

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Stereochemie innerkomplexer KupfersalzeVon **P. Pfeiffer** und **H. Krebs**

(Eingegangen am 2. Januar 1939)

In den innerkomplexen Kupfersalzen hat das Kupferatom im allgemeinen die Koordinationszahl 4. Es sei hier nur an die zahlreichen Kupferverbindungen der α - und β -Aminosäuren, an die Kupfersalze der *o*-Oxyaldimine, *o*-Oxyketimine und *o*-Oxyazokörper, ferner an das Biuretkupfer erinnert. Während wir nun über die Konstitution all dieser Verbindungen völlig orientiert sind, bedarf die Frage nach ihrer Konfiguration noch einer eingehenden Untersuchung.

In den Verbindungen mit 4-zähligen Zentralatomen können die 4 Liganden entweder tetraedrisch oder aber plan angeordnet sein.

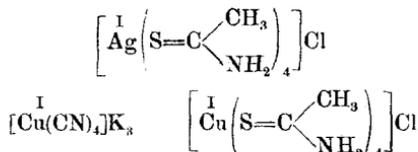
Tetraedrische Konfiguration haben wir vor allem bei Verbindungen Ca_4 der Elemente der beiden kleinen Perioden des Elementensystems, also bei den Elementen, die sich um den Kohlenstoff gruppieren:

Be	B	C	N	O	—
Mg	Al	Si	P	S	Cl

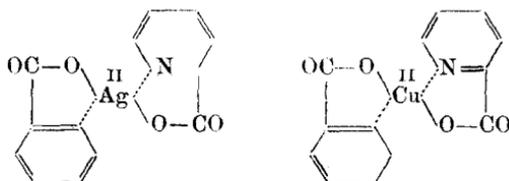
Daß die Kohlenstoffverbindungen Ca_4 tetraedrische Konfiguration besitzen ist ja allbekannt. Ebenso wissen wir, daß die einzelnen Quarzmodifikationen und die zahllosen Silikate tetraedrisch aufgebaut sind. Beim Stickstoff brauchen wir nur an die Aminoxyde und die Ammoniumsalze zu erinnern, beim Phosphor, Schwefel und Chlor an die Phosphate, Sulfate und Perchlorate. Von tetraedrisch gebauten Borverbindungen seien hier die Doppelfluoride $[BF_4]Me$ und die Böesekenschen Borkomplexe erwähnt, von Berylliumverbindungen das Tetrahydrat $[Be(OH_2)_4]SO_4$. Die tetraedrisch

gebauten Komplexe (AlO_4) und (MgO_4) finden wir in den Aluminosilikaten bzw. in den magnesiumhaltigen Spinellen¹⁾. Die tetraedrischen Lagerungen sind entweder durch optische Aktivierung geeigneter Verbindungen oder durch Aufnahme von Röntgenspektren bewiesen worden.

Mit Hilfe der letzteren Methode konnte neuerdings gezeigt werden, daß die Schwermetalle Silber und Kupfer dann die Liganden tetraedrisch um sich lagern, wenn sie einwertig sind. Untersucht wurden die folgenden Verbindungen²⁾:



Die plane Konfiguration scheint typisch für die Komplexsalze zweiwertiger Schwermetalle zu sein. Am eingehendsten ist bisher die Konfiguration der komplexen Platin-(II)-Verbindungen untersucht worden. Sie sind, wie die älteren Arbeiten von A. Werner und A. Grünberg und die neueren Untersuchungen englischer Forscher zeigen, stets plan gebaut. Das gleiche gilt für die entsprechenden Verbindungen des Palladiums und Nickels und für die folgenden Komplexsalze des zweiwertigen Silbers und zweiwertigen Kupfers²⁾,



die auf röntgenographischem Wege aufgeklärt worden sind²⁾. Im übrigen wissen wir über die Konfiguration der innern Komplexsalze des zweiwertigen Kupfers noch nichts mit Sicherheit.

Die vorliegende Arbeit bezweckt auf rein chemischem Wege, durch den Nachweis bestimmter Isomerieerscheinungen,

¹⁾ In den Chlorophyllen und den magnesiumhaltigen Porphyrinen ist die Lagerung der 4 Liganden um das Magnesiumatom zwangsläufig eine plane.

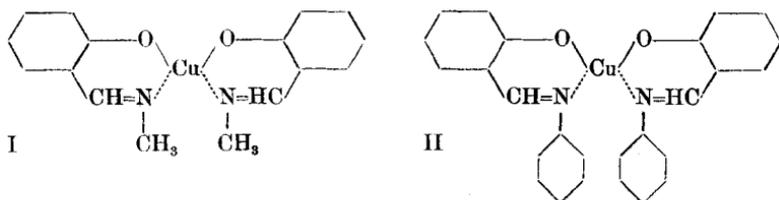
²⁾ E. G. Cox, J. chem. Soc. (London) 1936, 775.

einen Beitrag zur Konfigurationsbestimmung innerkomplexer Kupfersalze zu geben. Falls es gelingt, cis-trans-isomere Kupferverbindungen aufzufinden, so ist ihre plane Konfiguration sichergestellt; können aber geeignete Komplexsalze der Reihe in optisch-aktive Formen zerlegt werden, so müssen wir auf tetraedrische Konfiguration schließen.

Versuche zur Darstellung cis-trans-isomerer Kupfersalze

Zum Nachweis relativ stabiler cis-trans-isomerer Kupfersalze gingen wir stets so vor, daß wir die Verbindungen nach verschiedenen Methoden synthetisierten und dann die Rohprodukte sorgfältig durchfraktionierten.

Als erste Verbindung untersuchten wir Salicylaldehyd-methylimin-kupfer (I). Wir stellten das Salz einerseits direkt aus Salicylaldehyd, Methylamin und Kupferacetat, andererseits aus Salicylaldehydkupfer und Methylamin dar und



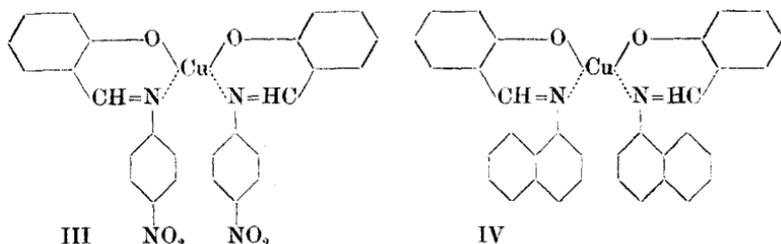
krystallisierten die Rohprodukte sorgfältig aus Propylalkohol oder aus Chloroform um, wobei wir jedesmal eine Reihe von Fraktionen erhielten. Die Fraktionen aus Propylalkohol bildeten im allgemeinen lange Nadeln, die unter dem Polarisationsmikroskop deutlichen Pleochroismus von grün nach gelb bis braun, hohe Doppelbrechung und gerade Auslöschung zeigten. Mit bloßem Auge sahen die Krystalle grün oder braun und manchmal fast schwarz aus. Eine einzige Fraktion enthielt dünne, durchsichtige Blättchen, die aber den gleichen Pleochroismus wie die nadelförmigen Krystalle hatten. Es handelte sich bei allen Fraktionen um die gleiche Verbindung, deren Krystalle nur verschiedene Ausbildungsformen (Trachten) besaßen. Die aus Chloroform erhaltenen Krystalle waren mit diesen in jeder Beziehung identisch. Wahrscheinlich gehören die Krystalle dem rhombischen System an.

Sämtliche Fraktionen des Komplexsalzes zeigten die gleiche grüne Verreibungsfarbe und schmolzen ausnahmslos einzeln und im Gemisch bei der gleichen Temperatur von 158°.

Der Methyliminkörper läßt sich also nicht in isomeren Formen erhalten, die einigermaßen stabil sind.

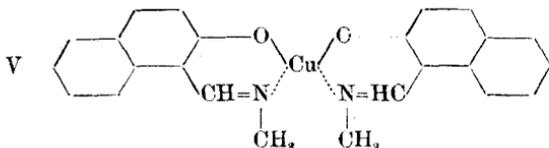
Für den Anilkörper II gilt das gleiche. Er wurde auf verschiedenen Wegen dargestellt; dann wurden die Rohprodukte so aus Aceton umkrystallisiert, daß jedesmal 7 Fraktionen entstanden. Es schied sich stets fast schwarze, metallisch glänzende, rhombische Tafeln aus, die an dünnen Stellen rotstichig braun durchschimmerten. Der Schmelzpunkt lag bei 234—236°.

Diesen beiden Komplexsalzen schließen sich noch die Verbindungen III und IV an, die aber nicht eingehender untersucht wurden.



Der Nitroanilkörper bildet dunkelbraune Krystalle mit teilweise blauem Oberflächenglanz, die bei 309° u. Zers. schmelzen und einen durchaus einheitlichen Eindruck machen. Der α -Naphthyliminkörper ist ein braunes Krystallpulver vom Schmp. 241,5°.

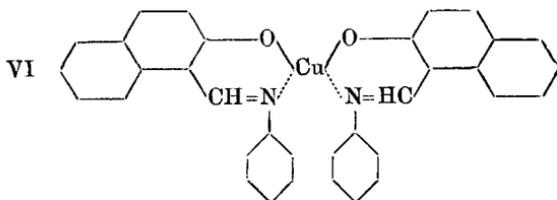
Einer genaueren Untersuchung wurde aber wieder das β -Oxy- α -naphthaldehyd-methylimin-kupfer V unterworfen. Das Rohprodukt wurde durch Umlösen in Chloroform in acht



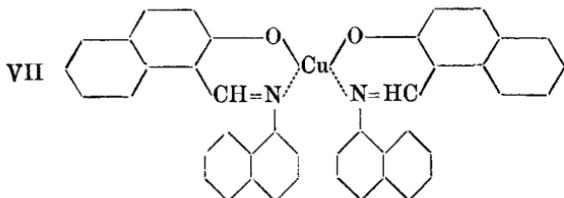
Fraktionen zerlegt. Es krystallisierten stets braune bis braunschwarze, metallisch glänzende Nadeln aus, die unter dem Polarisationsmikroskop deutlichen Pleochronismus von olivgrün

nach rotbraun erkennen ließen und gerade Auslöschung besaßen. Beim Fraktionieren der Verbindung aus Pyridin + Toluol wurde das gleiche Resultat erhalten; isomere Formen traten auch hier nicht auf. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 235°.

Ebenso negativ verlief das Aufsuchen von Isomeren beim Anilkörper VI. Er krystallisiert in rot-braunen bis schwarzen, metallisch glänzenden Nadeln, die einen durchaus einheitlichen Eindruck machen und bei 238—239° schmelzen. Die Fraktionierung geschah aus Aceton und aus Dioxan.



Als letzten Körper dieser Reihe haben wir noch den Naphthyliminkörper VII dargestellt. Er bildet aus Aceton



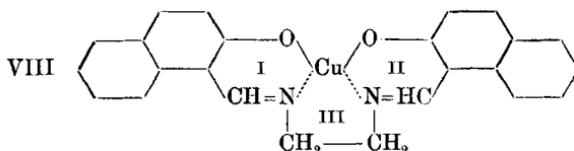
ungelöst ein mikrokristallines, braun-schwarzes Pulver vom Schmp. 269—270°, welches eine so geringe Tendenz zur Krystallisation besitzt, daß Fraktionierungen keinen Zweck hatten.

Während so alle Versuche gescheitert sind, in unserer Komplexsalzreihe cis-trans-isomere Formen aufzufinden, die so stabil sind, daß sie sich unverändert umkrystallisieren lassen, haben Pfeiffer und Glaser¹⁾ vor kurzem die interessante Beobachtung gemacht, daß das Oxynaphthaldehyd-methyliminkupfer außer in den oben beschriebenen dunkelbraunen, metallisch glänzenden Nadeln, die beim Verreiben ein braunes Pulver gaben, unter bestimmten Bedingungen auch in langen grünen Nadeln krystallisieren kann, die auch im pulverisierten Zustand grün sind. Diese grünen Krystalle gehen schon beim

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 153, 265 (1939).

Erhitzen auf 140°, unter Methylalkohol sogar bereits bei gewöhnlicher Temperatur, in die braune Verbindung über, sie stellen also eine recht labile Modifikation des Methylimin-körpers dar, zumal ihre Lösungen mit denen der braunen Form identisch sind.

Es läßt sich also nicht mit Sicherheit entscheiden, ob wir hier das gesuchte cis-trans-isomere Paar vor uns haben, oder ob es sich um einen Fall von Dimorphie handelt. Ist das erstere der Fall, so werden wir der braunen Verbindung die cis-, der grünen Verbindung die trans-Konfiguration geben müssen, da der Äthylendiiminkörper VIII, der, bedingt durch

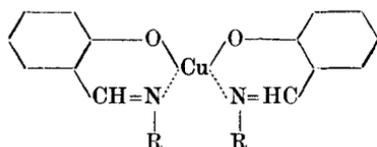


den Nebenvalenzring III, zwangsweise eine cis-Verbindung ist, in seiner Farbe ganz dem braunen Methyliminkörper entspricht. Eine röntgenographische Untersuchung der beiden Isomeren wird wohl eine Klärung des Problems herbeiführen¹⁾.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Methyliminkörper I. Bei einem einzigen Versuch, der sich aber nicht reproduzieren ließ, gelang es Pfeiffer und Glaser eine zweite labile Form der Verbindung zu isolieren, die im Gegensatz zu der weiter oben beschriebenen Verbindung, die im pulverisierten Zustand grün ist, beim Verreiben ein braunes Pulver gibt. Diese braune Form ist im trocknen Zustand unbegrenzt haltbar, geht aber unter Chloroform in wenigen Tagen in die grüne Form über.

Versuche zur Darstellung optisch-aktiver Kupfersalze

Die Komplexsalze des Typus

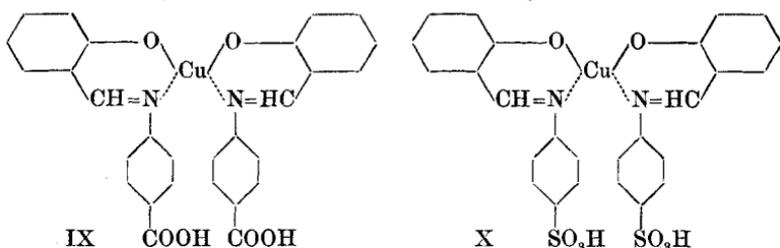


besitzen bei Annahme eines tetraedrischen Baus keine Symmetrieebene, sie müssen also unter dieser Voraussetzung in

¹⁾ Diese Untersuchung ist im Gang.

optisch aktiven Formen existieren. Zur Durchführung von Aktivierungsversuchen ist es nun unbedingt erforderlich, daß wir in die Komplexmoleküle saure oder basische Reste einführen, um so Salze mit optisch aktiven Basen bzw. optisch aktiven Säuren darstellen zu können.

Wir begannen mit der Untersuchung der Säure IX, die

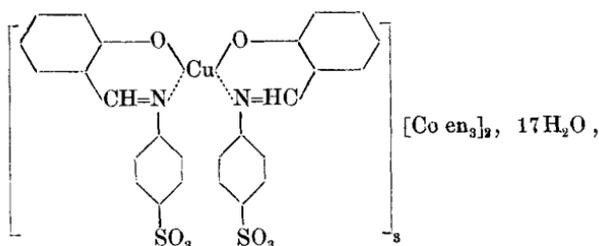


nur in Form ihrer Salze zu erhalten ist. Das Natriumsalz bildet ein braun-schwarzes Krystallpulver, das Bariumsalz einen oliv-braunen Niederschlag und das Kupfersalz ein intensiv grünes, krystallinisches Pulver, das 5 Moleküle Pyridin enthält und nach Abgabe des Pyridins graugrün gefärbt ist. Leider sind die Salze der Reihe so wenig beständig, daß sich mit ihnen keine Spaltungsversuche durchführen ließen.

Die Salze der Sulfonsäure X zeichnen sich durch erheblich größere Beständigkeit aus, sie eignen sich also weit besser als die Salze der Säure IX zu Spaltungsversuchen. Das Natriumsalz dieser Säure tritt in zwei Formen auf, in braunstichig-roten Blättchen und in dunkelbraunen Nadelchen, die sich im wasserhaltigen wie im wasserfreien Zustand — ganz charakteristisch durch ihre Löslichkeit in Glykol und Glycerin unterscheiden. Das dunkelbraune Salz ist weit löslicher als das braunstichig-rote. Auch beim Bariumsalz konnten zwei Formen isoliert werden, ein braunstichig-rotes und ein braunschwarzes bis oliv-schwarzes Salz, die sich wiederum charakteristisch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse unterscheiden. Ob es sich hier um cis-trans-Isomerie handelt oder um einen Fall von Dimorphismus läßt sich nicht entscheiden.

Zur Durchführung von Spaltungsversuchen setzten wir das Bariumsalz zunächst mit den Sulfaten von Strychnin, Brucin, Cinchonin und Nikotin um. Wir konnten aber nur harzartige Substanzen isolieren, die für die weitere Untersuchung ganz

ungeeignet waren. Nun nahmen wir als aktive Komponente das schon häufig zu Spaltungsversuchen verwandte sehr stabile d-Triäthylendiamin-kobalti-sulfat und erhielten so das Komplexsalz:



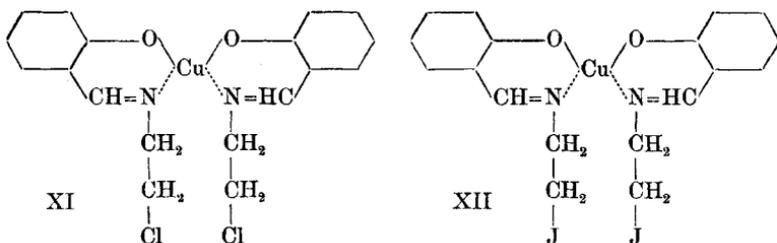
das in oliv-schwarzen Nadeln krystallisiert.

Es wurde bei seiner Darstellung dafür gesorgt, daß zunächst nur zwei Drittel der theoretischen Menge auskrystallisierten (Probe a), der Rest aber erst später zur Ausscheidung kam. Die Probe a, welche in bezug auf das positive Ion völlig aktiv war, in bezug auf das negative Ion aber partiell aktiv sein mußte, falls überhaupt Spaltung eingetreten war, wurde nun in 50%-igem Methylalkohol, in welchem sie sich bei schwachem Erwärmen löste, optisch vermessen. Beim Vergleich der gefundenen äquivalenten Drehungen mit denen des d-Triäthylendiamin-kobalti-sulfats im gleichen Medium stellte es sich heraus, das innerhalb der Versuchsfehler¹⁾ völlige Übereinstimmung herrschte, daß insbesondere die Cottonkurven beider Salze fast zusammenfielen.

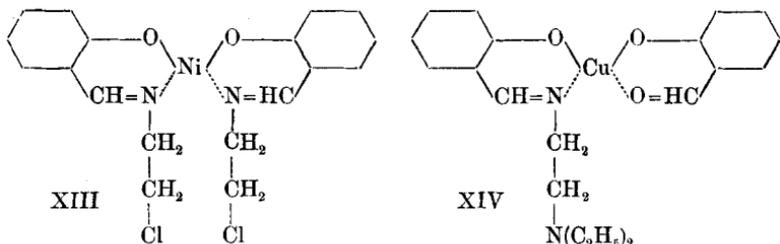
Damit ist der Beweis erbracht, daß eine Aktivierung des Kupferkomplexes nicht erfolgt war.

Wir versuchten nun Kupferkomplexsalze herzustellen, die basische Reste enthielten, um bei ihnen Spaltungsversuche mit optisch aktiven Säuren durchzuführen. Zu diesem Zwecke synthetisierten wir zunächst die beiden halogenhaltigen Komplexsalze XI und XII, von denen das erstere moosgrüne Nadeln vom Schmp. 168°, das letztere dunkelgrüne Blättchen vom Schmp. 143—144° bildet. Alle Versuche aber, in diesen beiden Salzen die Halogenatome durch den Dimethylaminrest zu ersetzen, schlugen fehl.

¹⁾ Es mußte in sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden.

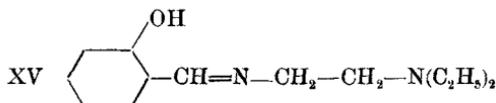


Die entsprechende Nickelverbindung XIII ließ sich ebenfalls leicht erhalten; sie krystallisiert in grünen Nadelchen vom Schmp. 175—177°.

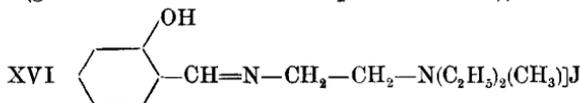


Wir hofften jetzt dadurch unser Ziel zu erreichen, daß wir Salicylaldehyd-kupfer mit unsymmetrischem Diäthyl-äthylendiamin kondensierten; doch zeigte die Analyse der intensiv grünen Blättchen vom Schmp. 142°, daß sich nur die Monoverbindung XIV gebildet hatte, die sich in keiner Weise mit einem zweiten Molekül des Diamins vereinigen ließ.

Nun schlugen wir folgenden Weg ein. Wir kondensierten Salicylaldehyd mit unsymmetrischem Diäthyl-äthylendiamin zur Schiffschen Base XV und behandelten diese mit Jodmethyl.

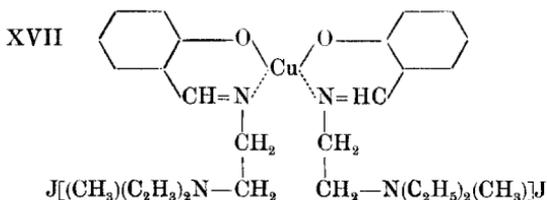


Es entstand so in guter Ausbeute das quaternäre Ammoniumsalz XVI (gelbe Nadeln vom Schmp. 148—149°), welches mit



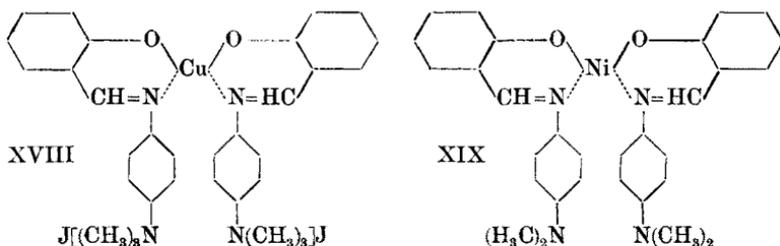
Kupferacetat und Natriumacetat das gesuchte Komplexsalz XVII gab, das in schönen, langen, grünen Nadeln krystallisiert,

die — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — unter stürmischer Gasentwicklung bei 210—220° schmelzen.

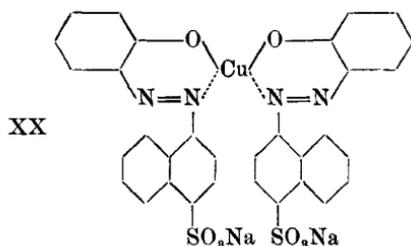


Das Salz wird schon durch heißes Wasser und siedende wasserhaltige Lösungsmittel weitgehend zersetzt. Viel stabiler ist das in grünen Nadeln vom Schmp. 240—245° kristallisierende α -Brom- π -camphersulfonat der Reihe, das leicht durch Umsatz des Jodids mit dem Silbersalz der Sulfonsäure entsteht. Für unsere Aktivierungsversuche wurde beim Umsatz der stöchiometrischen Mengen von Jodid und Silbersalz nur etwa die Hälfte der berechneten Komplexsalzmenge aus der Lösung zur Abscheidung gebracht; dann wurde ein Teil der auskristallisierten Salzmenge so aus wenig Wasser umkristallisiert, daß wiederum nur die Hälfte des Salzes zur Abscheidung kam. Von der so erhaltenen Salzprobe wurden bei den Wellenlängen 630, 572 und 557 $m\mu$ die Äquivalentrotationen bestimmt und mit denen des bromcamphersulfonsauren Silbers verglichen. Zwischen den Drehungswerten beider Salze herrschte innerhalb der Versuchsfehler eine so weitgehende Übereinstimmung, daß von einer Aktivierung des positiven Kupferkomplexes nicht die Rede sein konnte.

Erwähnt seien noch die beiden folgenden Komplexsalze XVIII und XIX, die mit den bisher besprochenen Verbindungen nahe verwandt sind, aber nicht weiter untersucht wurden.

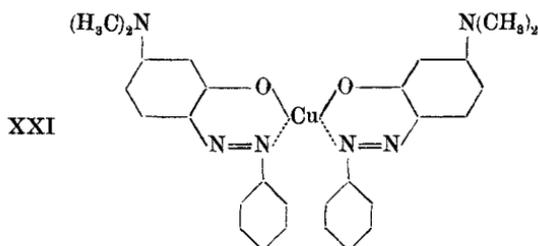


Wir gingen nun zur Darstellung der Kupferkomplexsalze von *o*-Oxyazokörpern über. Sehr leicht zugänglich ist die Verbindung XX, die dunkel-violettbraune, feine Krystalle

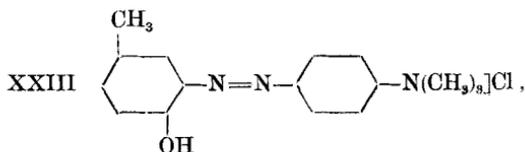
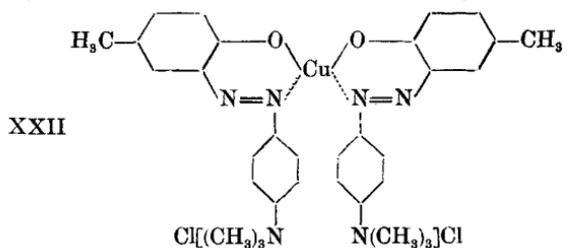


bildet. Ihre Lösungen waren leider so dunkelfarbig, daß optische Messungen nicht gut durchführbar waren.

Die Verbindung XXI (dunkel-stahlblaue Kryställchen) brachte uns ebenfalls unserem Ziel nicht näher, da sie weder mit Jodmethyl, noch mit Dimethylsulfat reagierte.



Nun synthetisierten wir das Komplexsalz XXII, indem wir zunächst das quaternäre Ammoniumsalz XXIII darstellten (gut ausgebildete, orangefarbene Blättchen) und dieses mit



Kupferhydroxyd umsetzten. Das Komplexsalz ist rotbraun bis braunschwarz gefärbt und gibt mit α -brom- π -campher-sulfonsaurem Silber das entsprechende, fein krystallinische, dunkelbraune Bromcamphersulfonat. Es wurde dafür gesorgt, daß bei diesem Umsatz nur etwa die Hälfte des Komplexsalzes auskrystallisierte. Bei der optischen Untersuchung der so erhaltenen Salzprobe wurden keine Anzeichen für die Aktivität des Kupferkomplexes gefunden, wobei aber bemerkt werden muß, daß in recht starker Verdünnung gearbeitet werden mußte, so daß die Drehwerte an der Grenze der Meßbarkeit lagen. Beim Vorliegen eines aktiven Kupferkomplexes hätten aber, nach allen unseren Erfahrungen auf komplexchemischem Gebiet, weit größere Drehungswerte auftreten müssen. Es haben sich also weder die komplexen Kupfersalze der Azomethin-, noch die der Azoreihe in optisch aktive Formen zerlegen lassen. Aus diesem negativen Ausfall unserer Versuche müssen wir unbedingt den Schluß ziehen, daß die von uns untersuchten Kupfersalze keine einigermaßen stabile tetraedrische Konfiguration besitzen können. Da nun optisch-aktive Schwermetallkomplexsalze im allgemeinen sehr beständig sind, so liegt die Annahme nahe, daß die Kupferkomplexsalze mit 4-zähligen Zentralatom nicht tetraedrisch, sondern plan gebaut sind, wie es für das Kupfersalz der Pyridin- α -carbonsäure ja auf röntgenographischem Wege bewiesen worden ist¹⁾.

Daß stets dann, wenn asymmetrische C-Atome in die Komplexsalze eingebaut werden, durch diese eine mehr oder weniger starke Abweichung von der planen Konfiguration hervorgerufen wird, wurde vor kurzem aus dem Auftreten anomaler Rotationsdispersion, des sogenannten Cottoneffektes, geschlossen.

Streng bewiesen wäre die plane Konfiguration für unsere innerkomplexen Kupfersalze natürlich dann, wenn es gelingen würde, wohldefinierte cis-trans-isomere Formen aufzufinden. Da aber nach dem ersten Teil unserer Untersuchung die cis-trans-Isomerie in diesem Gebiete — wenn sie überhaupt existiert — nur wenig ausgeprägt ist und dann von Dimor-

¹⁾ Vgl. S. 78.

phismus kaum unterschieden werden kann, so sind endgültige Ergebnisse nur durch Dipolmessungen und durch Aufnahme von Röntgendiagrammen zu erwarten.

Versuchsteil

A. Verbindungen der Salicylaldehydreihe

1. Salicylaldehyd-methylimin-kupfer

Diese Verbindung ist zuerst von M. Délepine¹⁾ beschrieben worden. P. Pfeiffer und H. Glaser²⁾ gaben später eine bequeme Darstellung der Verbindung an. Nach ihnen bildet die Verbindung (aus Alkohol) seidenglänzende, grüne Nadelchen vom Schmp. 158°. In einem einzigen Fall erhielten sie die Verbindung in braunen Blättchen, die sich unter Chloroform in einigen Tagen in die grünen Nadeln verwandelten; die Darstellung der braunen Form ließ sich aber nicht reproduzieren. Die Verreibungsfarbe der braunen Form ist oliv-braun, die der grünen Form grün.

Um eventuell eine stabile isomere Form der grünen Verbindung zu erhalten, haben wir das Salz nach verschiedenen Verfahren dargestellt und das Rohprodukt jedesmal einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen.

Darstellung der Verbindung direkt aus den drei Komponenten

Angewandt: 3,7 g Salicylaldehyd, 3,0 g Kupferacetat, 40 cm einer 2,5%-igen alkoholischen Lösung von Methylamin. Das Gemisch wurde bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Das Komplexsalz schied sich allmählich in einer Ausbeute von 4,7 g (96% d. Th.) in schönen, grünen Nadelchen ab. Aus dem Filtrat wurden im Laufe eines Monats einige schöne, schwarze, metallisch glänzende Krystalle erhalten, an denen mit der Lupe holoedrische rhombische Pyramiden mit einer oder zwei Endflächen zu erkennen waren. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten sie nadelig-splittrigen Bruch, hohe Doppelbrechung, gerade Auslöschung und deutlichen Pleochroismus von grün nach gelb bis braun³⁾.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [III] 21, 944 (1899).

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 153, 270 (1939).

³⁾ Die kristallographischen Daten verdanken wir Herrn Dr. Schmitt vom Mineralogischen Institut der Universität Bonn, dem auch an dieser Stelle bestens für sein großes Entgegenkommen gedankt sei.

2 g der rohen, grünen Verbindung wurden in Propylalkohol gelöst und durch jeweiliges Abdampfen eines Teiles des Lösungsmittels in 9 Fraktionen aufgeteilt. Die 9. Fraktion bildete einen stark verunreinigten, grünschwarzen Rückstand (erhalten durch vollständiges Eindampfen), mit dem nichts anzufangen war.

Die Fraktionen 1—6 und 8 bestanden aus gut ausgebildeten und manchmal bis 3 cm langen Nadeln, die je nach der Dicke grün oder braun und manchmal fast schwarz aussahen. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten sie nadeligen Bruch, gerade Auslöschung und deutlichen Pleochroismus, von der gleichen Art wie ihn die aus der Mutterlauge des Rohprodukts erhaltenen Krystalle besaßen. Sie waren optisch zweiachsig; wahrscheinlich handelte es sich um rhombische, nach der c-Achse gestreckte Prismen.

Die Fraktion 7 bestand aus kleinen, dünnen, rechteckigen, grünen Blättchen, die unter dem Polarisationsmikroskop nadelig-splittigen Bruch, gerade Auslöschung und den für die vorliegende Verbindung charakteristischer Pleochroismus zeigten. Hier war die Prismenfläche besonders gut ausgebildet.

Darstellung der Verbindung aus Salicylaldehyd-kupfer und Methylamin

Eine Aufschlammung von 3 g Salicylaldehyd-kupfer in 50 cm Alkohol wurde mit einem Überschuß von Methylamin versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, fein verrieben, mit dem Filtrat wieder vereinigt und mit weiterem Methylamin erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohprodukt abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Aus dem Filtrat des Rohprodukts wurden beim Eindampfen 2 Krystallfraktionen und 1 Trockenrückstand erhalten, der kupferfrei war. Die beiden Krystallfraktionen bestanden aus feinen, grünen Nadeln, die mit den weiter oben beschriebenen vollständig identisch waren.

Das Rohprodukt wurde diesmal aus Chloroform in 4 Fraktionen und einen Trockenrückstand zerlegt. Die Fraktionen 1 und 4 und der Rückstand bestanden aus grünen bis braunen Nadeln, wie sie weiter oben beschrieben worden sind. Die 2. und 3. Fraktion waren metallisch glänzende, tafelige, rhombische, holoedrische Prismen mit Endflächenpaar; sie waren nach der a- und c-Achse gestreckt; dadurch waren die Basis-

flächen besonders ausgeprägt, während die Prismenflächen nur klein waren. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten die Krystalle symmetrische Auslöschung und den gleichen Pleochroismus wie die übrigen Krystalle.

Aus dieser Untersuchung folgt, daß sich keine isomeren Formen des Komplexsalzes darstellen lassen, die beim Umkrystallisieren stabil sind. Alle von uns erhaltenen Fraktionen, die sich in der Tracht oft stark unterscheiden, sind krystallographisch identisch und zeigen den gleichen Pleochroismus. Dazu kommt, daß bei allen Fraktionen die Verreibungsfarbe stets grün ist und daß die Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte (158°) stets völlig übereinstimmen.

2. Salicylaldehydanil-kupfer

Die Verbindung ist zuerst von H. Schiff¹⁾ beschrieben worden.

Darstellung der Verbindung direkt aus den Komponenten

Eine Lösung von 2 g Kupferacetat und 3,7 g Anilin in 45 ccm Alkohol wurden mit 2,44 g Salicylaldehyd versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es hatten sich dann in einer Ausbeute von 3,7 g (80% d. Th.) schwarze, metallisch glänzende Blättchen abgeschieden. Die Mutterlauge gab beim Einengen nur harzige Anteile.

1,5 g des Rohproduktes wurden aus Aceton umkrystallisiert und 7 Fraktionen erhalten. Sie bildeten stets fast schwarze, metallisch glänzende, rhombische Tafeln, die an dünnen Stellen rotstichig-braun durchschimmerten. Irgendein Unterschied im Aussehen der Krystalle war bei den einzelnen Fraktionen nicht zu erkennen.

Darstellung der Verbindung aus Salicylaldehyd-kupfer und Anilin

3,0 g Salicylaldehyd-kupfer wurden mit überschüssigem Anilin zu einem Brei verrieben; nach einiger Zeit wurde das gebildete Wasser im Ölbad bei 110° abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Anilin mit Äther ausgekocht. Das rohe Komplexsalz hinterblieb so als braunes,

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 150, 197 (1869).

fein krystallines Pulver, das mit Aceton in 7 Fraktionen zerlegt wurde. Es wurden jedesmal die weiter oben beschriebenen, metallisch glänzenden, rhombischen Krystalle erhalten. Daneben aber schied sich in der dritten Fraktion in sehr geringer Menge ein fein krystallines, grünes Pulver ab. Bei einem neuen Ansatz, bei dem von 40 g Salicylaldehyd-kupfer ausgegangen wurde, konnten insgesamt 20 mg der grünen Verbindung isoliert werden. Die Analyse ergab das Atomverhältnis Cu:N = 1,13:1. Es lag also keine isomere Form des braunen Komplexsalzes vor.

3. Salicylaldehyd- α -naphthylimin-kupfer

Man verreibt Salicylaldehyd-kupfer gut mit einem Überschuß von α -Naphthylamin und erhitzt das Gemisch so lange, bis die zunächst entstehende Schmelze wieder erstarrt ist. Dann verreibt man das Reaktionsprodukt möglichst fein, rührt es mit Xylol an, erhitzt es im Ölbad $\frac{1}{2}$ Stunde auf 140° und wiederholt dieses Verfahren mehrfach. Nachdem man nun das rohe Komplexsalz zur Entfernung von überschüssigem Naphthylamin mit Äther digeriert hat, krystallisiert man den Rückstand 2-mal aus einem Gemisch von Aceton und Chloroform um. Braunes Krystallpulver vom Schmp. $241,5^{\circ}$. Mit rotbrauner Farbe leicht löslich in Chloroform; löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Amylalkohol. Fraktionierungsversuche scheiterten an der geringen Krystallisationstendenz des Salzes.

11,418 mg Subst.: 1,583 mg CuO. — 7,243 mg Subst.: 0,287 ccm N (18° , 758 mm).

$C_{34}H_{24}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 11,43 N 5,04 Gef. Cu 11,08 N 4,81

4. Salicylaldehyd-4-nitroanil-kupfer

Man kocht eine Mischung von 0,15 g p-Nitranilin, 0,15 g Salicylaldehyd-kupfer und 15 ccm Propylalkohol etwa 4 Stunden lang, filtriert den krystallinen, braunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Methylalkohol. Aus Pyridin umkrystallisiert: Dunkelbraune Krystalle mit teilweise blauem Oberflächenglanz. Mit tief dunkelgrüner Farbe leicht löslich in Dioxan. Das Salz ist pyridinhaltig. Die pyridinfreie Verbindung schmilzt scharf bei 309° u. Zers.

Lufttrockne Substanz:

45,612 mg Subst. verloren bei 140° bis zur Gewichtskonstanz
6,644 mg Pyridin.

Ber. für 1 Pyridin 12,65% Pyridin; Gef. 14,57

Pyridinfreie Substanz:

7,319 mg Subst.: 1,095 mg CuO. — 4,239 mg Subst.: 0,374 ccm N
(22°, 757 mm)

$C_{26}H_{18}O_6N_4Cu$ Ber. Cu 11,65 N 10,26 Gef. Cu 11,96 N 10,17

5. Salze der Kupfer-salicylaldehyd-anil- 4-carbonsäure

Kupfersalz

Man kocht 0,6 g Salicylaldehyd-kupfer und 0,55 g p-Amino-
benzoesäure 1 Stunde lang mit 10 ccm Pyridin. Es bildet sich
ein intensiv grüner, schön krystalliner Niederschlag, der ab-
filtriert, mit Pyridin ausgewaschen und im Exsiccator über
Pyridin getrocknet wird. Das Salz löst sich mit grüner Farbe
in Pyridin, ist aber in den sonstigen gebräuchlichen Lösungs-
mitteln unlöslich. Wasser, Methyl- und Äthylalkohol zersetzen
es in der Siedehitze. Die Verbindung enthält 5 Mol Pyridin,
die an der Luft allmählich abgegeben werden. Das pyridin-
freie Salz ist grau-grün gefärbt.

136,76 mg Subst. gaben bei 180° 54,64 mg Pyridin ab. — 26,573 mg
Subst.: 4,057 mg Cu. — 5,520 mg Subst.: 0,445 ccm N (17°, 752,5 mm).

$C_{28}H_{18}O_6N_2Cu_2, 5C_5H_5N$ Ber. Cu 12,71 N 9,80 Pyridin 39,42

Gef. „ 12,20 „ 9,40 „ 39,95

Cu : N = 2,0 : 7

Natriumsalz

Man verreibt 1 g Salicylaldehyd-kupfer und 1,1 g p-amino-
benzoesaures Natrium miteinander, kocht 1 Stunde lang mit
20 ccm Alkohol, filtriert heiß, zerreibt den Rückstand, kocht
ihn erneut 1 Stunde lang mit dem Filtrat und filtriert nach
dem Erkalten das Natriumsalz ab. Aus wäßrigem Pyridin
krystallisiert das Salz in guter Ausbeute als braun-schwarzes
Krystallpulver, welches 9 Mol Wasser, aber kein Pyridin enthält.

Die Verbindung ist unter langsamer Zersetzung leicht
löslich in Wasser; die Lösungsfarbe ist olivbraun. Wasser-
freies Pyridin löst die Verbindung nicht. Die gesättigte Lösung

des Salzes in wasserhaltigem Pyridin scheidet nach einigen Tagen in geringer Menge eine grüne Substanz ab, die sich aus Pyridin umkrystallisieren läßt. Es liegt hier das oben beschriebene pyridinhaltige Kupfersalz der Komplexsäure vor.

7,497 mg pyridinfreies Salz: 1,961 mg CuO.

Ber. Cu 21,01 Gef. Cu 20,90

Lufttrocknes Natriumsalz:

181,83 mg Subst. gaben bei 140° einen Gewichtsverlust von 40,374 mg.

$C_{28}H_{18}O_6N_2CuNa_2 \cdot 9H_2O$ Ber. H_2O 21,60 Gef. H_2O 22,21

Wasserfreies Natriumsalz:

56,132 mg Subst.: 5,913 mg Cu, 14,814 mg Na_2SO_4 .

$C_{28}H_{18}O_6N_2CuNa_2$ Ber. Cu 10,82 Na 7,83 Gef. Cu 10,54 Na 8,55

Bariumsalz

Man schlämmt das fein zerriebene Gemisch von 0,15 g Salicylaldehyd-kupfer und 0,2 g p-aminobenzoesaurem Barium in 7 ccm Alkohol auf, kocht 2 Stunden lang, filtriert den Niederschlag ab, pulverisiert ihn erneut, vereinigt ihn mit dem Filtrat und kocht das Ganze noch einmal 2 Stunden lang. Dann filtriert man den fein krystallinen, olivbraunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol. Das Salz läßt sich nicht umkrystallisieren. Mit Wasser tritt weitgehende Zersetzung ein, mit wäßrigem Pyridin bildet sich zum Teil das Kupfersalz der Komplexsäure. Zur Analyse Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 140°.

39,210 mg Subst.: 3,814 mg Cu, 13,722 mg $BaSO_4$.

$C_{28}H_{18}O_6N_2CuBa$ Ber. Cu 9,36 Ba 20,23 Gef. Cu 9,62 Ba 20,60

Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit konnten mit dem Natrium- und Bariumsalz keine optischen Spaltungsversuche durchgeführt werden.

6. Salze der Kupfer-salicylaldehyd-anil-4-sulfonsäure

Natriumsalz I (braunstichig-rotes Salz)

Man verreibt 0,6 g Salicylaldehyd-kupfer und 0,7 g sulfonsaures Natrium miteinander, kocht das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 15 ccm Alkohol, filtriert den Niederschlag ab, verreibt ihn fein, vereinigt ihn wieder mit dem Filtrat und kocht das

Ganze noch einmal 1 Stunde lang. Nach dem Erkalten filtriert man das krystalline, braune Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Alkohol und trocknet es an der Luft.

Zur Reinigung schlämmt man das Rohprodukt in etwas siedendem Methylalkohol auf, gibt so lange tropfenweise Wasser hinzu, bis der größte Teil des Salzes gelöst ist, filtriert und stellt das Filtrat zur Krystallisation in den Eisschrank.

Schöne, braunstichig rote Blättchen, die sich bei ungefähr 350—370° zersetzen. Das Salz ist wasserhaltig; es verliert bei 100° seinen gesamten Wassergehalt, wobei es etwas braunstichiger wird. Die Verreibungsfarbe ist beim lufttrocknen wie beim wasserhaltigen Salz braunstichig-rot. Das Salz ist im wasserfreien wie wasserhaltigen Zustand leicht löslich in Wasser. Eine heiße, konz. wäßrige Lösung des Salzes erstarrt beim Abkühlen zu einer Gallerte. In der Hitze zersetzt sich die wäßrige Lösung allmählich unter Abscheidung von Salicylaldehydkupfer. Das Salz ist auch leicht löslich in wäßrigem Alkohol und wäßrigem Pyridin, dagegen ist es (im wasserfreien wie wasserhaltigen Zustand) schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, kaltem Glykol und kaltem Glycerin. Bei mäßigem Erwärmen löst es sich aber mit olivbrauner Farbe leicht in Glykol und Glycerin. Mit Eisessig, verd. Säuren und verd. Alkalien tritt augenblicklich Zersetzung ein.

Lufttrocknes Salz:

40,693, 39,518 mg Subst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 4,662, 4,530 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₈S₂N₂CuNa₂, 5 H₂O Ber. H₂O 12,00 Gef. H₂O 11,45, 11,33

Wasserfreies Salz:

95,950 mg Subst.: 9,055 mg Cu, 21,808 mg Na₂SO₄. — 7,383 mg Subst.: 0,291 ccm N (17°, 741,5 mm).

C ₂₆ H ₁₈ O ₈ S ₂ N ₂ CuNa ₂	Ber. Cu 9,64	Na 6,97	N 4,23
	Gef. „ 9,44	„ 7,36	„ 4,53

Natriumsalz II (dunkelbraunes Salz)

Man löst das braunstichig-rote Natriumsalz in möglichst wenig kaltem Wasser, filtriert, und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol, filtriert wieder und stellt das Filtrat in einen Vakuumexsiccator über viel Alkohol. Nach einiger Zeit scheiden sich dann aus der Lösung schöne,

dunkelbraune Nadelchen aus, die abfiltriert, mit viel Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Nach dem völligen Trocknen ist das Salz an der Luft beständig, während es im alkoholfuchten Zustand an der Luft verharzt. Zersetzungspunkt ungefähr 350—370°.

Das Salz ist ein Hydrat; es ist sowohl im lufttrockenen wie im wasserfreien Zustand dunkelbraun gefärbt; auch die Verreibungsfarbe ist dunkelbraun. Die Löslichkeitseigenschaften sind beim wasserhaltigen und wasserfreien Salz gleich.

Im Gegensatz zum braunstichig-roten Salz ist das dunkelbraune Salz gut löslich in kaltem Glykol und kaltem Glycerin, auch löslich in kaltem Methylalkohol. Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung fällt das schwerer lösliche braunstichig-rote Salz aus. Die Lösungsfarbe des Salzes ist olivbraun.

Lufttrocknes Salz:

16,473 mg Subst. verloren bei 100° 2,001 mg H₂O.

C₃₆H₁₈O₈S₂N₂CuNa₂, 5 H₂O Ber. H₂O 12,00 Gef. H₂O 12,15

Wasserfreies Salz:

108,28 mg Subst.: 9,718 mg Cu, 21,808 mg Na₂SO₄. — 8,167 mg Subst.: 0,288 ccm N (20°, 761 mm).

C ₂₆ H ₁₈ O ₈ S ₂ N ₂ CuNa ₂	Ber. Cu 9,64	Na 6,97	N 4,25
	Gef. „ 9,76	„ 7,23	„ 4,11

Bariumsalz I (braunstichig-rotes Salz)

Man erhält dieses Salz aus dem Natriumsalz der Reihe durch doppelten Umsatz mit Bariumchlorid in 50%-iger methylalkoholischer Lösung. Es entsteht so in fast analysenreiner Form als braunstichig-rotes, krystallines Pulver. Das Salz ist wasserhaltig, beim Erhitzen verliert es seinen Wassergehalt.

Wasserfreies Salz:

34,487 mg Subst.: 3,136 mg Cu, 11,344 mg BaSO₄.

C ₂₆ H ₁₈ O ₈ S ₂ N ₂ CuBa	Ber. Cu 8,46	Ba 18,28
	Gef. „ 8,37	„ 17,81

Um größere Mengen des Salzes zu erhalten, geht man zweckmäßig direkt vom Salicylaldehyd-kupfer aus. Man verreibt 12 g Salicylaldehyd-kupfer mit 20 g sulfanilsaurem Barium, kocht das Gemisch 24 Stunden lang mit 250 ccm Alkohol, filtriert den Niederschlag ab, verreibt ihn fein, kocht

ihn mit dem Filtrat wiederum auf und wiederholt diesen Vorgang so lange, bis das alkoholische Filtrat schwach orange gefärbt ist. Dann filtriert man das rohe Komplexsalz endgültig ab, wäscht es mit wenig heißem Wasser, löst es zur Reinigung in 1100 ccm heißem Wasser, filtriert, und versetzt das Filtrat sofort mit 600 ccm Methylalkohol. In einigen Stunden hat sich dann das reine Bariumsalz in braunstichig-roten Blättchen oder Nadeln abgeschieden, die abfiltriert und mit 50%-igem Methylalkohol gewaschen werden. Ausbeute 13 g.

Das Salz zersetzt sich bei 350—370° ohne zu schmelzen. Es gleicht in seiner Verreibungsfarbe ganz dem braunstichig-roten Natriumsalz. Beim Erhitzen verliert es seinen Wassergehalt; das wasserfreie Salz ist unlöslich in Äthyl- und Propylalkohol und den meisten sonstigen organischen Lösungsmitteln. Auch ist es, im Gegensatz zum braunschwarzen Bariumsalz, unlöslich in Methylalkohol, wenig löslich bei Zimmertemperatur wie auch bei erhöhter Temperatur in Glykol und Glycerin.

Hydrat (30 Stunden an der Luft getrocknet):

38,570, 45,110 mg Subst. verloren bei 140° 3,985, 4,375 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₈S₂N₂CuBa, 5H₂O Ber. H₂O 10,69 Gef. H₂O 10,26, 9,70

Wasserfreies Salz:

28,516 mg Subst.: 3,264 mg Cu, 8,865 mg BaSO₄.

C₂₆H₁₈O₈S₂N₂CuBa Ber. Cu 8,46 Ba 18,28

Gef. „ 8,29 „ 18,29

Bariumsalz II (braunschwarzes Salz)

Man löst das braunstichig-rote Bariumsalz in möglichst wenig heißem Wasser, filtriert, läßt erkalten, filtriert von einer geringen Menge Salicylaldehydkupfer, welches durch Zersetzung entstanden ist, ab, impft die übersättigte Lösung mit einigen Krystallen, die von einem Vorversuch stammen, und stellt zur Krystallisation in den Eisschrank. Es scheiden sich dann braunschwarze bis olivschwarze Krystalle aus, die beim Verreiben ein dunkelbraunes Pulver geben. An der Luft verwittern die Krystalle langsam zu einem braunen Pulver, an feuchter Luft sind sie beständig.

Das beim Erhitzen erhaltene wasserfreie Salz ist ein sehr feines braunes Pulver, das sich bei etwa 350—370° ohne zu

schmelzen zersetzt. Das wasserfreie Salz ist schwer löslich in Methylalkohol, löst sich aber — zum Unterschied vom wasserfreien braunstichig-roten Salz — gut in kaltem Glykol und kaltem Glycerin. Erhitzt man diese Lösungen, so scheidet sich sofort das Bariumsalz I als orangebraunes Pulver ab. Ebenso erhält man das Bariumsalz I, wenn man die konz. Lösung des braunschwarzen Salzes in Glycerin 1—2 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

Hydrat (20 Stunden an der Luft getrocknet):

59,869 mg Subst. verloren bei 140° 10,734 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₈S₂N₂CuBa, 9 H₂O Ber. H₂O 17,72 Gef. H₂O 17,93

Wasserfreies Salz:

22,745 mg Subst.: 1,960 mg Cu, 7,074 mg BaSO₄.

C₂₆H₁₈O₈S₂N₂CuBa Ber. Cu 8,46 Ba 18,28
Gef. „ 8,62 „ 18,30

d-Triäthylendiamin-kobaltisalz

Man versetzt eine Lösung von 0,257 g d-Triäthylendiamin-kobaltibromid¹⁾ in wenig Wasser mit einer wäßrigen Lösung von 0,234 g Silbersulfat, filtriert den Bromsilberniederschlag ab und fügt das Filtrat (80 ccm) zu einer Lösung von 0,628 g des Bariumsalzes der Komplexsäure in 200 ccm 50%-igem Methylalkohol. Dann filtriert man vom Bariumsulfat ab und versetzt das Filtrat mit 80 ccm Methylalkohol. Nach Zusatz von Impfkristallen, die aus einem Vorversuch stammen, krystallisieren im Lauf von 4 Tagen etwa 0,2 g des gesuchten Salzes in olivschwarzen Nadeln aus. Aus dem Filtrat werden in einer Woche weitere 0,1 g des Salzes erhalten. Waschen mit Methylalkohol. Das Salz ist schon bei gewöhnlicher Temperatur mit brauner Farbe leicht löslich in Pyridin. Wasser und wäßriger Alkohol lösen erst bei gelindem Erwärmen mit brauner Farbe.

Analyse der Fraktion I (umkrystallisiert aus 50%-igem Methylalkohol)

Lufttrocknes Salz:

7,898, 18,117 mg Subst. verloren bei 70° 0,925, 2,075 mg H₂O.

C₉₀H₁₀₂O₂₄S₆N₁₈Cu₃Co₂, 17 H₂O Ber. H₂O 11,65 Gef. H₂O 11,71, 11,08

¹⁾ A. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 122 (1912).

Wasserfreies Salz:

18,872 mg Subst.: 1,573 mg Cu und 0,996 mg Co¹⁾. — 6,422 mg Subst.: 0,522 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{90}H_{102}O_{24}S_8N_{18}Cu_3Co_2$ Ber. Cu 8,22 Co 5,28 N 10,87
Gef. „ 8,34 „ 5,20 „ 11,12

Die optischen Messungen wurden in 50⁰/₀-igem Methylalkohol durchgeführt, in welchem sich das Salz unter schwachem Erwärmen löst. Die Lösung in wäßrigem Pyridin ist für die Messungen zu tiefarbig. Zu den optischen Messungen diente die Kristallfraktion I des Kupfer-Kobalt-Komplexsalzes. Unter den gleichen Bedingungen wurde auch das d-Triäthylendiamin-kobaltibromid vermessen. Die für verschiedene Wellenlängen gefundenen molekularen Drehungen beider Salze stimmten innerhalb der Versuchsfehler gut überein. Das komplexe Kupferanion gibt also keinen Beitrag zu den Drehwerten.

Optische Messungen der lufttr. Salze

1. d-Triäthylendiamin-kobaltibromid (mit 2H₂O).

$c = 10,0$ mg in 100 ccm $L = 2$ dcm $t =$ Zimmertemp.

2. d-Triäthylendiamin-kobaltisalz der Kupfersalicylaldehyd-anil-4-sulfonsäure (mit 17H₂O).

$c = 24,1$ mg in 100 ccm $L = 2$ dcm $t =$ Zimmertemp.

$m\mu$	Lösung 1		Lösung 2	
	α	$2M_1/100$	α	$M_2/100$
507	+ 0,095	48,8	+ 0,07	37,8
516	+ 0,12	61,6	+ 0,10	54,0
527	+ 0,115	59,1	+ 0,10	54,0
537	+ 0,095	48,8	+ 0,08	43,2
560	+ 0,45	23,1	+ 0,04	21,6

7. Salicylaldehyd-4-dimethylamino-anil-kupfer

Man kocht 3,0 g Salicylaldehyd-kupfer und 2,7 g p-Aminodimethylanilin 10 Minuten lang mit 20 ccm Alkohol, läßt mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtriert das oft etwas harzige Rohprodukt ab, löst es in wenig heißem Chloroform und fällt es mit dem vierfachen Volumen Äther

¹⁾ Das Salz wurde zunächst mit konz. Schwefelsäure zerstört; dann wurden Kupfer und Kobalt elektrolytisch abgeschieden.

wieder aus. Ausbeute 3 g. Intensiv braune Blättchen, die bei 206—207° sintern und bei 208,5° schmelzen. Mit brauner Farbe leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan, unlöslich in Petroläther und Wasser. Durch Eisessig wird die Verbindung zersetzt.

Lufttrocknes Salz:

12,468 mg Subst.: 1,862 mg CuO. — 6,496 mg Subst.: 0,586 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{30}H_{30}O_2N_4Cu$ Ber. Cu 11,73 N 10,34 Gef. Cu 11,93 N 10,33

Jodmethylat

Man löst 2,7 g des komplexen Amins bei gewöhnlicher Temperatur in 25 g Methyljodid und 10 g Methylalkohol und läßt die Lösung 2 Stunden lang bei 40—45° stehen. Dann krystallisiert man den fein krystallinen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Methylalkohol. Ausbeute fast quantitativ. Aus 95%-igem Methylalkohol krystallisiert das Salz in braunen Blättchen, die sich mit brauner Farbe im Wasser lösen. In Methylalkohol nur wenig, in Äthylalkohol kaum löslich. Unlöslich in Pyridin.

Lufttrocknes Salz:

17,755 mg Subst.: 1,776 mg CuO. — 10,501 mg Subst.: 5,895 mg AgJ. — 7,903 mg Subst.: 0,456 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4J_2Cu$ Ber. Cu 7,70 J 30,75 N 6,78
Gef. „ 7,99 „ 30,35 „ 6,84

Das Jodid läßt sich leicht mit α -bromcampher- π -sulfonsaurem Silber in das entsprechende Bromcamphersulfonat überführen, welches aus der Lösung nach Zusatz des fünffachen Volumens Aceton mit Äther ausgefällt werden kann. Fein krystallines Pulver, das sich mit brauner Farbe sehr leicht in Wasser und Alkohol, mit olivgrüner Farbe sehr leicht in Pyridin löst. Es wurde nicht analysiert.

8. Salicylaldehyd-4-dimethylamino-anil-nickel

Man kocht 3 g Salicylaldehydnickel und 3 g frisch destilliertes p-Amino-dimethylanilin 1 Stunde lang mit 50 ccm Alkohol, läßt erkalten, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit viel Alkohol und kocht ihn nochmals mit etwas p-Amino-dimethylanilin und 30 ccm Alkohol auf. Dann filtriert man

den Niederschlag erneut ab, wäscht ihn wiederum mit Alkohol und krystallisiert ihn aus wasserfreiem Aceton um. Dunkelolivgrüne Krystalle vom Schmp. 246—247°, die leicht löslich in Chloroform, aber unlöslich in Äther und Petroläther sind. Bei längerem Kochen mit 96%igem Alkohol oder feuchtem Aceton zersetzt sich das Komplexsalz unter Bildung von Nickelhydroxyd und Salicylaldehyd-4-dimethylamino-anil (orangerote Nadeln vom Schmp. 134°).

Lufttrocknes Salz:

8,551 mg Subst.: 2,487 mg NiSO₄. — 5,815 mg Subst.: 0,553 ccm N (23°, 755,5 mm).

C₃₀H₃₀O₂N₄Ni Ber. Ni 10,93 N 10,43 Gef. Ni 11,03 N 10,76

9. Salicylaldehyd-β-chloräthylimin-kupfer

Man kocht 0,6 g Salicylaldehyd-kupfer, 0,47 g β-Chloräthylamin-hydrochlorid, 0,5 g Natriumacetat und 20 ccm Alkohol 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbad. Das gesuchte Komplexsalz scheidet sich dann in fast quantitativer Ausbeute ab. Waschen mit Alkohol, Umkrystallisieren aus Chloroform. Moosgrüne Nadeln vom Schmp. 168°. Mit olivgrüner Farbe leicht löslich in Chloroform und Benzol, mit tiefgrüner Farbe leicht löslich in Pyridin; fast unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

Alle Versuche, die Verbindung mit Dimethylamin bzw. Triäthylamin umzusetzen, schlugen fehl.

8,608 mg Subst.: 1,586 mg CuO. — 6,079 mg Subst.: 0,347 ccm N (24°, 756 mm).

C₁₈H₁₈O₂N₂Cl₂Cu Ber. Cu 14,83 N 6,54 Gef. Cu 14,72 N 6,48

10. Salicylaldehyd-β-chloräthylimin-nickel

Man erhitzt ein Gemisch von 1 g Salicylaldehyd-nickel, 0,8 g salzsaurem β-Chloräthylamin, 1 g Natriumacetat und 25 ccm Alkohol 20 Minuten lang zum Sieden. Es bildet sich ein krystalliner, grüner Niederschlag, der heiß abfiltriert, mit viel Alkohol gewaschen und aus Chloroform umkrystallisiert wird. Grüne Nadelchen vom Schmp. 175—177°; Ausbeute an Rohprodukt fast quantitativ. Leicht löslich mit grüner Farbe in Chloroform, Benzol und Pyridin, fast unlöslich in Alkohol.

Lufttrocknes Salz:

13,336 mg Subst.: 4,922 mg NiSO₄. — 5,504 mg Subst.: 0,327 ccm N (25°, 752 mm).

C₁₈H₁₈O₂N₂Cl₂Ni Ber. Ni 13,85 N 6,61 Gef. Ni 14,00 N 6,73

11. Salicylaldehyd-β-jodäthylimin-kupfer

Man kocht 2 g jodwasserstoffsäures β-Jodäthylamin¹⁾, 0,75 g Salicylaldehyd-kupfer, 0,75 g Natriumacetat und 40 ccm Alkohol 10 Minuten lang auf dem Wasserbad, filtriert den gebildeten Niederschlag heiß ab und wäscht ihn mit viel Alkohol. Ausbeute 2,1 g. Aus Benzol umkrystallisiert: Dunkelgrüne Blättchen vom Schmp. 143—144° (rotbraune Schmelze). Mit grüner Farbe leicht löslich in Pyridin, mit olivbrauner Farbe löslich in Benzol und Dioxan; unlöslich in Äther und Wasser. Alle Versuche, die jodhaltige Verbindung mit Dimethylamin bzw. Trimethylamin umzusetzen, schlugen fehl.

Lufttrocknes Salz:

23,567 mg Subst.: 3,008 mg CuO. — 8,747 mg Subst.: 0,358 ccm N (19°, 747,5 mm).

C₂₀N₁₈O₂N₂J₂Cu Ber. Cu 10,38 N 4,58 Gef. Cu 10,20 N 4,71

12. Salicylaldehyd-mono-(β-diäthylamino-äthylimin)-kupfer

Man verreibt 6,1 g Salicylaldehyd-kupfer mit 3 g unsym. Diäthyl-äthylendiamin²⁾ zu einem Brei. Es tritt sofort unter Erwärmen Reaktion ein. Nachdem diese beendet ist, erhitzt man noch 1 Stunde lang unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbad und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus 2 bis 3 Liter Ligroin um. Ausbeute 4 g. Intensiv grüne Blättchen die bei 142° schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform und Pyridin, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther und Wasser.

Verdünnte Salzsäure zersetzt sofort. Alle Versuche, das „Monoprodukt“ unter erneuter Einwirkung von unsym. Diäthyl-äthylendiamin in die „bis-Verbindung“ überzuführen, schlugen fehl.

¹⁾ S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1055 (1888).

²⁾ Das Diamin wurde uns in liebenswürdiger Weise von der I. G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld, zur Verfügung gestellt.

Lufttrocknes Salz:

14,586 mg Subst.: 2,871 mg CuO. — 5,837 mg Subst.: 0,364 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{20}H_{24}O_3N_2Cu$ Ber. Cu 15,74 N 6,94 Gef. Cu 15,72 N 7,14

13. Salze des Salicylaldehyd-(β -methyldiäthylammonium-äthylimin)-kupfers*Salicylaldehyd- β -diäthylamino-äthylimin*

Man erwärmt gleiche Gewichtsteile Salicylaldehyd und unsym. Diäthyl-äthylendiamin gelinde unter Schütteln so lange in einem Claisen-Kolben, bis Reaktion eintritt. Nach beendeter Reaktion destilliert man im Vakuum und wechselt die Vorlage, sobald die Temperatur bei 12 mm Druck sprunghaft auf etwa 170° steigt. Die Schiffsche Base ist ein hellgelbes, in Alkohol und Äther sehr leicht lösliches Öl, das unter 12 mm Druck bei 168—172° siedet. Ausbeute sehr gut.

5,207 mg Subst.: 13,565 mg CO₂, 4,200 mg H₂O.

$C_{13}H_{20}ON_2$ Ber. C 70,91 H 9,09 Gef. C 71,05 H 9,03

Jodmethylat des Salicylaldehyd- β -diäthylamino-äthylimins

Man schüttelt gleiche Gewichtsteile Schiffsche Base und Methyljodid 1—2 Minuten lang gut durch. Es bildet sich dann unter starker Erwärmung ein dünnflüssiges, gelbes Öl, das aus Alkohol krystallinisch erhalten wird. Ausbeute 80% der Theorie (bezogen auf Schiffsche Base). Schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 148—149°, die wasserfrei sind, leicht löslich in Chloroform, Dioxan, Alkohol und Pyridin, unlöslich in Äther und Benzol.

Lufttrocknes Salz:

5,474 mg Subst.: 0,353 ccm N (19°, 747,5 mm).

$C_{14}H_{23}ONJ$ Ber. N 7,74 Gef. N 7,42

Jodid des Kupferkomplexes

Man gibt die heißen Lösungen von 0,2 g Kupferacetat in 40 ccm Methylalkohol und 0,73 g Jodmethylat in 10 ccm Methylalkohol zusammen, fügt 0,2 g wasserfreies Natriumacetat hinzu, dampft das Gemisch auf 20 ccm ein und stellt es mehrere Stunden in den Eisschrank. Es fällt dann das Kupferkomplexsalz in schönen, langen, grünen Nadeln aus, die mit

Alkohol gewaschen werden. Ausbeute 0,55 g. Das Salz schmilzt je nach der Art des Erhitzens unter stürmischer Gasentwicklung bei 210—220°. Es ist mit olivgrüner Farbe gut löslich in Wasser, mit grüner Farbe löslich in Pyridin. Heißes Wasser und siedender wasserhaltiger Alkohol zersetzen das Salz unter Abscheidung olivgelber bis rotbrauner Kryställchen. Das Bromcamphersulfonat der Reihe ist viel beständiger.

Lufttrocknes Salz:

32,767 mg Subst. verloren bei 100° 1,161 mg H₂O.

Ber. 1½ H₂O 3,32 Gef. 1½ H₂O 3,54¹⁾

Wasserfreies Salz:

16,628 mg Subst.: 1,691 mg CuO. — 71,315 mg Subst.: 0,461 ccm N (19°, 747 mm).

C₂₈H₄₄O₂N₄J₂Cu Ber. Cu 8,09 N 7,13 Gef. Cu 8,12 N 7,24

Bromcamphersulfonat des Kupferkomplexes

Man kocht 0,09 g Jodid und 0,1 g α-bromcampher-π-sulfonsaures Silber mit wenig Methylalkohol kurz auf, filtriert und fällt aus dem Filtrat das gesuchte Salz mit Äther aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schöne, grüne Nadeln, die je nach der Art des Erhitzens bei 240—245° schmelzen. Mit olivgrüner Farbe leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit grüner Farbe leicht löslich in Pyridin; schwer löslich in Chloroform. Beständig in heißer wäßriger Lösung.

Lufttrocknes Salz:

12,067 mg Subst. gaben bei 60° 0,238 mg H₂O ab.

Ber. 1½ H₂O 2,28 Gef. 1½ H₂O 2,02

Wasserfreies Salz:

17,694 mg Subst.: 1,243 mg CuO. — 7,454 mg Subst.: 0,299 ccm N (19°, 760 mm).

C₄₈H₇₂O₁₀S₂N₄Br₂Cu Ber. Cu 5,52 N 4,86 Gef. Cu 5,61 N 4,69

Um das Bromcamphersulfonat des Kupferkomplexes, wenn möglich, in optisch aktive Formen zu zerlegen, wurden 0,41 g des Jodids der Reihe und 0,43 g bromcamphersulfonsaures Silber mit 20 ccm Alkohol kurz aufgeköcht. Dann wurde heiß filtriert und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat

¹⁾ Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß Methylalkohol angelagert ist.

wurde mitsamt dem Waschkohol auf 50 ccm eingedampft und erkalten gelassen. Es fielen 0,28 g des Bromcamphersulfonats des Kupferkomplexes aus (Probe I). Sowohl die Probe I wie auch das Filtrat dieser Probe zeigten nur Drehwerte, die dem Bromcamphersulfonsäureion zukommen. Nun wurden 0,21 g der Probe I aus wenig Wasser umkristallisiert und so 0,08 g des Salzes in schönen, bis 5 mm langen, grünen Nadeln erhalten (Probe II).

Wie ein Vergleich mit der Rotationsdispersion des angewandten bromcamphersulfonsauren Silbers zeigte, besaß auch die Probe II des Kupferkomplexsalzes, innerhalb der Meßgenauigkeit, nur die Drehwerte des Bromcamphersulfonsäureions. Bei positivem Ausfall der Spaltung hätten ganz erhebliche Abweichungen auftreten müssen, da den aktiven Metallkomplexionen bekanntlich recht große Drehwerte zukommen.

Drehungsmessungen (Zimmertemperatur)

1. Probe II: $c = 91,2$ mg Salz in 100 ccm Wasser
 $l = 2,2$ dem.
2. Bromcamphersulfonsaures Silber:
 $c = 1,402$ g in 100 ccm Wasser
 $l = 2,2$ dem.

m μ	Probe II		Silbersalz	
	α_1	M_1	α_2	M_2
630	+ 0,08°	+ 470°	+ 1,62°	+ 458°
572	+ 0,11	+ 620	+ 2,11	+ 598
557	+ 0,125	+ 730	+ 2,26	+ 640

B. Verbindungen der β -Oxy- α -naphthaldehydreihe

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

Nach Pfeiffer und Glaser¹⁾ existiert dieses Salz in einer braunen und einer grünen Form, die sich auch nach dem Verreiben in der Farbe charakteristisch voneinander unterscheiden. Von diesen Formen ist die braune die stabile, in welche die grüne Form beim Erhitzen auf etwa 140° glatt übergeht. Beide

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 153, 268 (1939).

Formen haben die gleichen Lösungsfarben. Es läßt sich also nicht eindeutig entscheiden, ob es sich um Isomerie oder Dimorphismus handelt. Wir versuchten nun, einigermaßen stabile isomere Formen des Komplexsalzes aufzufinden.

Eine Lösung von 2,0 g Kupferacetat in 80 ccm einer 2%-igen alkoholischen Methylaminlösung und 4,5 g β -Oxy- α -naphthaldehyd, gelöst in wenig Alkohol, werden zusammengegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch so lange am Rückflußkühler gekocht, bis der anfangs grüne, dann olivgelbe Niederschlag dunkelbraun und feinkörnig geworden ist. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 4,1 g, Schmp. 235°.

Das Salz bildet braune Krystalle, die mit brauner Farbe leicht löslich in Chloroform, Amylalkohol und Dioxan sind, sich aber in Pyridin mit grüner Farbe lösen, die beim Erhitzen nach braun umschlägt, um beim Erkalten wieder grün zu werden.

Analyse einer aus Chloroform
umkrystallisierten lufttrocknen Substanzprobe

23,236 mg Subst.: 4,278 mg CuO. — 7,829 mg Subst.: 0,442 ccm N
(20°, 757 mm).

$C_{24}H_{21}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 14,73 N 6,49 Gef. 14,71 N 6,55

Zur Prüfung, ob in dem rohen Komplexsalz isomere Formen vorhanden waren, wurden 1,5 g desselben so aus 80 ccm Chloroform umkrystallisiert, daß 8 Fraktionen entstanden. Es bildeten sich stets braune bis braunschwarze, metallisch glänzende Nadeln. Unter dem Polarisationsmikroskop waren pleochroistische, olivgrüne bis rotbraune Nadeln mit gerader Auslöschung zu erkennen. Vereinzelt waren auch rhombische und quadratische, manchmal stark verzahnte Tafeln vorhanden. Bis auf die Größe der Krystalle und ihre Tracht waren keine Unterschiede bei den einzelnen Fraktionen zu erkennen.

Nunmehr wurden 1,5 g Rohprodukt aus einem Gemisch von 30 ccm Pyridin und 20 ccm Toluol umkrystallisiert. Wiederum wurden 8 Fraktionen erhalten, die alle gleich aussahen und unter dem Mikroskop das gleiche Bild wie die Chloroformfraktionen zeigten.

Das Salz tritt also nicht in stabilen isomeren Formen auf.

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

Das Salz ist bereits von Pfeiffer und Glaser¹⁾ beschrieben worden. Große, rotbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 237—238°.

Darstellung direkt aus den Komponenten

Man kocht 15 Minuten lang ein Gemisch von 3,4 g β -Oxy- α -naphthaldehyd, 2 g Kupferacetat, 1,9 g Anilin und 80 ccm Alkohol, filtriert nach dem Erkalten den braunschwarzen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol. Ausbeute 0,4 g; Schmp. 238—239°. Mit brauner Farbe leicht löslich in Amylalkohol, Dioxan und Chloroform. Mit grüner Farbe leicht löslich in Pyridin.

Analyse einer lufttrocknen, aus Aceton umkrystallisierten Probe

13,115 mg Subst.: 1,903 mg CuO. — 7,369 mg Subst.: 0,323 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{34}H_{24}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 11,44 N 5,04 Gef. Cu 11,59 N 5,10

1,5 g Rohprodukt wurden so aus 1 Liter Aceton umkrystallisiert, daß 10 Fraktionen entstanden. Sie bildeten je nach der Größe rotbraune bis schwarze, metallisch glänzende Nadeln, die in jeder Beziehung identisch waren. Das gleiche Resultat wurde bei der fraktionierten Krystallisation aus Chloroform erhalten. Alle Fraktionen waren identisch.

Darstellung aus Oxynaphthaldehyd-kupfer

Ein Brei von 3,6 g Oxynaphthaldehydkupfer, 2 g Anilin und 2 ccm Xylol wurde im Ölbad 1 Stunde lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde verrieben, nochmals mit einigen Tropfen Anilin und etwas Xylol angerührt, wieder 1 Stunde erhitzt, erkalten gelassen und zur Entfernung von überschüssigem Anilin mit Äther gewaschen. Dieses Komplexsalz unterschied sich in nichts von dem nach dem ersten Verfahren erhaltenen Produkt. Bei der Fraktionierung des rohen Salzes aus Dioxan wurden im wesentlichen die oben erwähnten rotbraunen bis schwarzen Krystalle erhalten. Daneben trat in geringer Menge eine grüne Substanz auf, die aber nach der Analyse nicht das gesuchte Isomere war (Atomverhältnis Cu:N = 1,3:1).

¹⁾ A. a. O.

3. β -Oxy- α -naphthaldehyd- α -naphthylimin-kupfer

Man gibt zu einer heißen Lösung von 1 g Kupferacetat und 3,2 g α -Naphthylamin in 100 ccm Methylalkohol eine Lösung von 1,7 g β -Oxy- α -naphthylaldehyd in 20 ccm Methylalkohol und kocht das Gemisch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad. Dann läßt man erkalten, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Methylalkohol und krystallisiert ihn 2-mal aus 50 ccm Aceton um. Mikrokrystallines, braunschwarzes Pulver mit dunkelbraunem Strich, welches bei 269—70° schmilzt. Mit rötlich-brauner Farbe leicht löslich in Chloroform, Aceton und Dioxan, schwerlöslich in Alkohol. Fraktionierungsversuche führten nicht zum Ziel, da das Salz eine zu geringe Krystallisationstendenz hat.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

13,266 mg Subst.: 1,548 mg CuO. — 11,454 mg Subst.: 0,414 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{32}H_{28}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 9,27 N 4,09 Gef. Cu 9,32 N 4,17

C. Verbindungen der Diketonreihe

1. Diacetyl-di-o-oxyanil

Man fügt zu einer Lösung von 6,5 g o-Aminophenol in 25 ccm Alkohol 2,6 g Diacetyl. Nach kurzem Aufkochen läßt man erkalten, filtriert das Kondensationsprodukt ab, wäscht es mit wäßrigem Alkohol (Ausbeute 6,2 g) und krystallisiert es aus verd. Alkohol um. Schöne, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 232°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser. Die Versuche ein Kupferkomplexsalz des Anilkörpers darzustellen, führten nicht zum Ziel.

Lufttrockne Substanz:

5,041 mg Subst.: 13,265 mg CO_2 , 2,730 mg H_2O . — 4,484 mg Subst. 0,402 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 71,62 H 6,01 N 10,45
Gef. „ 71,77 „ 6,06 „ 10,48

2. Benzil-mono-o-oxy-anil

Man erhitzt eine Lösung von 6,0 g Benzil und 3,0 g o-Aminophenol in 10 ccm Pyridin etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang zum Sieden und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann filtriert man den hellgelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit

Petroläther (Ausbeute 9,5 g) und krystallisiert ihn aus lauwarmem Pyridin um. Schöne, farblose Oktaeder, die 1 Molekül Pyridin enthalten. Die Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; sie schmilzt von 90—120° unter Gelbfärbung. An der Luft verwittert sie zu einem schwach gelb gefärbten Pulver, dessen Schmelzpunkt ebenfalls unscharf ist. Die pyridinhaltige Verbindung löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkohol, Äther, Pyridin usw.; sie ist schwer löslich in Ligroin.

Es gelang nicht, ein Kupferkomplexsalz des Anils darzustellen.

Pyridinhaltige Substanz (1 Stunde an der Luft getrocknet).

7,551 mg Subst.: 0,482 ccm N (21,5°, 754 mm). — 0,1129 g Subst. verloren bei 80° 0,233 g Pyridin.

$C_{20}H_{15}O_2N$, C_6H_5N	Ber. N 7,37	Pyridin 20,79
	Gef. „ 7,34	„ 20,64

Pyridinfreie Substanz:

8,669 mg Subst.: 0,364 ccm N (20,5°, 759 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N$	Ber. N 4,65	Gef. N 4,88
--------------------	-------------	-------------

D. Verbindungen der Azoreihe

1. Verbindungen der p-Kresol-azo-1-naphthalin-4-sulfonsäure

Natriumsalz

Darstellung wie üblich aus diazotiertem Naphtionat und p-Kresol. Aus viel Alkohol umkrystallisiert: Orangerote Blättchen, die sich bei ungefähr 300° zersetzen. Lösungsfarbe in Wasser je nach der Konzentration gelb bis rot. Die alkalische Lösung ist karminrot gefärbt, die Lösung in konz. Schwefelsäure rötlich-violett. Zur Analyse Trocknen bei 100° i. V.

25,330 mg Subst.: 4,987 mg Na_2SO_4 . — 20,434 mg Subst.: 1,335 ccm N (22°, 761,5 mm).

$C_{17}H_{13}O_4SN_2Na$	Ber. Na 6,32 N 7,69	Gef. Na 6,37 N 7,54
-------------------------	---------------------	---------------------

Freie Säure

Man führt zunächst das Natriumsalz in das entsprechende Bariumsalz über, indem man 1 g des Natriumsalzes mit 1 g Bariumchlorid fein verreibt und das Gemisch mit 40 ccm Wasser kurz aufkocht. Es scheidet sich so das Bariumsalz der Säure in guter Ausbeute ab. Es wird noch einmal mit Bariumchlorid verrieben und mit 40 ccm Wasser aufgeköcht.

Dann wird das Bariumsalz abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und mit 5 ccm warmer 4 n- H_2SO_4 verrieben. Der Bariumsulfatniederschlag wird heiß abfiltriert und das Filtrat langsam erkalten gelassen. Man erhält so die freie Farbsäure in filtrierbarer Form. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig rotbraune Blättchen, die zur Analyse im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet werden. Die Farbsäure ist bei schwachem Erwärmen sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, auch löst sie sich leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform.

2,801 mg Subst.: 0,188 ccm N (20,5°, 747 mm). — 8,157 mg Subst.: 5,290 mg $BaSO_4$.

$C_{17}H_{11}O_4N_4S, H_2O$ Ber. N 7,78 S 8,89 Gef. N 7,67 S 8,91

Kupfersalz

Man kocht 0,75 g der Farbsäure und 0,2 g Kupferacetat 20 Minuten lang mit 25 ccm Alkohol, läßt erkalten, filtriert das Kupfersalz ab und krystallisiert es aus Alkohol um. Braunstichig-rote Nadelchen, die unter dem Polarisationsmikroskop starke Lichtbrechung und starken Dichroismus von olivgelb nach dunkelgrün zeigen. Leicht löslich in Alkohol und Pyridin, schwer löslich in Wasser. Die Lösungsfarbe ist je nach der Konzentration orange bis orangerot.

Eine $1/2000$ normale Lösung des Kupfersalzes in Alkohol zeigte mit Mercks Universal-Indicatorpapier $p_H = 6$ an, während eine $1/1000$ normale alkoholische Lösung der freien Säure, wie zu erwarten, $p_H = 3$ gab. Das Kupfersalz ist also als normales Salz zu betrachten. Eine Kupferkomplexsäure müßte in der Azidität der freien Säure entsprechen. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

98,85 mg Subst. verloren bei 140° 13,000 mg H_2O . — 4,812 mg Subst. gaben 0,457 mg CuO . — 5,418 mg Subst. gaben 0,310 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{34}H_{28}O_8S_2N_4Cu, 6 H_2O$ Ber. Cu 7,45 N 6,56 H_2O 12,65
Gef. „ 7,59 „ 6,53 „ 13,14

Natriumsalz der Kupferkomplexsäure

Man erhitzt 3,6 g p-kresol-azo-1-naphthalin-4-sulfonsaures Natrium, 1 g Kupferacetat, 2 g Natriumacetat und 100 ccm Methylalkohol $1/2$ Stunde lang zum Sieden, läßt erkalten und filtriert den Niederschlag ab. Zur Reinigung löst man das

rohe Salz in 1 Liter Methylalkohol, dampft die Lösung auf 200 ccm ein, läßt einige Zeit stehen und filtriert das Komplexsalz ab. Dunkel-violettbraune, feine Krystalle. Ausbeute 4 g. Mit violetter Farbe leicht löslich in Wasser, mit roter Farbe leicht löslich in Pyridin. Gegen heiße Natronlauge ist das Salz beständig; konz. Salzsäure zersetzt schnell unter Abscheidung des Natriumsalzes der Farbsäure. Die Lösungen des Komplexsalzes sind so tieffarbig, daß optische Spaltungsversuche nicht in Betracht kamen. Analysiert wurde das lufttrockne Salz.

102,39 mg Subst. gaben bei 70° einen Gewichtsverlust von 12,47 mg. — 111,13 mg Subst.: 7,650 mg Cu, 19,287 mg Na₂SO₄. — 8,066 mg Subst.: 0,441 ccm N (16°, 742,5 mm).

$C_{34}H_{24}O_8S_2N_4CuNa_2, 6H_2O$							
Ber. Cu	7,07	Na	5,12	N	6,23	H ₂ O	12,03
Gef. „	6,89	„	5,62	„	6,29	„	12,18

2. 4-Dimethylamino-2-oxy-azobenzol-kupfer

Man kocht 1 g Kupferacetat, 1 g Natriumacetat und 2,5 g 4-Dimethylamino-2-oxy-azobenzol 5 Minuten lang mit 100 ccm Methylalkohol, filtriert den dunkel-stahlblauen, fein krystallinen Niederschlag heiß ab und wäscht ihn mit Methylalkohol. Ausbeute 2,9 g. Löslich mit rotbrauner Farbe in Chloroform, Eisessig und Pyridin, unlöslich in Äther und Wasser. Verdünnte Salzsäure zersetzt schon in der Kälte. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz. (Beim Erhitzen auf 100° im Vakuum kein Gewichtsverlust.)

23,514 mg Subst.: 3,329 mg CuO. — 4,680 mg Subst.: 0,617 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{28}H_{28}O_2N_6Cu$ Ber. Cu 11,69 N 15,45 Gef. 11,31 N 15,38

Alle Versuche ein Jodmethylat oder eine Dimethylsulfatverbindung des Komplexsalzes darzustellen, schlugen fehl.

3. Salze des 5-Methyl-2-oxy-4'-trimethylammonium-azobenzol-kupfers

5-Methyl-2-oxy-4'-trimethylammonium-azobenzol-chlorid

Man erwärmt eine Lösung von p-Acetylamino-dimethylanilin-jodmethylat¹⁾ in wenig Wasser kurze Zeit mit 10 g Silber-

¹⁾ J. Pinnow u. E. Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 2860 (1897).

acetat (auf dem Wasserbad), fällt das überschüssige Silberacetat mit 3 ccm rauchender Salzsäure aus, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser nach, versetzt das Filtrat mit 50 ccm rauchender Salzsäure und dampft zunächst auf dem Wasserbad, dann im Ölbad bei 130—140° zur Trockne ein. Der Rückstand besteht aus salzsaurem p-Amino-dimethylanilin-chlormethylat. Man löst ihn in 30 ccm Wasser, filtriert und diazotiert das Filtrat nach Zugabe von 6,5 ccm rauchender Salzsäure mit 3,6 g Natriumnitrit. Dann läßt man die Diazoniumsalzlösung unter starker äußerer Kühlung langsam zu einer Lösung von 5,6 g p-Kresol, 2,5 g Ätznatron und 5 g Soda in wenig Wasser fließen und leitet in das Reaktionsgemisch nach mehrstündigem Stehen so lange Kohlendioxyd ein, bis das Ganze zu einem Brei erstarrt ist. Man filtriert, engt das Filtrat im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure ein, vereinigt Salzurückstand und CO₂-Fällung und kocht das Gemisch so lange mit absolutem Alkohol aus, bis sich nichts mehr löst. Dann säuert man die vereinigten, tiefrotbraun bis schwarz gefärbten Auszüge mit so viel alkoholischer Salzsäure an, daß sich die Farbe stark aufhellt, filtriert von etwas Kochsalz ab und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff in Fraktionen mit Äther aus. Zunächst setzen sich stark verunreinigte Produkte ab, dann kommt das schon ziemlich reine Farbsalz, das so lange durch Umfällen aus salsäurehaltigem Alkohol mit Äther gereinigt wird, bis es eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Aus wenig schwach salzsaurem Alkohol umkrystallisiert: Orangefarbene, gut ausgebildete Blättchen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 200—210° unter stürmischer Gasentwicklung zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, auch löslich in Pyridin. Die Lösungsfarbe ist je nach der Konzentration gelb bis orangerot. Natronlauge und konz. Schwefelsäure geben karminrote Lösungen.

Lufttrocknes Salz:

47,645 mg Subst. verloren bei 70° 4,191 mg H₂O.

Ber. 1½ H₂O 8,12 Gef. 1½ H₂O 8,80

Wasserfreies Salz:

9,116 mg Subst.: 4,405 mg AgCl. — 4,790 mg Subst.: 0,581 ccm N (23°, 755 mm).

C₁₆H₂₀ON₃Cl Ber. Cl 11,61 N 13,75 Gef. Cl 11,95 N 13,90

Auffällig ist die verhältnismäßig große Schwerlöslichkeit des Nitrats der Reihe, das sich aus der wäßrigen Lösung des Chlorids mit Natriumnitrat ausfällen läßt.

Chlorid des Kupferkomplexes

Man kocht 1,2 g des obigen Chlorids und 0,5 g Kupferhydroxyd¹⁾ 1 Stunde lang mit 20 ccm Alkohol, filtriert heiß und läßt das Filtrat im Eisschrank stehen. Es fällt ein rotbrauner bis braunschwarzer, krystalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen wird. Das Salz sintert bei 185—190° und schmilzt bei weiterem Erhitzen allmählich zusammen.

Lufttrocknes Salz:

42,414 mg Subst. gaben bei 70° einen Gewichtsverlust von 2,169 mg; Gef. 5,1% Verlust.

Getrocknetes Salz:

22,476 mg Subst.: 2,505 mg CuO. — 11,043 mg 4,490 mg AgCl. —
6,335 mg Subst.: 0,680 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{32}H_{40}O_2N_6Cl_2Cu$	Ber.	Cu	9,42	Cl	10,51	N	12,45
	Gef.	„	8,90	„	11,06	„	12,39

Das Salz war nach dem Ergebnis der Analyse nicht ganz rein, doch ließ sich aus ihm ohne weiteres das Bromcamphersulfonat der Reihe darstellen.

Bromcamphersulfonat des Kupferkomplexes

Man kocht 0,315 g des Chlorids der Reihe und 0,395 g α -brom- π -camphersulfonsaures Silber mit 25 ccm abs. Alkohol kurz auf, filtriert, wäscht den Rückstand mit wenig Alkohol und läßt das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es scheiden sich dann im Laufe von 4 Stunden 0,2 g (48%) des gesuchten Bromcamphersulfonats ab (Probe I), welches man mit wenig Alkohol wäscht. Den Rest des Salzes kann man mit Äther ausfällen. Zur Analyse krystallisiert man einen Teil der Probe I 2-mal aus wenig abs. Alkohol um. Feinkrystallines, dunkelbraunes Pulver, welches bei 223—224° u. Zers. schmilzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Pyridin, schwerlöslich in Aceton und Chloroform. Zur Analyse trocknen bei 70° i. V.

¹⁾ Böttger, J. prakt. Chem. 73, 491 (1858).

16,563 mg Subst.: 1,021 mg CuO. — 6,609 mg Subst.: 0,415 ccm N (26°, 762 mm).

$C_{32}H_{68}O_{10}S_2N_8Br_3Cu$	Ber. Cu 4,93	N 6,86
	Gef. „ 5,19	„ 7,18

Zur Messung der optischen Drehung wurden 0,0131 g der Probe I in 100 ccm Wasser kalt gelöst¹⁾. Die für die Wellenlängen 653, 630 und 608 $m\mu$ im 2,2 dcm-Rohr bei Zimmertemperatur gefundenen Drehwerte betragen etwa 0,01°. Von dieser Größenordnung sind bei gleicher äquivalenter Konzentration auch die Drehwerte des Bromcamphersulfonsäureions. Es kann also keine Aktivierung des Kupferkomplexions eingetreten sein, da dann die Drehwerte weit größer sein müßten.

¹⁾ Konzentriertere Lösungen ließen sich wegen ihrer allzu tiefen Farbe nicht verwenden.