

Über Verbindungen des Nickels mit *o*-Phenylendiamin und 1, 3, 4-Toluylendiamin

Von

Fritz Feigl und Max Fürth

(Aus dem II. Chem. Institut der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1927)

Über die Komplexbildungsfähigkeit des *o*-Phenylendiamins hat neuerdings W. Hieber¹ Untersuchungen durchgeführt und ist hiebei zu sehr interessanten Ergebnissen gelangt. Unabhängig von diesen hatten wir schon vorher versucht,² festzustellen, in welchem Ausmaße die erstmalig von A. Grün³ ausgesprochene Ansicht zu Recht besteht, daß die Gegenwart des Benzolringes die Fähigkeit aromatischer Diamine zur Kompleksalzbildung herabsetzt.

In der Erwartung, daß Herr Hieber die von uns erhaltenen Verbindungen bereits isoliert haben dürfte und darüber wohl ausführlicher berichten wird, beschränken wir uns darauf, die Bruttoformeln unserer teils in alkoholischer teils in wässriger Lösung erzeugten *o*-Phenylendiamin-Komplexsalze anzugeben, welche offenbar An- und Einlagerungsverbindungen darstellen. Es sind dies:

Co Cl ₂ . 2 Phen.	Ni Cl ₂ . 2 Phen.	Cu Cl ₂ . Phen.
Co Cl ₂ . 4 Phen.	Ni Cl ₂ . 4 Phen.	Cu Cl ₂ . 2 Phen.
2 Co Cl ₂ . 3 Phen.	hellgraue und	Cu Cl ₂ . 4 Phen.
2 Co Cl ₂ . 7 Phen.	violette Form	Cu (NO ₃) ₂ . 2 Phen. H ₂ O
	Hg Cl ₂ . Phen.	Cu SO ₄ . 2 Phen. 2 H ₂ O

Phen. = *o*-Phenylendiamin.

Hingegen glauben wir, etwas ausführlicher über zwei Verbindungen des Nickels mit aromatischen *o*-Diaminen berichten zu dürfen, die ganz abweichend von den vorstehend angeführten Salzen zusammengesetzt sind; wir haben sie nach den bisherigen Untersuchungen als Amide des 4-wertigen Nickels aufgefaßt.

Zwei Verbindungen von den Bruttoformeln NiC₁₂H₁₂N₄ und NiC₁₄H₁₆N₄ erhielten wir bei Versuchen über die Einwirkung von wässrigem *o*-Phenylendiamin, beziehungsweise 1, 3, 4-Toluylendiamin auf amoniakalische Ni-Salzlösungen. Dabei entstehen in guter Ausbeute die angeführten Verbindungen als blauviolette amorphe Niederschläge von großer Beständigkeit, unlöslich in organischen

¹ Chem. Ztg. vom 7. April 1926.

² Vorliegende Arbeit bildet einen Teil einer von M. Fürth 1924 begonnenen und im Juli 1926 approbierten Dissertationsarbeit.

³ Ber., 43, 1062, 1910

Lösungsmitteln, teilweise löslich mit violetter Farbe in Pyridin,¹ Chinolin, Piperidin und Anilin. Von Alkalien werden sie nicht angegriffen, Alkalisulfide geben NiS, in Mineralsäuren und in Eisessig sind sie mit braunroter Farbe leicht löslich und bei Anwesenheit von KJ wird Jod in Freiheit gesetzt. Bei der Auflösung der Ni-Verbindungen in salzsaurer SnCl₂-Lösung tritt eine beträchtliche Verminderung des jodometrischen Wirkungswertes des SnCl₂ gegenüber einer Jodlösung ein. Die Verbindungen besitzen demnach oxydierende Eigenschaften, die ihren Bestandteilen nicht zukommen. Löst man die Ni-Verbindungen in verdünnten Mineralsäuren, so erhält man braune Lösungen; dieselben besitzen gegenüber nunmehr hinzugefügtem KJ oder SnCl₂ keine oxydierende Wirkungen mehr, was bei Bestimmung des Oxydationswertes zu beachten ist.

I. Ni(IV)-*o*-Phenylendiamid.

5 g NiCl₂ · 6H₂O wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak bis zur Bildung einer klaren blauen Lösung versetzt und zu einer wässrigen Lösung von 3 g *o*-Phenylendiamin hinzugefügt. Es tritt eine allmähliche Vertiefung der Farbe nach Blauviolett ein, beim Umschütteln trübt sich die Lösung und läßt einen blauvioletten amorphen Niederschlag ausfallen.² Nach 18stündigem Stehen wurde filtriert, mit Wasser auf farbloses Filtrat gewaschen, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther von etwaigen Zersetzungsprodukten des Phenylendiamins befreit. Da die Verbindung sich nicht umkrystallisieren läßt, wurde nach dem Trocknen über CaCl₂ nochmals mit Äther digeriert, um die letzten Reste von Verunreinigungen zu entfernen und nach abermaligem Trocknen zur Analyse gebracht.

Ni-Bestimmung durch Abglühen zu NiO;

C-, H-, N- » » Elementaranalyse.

0·1063 g Substanz gaben 0·0295 g NiO;
 4·173 mg » » 8·90 mg CO₂, 1·708 mg H₂O;
 3·385 mg » » 6·665 mg CO₂, 1·414 mg H₂O;
 1·777 mg » » 0·3205 cm³ N (745 mm, 20°).

Berechnet für Ni[C₆H₄(NH)₂]₂: 21·67% Ni, 53·17% C, 4·46% H, 20·69% N.

Gefunden: 21·84% Ni, 52·91, 52·89% C, 4·68, 4·61% H, 20·59% N.

Daß die Verbindung oxydierende Eigenschaften besitzt, wurde bereits erwähnt; führt man dieselben auf eine höhere Wertigkeitsstufe des Nickels zurück, so läßt die Gesamtanalyse noch keine Entscheidung darüber zu, ob das Nickel in der 3- oder 4-wertigen Form vorliegt,

¹ 0·1 g des *o*-Phenylendiaminsalzes lösen sich in 70 g Pyridin.

² Bei der Durchführung desselben Versuches im H-Strome kommt es zu keiner Niederschlagsbildung.

da im ersten Falle durch den Mehrwert von 1 Atom H Analysenzahlen gefordert würden, die den gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen entsprechen. Zur Bestimmung der Wertigkeit des Nickels wurden eingewogene Proben in Spitzflaschen in KJ-Lösung suspendiert, Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, mit HCl angesäuert, unter zeitweiligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen und hierauf das freigemachte Jod mit $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ abtitriert.

Einwage in Gramm	Freigemachtes Jod in Gramm und Verhältnis Ni:J					
	Ber. für Ni (III) Ni:J		Ber. für Ni (IV) Ni:J		Gef.	Ni:J
0·0355	0·0167	1:1	0·0335	1:2	0·0231	1:1·38
0·2029	0·0958	1:1	0·1916	1:2	0·1646	1:1·72
0·1473	0·0695	1:1	0·1391	1:2	0·1091	1:1·57

Die gefundenen Jodmengen sind kleiner, als es 4-wertiges Nickel, jedoch größer, als es 3-wertiges Nickel verlangt; die Ursache hiefür ist, daß einerseits das Jod zum Teil verbraucht wird, indem es Phenylendiamin oxydiert, andererseits, wie schon früher angegeben, bei der Lösung des Nickelsalzes in Säuren Verbindungen entstehen, die keine Oxydationswirkung mehr besitzen. Wenn 3-wertiges Nickel vorläge, dann müßten aus diesen Gründen die gefundenen Jodmengen kleiner sein, als es der Sollwert für Ni (III) verlangt; da sie höher sind, darf jedenfalls auf die 4-Wertigkeit des Nickels geschlossen werden.

Wird als Reduktionsmittel SnCl_2 statt KJ verwendet, dann erfolgt hälftige Oxydation, indem die halbe Menge des der 4-wertigen Nickelverbindung entsprechenden Sauerstoffes zur Oxydation des SnCl_2 und der Rest zur Oxydation von Phenylendiamin verbraucht wird, was sich auch durch die rotbraune Färbung der Lösung zu erkennen gibt; welcher Art die Oxydationsprodukte sind, die auf diese Weise und bei der Zersetzung des Ni-Salzes durch Mineralsäuren entstehen, konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen. Vermutlich handelt es sich um phenazinartige Verbindungen mit freien *o*-ständigen NH_2 -Gruppen, da in eisessigsaurer Lösung mit Phenanthrenchinon Niederschläge erhalten werden.

Einwage in Gramm	zur Rücktitration ver- braucht J in $\text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{J}$	Δ in		Ni:J
		$\text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{J}$	g J	
0·0595	13·10	2·25	0·02855	1:1·02
0·0552	13·40	1·95	0·02475	1:0·95
0·0589	13·00	2·35	0·02982	1:1·08

In 20 cm^3 salzsaure $SnCl_2$ -Lösung (entsprechend 15·35 cm^3 n/10 J) wurden eingewogene Proben des Ni-Salzes eingetragen, wobei sogleich Lösung erfolgt. Nach 10 Minuten Stehen wurde mit 50 cm^3 Wasser verdünnt und das überschüssige $SnCl_2$ unter Verwendung von Stärke als Indikator mit 0·1 norm. J-Lösung zurücktitriert. Die Resultate sind aus vorstehender Tabelle zu entnehmen.

II. Ni(IV)-1, 3, 4-Toluylendiamid.

5 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ wurden in möglichst wenig Wasser gelöst mit Ammoniak bis zur Bildung einer klaren blauen Lösung versetzt und zu einer wässrigen Lösung von 3 g 1, 3, 4-Toluylendiamin hinzugefügt. Nach 18 Stunden Stehen wurde filtriert, aus dem Filtrate wurde nach 14 Stunden ein weiterer Niederschlag erhalten, der, mit dem zuerst erhaltenen vereint, 24 Stunden mit starker NH_3 -Lösung digeriert wurde. Nach Filtration wurde, wie unter I. angegeben, weiter behandelt.

Ni-Bestimmung durch Abglühen zu NiO;

C-, H-, N- » » Elementaranalyse.

0·0495 g	Substanz	gaben	0·0125 g	NiO;
2·653 mg	»	»	0·4351 cm^3 N	(741 mm, 20°);
3·317 mg	»	»	6·858 mg	CO_2 , 1·667 mg H_2O .

Berechnet für $Ni[C_6H_3(CH_3)(NH)_2]_2$: 19·63% Ni, 56·21% C, 5·39% H, 18·75% N;

Gefunden: 19·48% Ni, 56·39% C, 5·62% H, 18·63% N.

Eine Bestimmung des Oxydationswertes vorstehender Verbindung mit $SnCl_2$ und Jod gab ein Verhältnis Ni:J = 1:1·61.

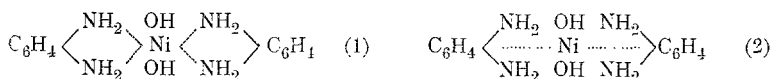
Nach Analyse und Oxydationswert der unter I und II beschriebenen Verbindungen haben wir sie als Amide des 4-wertigen Nickels aufgefaßt. Gegenüber dem Einwand, es könnten imidartige Verbindungen des 2-wertigen Nickels mit *o*-Chinoiniminen vorliegen, die aus den Diaminen unter den Versuchsbedingungen entstanden sein müßten, ist zu bemerken, daß ein *o*-Chinoidiimin aus *o*-Phenylendiamin, hergestellt von R. Willstätter und A. Pfannenstiel,¹ als eine außerordentlich unbeständige Verbindung beschrieben worden ist; wir konnten, von der absoluten ätherischen Lösung derselben ausgehend, durch Umsetzung mit Ni-Salzen zu der hier beschriebenen Verbindung nicht gelangen. Beweiskräftiger für die Annahme einer höheren Wertigkeit des Nickels in diesen Verbindungen dürfte der Umstand sein, daß das 1, 8-Naphthylendiamin mit $NiCl_2$ in ammoniakalischer Lösung gleichfalls einen, allerdings braunen, Cl-freien Niederschlag gibt, aus dessen Analyse zwar keine analoge Zusammensetzung

¹ Ber., 38, 2348 (1905).

sich ableiten ließ, da eine Reindarstellung bisnun nicht gelang, die aber gleichfalls das Nickel in einer höheren Wertigkeitsstufe enthalten muß, da sie aus angesäuerten KJ-Lösungen Jod in Freiheit setzt. Bei diesem Diamin ist jedoch durch die perständigen NH_2 -Gruppen eine Chinoniminform ausgeschlossen.

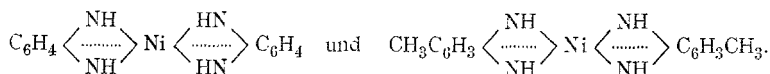
Bemerkenswert bei den vorstehend beschriebenen Verbindungen ist außer der höheren Wertigkeit des Nickels wohl auch das Auftreten der ansonsten basischen *o*-Diamine als Säurereste. Diesbezüglich dürften folgende Beobachtungen erwähnenswert sein. Eine Ni-Amidbildung erfolgt nicht beim Zusammenbringen von wässrigen Ni-Salzlösungen mit wässriger *o*-Phenylendiaminlösung, wenn als Neutralisationsmittel überschüssiges *o*-Phenylendiamin, Pyridin oder eine Aufschwemmung von BaO, ZnO oder MgO verwendet wird. Hingegen tritt sofortige Bildung ein, wenn von einer ammoniakalischen oder einer methylaminhaltigen NiCl_2 -Lösung oder von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in wässriger Suspension ausgegangen wird. Es scheint demnach, daß die Ni-Verbindung, die als Ausgangskörper dienen soll, schon jene Atomgruppen besitzen muß, die eine innermolekulare Neutralisation herbeizuführen imstande sind.

Der Mechanismus einer Ni-Salzbildung mit aromatischen *o*-Diaminen wäre dann unter der Annahme verständlich, daß zunächst Koordination von *o*-Phenylendiamin an $\text{Ni}(\text{OH})_2$ erfolgt; dafür kämen, je nachdem ob die N-Atome oder die C_6H_4 -Gruppen als Liganden wirken, folgende Koordinationsformeln in Betracht:¹



Sowohl nach (1) als auch nach (2) könnte dann die durch die dichte Packung bewirkte räumliche Nähe der OH- und NH_2 -Gruppen den Austritt von H_2O erleichtern.

Sowohl nach den die Entstehung betreffenden Überlegungen als auch nach den Eigenschaften (Beständigkeit, intensive Farbe und Oxydationswert) erscheinen uns für die hier beschriebenen Verbindungen folgende Koordinationsformeln berechtigt:



Sie stehen im Einklang mit der durch die Chemie der komplexen Verbindungen vielfach gewonnenen Erfahrung, daß höhere (und überhaupt anormale Wertigkeit) eines Metalles häufig erst in Komplexsalzen in Erscheinung tritt, zumal eine bereits früher

¹ Beim Ausgehen von ammoniakalischen Ni-Salzlösungen könnten analoge Vorstellungen gelten.

beschriebene Ni(IV)-Verbindung mit Dimethylglyoxim¹ gleichfalls komplexer Natur war.

Das vorliegende experimentelle Material sowie die daran geknüpften Erwägungen sind gewiß noch nicht hinreichend, um über die Konstitution dieser sehr eigenartigen Nickelverbindungen erschöpfende und ganz beweisende Aussagen zu machen; es wäre z. B. denkbar, daß chinoniminartige Verbindungen unter den Bedingungen der Versuche entstehen und durch Salzbildung mit Ni(II) stabilisiert würden. Vielleicht lassen weitere Versuche nähere Einblicke gewinnen.

¹ F. Feigl, Ber., 57, 758, 1924.
