

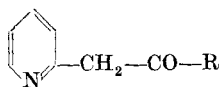
Untersuchungen an Picolylketonen. II¹⁾**Zur Komplexbildung der 2-Picolylketone**

Von E. UHLEMANN

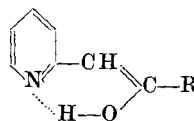
Inhaltsübersicht

Die Fähigkeit der 2-Picolylketone, Komplexverbindungen zu bilden, wird an einer Reihe oktaedrisch, eben und tetraedrisch konfigurierender Metalle überprüft und entsprechende Chelate mit Cr(III), Co(III), Fe(III), Cu(II), Pd(II), Ni(II), Co(II) und Be(II) dargestellt. Als Modellsubstanz dient dabei 2-Picolyl- β -naphthylketon. Stabilitätsbetrachtungen und magnetische Messungen weisen auf starke konvalente Bindungsanteile hin. Die erhaltenen Verbindungen werden mit denen des Benzoylacetaldoxims und des Benzoylacetoneimins verglichen.

Die Stoffklasse der 2-Picolylketone stellt ein Stickstoffanalogon zur Gruppe der β -Diketone dar. Wie diese liegen die 2-Picolylketone in Lösung in Form eines tautomeren Gleichgewichtes zwischen Ketoform (I) und Enolform (II) vor, wobei die letztere durch Bildung eines Wasserstoffchelates



(I)



(II)

zusätzlich stabilisiert wird. Für die Existenz solcher Chelate sprechen neben infrarotspektroskopischen Untersuchungen²⁾ auch die intensive — meist grüne — Farbreaktion mit Eisen-(III)-chlorid³⁾ und die Bildung von Schwermetallverbindungen. Von diesen werden die Kupferkomplexe zur Charakterisierung der Ketone verwendet³⁾. Für die Komplexbildung mit anderen Metallen liegen lediglich Empfindlichkeitstests durch Farb- und Fällungsreaktionen vor⁴⁾. Doch spielen bei diesen Proben Löslichkeitsver-

¹⁾ I. Mitt.: E. UHLEMANN, J. prakt. Chem. **14**, 281 (1961).

²⁾ R. F. BRANCH, Nature (London) **177**, 671 (1956).

³⁾ N. N. GOLDBERG, L., B. BARKLEY u. R. LEVINE, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4301 (1951).

⁴⁾ A. H. BECKETT, K. A. KERRIDGE, P. M. CLARK u. W. H. SMITH, J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 717 (1955).

hältnisse eine große Rolle, und es wird die Komplexbildung nicht ausgeschlossen, wenn der Test negativ verläuft. So gelang es LEVINE und Mitarbeitern, Kupfersalze von 2-Picolyl-methylketon und 2-Picolyl-äthylketon darzustellen³⁾, obwohl der Farbttest in diesen Fällen negativ verläuft⁴⁾. Es erschien deshalb nützlich, Schwermetallkomplexe in reiner Form zu isolieren und dann ihre Eigenschaften zu studieren. Um festzustellen, ob bei der Komplexbildung mit 2-Picolylketonen bestimmte räumliche Verhältnisse erfüllt sein müssen, wurden diese Substanzen mit verschiedenen Metallen der ersten Übergangsreihe umgesetzt, die als oktaedrisch, eben oder tetraedrisch konfigurierend bekannt sind. Dazu kamen noch Palladium und Beryllium. Als Modellsubstanz wurde 2-Picolyl- β -naphthylketon gewählt, weil sich seine Chelate durch gute Kristallisationstendenz auszeichnen. Reaktionsmedium waren methanolische Lösungen, die Metalle kamen dabei in Form ihrer Acetate oder Nitrate zum Einsatz. In letzterem Falle muß die bei der Komplexbildung freiwerdende Säure allerdings durch Zugabe von Natriumacetat unschädlich gemacht werden. In Gegenwart freier Salpetersäure bildet 2-Picolyl- β -naphthylketon leicht ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Nitrat. Auch das Perchlorat des Ketons ist nur wenig löslich. Einen Überblick über die mit 2-Picolyl- β -naphthylketon dargestellten Metallkomplexe gibt Tab. 1.

Tabelle 1
Eigenschaften der Metallchelate von 2-Picolyl- β -naphthylketon

Metall Wertig- keit	Zusammen- setzung des Chelates	Farbe, Kristalltracht	Schmelzpunkt	Löslichkeit				
				Äther	Metha- nol	Acet- ton	Benzol	Chloro- form
Cu(II) ¹⁾	1 : 2	olive Nadeln (Butanol)	179—182°	+	—	+	+	++
Ni(II)	1 : 2	hellolive Nadeln (Xylol)	195—197°	—	—	+	+	+
Pd(II)	1 : 2	orange Blättchen (Xylol)	244—247°	—	—	—	+	++
Be(II)	1 : 2	zitronengelbe Na- deln (Xylol)	248,5—251,5°	—	—	+	+	++
Co(III)	1 : 3	dunkeloliv (Aceton)	202—204°	—	—	—	+	++
Cr(III)	1 : 3	hellbraune, glänzende Blättchen (Xylol)	280—283°	—	—	—	+	+
Fe(III)	1 : 3	grün-schwarze Kri- stalle (Benzol)	184—186° Z.	—	—	+	++	++
Mn(III)	1 : 3	schwarzbraunes Pulver	Zersetzung bei 170°	—	—	—	+	+

— wenig löslich, + löslich, ++ sehr gut löslich

Es zeigt sich, daß die 2-Picolylketone, ähnlich wie β -Diketone und 8-Hydroxychinoline, sowohl ebene als auch tetraedrische und oktaedrische Anordnungen um ein Zentralatom einnehmen können. Sie stehen damit im Gegensatz zu anderen stickstoffhaltigen Liganden wie den Glyoximen, die vorwiegend nur in der Ebene koordinieren. Auch die β -Diketonimine, die aus β -Diketonen mit Ammoniak erhältlich sind⁵⁾, bevorzugen ebene Anordnung. So konnten mit Benzoylacetoneimin zwar Chelate mit Kupfer, Nickel und Palladium erhalten werden, keine eindeutigen Verbindungen aber mit Eisen und Kobalt*). Im Gegensatz zu β -Diketonen und Oxinen scheinen die 2-Picolylketone über eine gewisse Selektivität zu verfügen. Während nämlich Oxine und β -Diketone mit fast allen Metallen Chelate bilden, konnten bei einigen der untersuchten Metalle, wie Aluminium, Mangan(II), Zink und Cadmium keine Verbindungen mit 2-Picolyl- β -naphthylketon erhalten werden. Im Falle des Mangans erfolgt aber in alkalischer Lösung alsbald Oxydation zu Mangan-(III)-verbindungen. Ebenso verhält sich Kobalt, bei der Umsetzung von Kobaltacetat mit Picolylketon in alkoholischer Lösung entsteht unter der Wirkung des Luftsauerstoffs schnell das zudem auch schwerer lösliche Kobalt-(III)-chelate. Die Isolierung der intermediär gebildeten Kobalt-(II)-verbindungen scheint erfolgversprechend, wenn Komplexbildner zur Anwendung kommen, deren Kobalt-(II)-komplex entweder sehr schwer löslich sind oder wo aus sterischen Gründen die Oxydation verhindert wird. Tatsächlich konnte der Kobalt-II-komplex des schwer löslichen 2-Picolyl-diphenylketons erhalten werden. Dagegen erfolgt auch bei Anwendung des sterisch behinderten 2-Picolyl-mesitylketons sofort Oxydation zum Kobalt-(III)-chelate. Daraus kann geschlossen werden, daß durch sperrige Substituenten an der Ketogruppe keine Beeinträchtigung der Stabilität des Chelatringes eintritt. In Übereinstimmung damit liegt 2-Picolyl-mesitylketon wie alle anderen 2-Picolylketone im festen Zustand vollständig in der Enolform vor. Die Darstellung von Kobalt-(II)-chelaten gelingt unter dieser Bedingung nur bei Luftabschluß.

Aussagen über Konstitution und Bindungstyp der Chelate lassen sich vor allem bei Nickel-(II)- und Kobalt-(II)-Verbindungen aus magnetischen Daten gewinnen. Die Meßergebnisse, der an Metallverbindungen der 2-Picolylketone und einiger Analoger durchgeführten Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengestellt:

Der an allen Nickelkomplexen festgestellte Diamagnetismus weist im Sinne der Valenzbindungstheorie auf eine ebene Anordnung der Liganden

⁵⁾ L. CLAISEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 147 (1926).

*) Oktaedrisch gebaute 1:3-Komplexe mit Dimethylglyoxim und β -Diketoniminen konnten von den Elementen Rhodium¹²⁾ bzw. Chrom¹³⁾ dargestellt werden.

Tabelle 2
Magnetisches Verhalten einiger Nickel-, Kobalt- und Eisenchelate

	χ_g in $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} *$ (288 °K)		magnetisches Moment	Konfiguration
Bis-(2-picolyl- β -naphthylketo- nato)-nickel(II)		diamagnetisch		eben
Bis-(2-picolyl-diphenylketonato)- nickel(II)		diamagnetisch		eben
Bis-(benzoylacetaldoximato)- nickel(II)		diamagnetisch		eben
Bis-(benzoylacetaldehydphenyl- hydrazonato)-nickel(II) **)		diamagnetisch		eben
Bis-(benzoylacetaldoximato)- kobalt(II)	$4,61 \pm 0,10$		2,21 B. M.	eben
Bis-(2-picolyl-diphenylketo- nato)-kobalt(II)	$11,41 \pm 0,23$		4,09 B. M.	tetraedrisch
Tris-(2-picolyl- β -naphthylketo- nato)-kobalt(III)		diamagnetisch		oktaedrisch
Tris-(2-picolyl- β -naphthylketo- nato)-eisen(III)	$16,12 \pm 0,32$		5,55 B. M.	oktaedrisch

*) Für die Durchführung der magnetischen Messungen möchte ich Herrn Dr. R. PERTHEL vom Institut für Magnetische Werkstoffe in Jena der Deutschen Akademie der Wissenschaften recht herzlich danken.

***) experimentelle Daten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

um das Zentralatom hin. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die 2-Picolylketone charakteristisch von den β -Diketonen, deren Nickelkomplexe, sofern keine sterische Hinderung vorhanden ist, in Form paramagnetischer Assoziate mit oktaedrischer Konfiguration vorliegen und erst bei höheren Temperaturen in rote, diamagnetische, ebene Monomere übergehen⁶⁾. Besser zu vergleichen sind die Chelate der 2-Picolylketone mit analogen Derivaten der Salicylaldimine. Auch bei diesen sind die Nickelchelate diamagnetisch und von grüner Farbe. Ebenso sind die magnetischen Momente der Kobalt-(II)-komplexe gut vergleichbar. Sie weisen auf tetraedrische Konfiguration hin⁷⁾. Lediglich für Bis-benzoylacetaldoximato-kobalt(II) kann ebene Anordnung angenommen werden.

Von den dargestellten Metallchelaten der 2-Picolylketone neigen diejenigen, in denen keine inneren d-Bahnen der Metalle zur Bindung des Liganden zur Verfügung stehen Eisen(III), Mangan(III), Kobalt(II) zu Hydro-

⁶⁾ F. A. COTTON u. J. P. FACKLER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2818 (1961); **83**, 3775 (1961), L. WOLF u. E. BUTTER, im Druck.

⁷⁾ B. O. WEST, J. chem. Soc. (London) **1962**, 1374.

lyse- bzw. Redoxvorgängen; von anderen komplexbildenden Metallen wie Zink wurden überhaupt keine Komplexe erhalten. Daraus und aus der Existenz einer Berylliumverbindung ist der Schluß zu ziehen, daß die Tendenz zur Knüpfung kovalenter Bindungen gegenüber den ionischen Bindungsanteilen bei den 2-Picolylketonen überwiegt. Sie nehmen vermutlich eine Zwischenstellung zwischen β -Diketonen und 8-Hydroxychinolinen und den Glyoximen ein.

Beschreibung der Versuche

I. Darstellung der Komplexbildner

2-Picolyl- β -naphthylketon und 2-Picolyl-diphenylketon wurden bereits früher¹⁾ beschrieben. Die Darstellung von 2-Picolyl-mesitylketon erfolgte nach dem gleichen Verfahren.

β -Acetylnaphthalin

Die Ausbeute bei der Synthese dieser für die Darstellung von β -Naphthoesäure benötigten Substanz konnte durch Anwendung von Acetanhydrid²⁾ an Stelle von Acetylchlorid³⁾ wesentlich erhöht werden. Bei Acylierung von Naphthalin mit Acetylchlorid in Nitrobenzol wird viel Harz gebildet.

140 g (1,1 Mol) Naphthalin werden in 1500 ml gut getrocknetem Nitrobenzol gelöst und 270 g pulverisiertes wasserfreies Aluminiumchlorid in die Lösung eingetragen. Im Verlaufe von 15 Minuten tropft man nun unter Rühren 266 g (2 Mol) Essigsäureanhydrid zu. Die Mischung erwärmt sich, und es entweicht Chlorwasserstoff, zur Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde auf siedendem Wasserbad gerührt. Man läßt über Nacht stehen und gießt dann auf Eis. Die Nitrobenzolphase wird abgetrennt, durch Ausschütteln mit Natronlauge und Wasser gereinigt und schließlich destilliert. Das Keton geht zwischen 126—132° bei 2 mm über. Das Destillat wird mit Eis gekühlt, die gebildeten Kristalle zur Entfernung des flüssigen α -Acetylnaphthalins auf Ton abgepreßt und aus Xylol umkristallisiert. Ausbeute 105 g (56% d. Th.) Schmp. 54°.

2-Picolyl-mesitylketon

wird durch Acylierung von 2-Picolylithium mit Mesitylencarbonsäureäthylester in üblicher Weise erhalten. Das Reaktionsgemisch wird auf destillativem Wege aufgearbeitet und liefert ein gelbes Öl, das bald erstarrt.

Gelbe Kristalle (Cyclohexan); Schmp. 65—67,5°; Sdp. 150—155°/3 mm. Ausbeute 77% der Theorie.

Eisen-(III)-chloridreaktion: grün.

Analyse: ber.: N 5,85%; gef.: N 6,27%.

Kupferkomplex: Aus Kupferacetat und Komplexbildner in alkoholischer Lösung, dunkelbraune Kristalle (Alkohol), Schmp. 214—217°.

¹⁾ H. WEINELT, Privatmitteilung.

²⁾ A. ST. PFAU u. A. OFNER, *Helv. chim. Acta* **9**, 669 (1926).

(2-Picolyl- β -naphthylketon)-nitrat

0,6 g des Ketons löst man in der Hitze in 30 ml Methanol, gibt vorsichtig 2-normale Salpetersäure bis zur Farbaufhellung zu und läßt zur Kristallisation stehen. Nach Zusatz von etwas Äther werden die entstandenen weißen Nadeln des Nitrats abgesaugt.

Schmp. 168—172°.

Benzoylacetoneimin⁵⁾ und Benzoylacetaldoxim¹⁰⁾ wurden nach den Angaben der Literatur erhalten.

II. Darstellung der Metallchelate**1. Verbindungen der 2-Picolylketone****Bis-(2-picolyl- β -naphthylketonato)-nickel (II)**

0,6 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in 15 ml heißem Alkohol gelöst und in einem Guß zu einer ebenfalls in der Hitze bereiteten Lösung von 2,5 g des Komplexbildners in 15 ml Alkohol gegeben. Augenblicklich erfolgt Farbumschlag nach schwarzbraun, und der hellolivfarbene Komplex kristallisiert aus. Er wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Löslich in Pyridin.

Schmp. 195—197° (Xylol).

Analysenwerte: ber.: Ni 10,65%; N 5,06%;
gef.: Ni 10,64%; N 5,47%.

Bis-(2-picolyl-diphenylketonato)-nickel (II)

Analog voriger Verbindung aus 1,2 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Alkohol und 1,35 g des Komplexbildners in 50 ml Alkohol. 1,4 g gelbbraune Kristalle. Schmp. 218—220°.

Analyse: ber.: Ni 9,72% gef.: Ni 9,60%.

Bis-(2-picolyl-phenylketonato)-palladium (II)

0,266 g Palladiummetall werden durch Lösen in Königswasser und mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure in H_2PdCl_4 überführt. Die Lösung neutralisiert man mit KHCO_3 und tropft dazu unter Rühren eine methanolische Lösung von lg 2-Phenacetylpyridin³⁾. Der gebildete orange Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. 900 mg orange Nadelchen.

Schmp. 237—238°.

Analyse: ber.: Pd 21,37% gef.: Pd 21,22%.

Bis-(2-picolyl- β -naphthylketonato)-palladium (II)

Verfahrensweise wie oben. Orangerote Blättchen (Xylol), Schmp. 244—247°.

Analyse: ber.: Pd 17,81% gef.: Pd 17,82%.

Bis-(2-picolyl- β -naphthylketonato)-beryllium (II)

2,5 g des Komplexbildners werden in der Hitze in 50 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 0,94 g $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Methanol in der Hitze versetzt. Darauf gibt man noch einige ml einer gesättigten methanolischen Natriumacetatlösung zu und läßt

¹⁰⁾ L. CLAISEN u. R. STOCK, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 130 (1891).

einige Zeit stehen. Die gelben Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Ausbeute 2 g.

Schmp. 248,5—251,5°.

Analyse: ber.: Be 1,80% gef.: 1,79%.

Bis-(2-picolyl-diphenylketonato)-kobalt (II)

Man löst 1,5 g des Komplexbildners in 50 ml Alkohol und gibt dazu in der Siedehitze die Lösung von 0,6 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Methanol. Die Farbe der Lösung schlägt nach rotbraun um, und der Kobalt-(II)-Komplex kristallisiert in Form rotbrauner Kristalle aus. Nach 2 Minuten wird noch heiß abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Dunkelrotbraunes Kristallpulver, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Ausbeute 1 g.

Analyse ber.: Co 9,76% gef.: Co 9,51%.

Im Filtrat erfolgt unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes sehr bald Bildung des noch schwerer löslichen

Tris-(2-picolyl-diphenylketonato)-kobalt (III)

Schwarzbraune Nadelchen (Benzol).

Schmp. 192—193°.

Analyse: ber.: Co 6,73% gef.: Co 6,33%.

Tris-(2-picolyl- β -naphthylketonato)-kobalt (III)

1,2 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 2,4 g des Komplexbildners werden beide für sich in 30 ml heißem Methanol gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und die zwei Lösungen vereinigt. Bei mehrstündigem Stehen kristallisiert langsam eine schwarze Substanz aus (1,8 g), die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Zur Reinigung wird aus einer Soxhlet-hülse mit Aceton extrahiert.

Olivbraune Kristalle vom Schmp. 202—204°.

Analysenwerte: ber.: Co 7,39%; C 76,78%; H 4,55%;
gef.: Co 7,41%; C 76,52%; H 4,57%.

Tris-(2-picolyl-mesitylketonato)-kobalt (III)

Analog der vorstehenden Verbindung aus 1,2 g Kobaltacetat und 2,4 g des Komplexbildners in 50 ml Methanol. Bei längerem Stehen scheiden sich fast schwarze Kristalle ab. Schmp. 198—200°.

Analyse: ber.: Co 7,62% gef.: Co 7,68%.

Tris-(2-picolyl- β -naphthylketonato)-chrom (III)

1,15 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden zusammen mit 2,5 g 2-Picolyl- β -naphthylketon unter Erwärmen in 50 ml Dimethylformamid gelöst. Man gibt noch 7 ml Wasser und 10 g Harnstoff zu und erhitzt dann im Metallbad auf 110—135°. Nach 4 Stunden ist die Kristallisation schimmernder Blättchen zu bemerken. Nach weiteren 8 Stunden wird abgesaugt und

mit Dimethylformamid und Methanol gewaschen. Hellbraune, glänzende Blättchen vom Schmp. 280—283°. Ausbeute: 1,5 g.

Analysenwerte: ber.: Cr 6,58%; C 77,45%; H 4,59%;
gef.: Cr. 6,39%; C 77,60%; H 4,55%.

Tris-(2-picoly- β -naphthylketonato)-eisen (III)

1,34 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ löst man in 20 ml Methanol und gibt die erhaltene Lösung in der Hitze zu 2,5 g des Komplexbildners in 50 ml Methanol. Die Lösung nimmt eine schwarzgrüne Färbung an. Der Eisenkomplex kann nun durch schnelle Zugabe von alkoholischer Natriumacetatlösung zur Abscheidung gebracht werden: 3,5 g schwarzgrüne Kristalle. Zur Reinigung wird das Chelat aus einer Hülse mit Benzol extrahiert. Schmp. 184—186° Z. Beim Kochen mit Aceton wurde geringe Zersetzung beobachtet.

Analysenwerte: ber.: Fe 7,03%; C 77,08%; H 4,57%;
gef.: Fe 7,94%; C 76,38%; H 4,55%.

Tris-(2-picoly- β -naphthylketonato)-mangan (III)

0,72 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1,2 g des Ketons werden in je 60 ml heißem Methanol gelöst, die Substanzen gemischt und in die Lösung Sauerstoff eingeleitet. Die Lösung färbt sich langsam braun. Unter Rühren gibt man dann einige ml einer gesättigten alkoholischen Natriumacetatlösung zu. Der Mangan-(III)-komplex fällt als braunes Pulver aus (0,5 g). Zersetzungspunkt zwischen 167—173°.

Analyse: ber.: Mn 6,92% gef.: Mn 7,31%.

2. Metallchelate des Benzoylacetoneimins und Benzoylacetaldoxims

Bis-(benzoylacetoneiminato)-kupfer (II) ist bereits in der Literatur beschrieben¹¹⁾.

Bis-(benzoylacetoneiminato)-nickel (II)

1,2 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in 30 ml heißem Methanol gelöst und dazu in der Hitze schnell eine methanolische Lösung von 1,6 g Benzoylacetoneimin (30 ml) gegeben. Die Lösung färbt sich sofort rot, und ein rotes Nickelchelate kristallisiert in fast quantitativer Ausbeute aus. Rote Nadeln (Alkohol). Schmp. 251°. Die Substanz ist diamagnetisch.

Analyse: ber.: N 7,39% gef.: N 7,65%.

Bis-(benzoylacetoneiminato)-palladium (II)

0,4 g Palladium führt man, wie oben beschrieben, in eine Lösung von K_2PdCl_4 über. Dazu gibt man dann vorsichtig 1,2 g des Komplexbildners, gelöst in 20 ml Dimethylformamid. Es fällt sofort ein orangeroter Niederschlag. Nach einigem Stehen wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Kanariengelbe Nadelchen. Schmp. 241 bis 243°.

Ausbeute: 1.2 g.

Analyse: ber.: Pd 24,98% gef.: Pd 24,62%.

¹¹⁾ H. F. HOLTZCLAW, J. P. COLLMAN u. R. M. ALIRE, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1100 (1958).

Kupfer- und Nickelchelate von Benzoylacetaldoxim wurden in der herkömmlichen Weise aus Komplexbildnern und den Metallacetaten erhalten.

Bis-(benzoylacetaldoximato)-kupfer (II)

Dunkelbraune Nadeln (Alkohol) Schmp. 196—198°.

Bis-(benzoylacetaldoximato)-nickel (II)

Schwarzgrüne Nadeln (Alkohol) Schmp. 236,5—238,5°.

Analyse: ber.: Ni 15,32% gef.: Ni 15,31%.

Bis-(benzoylacetaldoximato)-kobalt (II)

2 g Benzoylacetaldoxim werden in 100 ml Methanol in der Hitze gelöst und dazu schnell eine methanolische Lösung von 0,75 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (10 ml) gegeben. Es scheiden sich rotbraune Kristalle aus, die sofort abgesaugt und gründlich mit Methanol gewaschen werden. In Lösung sind sie sehr oxydationsempfindlich. Man wäscht mit Äther nach und trocknet im Exsikkator unter Luftabschluß.

Analyse: ber.: Co 15,38% gef.: Co 14,94%.

Die Substanz besitzt keinen eindeutigen Schmelzpunkt.

Arbeitet man bei der Darstellung in stärkerer Verdünnung, so entstehen schwarzbraune Kristalle wechselnder Zusammensetzung.

Alle in der Arbeit angegebenen Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt.

Herrn Prof. Dr. L. WOLF und Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL möchte ich für förderndes Interesse und Unterstützung mit Institutsmitteln herzlich danken.

Frl. A. KRÖNING und Herrn R. MARTIN gilt Dank für sorgfältige Durchführung thermischer Analysen sowie für die Bestimmung von Metallgehalten und Werten der Mikroanalyse.

¹²⁾ F. P. DWYER u. R. S. NYHOLM, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 78, 266 (1946).

¹³⁾ J. P. COLLMAN u. E. T. KITTLEMAN, Inorg. Chem. (Washington) 1, 499 (1962).

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1963.