

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands  
in Riga (Ostland)

## Die Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids, III

### Nichtelektrolyte mit organischen Basen

Von A. Cīrulis und M. Straumanis

(Eingegangen am 22. März 1943)

#### Einleitung

Das Kupferazid<sup>1)</sup> ist imstande, eine Reihe von Komplexverbindungen wie mit organischen, so auch mit anorganischen Liganden zu bilden<sup>2)</sup>. Es kommen hierbei alle drei Arten von Komplexen vor, nämlich die Einlagerungsverbindungen, Nichtelektrolyte und die Anlagerungsverbindungen. Von allen diesen sollen hier nur solche mit organischen Basen beschrieben werden, während die Verbindungen mehr anorganischen Charakters, und zwar mit Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Äthylendiamin, Propylendiamin, Äthanolamin, Pyridin, Anilin, Chloranilin und Bromanilin in der Z. anorg. allg. Chem. veröffentlicht werden sollen.

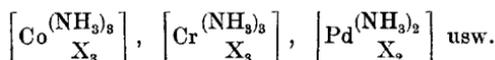
Was nun die Einlagerungsverbindungen der allgemeinen Formel  $[\text{Cu}(\text{Amin})_4](\text{N}_3)_2$  oder  $[\text{Cu}(\text{Diamin})_2](\text{N}_3)_2$  betrifft, so ist es bezeichnend, daß solche Komplexe nur mit den stärkeren primären Basen gebildet werden können. Trotz aller An-

<sup>1)</sup> Über das reine Kupferazid vgl. A. Cīrulis, Naturwiss. 27, 583 (1939); M. Straumanis u. A. Cīrulis, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1943). Über die explosiven Eigenschaften vgl. A. Cīrulis, Z. f. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 38, 42 (1943).

<sup>2)</sup> M. Straumanis u. A. Cīrulis, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1943).

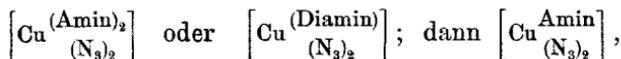
strengung gelang es uns, keine anderen Verbindungen obiger Formel als außer mit Ammoniak, Methylamin, Äthylendiamin, Propylendiamin und Monoöthanolamin (nur in der Lösung) darzustellen<sup>2)</sup>. Versuche, die sekundären und tertiären Amine in das Kation einzuführen, mißlingen, ebenso, wie die Versuche mit noch schwächeren Basen.

Statt dessen konnte aber eine lange Reihe von Nichtelektrolyten erhalten werden, deren Beschreibung weiter unten gegeben werden soll. Alle diese Verbindungen sind als solche aus folgenden Gründen anzusehen<sup>3)</sup>: 1. Sie sind in Wasser und in neutralen organischen Lösungsmitteln durchweg fast unlöslich; 2. die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen ist äußerst gering; 3. sie sind gegen Einwirkung von Wasser sehr beständig, erst im heißen Wasser erfolgt Zersetzung; 4. ihre Farbe ist meistens grün oder bräunlich und stellt die Übergangsfarbe zwischen den blauen Einlagerungs- und den rotbraunen Anlagerungsverbindungen dar; 5. es ist wenig wahrscheinlich, daß sich unlösliche Einlagerungsverbindungen mit der Koordinationszahl 2 bilden, viel natürlicher ist es, anzunehmen, daß das  $N_3'$  in den Komplex einwandert und die Stelle des Aminmoleküls einnimmt. 6. Ganz dieselben Eigenschaften besitzen auch andere Komplexe, die nach Werner als Nichtelektrolyte, z. B.

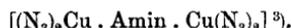


formuliert werden.

Die oben erwähnten Basen bilden weitere Komplexe — Nichtelektrolyte — folgender allgemeiner Formeln mit den Koordinationszahlen 4 und 3:



oder Komplexe mit noch geringerem Amingehalt:



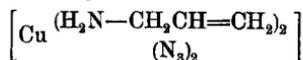
Die Koordinationszahl fällt gewöhnlich mit der Vergrößerung des Molekulargewicht des Amins.

<sup>3)</sup> Näheres hierzu vgl. A. Cīrulis u. M. Straumanis, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1943).

Zu diesen drei Gruppen sind nun noch folgende, weiter unten beschriebene Verbindungen mit organischen Liganden angehörig, deren Darstellungsmethoden bei den Verbindungen näher beschrieben sind (vgl. Verbindung 1 und 2).

I. Verbindungen der Formel  $\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\text{Amin})_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$

1. Das Di-allylamin-diazido-kupfer:



Methode I. 5 g reines  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  werden in 3,8 g wasserfreiem Allylamin und in 10 g absolutem Alkohol bei Siedehitze gelöst. Ein Überschuß der Base ist tunlichst zu vermeiden, da sonst das Präparat nicht krystallisiert. Nach dem Erkalten wird der grünen Flüssigkeit Äther hinzugefügt und stehen gelassen. Nach längerer Zeit krystallisiert die Verbindung in grünen Blättchen, die sorgfältig abzusaugen und im Exsiccator zu trocknen sind. Ausbeute: 5 g (Präp. 1).

Methode II. Außer dieser ersten, hier manchmal angewandten Methode lassen sich die Komplexe noch besser nach einer zweiten, hier am meisten verwendeten, darstellen. Zu 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , in 25 ccm heißem Methanol aufgelöst, wird so viel Allylamin (etwa 10 g) hinzugefügt, bis der ausgefallene Niederschlag sich gelöst hat. Der noch heißen tiefblauen Lösung werden dann 4,4 g  $\text{NaN}_3$ , in 10 ccm heißen Wassers gelöst, hinzugefügt und die jetzt grüne Lösung stehen gelassen. Nach etwa 3-tägigem Stehen in offenem Gefäß, krystallisiert Verbindung 1 in grünen Täfelchen (Präp. 2).

Die Krystalle zersetzen sich im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen dieser Gruppe ziemlich leicht durch Wasser, basisches Kupferoxyd scheidet sich aus; an der Luft werden sie dunkel, das Amin verflüchtigt sich. Die Krystalle brennen in der Flamme, explodieren aber nicht, zersetzen sich jedoch unter Knistern bei 179—180° C beim Einwerfen in einen vorgewärmten Metallblock. Diese Bestimmung im vorgewärmten Metallblock ist weiter unten überall verwandt worden, wenn auch nicht darauf hingewiesen ist.

$\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_7)_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$	Ber.	Cu 24,30	Azid-N 32,12	Amin 43,60
	Gef. Präp. 1	,, 24,57	,, 32,46	,, 43,10
	,, Präp. 2	,, 24,16	,, 31,90	,, 43,80

2. Das Di-benzylamin-diazido-kupfer:  $\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$

Läßt sich nach Methode I darstellen. Da die oberflächlich auf dem  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  gebildete Komplexverbindung sich in der Base schwer löst, muß sorgfältig gerührt werden (Vorsicht!). Nach einer halben Stunde hat sich die Bildung der grünen Verbindung quantitativ vollzogen (Präp. 2).

Ausgangsstoffe zur Darstellung nach Methode II: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm Methanol gelöst; Benzylamin bis zur Auflösung des gebildeten

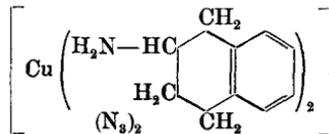
Niederschlags (etwa 15 g);  $\text{NaN}_3 = 3,3$  g in 10 ccm Wasser. Ausbeute: 5 g (Präp. 1).

Die Verbindung kann auch nach einer III. Methode erhalten werden: in 5 g Benzylaminazid<sup>4)</sup> in 10 ccm Wasser aufgenommen, wird 1 g  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  bei Siedehitze gelöst. Es entwickelt sich  $\text{HN}_3$ <sup>5)</sup>. Nach Erkalten der braunen Flüssigkeit, krystallisiert die Verbindung 2 zusammen mit Benzylaminazid. Durch Bearbeiten der Mischung mit Methanol, bleibt dann die unlösliche Komplexverbindung in grünen Krystallnadeln zurück (Präp. 3). Ausbeute: 1,5 g.

Die Verbindung ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, wird langsam durch kaltes Wasser zersetzt, entwickelt beim Kochen mit starken Basen freies Benzylamin. Unempfindlich gegen Schlag, verbrennt ruhig in der Flamme. Schmp. = 152° C.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber.	Cu 17,57	Azid-N 23,24	Ges.-N 30,98
	Gef. Präp. 1	„ 17,58	„ 23,43	„ 31,05
	„ „ 2	„ 17,80	„ 23,31	—
	„ „ 3	„ 17,04	„ 23,10	—

### 3. Das Di-tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin-diazido-kupfer:



Wurde nach der Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 2 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 20 ccm Methanol, 5 g Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin „Ac“, dann 1,6  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Grünes amorphes Pulver, Ausbeute: 2,5 g.

Da das Präparat auch verharztes Amin enthielt, so stimmen die Analysen nicht besonders gut überein, die obige Formel scheint aber die einzig mögliche zu sein. Das Präparat ist in neutralen organischen Lösungsmitteln unlöslich, Schmp. = 115° C; verbrennt ruhig in der Flamme und explodiert vom Schläge nicht. Auf eine heiße Eisenplatte aufgeschüttet entzündet es sich ohne zu detonieren.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber.	Cu 14,39	Azid-N 19,05
	Gef.	„ 13,79	„ 17,90

### 4. Das Di-bornylamin-diazido-kupfer: $\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{H}_2\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_{17})_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$

Wurde nach der Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 0,5 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 10 ccm Methanol, 2 g Bornylamin in Methanol, 0,33 g  $\text{NaN}_3$  in 2 ccm Wasser. Ein grüner, krystalliner Niederschlag bildete sich sofort; Auswaschen mit Alkohol. Ausbeute: 1 g. Auch

<sup>4)</sup> A. Čirulis u. M. Straumanis, Dies. Journ. [2] 161, 73 (1942).

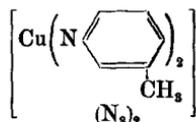
<sup>5)</sup> Näheres hierzu vgl. A. Čirulis u. M. Straumanis, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1943).

hier stimmt die Analyse nicht sehr gut mit der theoretischen Zusammensetzung überein.

Das Präparat ist in Wasser unlöslich, wird aber von diesem langsam zersetzt. Beim Auflösen in Äthylendiamin bleibt reines, weißes Bornylamin zurück (Schmp. 157°, nach der Literatur 158—160°). Die grüne Verbindung 4 brennt in der Flamme ruhig und explodiert nicht vom Schlag. Verpuffung bei 207—208° C.

$\left[ \text{Cu} \left( \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2 \right)_2 \right]$ (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ber. Cu 14,01	Azid-N 18,52
	Gef. „ 12,93	„ 16,60

5. Das Di-β-picolin-diazido-kupfer:



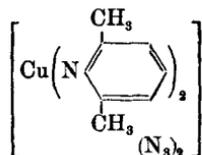
Die Darstellung gelingt nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O in 50 ccm Methanol gelöst, 10 g β-Picolin und 3,3 g NaN<sub>3</sub> in 10 ccm heißen Wassers gelöst. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in grünen Krystallen. Ausbeute: 5 g (Präp. 1).

Die Darstellung gelingt noch besser nach Methode I; Ausgangsstoffe: 3 g Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 10 g heißes β-Picolin und dann 20 ccm Alkohol. Beim Abkühlen krystallisieren dunkelgrüne nadelartige Krystalle der Verbindung 5. Ausbeute: 4 g (Präp. 2).

Die Krystalle riechen stark nach β-Picolin, lassen sich aber gut in geschlossenen Gefäßen aufbewahren. Das Präparat brennt in der Flamme knisternd und explodiert, auf heißes Eisen aufgeschüttet, heftig. Der Explosionspunkt ist unbestimmt: zwischen 207 und 215° beim Einwerfen in einen vorgewärmten Block. Unempfindlich gegen Schlag, detoniert bei einer Höhe h = 80 cm des 1 kg schweren Fallhammers.

$\left[ \text{Cu} \left( \text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \right]$ (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ber. Cu 19,05	Azid-N 25,20	Gesamt-N 33,59
	Gef. Präp. 1 „ 19,20	„ 25,40	„ 33,30
	„ „ 2 „ 19,25	„ 25,30	—

6. Das Di-2,6-dimethylpyridin-diazido-kupfer:

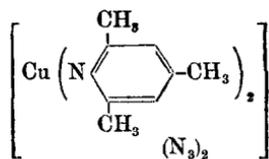


Wurde nach Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 2,5 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O in 10 ccm Methanol, 10 g 2,6-Dimethylpyridin, dann 2 g NaN<sub>3</sub> in 5 ccm Wasser. Es krystallisieren dunkelgrüne, glänzende Krystallnadeln. Ausbeute: 2 g.

Die erhaltene Verbindung 6 ist gegen Schlag und Reiben unempfindlich. Explosionspunkt: 202—203° C.

$\left[ \text{Cu} \left( \text{C}_7\text{H}_9\text{N} \right)_2 \right]$ (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ber. Cu 17,57	Azid-N 23,34
	Gef. „ 17,45	„ 23,10

7. Das Di-2,4,6-trimethylpyridin-diazido-kupfer:



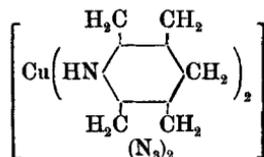
Ausgangsstoffe zur Darstellung nach Methode II: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm Methanol, 10 g 2,4,6-Trimethylpyridin, dann Aufkochen und zuletzt 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm heißen Wassers. Beim Erkalten scheidet sich aus der braunen Flüssigkeit ein grünlich-braunes, amorphes Pulver aus. Ausbeute: 5 g.

Das Präparat löst sich in neutralen organischen Lösungsmitteln und Wasser nicht; leicht löslich in Säuren und Äthylendiamin, wobei das Trimethylpyridin frei wird.

Knistert in der Flamme, detoniert aber vom Schläge nicht. Explosionspunkt 198—202° (beim Erwärmen) und 220—225° im vorgewärmten Block.

$\left[ \text{Cu} \left( \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \right)_2 \right]_{(\text{N}_3)_2}$	Ber. Cu	16,31	Azid-N	21,56
	Gef. „	16,22	„	21,46

8. Das Di-piperidin-diazido-kupfer:

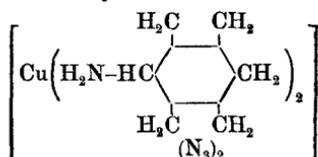


Wurde nach Methode I dargestellt. Ausgangsstoffe: 3 g  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ , 10 g Piperidin, 10 ccm absoluter Alkohol (Lösung bei Siedehitze und Filtrieren). Beim Abkühlen krystallisiert 8 in dunkelgrünen Nadeln. Ausbeute: 3,5 g.

In neutralen Lösungsmitteln unlöslich; Schmp. = 109°; Zersetzung unter Knistern bei 160—165° C (ohne Knall); gegen Schlag und Reiben sehr unempfindlich.

$\left[ \text{Cu} \left( \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \right)_2 \right]_{(\text{N}_3)_2}$	Ber. Cu	20,00	Azid-N	26,44	Gesamt-N	35,27
	Gef. „	20,17	„	26,50	„	35,00

9. Das Di-aminocyclohexan-diazido-kupfer:

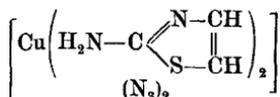


Kann nach Methode II dargestellt werden. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 30 ccm Methanol, 20 g Aminocyclohexan, dann Erwärmen bis 50° C, 3,4 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Nach Abkühlen krystallisiert die Verbindung 9 in grünen Blättchen. Ausbeute: 5 g.

Leicht löslich in Ammoniak, Äthylendiamin und Säuren, unlöslich in Wasser und neutralen organischen Lösungsmitteln Schmp. = 134° C; die Krystalle verbrennen mit Geräusch beim weiteren Erhitzen, explodieren aber nicht.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber.	Cu 18,39	Azid-N 24,31
	Gef.	„ 18,52	„ 24,21

### 10. Das Di-2-aminothiazol-diazido-kupfer:

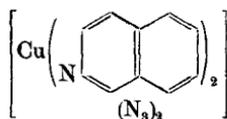


Läßt sich nach Methode II darstellen. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 20 ccm Methanol, 5 g 2-Aminothiazol in 30 ccm heißen Methanols, dann 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung 10. Um das Ausfallen von  $\text{NaNO}_3$  zu vermeiden, wurden die Krystalle sofort nach Abkühlen abgesogen. Ausbeute: 5 g (Präp. 1). Wird statt des Nitrats, das  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3 g) gebraucht, so gelingt ebenfalls die Synthese. Ausbeute: 5 g (Präp. 2).

Die Verbindung 10 krystallisiert in dunkelbraunen Blättchen. Diese zersetzt sich unter Knistern bei 145—150°, verbrennt ruhig in der Flamme und explodiert vom Schläge nicht.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_3\text{H}_2\text{NS}-\text{NH}_2)_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber.	Cu 18,28	Azid-N 24,16
	Gef. Präp. 1 „	„ 18,10	„ 23,90
	„ „ 2 „	„ 17,90	„ 22,75

### 11. Das Di-isochinolin-diazido-kupfer:

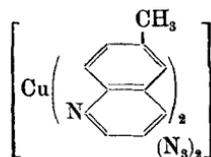


Ließ sich nach Methode II erhalten. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm heißen Methanols, 5 g Isochinolin in 20 ccm Methanol, dann 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Es fällt ein großer, gelbgrüner Niederschlag aus. Ausbeute: 6 g (Präp. 1 und 2).

Die Verbindung 11 löst sich in neutralen Lösungsmitteln nicht. Beim Benetzen mit Säure wird sie schwarz und löst sich auf, falls erwärmt wird. In Äthylendiamin löst sie sich mit violetter Farbe, wobei ein Tropfen Isochinolin nachbleibt. Die Verbindung brennt im Feuer unter Knistern; beim Aufschütten auf eine heiße Eisenplatte, verbrennt sie mit zischendem Geräusch, wobei sich umfangreicher schwarzer Rauch mit unangenehmem Geruch entwickelt. Verpuffung bei etwa 197—200°. Unempfindlich gegen Schlag.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2)_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber.	Cu 15,67	Azid-N 20,71	Gesamt-N 27,62
	Gef. Präp. 1 „	„ 15,90	„ 20,80	„ 27,40
	„ „ 2 „	„ 15,70	„ 20,60	„ —

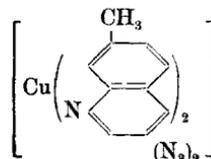
## 12. Das Di-6-methylchinolin-diazido-kupfer:



Darstellung nach der Methode II. Ausgangsstoffe: 3 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 20 ccm Methanol, 6 g 6-Methylchinolin, 3,4 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Ein amorpher Niederschlag entsteht schon in der Hitze. Ausbeute: 4 g. Als trocknes Pulver ist das Präparat braungelb, riecht nach 6-Methylchinolin und ist gegen die Einwirkung von Wasser und Alkohol verhältnismäßig beständig. In der Flamme verbrennt es ruhig unter schwachem Knistern, gegen Schlag ist es unempfindlich. Zersetzt sich bei  $210\text{--}213^\circ$ , wobei schwarzer Rauch entweicht. Als Sprengstoff ist die Verbindung nicht mehr anzusehen.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N})_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber.	Cu 14,66	Azid-N 19,38
	Gef.	„ 14,52	„ 19,15

## 13. Das Di-7-methylchinolin-diazido-kupfer:

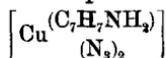


Ausgangsstoffe zur Synthese nach Methode II: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm Methanol, 10 g 7-Methylchinolin, 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Schon in der Hitze fällt ein brauner amorpher Niederschlag aus. Ausbeute: 6 g. In der Flamme und gegen Lösungsmittel verhält es sich ebenso, wie Verbindung 12. Schmilzt beim Erhitzen nicht, zersetzt sich aber unter Zischen und Entwicklung von schwarzem unangenehmem Rauch zwischen  $138\text{--}140^\circ$ .

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N})_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber.	Cu 14,66	Azid-N 19,38
	Gef.	„ 14,85	„ 19,65

II. Verbindungen der Formel:  $\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{Amin}) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$ 

14, 15 und 16. Das o-, m- und p-Toluidin-diazido-kupfer:

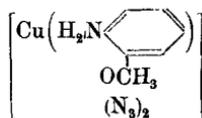


Alle 3 Verbindungen wurden nach Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 70 ccm Methanol (bei  $50^\circ\text{C}$ ), 4 g o-, m- oder p-Toluidin in 30 ccm Methanol; zu den dunkelgrünen Lösungen wurden dann 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser hinzugefügt. Aus der nunmehr braunen Lösung scheiden sich im ersten Fall braungrüne Krystalle, im zweiten und im dritten Fall ein amorphes Pulver derselben Farbe aus. Ausbeute: etwa 4 g. Alle 3 Verbindungen sind in neutralen

Lösungsmitteln unlöslich, lösen sich aber vollständig in Säuren und Äthylendiamin auf. Die Verbindungen brennen in der Flamme mit grünlichgelber Farbe, explodieren aber beim Hämmern schwer. Die Detonation erfolgt bei einer Höhe  $h = 10$  cm eines 1 kg schweren Fallhammers. Größere Unterschiede zwischen den isomeren Verbindungen bestehen bezüglich ihres Explosionspunktes: die o-Verbindung explodiert bei  $123^\circ$ , die m-Verbindung bei  $157\text{--}160^\circ$  und die p-Verbindung bei  $135^\circ$  (im vorgewärmten Block).

$\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2) \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$	Ber. Cu 24,97	Azid-N 33,01
14. o- „	Gef. „ 24,60	„ 32,80
15. m- „	„ „ 25,04	„ 33,12
	„ „ 24,90	„ 32,80
16. p- „	„ „ 24,85	„ 32,90

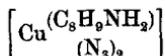
17. Das o-Anisidin-diazido-kupfer:



Diese Verbindung gelang es ebenso darzustellen, wie die vorhergehenden drei. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder Chlorid (Präp. 2) in 70 ccm Methanol, 3,5 g o-Anisidin in 30 ccm Methanol, 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Beim Abkühlen der Lösung, krystallisiert die Verbindung 17 in dunkelbraunen Nadelchen. Ausbeute: 4 g. Beim Trocknen bei  $100^\circ$  verflüchtigt sich die Base und der Gehalt des Kupferazids steigt. Das Präparat löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht; beim Kochen in verdünnter Schwefelsäure erfolgt vollständige Auflösung unter Violotfärbung. Es brennt in der Flamme knisternd, explodiert jedoch durch Hämmern nicht. Eine ziemlich heftige Detonation erfolgt aber bei  $125^\circ$  im vorgewärmten Block.

$\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7\text{ONH}_2) \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$	Ber. Cu 23,48	Azid-N 31,05
	Gef. Präp. 1 „ 23,40	„ 31,02
	„ „ 2 „ 23,37	„ 30,89

18 und 19. Das 1,4,5- und 1,3,4-Xylidin-diazido-kupfer:

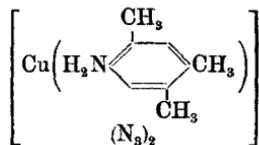


Beide Verbindungen wurden nach Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 3 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [oder 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei Verbindung 19 Präp. 2] in 50 ccm Methanol ( $50^\circ \text{C}$ ), 2,5 g 1,4,5- oder 3 g 1,3,4-Xylidin in 50 ccm Methanol, 3,4 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Im ersten Fall hatte sich nach 12 Stunden am Boden des Gefäßes ein dunkelbrauner krystalliner Niederschlag gebildet, im zweiten entstand jedoch nur ein brauner amorpher sofort nach Hinzugießen der Azidlösung. Die Verbindungen sind in neutralen organischen Lösungsmitteln unlöslich, lösen

sich aber in Äthylendiamin, wobei ein dunkles Öl übrigbleibt — verharztes Xylidin. Beim Auflösen in Schwefelsäure, bleibt auch im Falle reiner Präparate ein kleiner, unlöslicher, schwarzer Rückstand übrig. In der Flamme brennen die Verbindungen knisternd und sind gegen Schlag ziemlich unempfindlich; während die Verbindung 18 sehr heftig bei 130° im vorgewärmten Block explodiert, zersetzt sich die isomere Verbindung 19 nur unter einem schwachen Knall bei 106—108°.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber. Cu 23,67	Azid-N 31,28
18.        "        "	Gef.   " 23,30	" 30,98
19.        "        "	Gef. Präp. 1 " 23,40	" 30,00
	"    " 2 " 23,57	" 31,13

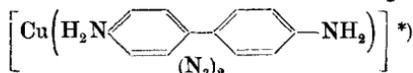
## 20. Das Pseudocumidin-diazido-kupfer:



Die Darstellung gelingt nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm Methanol, 4 g Pseudocumidin in 50 ccm Methanol; erhitzen bis zum Sieden, dann 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Beim Erkalten entsteht ein brauner Niederschlag. Ausbeute: 4,2 g. Die trockene Verbindung ist ein grünlich-braunes amorphes Pulver mit starkem Pseudocumidingeruch; in heißer verdünnter Schwefelsäure restlos löslich; beim Auflösen in Äthylendiamin bleibt weißes Pseudocumidin (Schmp. 60°) zurück. Die Verbindung 20 brennt ruhig in der Flamme, explodiert nicht vom Schläge, besitzt einen Schmelzpunkt von 119°, zersetzt sich aber schon bei 120° zischend.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NH}_2) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber. Cu 22,49	Azid-N 29,74	Sämtl. N 34,69
	Gef.   " 22,34	" 29,50	"   " 34,40

## 21. Das Benzidin-diazido-kupfer:



Darstellung nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (oder 3 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Präp. 2) in 50 ccm Methanol, 4 g Benzidin in 50 ccm Methanol. Zur dunkelblauen Lösung werden sofort 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser hinzugefügt. Erfolgt letzteres nicht sofort, so scheidet sich die Benzidin-Kupfernitratverbindung aus, die von der Verbindung 21 nicht getrennt werden kann; auch ein Überschuß von Benzidin ist zu vermeiden.

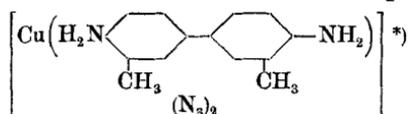
Das reine Präparat ist ein grünlich-graues Pulver, das sich aus der Lösung sofort nach Hinzufügen des  $\text{NaN}_3$  ausscheidet. Ausbeute: 5 g.

\*) Ähnliche Verbindungen mit zwei  $\text{NH}_2$ -Gruppen könnten auch zu den Nichtelektrolyten mit der Koordinationszahl 4 gezählt werden.

Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln, jedoch vollständig in siedenden verdünnten Säuren. Beim Behandeln mit Äthylendiamin bleibt weißes Benzidin (Schmp. 126°) zurück. In der Flamme brennt die Verbindung 21 ruhig und ist gegen Schlag unempfindlich.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber. Cu	19,17	Azid-N	25,34	Benzidin	55,49		
	Gef. Präp. 1	„	18,90	„	24,84	„	56,01	
	„	„	2	„	19,05	„	25,20	„

## 22. Das o-Tolidin-diazido-kupfer:

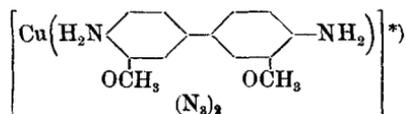


Wurde nach Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 3 g CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O in 50 ccm Methanol bei 50° C, 4,1 g o-Tolidin in 30 ccm heißen Methanols; der ausgefallene dunkelviolette Niederschlag löst sich leicht nach Hinzufügen von 3,4 g NaN<sub>3</sub> (in 10 ccm heißen Wassers gelöst) mit brauner Farbe auf. Nach Erkalten scheidet sich die Verbindung 22 aus. Ausbeute 5,5 g als grünlich-schwarzes amorphes Pulver.

Unlöslich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in heißen Säuren; beim Auflösen in Äthylendiamin bleibt ein weißer Niederschlag (o-Tolidin, Schmp. 127°) zurück. Das Präparat brennt ruhig in der Flamme und ist gegen Schlag unempfindlich. Bei Temperaturerhöhung schmilzt und explodiert es nicht, sondern zersetzt sich allmählich in ziemlich breitem Temperaturintervall.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber. Cu	17,67	Azid-N	23,35	Tolidin	58,98
	Gef. „	17,57	„	23,20	„	58,60

## 23. Das o-Dianisidin-diazido-kupfer:

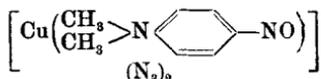


Ausgangsstoffe zur Synthese nach Methode II: 3 g CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O in 50 ccm heißen Methanols, 5 g o-Dianisidin in 30 ccm Methanol, 3,4 g NaN<sub>3</sub> in 10 ccm heißen Wassers. Der zuerst ausgefallene dunkelviolette Niederschlag löst sich ebenso leicht, wie bei Verbindung 22, nach Hinzufügen der Azidlösung mit brauner Farbe auf. Ausbeute: 5,6 g der fast schwarzen Verbindung 23. In seinem Verhalten ist sie sehr ähnlich der Verbindung 22. Zersetzt sich zwischen 122 und 124° unter Entwicklung von rotem Rauch.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber. Cu	16,23	Azid-N	21,45
	Gef. „	15,91	„	19,20

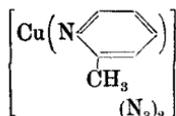
\*) Vgl. Ann. S. 316.

## 24. Das p-Nitrozodimethylanilin-diazido-kupfer:



Konnte auch nach Methode II dargestellt werden. Ausgangsstoffe 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (oder  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in 50 ccm Methanol bei Zimmertemperatur, 5 g p-Nitrozodimethylanilin in 50 ccm Methanol, 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Zunächst scheidet sich aus der kalten Lösung nichts aus, erst nach einiger Zeit beginnt sich ein dunkler Niederschlag auszuscheiden. Nach 24 Stunden wird filtriert, abgesogen, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3 g an grünlich-schwarzem Pulver (Präp. 1 und 2), dessen Eigenschaften denen der Verbindungen 22 und 23 sehr ähnlich sind; entzündet sich jedoch bei  $132^\circ$  unter Entwicklung von schwarzem Rauch. Durch Bearbeiten mit Säuren oder Basen wird die organische Base von Verbindung 24 abgetrennt,  $\text{Cu}^{++}$  bzw.  $\text{CuO}$  bleiben zurück.

$\left[ \text{Cu} \left( \begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2 \\   \\ \text{N}_3 \end{array} \right) \right]$	Ber. Cu 21,35	Azid-N 28,23
	Gef. Präp. 1 „ 20,67	„ 27,74
	„ „ 2 „ 21,10	„ 27,90

25. Das  $\alpha$ -Picolin-diazido-kupfer:

Synthese nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 30 ccm Methanol gelöst, 4 g  $\alpha$ -Picolin, Aufkochen, dann 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Beim Erkalten dunkelbrauner krystalliner Niederschlag. Ausbeute: 3,2 g (Präp. 1). Durch Anwendung einer 2-fachen  $\alpha$ -Picolinmenge gelang es trotzdem nicht, in den Komplex 2 Moleküle der Base einzuführen (Präp. 2).

Zur Verbindung 25 gelangt man auch nach Methode I (vgl. S. 309). Ausgangsstoffe: 2 g  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ , 10 g  $\alpha$ -Picolin, dann 10 ccm absoluten Alkohol. Beim Stehen krystallisierte Verbindung 25 in dunkelgrünen glänzenden Krystallen. Ausbeute: 2,5 g (Präp. 3).

Die reine Verbindung kann ebenso, wie die Di-Pyridinverbindung<sup>6)</sup> in grünen oder braunen Krystallnadeln erhalten werden. Zerrieben liefern sie in beiden Fällen ein braunes Pulver. Die Analysen zeigen aber unzweifelhaft, daß man einen Komplex mit der Koordinationszahl 3 vor sich hat. Die Verbindung 25 ist gegen Einwirkung von Wasser oder Alkohol ziemlich beständig und ist ohne Rückstand in verdünnten Säuren, Äthylendiamin und in konz. Ammoniak löslich. Die Krystalle knistern in der Flamme und explodieren beim Schlag, wobei ein Rauch von unangenehmem Geruch entwickelt wird. Eine starke Detonation erfolgt bei  $204\text{--}205^\circ$ .

<sup>6)</sup> A. Cirulis u. M. Straumanis, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1943).

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber. Cu	26,42	Azid-N	34,93		
	Gef. Präp. 1	„	26,67	„	34,80	
	„	„	2	26,43	„	34,93
	„	„	3	26,40	„	34,85

26. Das  $\beta$ -Picolin-diazido-kupfer:

$$\left[ \text{Cu} \left( \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{---} \diagdown \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \text{---} \diagup \end{array} \right) \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{---} \end{array} \right] (\text{N}_3)_2$$

Als Ausgangsstoff dient hier das Di- $\beta$ -picolin-diazido-kupfer (Verbindung 5, S. 311). 5 g der Verbindung wurden mit 50 ccm Methanol übergossen und 5 Minuten lang auf dem Wasserbade gekocht. Schon bald zerfallen die grünen Krystalle in ein grüngraues Pulver. Nach Absaugen und Waschen mit Äther ist das Präparat als die reine Verbindung 26 anzusehen (Präp. 1).

Die Darstellung gelingt auch nach Methode I. Ausgangsstoffe: 2 g  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ , 5 g  $\beta$ -Picolin; Abgießen vom unlöslichen Rückstand. Nach Hinzufügen von 50 ccm Methanol und 3 Minuten langem Kochen scheidet sich beim Erkalten ein brauner Niederschlag als Verb. 26 aus. Ausbeute: 2 g (Präp. 2).

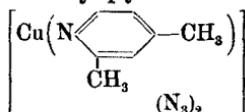
Die Verbindung konnte nicht deutlich krystallin erhalten werden. Sie löst sich in neutralen organischen Lösungsmitteln nicht; die Auflösung erfolgt aber leicht in vielen organischen Basen unter Verbreitung des unangenehmen  $\beta$ -Picolingeruchs.

In der Flamme brennt die Verbindung heftig und detoniert beim Reiben oder Schlag leicht. Unter dem 1-kg-Fallhammer explodiert sie schon bei  $h = 3$  cm; Explosionspunkt 210—211°.

Komplexe mit  $\gamma$ -Picolin wurden nicht untersucht.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber. Cu	26,42	Azid-N	34,93	
	Gef. Präp. 1	„	26,43	„	34,84
	„	„	2	26,60	„

27. Das 2,4-Dimethylpyridin-diazido-kupfer:

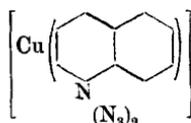


Die Synthese konnte nach Methode II durchgeführt werden. Ausgangsstoffe: 2,5 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 10 ccm Methanol, 6 g 2,4-Dimethylpyridin, nach Aufkochen der dunkelgrünen Lösung 1,5 g  $\text{NaN}_3$  in 5 ccm Wasser. Ein brauner, amorpher Niederschlag scheidet sich sofort aus. Ausbeute: 1 g.

Die Verbindung detoniert vom Schläge leicht. Eine Explosion erfolgt unter scharfem Knall bei 208—209° im vorgewärmten Block.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_7\text{H}_9\text{N}) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber. Cu	25,06	Azid-N	33,13
	Gef. „	25,01	„	32,88

## 28. Das Chinolin-diazido-kupfer:



Kann nach Methode II dargestellt werden. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm heißem Methanol, 5 g Chinolin; zur blauen Lösung dann sofort 3,3 g  $\text{NaN}_3$  (in 10 ccm heißem Wasser) hinzugefügt. Brauner Niederschlag; Ausbeute: 4 g (Präp. 1). Auch bei Verdoppelung der Chinolinmenge erhält man dieselbe Verbindung (Präp. 2).

Nach Methode I läßt sich letztere ebenfalls herstellen. Da sich das  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  im Chinolin schwer löst, kann von  $\text{CuN}_3$  ausgegangen werden. Die Lösung oxydiert sich dann allmählich und es scheiden grünlich-braune Krystallnadeln aus (Präp. 3).

Die reine Verbindung 28 riecht etwas nach Chinolin, ist aber sonst (auch an der Luft) beständig. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln, löslich in heißen verdünnten Säuren; in Ammoniak oder Äthylendiamin löst sie sich schon bei Zimmertemperatur, wobei das Chinolin als Tropfen zurückbleibt.

In der Flamme brennt sie schwer (knisternd), ist aber sehr empfindlich gegen Reiben und Schlag; unter einem 1-kg-Fallhammer explodiert sie schon bei  $h=2$  cm und ist deshalb ebenso empfindlich, wie reines  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ . Explosionspunkt: 207—208° (im vorgewärmten Block).

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} \text{(C}_9\text{H}_7\text{N)} \\ \text{(N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber.	Cu 22,98	Azid-N 30,38
	Gef. Präp. 1	„ 22,77	„ 29,98
	„ „ 2	„ 22,68	„ 30,50
	„ „ 3	„ 22,80	„ 30,10

29. Das Piperazin-diazido-kupfer:  $\left[ \text{Cu} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \\ \text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{(N}_3)_2 \end{array} \right) \right]^*$ 

Darstellung nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm Methanol, 5 g Piperazin in 50 ccm Methanol, die Lösung samt dem ausgeschiedenen grünen Niederschlag muß bis auf 50° erwärmt werden; nach Hinzufügen von 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser erscheint dunkles  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ , das beim Rühren allmählich grün wird. Ausbeute: 3 g.

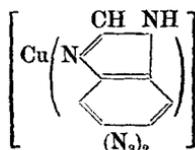
Verbindung 29 ist gegen die Einwirkung von Wasser beständig, wird aber beim Übergießen mit verdünnter Säure sofort schwarz (Ausscheidung von  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ ).

In der Flamme brennt die Verbindung schwach unter Knistern. Auf eine heiße Eisenplatte gestreut, entflammt sie knisternd. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern zersetzt sich oberhalb 150° C.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} \text{(C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2) \\ \text{(N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber.	Cu 27,20	Azid-N 35,96	Gesamt-N 47,35
	Gef. „	„ 26,78	„ 35,78	„ 47,01

\*) Vgl. Anm. S. 316.

30. Das Benzimidazol-diazido-kupfer:

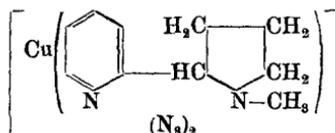


Die Darstellung des reinsten Präparates gelang nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm Methanol ( $50^\circ \text{C}$ ), 3 g Benzimidazol in 20 ccm Methanol, 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Brauner Niederschlag, Ausbeute: 2,5 g.

Das Präparat schmilzt nicht, zersetzt sich unter leisem Verpuffen bei  $183\text{--}185^\circ$ . In der Flamme verbrennt es ruhig und ist gegen Schlag unempfindlich.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber. Cu	23,93	Azid-N	31,63
	Gef. „	23,80	„	31,35

31. Das Nicotin-diazido-kupfer:



Diese Verbindung konnte nach Methode I dargestellt werden. Ausgangsstoffe: 2 g  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ , 7 g Nicotin in 20 ccm absoluten Alkohols. Beim Erkalten schieden sich aus der dunkelbraunen Lösung grünlich-braune Krystallnadeln aus. Ausbeute: 3 g (Präp. 1).

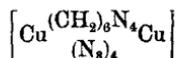
Auch nach Methode II gelang die Synthese. Ausgangsstoffe: 3 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 10 ccm heißen Methanols, 10 g Nicotin, dann zur siedenden Lösung: 3,4 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Nach dem Erkalten krystallisiert Verbindung 31 in schönen Krystallnadeln. Ausbeute: 1,5 g (Präp. 2).

In neutralen Lösungsmitteln unlöslich, wird aber durch Wasser nach längerer Zeit zersetzt. Ohne Rückstand löslich in heißen Säuren, Äthylendiamin und Ammoniak. Schmp.  $108^\circ \text{C}$ . Verhält sich nicht wie ein Sprengstoff.

$\left[ \text{Cu} \begin{array}{c} (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2) \\ (\text{N}_3)_2 \end{array} \right]$	Ber. Cu	20,55	Azid-N	27,16	Gesamt-N	36,24
	Gef. Präp. 1 „	20,34	„	26,90	„	36,01
	„ „ 2 „	20,60	„	27,06	„	—

III. Verbindungen der Formel:  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Amin} \cdot \text{Cu}(\text{N}_3)_2]$

32. Das Hexamethylentetramin-tetrazido-kupfer:



Läßt sich nach Methode II darstellen. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 20 ccm Methanol, 6 g Hexamethylentetramin in 20 ccm

Methanol; zur siedenden Lösung 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm heißen Wassers. Aus der braunen Flüssigkeit krystallisierten beim Abkühlen feine grüne Krystallnadeln. Ausbeute: 3 g (Präp. 1 und 2).

Die Verbindung 32 ist in neutralen Lösungsmitteln unlöslich, leicht löslich in Ammoniak, Äthylendiamin und beim Kochen auch in verdünnten Säuren. Verbrennt in der Flamme ruhig, explodiert sehr schwach bei  $180-185^\circ$  und ist gegen Schlag wenig empfindlich ( $h = 10$  ccm mit 1 kg-Fallhammer).

$\left[ \text{Cu}_2 \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \\ (\text{N}_3)_4 \end{array} \right]$	Ber. Cu 29,20	Azid-N 38,61
	Gef. Präp. 1 „ 28,93	„ 38,20
	„ „ 2 „ 29,27	„ 38,55

### 33. Das Chinin-tetrazido-kupfer:



Konnte nach Methode II dargestellt werden. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm heißen Methanols, 3,5 g Chinin in 50 ccm Methanol, 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm heißen Wassers. Ein grünlich-brauner Niederschlag schied sich sofort aus. Filtration und Waschen nach vollständiger Abkühlung der Lösung. Ausbeute: 5 g.

Das Präparat enthält  $3\text{H}_2\text{O}$ . Beim Entwässerungsversuch (3 Stdn. bei  $120^\circ \text{C}$ ), verflüchtigt sich nicht das Krystallisationswasser, sondern es entweicht Stickstoffwasserstoffsäure. Möglicherweise ist deshalb das Wasser innerhalb des Komplexes gebunden. Verbindung 33 ist in neutralen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in Äthylendiamin, wobei das Chinin nachbleibt. In der Flamme verbrennt sie knisternd, explodiert bei etwa  $149-151^\circ$ , ist aber gegen Schlag unempfindlich.

$\left[ \text{Cu}_2 \begin{array}{c} (\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2) \\ (\text{N}_3)_4 \end{array} \right]$	Ber. Cu 18,88	Azid-N 24,97
	Gef. „ 18,80	„ 24,60

### 34. Das Chinidin-tetrazido-kupfer:



Wird ganz ebenso dargestellt, wie Verbindung 33, nur muß zur heißen Lösung ein großer Überschuß von  $\text{NaN}_3$  hinzugegossen werden: 5 g  $\text{NaN}_3$  in 20 ccm Wasser. Ein dunkelbrauner Niederschlag scheidet sich sofort aus. Ausbeute: 4,5 g. Das Präparat enthält aber zum Unterschied zu Verbindung 33 kein Krystallwasser, ist aber sonst in seinem Verhalten der Verbindung 33 sehr ähnlich. Explosionspunkt:  $152-154^\circ$ .

$\left[ \text{Cu}_2 \begin{array}{c} (\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2) \\ (\text{N}_3)_4 \end{array} \right]$	Ber. Cu 20,52	Azid-N 27,13
	Gef. „ 20,71	„ 26,97

### 35 und 36. Das Cinchonin- und Cinchonidin-tetrazido-kupfer: $\left[ \text{Cu} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2 \cdot \text{Cu} \begin{array}{c} \\ (\text{N}_3)_4 \end{array} \right]$

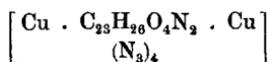
Beide Verbindungen konnten nach Methode II erhalten werden. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm heißen Methanols, 5 g

Cinchonin oder Cinchonidin in 50 ccm Methanol, 3,3 g (im zweiten Fall 4 g)  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm Wasser. Ausbeute: 4 g (Präp. 1, 2 und 3).

Die Cinchoninverbindung ist ein grünlich-braunes, die Cinchonidinverbindung dagegen ein grünlich-gelbes Pulver und sind in ihren Eigenschaften den Chininkomplexen sehr ähnlich. Präparat 35 zersetzt sich bei  $154-155^\circ$  unter schwachem Knall und Entwicklung von schwarzem Rauch, verbrennt ruhig in der Flamme und ist gegen Schlag unempfindlich; Verbindung 36 zersetzt sich bei  $169^\circ$  zischend, entflammt, auf eine heiße Eisenplatte gestreut, ohne Explosion:

	$\left[ \text{Cu}_2 \begin{matrix} (\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2) \\ (\text{N}_3)_4 \end{matrix} \right]$	Ber. Cu	21,57	Azid-N	28,52
35.	"	Gef. Präp. 1	" 20,94	"	27,52
		" " 2	" 21,25	"	28,22
36.	"	" " "	" 21,61	"	27,70

### 37. Das Brucin-tetrazido-kupfer:

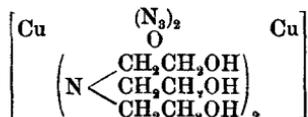


Die Darstellung gelingt nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm heißen Methanols, 5 g Brucin in 50 ccm Methanol, nach Hinzufügen von 3,3 g  $\text{NaN}_3$  (in 10 ccm Wasser) zur heißen Lösung verschwand der sich gebildete bläuliche Niederschlag und es schied beim Abkühlen die grünlich-braune Verbindung 37 aus. Ausbeute: 4,5 g (Präp. 1 und 2).

Das trockne Präparat brennt ruhig im Feuer und zersetzt sich beim Erhitzen auf  $145-147^\circ$  mit schwachem Zischen unter Entwicklung von gelbem Rauch. Verbindung 37 ist nicht als ein Sprengstoff zu betrachten.

	$\left[ \text{Cu}_2 \begin{matrix} (\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2) \\ (\text{N}_3)_4 \end{matrix} \right]$	Ber. Cu	18,44	Azid-N	24,39
		Gef. Präp. 1	" 18,38	"	24,30
		" " 2	" 18,50	"	24,40

### 38. Das Di-triäthanolamin-diazido-oxo-kupfer:



Diese letztbeschriebene Verbindung unterscheidet sich von den früheren dadurch, daß sie höchstwahrscheinlich eine O-Brücke besitzt. In den früheren (32-37) ist diese Rolle offenbar durchs große Aminmolekül vertreten. Allerdings sind zur Bestätigung der Formel der Verbindung 38 vorläufig keine anderen Beweise vorhanden als die ziemlich gut übereinstimmenden Analysen. Die Frage, ob auch die beiden Triäthanolaminmoleküle (mit „tri“ bezeichnet) an der Brückenbildung beteiligt sind, bleibt offen.

Die Verbindung ließ sich nach Methode II darstellen. Zu 4 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , in 50 ccm Wasser, wurden 15 g Triäthanolamin hinzugefügt. Beim Aufkochen löste sich der anfangs gebildete grüne Niederschlag leicht auf, wobei eine blauviolette, offenbar  $[\text{Cu}(\text{tri})_4](\text{NO}_3)_2$  enthaltende Lösung entstand. Nach Hinzufügen von 3,3 g  $\text{NaN}_3$ , in 20 ccm Wasser gelöst, wurde die Lösung grün und es begann schon in der Hitze sich ein erbsengrüner, krystalliner Niederschlag auszuschcheiden, der nach Abkühlen das ganze Gefäß füllte. Nach Absaugen, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Exsiccator, war das Präparat rein. Ausbeute: 4,5 g (Präp. 1 und 2). Die Verbindung krystallisiert ohne Wasser, da sie beim 5-stündigen Trocknen bei  $110-120^\circ$  nur 0,22% an Gewicht verlor (Präp. 3).

Die komplexbildende Fähigkeit des Triäthanolamins ist so groß, daß man dieses im technischen Diäthanolamin durch Darstellung des Komplexes nachweisen kann: 5 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm Wasser werden zu 20 g des zu untersuchenden Diäthanolamins (Kahlbaum, technisch) hinzugefügt, aufgeköcht und dann eine Lösung von 3,3 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm heißen Wassers hinzugegeben. Nach 25 Stunden ist der Komplex, das Triäthanolamin enthaltend, auskrystallisiert. Ausbeute: 0,6 g (Präp. 4). Die Bildung einer Diäthanolamin enthaltenden Verbindung konnte nicht beobachtet werden.

Die Darstellung des Komplexes gelingt auch nach Methode III (Präp. 5), da sich das  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  leicht in einer Triäthanolaminazidlösung mit dunkelgrüner Farbe löst.

Das reine Präparat — in erbsengrünen Krystallen — löst sich in neutralen Lösungsmitteln nicht. Beim Stehen unter Wasser zersetzt es sich langsam mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ausscheidung; auch unter Alkohol zerfallen und zersetzen sich die Krystalle. Kalte verdünnte Säuren bewirken  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ -Ausscheidung, weshalb das Präparat schwarz wird; beim Erwärmen löst sich das Präparat leicht auf. Außerdem löst es sich leicht in konz. Ammoniak, Äthylendiamin, Pyridin und anderen organischen Basen mit blauer, violetter oder grüner Farbe.

Die Verbindung 38 schmilzt bei  $172^\circ\text{C}$  und zersetzt sich langsam bei weiterem Erhitzen ohne zu explodieren. Im Feuer verbrennt sie ruhig, ist gegen Schlag und Reiben sehr unempfindlich und ist deshalb als Sprengstoff nicht anzusehen.

$\left[ \begin{array}{c} (\text{N}_3)_2 \\ \text{Cu}_2 \quad \text{O} \\ (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N})_2 \end{array} \right]$		Ber.	Cu 24,18	Azid-N 16,00
	Gef.	Präp. 1	„ 24,23	„ 16,26
	„	„ 2	„ 24,35	„ 16,36
	„	„ 3	„ 24,55	„ 16,54
	„	„ 4	„ 23,95	„ 16,17
	„	„ 5	„ 25,07	„ 16,64

### Weitere Versuche

Um festzustellen, ob auch die übrigen schwachen und sehr schwachen organischen Basen sich komplexbildend betätigen können, wurden Syn-

thesen nach Methode II mit 45 weiteren organischen Basen durchgeführt. Wenn nun in allen diesen Fällen überhaupt Niederschläge erzielt werden konnten, so bestanden sie entweder aus  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ , aus einem undefinierten Gemisch mit  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  oder enthielten das Kupferazid überhaupt nicht.

Lösend wirkten aufs  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  von dieser Anzahl nur das Acetonitril und Diäthanolamin, wobei die Lösungen zur Krystallisation nicht gebracht werden konnten.

Von den Alkaloiden wurde nur noch Strychnin untersucht, auch dieses lieferte mit dem  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  keine Komplexe.

Man kann somit sagen, daß fast alle gewöhnlichen komplexbildenden Basen untersucht und die erhaltenen Verbindungen hier und im Teil II der Arbeit beschrieben worden sind. Alle übrigen Basen liefern folglich keine komplexen Kupferazidverbindungen.

### Folgerungen

Wie aus den Formeln der dargestellten Verbindungen ersichtlich, gelang es nicht die Koordinationszahl 4 zu überschreiten. Die Mehrzahl der Verbindungen besitzt die Koordinationszahl 3. Eine noch geringere Zahl nämlich 2, konnte nur bei einwertigem Cu-Zentralion am Beispiel der Phenylhydrazinverbindung (hier nicht beschrieben) erhalten werden.

Enthält das Molekül des organischen Liganden zwei salzbildende Stickstoffatome, so können solchen Komplexen auch höhere Koordinationszahlen zugeordnet werden. Die Piperazinverbindung (Verbindung 29 S. 320) gehört z. B. zur Gruppe II  $\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\text{Amin}) \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$  mit der Koordinationszahl 3; doch könnte auch das zweite N eine Stelle besetzen und die Verbindung würde sich dann in die Gruppe I  $\left[ \begin{matrix} (\text{Amin})_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$  einreihen. Die Wahl wird hier gewissermaßen durch die Farbe der Verbindungen erleichtert, denn es zeigte sich, daß von 22\*) dargestellten und zur letzteren Gruppe gehörigen Nichtelektrolyten 19 grün, die übrigen aber braun oder gelbbraun gefärbt sind. Von den ebenfalls 22 zur Gruppe  $\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\text{Amin}) \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$  gehörenden Verbindungen erwiesen sich aber nur 9 als grünlich braun, die übrigen waren braun bis schwarzbraun, unter jenen aber 4 mit 2N-Atomen. Auf Grund der grünlichen Färbung müßten die Liganden dieser letzten Verbindungen ebenfalls 4 Koordinationstellen einnehmen und

\*) Einschließlich der in der Z. f. anorg. u. allg. Chem. beschriebenen.

wären folglich in die Gruppe I einzureihen. Es sind das die Verbindungen mit Benzidin (21, grünlich-grau), o-Tolidin (22, grünlich-schwarz), o-Dianisidin (23, fast schwarz) und Piperazin (29, grün). Formell gehören sie aber zu II, wo sie auch in der Arbeit zu finden sind.

Die Nichtelektrolyte der Formel  $\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\text{Amin}) \\ (\text{N}_3)_4 \end{matrix} \text{Cu} \right]$  mit der Koordinationszahl 3 besitzen wie die der II. Gruppe ebenfalls eine braune oder bräunlich-grüne Farbe und sind amorphe Pulver (sehr fein krystallin).

Bei noch weiterer Verminderung der Koordinationszahl (in Verbindungen mit einwertigem Kupfer), ändert sich die Farbe auf weiß (das Phenylhydrazinazido-kupfer).

Aus der Zusammensetzung der dargestellten Präparate folgt weiter, daß im allgemeinen die Koordinationszahl sich mit der Größe der Liganden vermindert. Doch gibt es auch Fälle, wo ein organisches Molekül zwei oder eine Stelle einnimmt. So gelang es, mit dem Pyridin und  $\beta$ -Picolin die Verbindungen der Formeln  $\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\text{Amin})_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$  und  $\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\text{Amin}) \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$  darzustellen.

Isomere organische Amine reagieren dabei nicht immer übereinstimmend: mit dem  $\alpha$ -Picolin konnte nämlich nur eine Verbindung, ein organisches Molekül enthaltend, also eine koordinativ ungesättigte Verbindung erhalten werden; alle Versuche auch die Verbindung  $\left[ \text{Cu} \begin{matrix} (\alpha\text{-Picolin})_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right]$  darzustellen, scheiterten. Offenbar wirkt die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der  $\alpha$ -Stellung sterisch hindernd. Dieses sonderbare Verhalten der isomeren Liganden konnte auch beim 2,4-Dimethylpyridin festgestellt werden: nur Komplexe mit einem Molekül ließen sich synthetisieren, während das 2,6-Dimethylpyridin und das 2,4,6-Trimethylpyridin dagegen nur Verbindungen mit 2 Molekülen, also mit der Koordinationszahl 4 lieferten. Das Verhalten des  $\alpha$ -Picolins und des 2,4-Dimethylpyridins fällt weiter um so mehr auf, daß es viel größere Moleküle gibt, die sich zu je 2, an ein Cu-Zentralion anlagern können, z. B. das Isochinolin (Verbindung 11), das 6- und 7-Methylchinolin (Verbindung 12 und 13), das Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin (Verbindung 3), Bornylamin (Verbindung 4) und andere.

Einen Aufschluß hierüber liefern auch die Dissoziationskonstanten der Basen nicht, denn komplexbildend treten auf wie stärkere, so auch schwächere. So konnten z. B. wie mit p-Nitrosodimethylanilin ( $K = 1,9 \cdot 10^{-10}$ ), so auch mit Methylamin ( $K = 4,2 \cdot 10^{-4}$ ) wohldefinierte Verbindungen erhalten werden.

Die Komplexe mit isomeren Liganden sind in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich. Doch kommen auch Unterschiede vor: es ist z. B. die Cinchoninverbindung (35) grünlich-braun, die Cinchonidinverbindung dagegen gelblich-grün gefärbt. Noch größere Unterschiede scheinen in den Zersetzungspunkten und den explosiven Eigenschaften der Verbindungen mit isomeren Liganden zu bestehen. Das Di-6-methylchinolin-diazido-kupfer (12) zersetzt sich z. B. bei 210—213°, die isomere 7-Verbindung (13) dagegen schon bei 138—160°; ähnliches läßt sich auch bei den o-, m- und p-Toluidinen (14, 15, 16) und den Xylidinen (18, 19) beobachten.

Im allgemeinen nimmt die Brisanz der Verbindungen mit steigendem %-Gehalt der organischen Substanz ab. Deshalb sind die Verbindungen der Gruppe  $\left[ \text{Cu} \begin{smallmatrix} (\text{Amin}) \\ (\text{N}_3)_2 \end{smallmatrix} \right]$  am stärksten explosiv, wenig dagegen die der Gruppe  $\left[ \text{Cu} \begin{smallmatrix} (\text{Amin})_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{smallmatrix} \right]$ . Bei den Verbindungen der Gruppe  $\left[ \text{Cu} \begin{smallmatrix} (\text{Amin}) \\ (\text{N}_3)_4 \end{smallmatrix} \text{Cu} \right]$  macht sich aber schon die spezifisch brisanzhemmende Wirkung der großen organischen Moleküle bemerkbar. Sie sind deshalb ihrem Verhalten nach fast nicht mehr als Explosivstoffe zu betrachten.

Sonderbarerweise steht die Schlagempfindlichkeit der Präp. nicht immer mit dem %-Gehalt an Azid-N in Übereinstimmung: so detoniert z. B. das Hexamethylentetramin-tetrazido-kupfer (Verbindung 32, mit 38,61% Azid-N) bei  $h = 10$  cm des 1-kg-Fallhammers, das Chinolin-diazido-kupfer (28, mit 30,38% Azid-N) aber schon bei  $h = 2$  cm; desgleichen detoniert das 2,4-Dimethylpyridin-diazido-kupfer (27, mit 33,13% Azid-N) ebenfalls vom Schlage leicht.

Daraus ist ersichtlich, daß die explosiven Eigenschaften der Komplexe nicht einzig und allein von %-Gehalt an Azid-N abhängen, sondern daß auch die in den Komplex eingeführten organischen Moleküle eine spezifische brisanzhemmende Wirkung ausüben.

### Zusammenfassung

Nichtelektrolyte des Kupferazids mit 38 organischen Basen sind dargestellt und ihre Eigenschaften auf den S. 309—323 beschrieben worden.

Außer diesen und den in der Z. f. anorg. u. allg. Chem. beschriebenen Komplexen mit Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Äthylendiamin, Propylendiamin, Pyridin, Anilin, p-Chlor- und p-Bromanilin und Monoäthanolamin konnten keine anderen Nichtelektrolyte als definierte Verbindungen mehr dargestellt werden, obgleich etwa 45 weitere organische Basen untersucht wurden. Mit den Basen: Isopropylamin, sekundärem Butylamin,  $\gamma$ -Picolin, Coniin und anderen Alkaloiden wurden keine Synthesen durchgeführt, da sie uns nicht zugänglich waren.

Über die Größe der Koordinatszahlen und das Verhalten der organischen Liganden siehe „Folgerungen“.