraunen, metallisch glänzenden Blättchen sind nach ihren gesamten Eigenschaften — auch unter dem Polarisationsmikroskop — identisch mit dem Äthylendiiminkomplex. Während der Methyliminkomplex bei 234—235° schmilzt, ist das Reaktionsprodukt auch bei 250° noch nicht geschmolzen. Der Umsatz ist fast quantitativ.

Verhalten gegen o-Phenylendiamin. Angewandt wurden 0,86 g Methyliminkomplex, 0,44 g o-Phenylendiamin und 20 ccm Pyridin. Siededauer 3 Stunden. Aufarbeiten wie üblich. Bei der fraktionierten Krystallisation des Reaktionsproduktes wurden in fast quantitativer Ausbeute 0,95 g des o-Phenylendiiminkomplexes erhalten. Identifizierung unter dem Polarisationsmikroskop.

Ein weiterer Versuch wurde in alkoholischer Aufschlammung durchgeführt. Das Resultat war das gleiche.

Analyse des Reaktionsproduktes:

12,442 mg Subst.: 2,094 mg CuO.

$C_{28}H_{18}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 13,31 Gef. Cu 13,45

Verhalten gegen Anilin. Angewandt wurden 0,86 g Oxynaphthaldehyd-methylimin-kupfer, 0,75 g Anilin und 20 ccm Pyridin. Siededauer 3 Stunden. Aufarbeitung wie üblich. Es wurden insgesamt 0,81 g an fast reinem Anilkomplex erhalten. Identifizierung unter dem Polarisationsmikroskop.

Das gleiche Resultat wurde bei Anwendung von Alkohol als Verdünnungsmittel erzielt. Ausbeute an reinem Anilkomplex diesmal 0,80 g.

4. Verhalten des β -Oxy- α -naphthaldehyd-anil-kupfers gegen Amine

Verhalten gegen Äthylendiamin

a) Man erwärmt 1,1 g Anilkörper, 0,5 g 50%iges wäßriges Äthylendiamin und 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang auf dem Ölbad zum Sieden und arbeitet wie üblich auf. Es bildet sich in fast quantitativer Ausbeute (0,85 g) durch doppelten Umsatz der Äthylendiiminkomplex. Er enthält keinen Anilkörper mehr.

b) Man nimmt den Anilkomplex in wenig Alkohol auf, gibt einen geringen Überschuß an 50%igem wäßrigem Äthylendiamin hinzu und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad läßt sich der Umsatz beschleunigen. Nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin + Methylalkohol bildet das Reaktionsprodukt olivbraune, metallisch glänzende Blättchen, die nach ihrem Aussehen und nach der Kupferbestimmung aus reinem Äthylendiiminkomplex bestehen. Der Umsatz ist fast quantitativ.

7,616 mg Subst.: 0,437 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2Cu$ Ber. N 6,52 Gef. N 6,56

Verhalten gegen o-Phenylendiamin. Angewandt wurden 1,1 g Anilkörper, 0,44 g o-Phenylendiamin und 20 ccm Pyridin. Siededauer 3 Stunden, Aufarbeiten wie üblich. Insgesamt wurden 0,91 g o-Phenylendiiminkomplex erhalten, die unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert wurden. Ausbeute fast quantitativ. Das Reaktionsprodukt war völlig frei von Anilkörper.

Verhalten gegen Methylamin. Angewandt wurden 1,11 g Anilkörper, 1,0 ccm einer 25%igen wäßrigen Methylaminlösung und 20 ccm Pyridin. Siededauer 3 Stunden. Beim

Fraktionieren des Reaktionsproduktes wurden 0,51 g an grünem Methyliminkomplex und 0,32 g eines Gemisches von grünem Methylimin- und rotbraunem Anilkomplex erhalten. Als statt Pyridin Alkohol als Verdünnungsmittel gewählt wurde, war der Umsatz fast quantitativ. In diesem Falle wurden 0,85 g Methyliminkomplex in Form grüner Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt der grünen Krystalle lag bei 234°; ein Gemisch mit Methyliminkörper gab keine Depression.

7,614 mg Subst.: 1,436 mg CuO.

$C_{24}H_{20}O_3N_2Cu$ Ber. Cu 14,72 Gef. Cu 15,07

Bonn, im Juni 1939, Chemisches Institut.