

nicht nur von der Konzentration des reagierenden Amins, sondern auch von der totalen Basenkonzentration ab, wie es durch Versuche mit Zusätzen von tertiärem Amin bestätigt wurde. Dies ist im Einklang mit der postulierten Existenz einer ionisierten Form des Komplexes.

Day fand für monomere Ester lineare Abhängigkeit von der Esterkonzentration entsprechend dem Reaktionsschema. Wir fanden, daß die Anfangsgeschwindigkeit stärker als linear von der Polymerkonzentration abhängt, und es besteht auch eine starke Abhängigkeit vom Kopolymerverhältnis. Dies letztere ist wahrscheinlich auf eine abschirmende Wirkung der Leucingruppen zurückzuführen; ein solcher Effekt ist besonders plausibel, wenn das Polypeptidmolekül sich in der *Paulingschen* α -Konfiguration befindet, da die gegenseitige Beweglichkeit der Seitenketten in einem starren Molekül stark beeinträchtigt ist. Dieser Effekt wurde beobachtet sowohl beim Vergleich von Polyasparaginsäuremethylester mit 1:1-Kopolymerem von Leucin und Asparaginsäuremethylester als auch beim Vergleich der 1:1- und 3:1-Kopolymeren. Die starke Konzentrationsabhängigkeit ist ohne Zweifel ein Konfigurationseffekt und deutet auf eine bessere Zugänglichkeit der reagierenden Gruppen bei höherer Konzentration hin. Wenn dem wirklich so ist, so müßte der Effekt bei Reaktionen anderer Polymerer beobachtbar sein; dem Verfasser sind keine diesbezüglichen kinetischen Studien bekannt und weitere diesbezügliche experimentelle Arbeiten wären sehr erwünscht.

Ich bin Herrn Dr. *C. H. Bamford* für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet, Frau Dr. *D. M. Yates*, Herrn *W. E. Hanby* und Herrn Dr. *F. J. Weymouth* für die Herstellung der Polypeptide und hilfreiche Diskussionen, schließlich meinen Assistentinnen, Frau *B. M. Waller* und Fri. *J. M. Trethewey*, für ihre Hilfe bei der experimentellen Arbeit.

Über koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe der Formazylreihe.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Muvaffak Seyhan.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul.

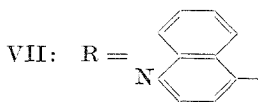
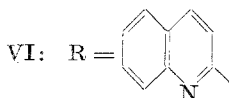
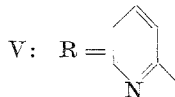
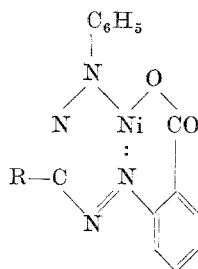
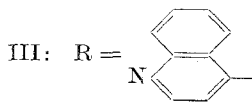
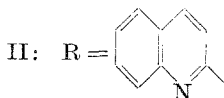
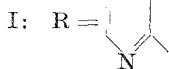
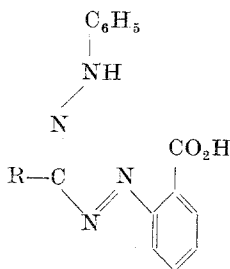
(Eingelangt am 18. April 1955.)

Es wird die Darstellung einiger koordinativ ungesättigter Nickelkomplexe der heterocyclischen Formazylreihe beschrieben.

Nickel betätigt in der Regel die Koordinationszahl vier und sechs. Es wurden allerdings in wenigen Fällen einige Nickelkomplexe isoliert,

bei denen das Nickel nur mit drei Liganden verknüpft und infolgedessen koordinativ ungesättigt ist. So gelang *P. Pfeiffer* und Mitarb., aus Salicylaldehyd-o-oxy-anil und Nickelacetat einen derartigen Nickelkomplex darzustellen¹. Auch *R. Wizinger* und *V. Biro*² beschrieben unlängst einige koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe der Formazylreihe.

In der vorliegenden kurzen Mitteilung wird nun über vier solche koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe der heterocyclischen Formazylreihe berichtet. Als Ausgangsstoffe zu ihrer Darstellung wurden das N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[pyridyl-(2)]-formazan (I)³, N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[chinolyl-(2)]-formazan (II)⁴, N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[chinolyl-(4)]-formazan (III) und N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[5,6-benzo-chinolyl-(2)]-formazan (IV)⁵ herangezogen, die mit Nickelsulfat in alkoholischer Lösung tiefgefärbige kristalline Komplexe liefern. Nach den Analysenresultaten werden diesen Komplexsalzen die folgenden Formeln V, VI, VII und VIII zugeschrieben:



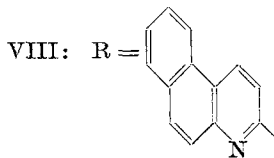
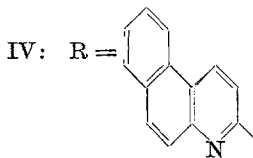
¹ J. prakt. Chem. (2) 149, 254 (1937).

² Helv. Chim. Acta 32, 901 (1949).

³ M. Seyhan, Chem. Ber. 87, 1125 (1954).

⁴ M. Seyhan, Chem. Ber. 87, 399 (1954).

⁵ M. Seyhan, Chem. Ber. 88, 214 (1955).



Experimenteller Teil.

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[pyridyl-(2)]-formazan (I)³.

Die Darstellung erfolgt durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit Pyridin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon. Dunkelrote Kristalle vom Schmp. 202° (Zers.).

Nickelkomplex (V).

Eine alkohol. Lösung von 70 mg der Verbindung I wird mit einer konz. wäßr. Lösung von je 70 mg Nickelsulfat und Natriumacetat versetzt und einige Min. auf dem Wasserbad gekocht. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen. Schwarzgrüne Kristalle, die bei 350° noch nicht schmolzen.

$C_{19}H_{13}O_2N_5Ni$ (402,1). Ber. N 17,43, Ni 14,59. Gef. N 17,38, Ni 14,46.

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[chinolyl-(2)]-formazan (II)⁴.

Die Darstellung erfolgt durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon. Dunkelrote Kristalle vom Schmp. 214° (Zers.).

Nickelkomplex (VI).

Die Verbindung wurde analog V aus 50 mg II und je 50 mg Nickelsulfat und Natriumacetat dargestellt. Schwarzgrüne Kristalle, die bei 350° noch nicht schmolzen.

$C_{23}H_{15}O_2N_5Ni$ (452,2). Ber. N 15,50, Ni 12,98. Gef. N 15,47, Ni 13,13.

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[chinolyl-(4)]-formazan (III).

280 mg Anthranilsäure werden in 1 cem konz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 170 mg Natriumnitrit bei — 5° diazotiert. Der Diazoniumlösung wird eine Lösung von 390 mg Chinolin-aldehyd-(4)-phenylhydrazon und 400 mg Natriumhydroxyd in 60 cem Methanol bei 0° zugegeben. Die Formazylverbindung fällt aus. Nach 2 Stdn. wird filtriert. Aus Alkohol umkristallisiert, dunkelrote Kristalle vom Schmp. 240 bis 241° (Zers.); Ausbeute 350 mg.

$C_{23}H_{17}O_2N_5$ (395,5). Ber. C 69,84, H 4,33, N 17,70.
Gef. C 69,94, H 4,42, N 17,54.

Nickelkomplex (VII).

Die Verbindung wurde analog V aus 70 mg III und je 70 mg Nickelsulfat und Natriumacetat dargestellt. Dunkelgrüne Mikrokristalle, die bei 350° noch nicht schmolzen.

$C_{23}H_{15}O_2N_5Ni$ (452,2). Ber. N 15,50, Ni 12,98. Gef. N 15,29, Ni 12,50.

N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[5,6-benzo-chinolyl-(2)]-formazan (IV)⁵.

Die Darstellung erfolgt durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit 5,6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon. Dunkelrote Kristalle vom Schmp. 204 bis 205° (Zers.).

Nickelkomplex (VIII).

Die Verbindung wurde analog V aus 90 mg IV und je 90 mg Nickelsulfat und Natriumacetat dargestellt. Schwarzgrüne Kristalle vom Schmp. 218 bis 219° (Zers.).

$C_{27}H_{17}O_2N_5Ni$ (504,1). Ber. N 13,89. Gef. N 13,93.

**Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitteilung XLI¹:
Dipolmomente einiger Tetra- und Hexa(hetero)halocyclohexane
der Konfiguration 1e2e4a5a, 1ea4ea und 1ea2e4ea5e.**

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider und E. Scheppeler.

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem².

(Eingelangt am 22. April 1955.)

α -1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 173° [1e2e(Br)-4a5a(Cl)] hat das Dipolmoment 2,69 D, gemessen in Benzol bei 26°³. Für das zum Vergleich herangezogene α -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174° [1e2e4a5a(Cl)] fanden wir unter den gleichen Versuchsbedingungen: 2,45 D. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Resultaten *E. Hetlands*⁴, der das Moment der zuletzt genannten Verbindung zu 2,36 D bestimmt hat (in Benzollösung bei 25°). Das Dipolmoment eines von uns aus Chlorierungsprodukten des Bromcyclohexans isolierten 1-Brom-2,4,5-trichlor-cyclohexan-Präparates¹ vom Schmp. 173° ist von Herrn Dr. *J. T. Shimozawa* gemessen worden. Der in Benzollösung bei 25° gefundene Wert 2,66 D⁵ spricht ebenfalls für eine 1e2e4a5a-Konfiguration. Wir schreiben dem bei 173° schmelzenden 1-Brom-2,4,5-trichlor-cyclohexan die Konfiguration *1e(Br)2e4a5a(Cl)*

¹ Mitt. XL (mit *W. Triebel*), Chem. Ber. (im Druck).

² *Anschrift für den Schriftverkehr*: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ In Mitt. XVIIIa [Mh. Chem. 84, 1241 (1953)] ist versehentlich 1,69 D angegeben worden.

⁴ Acta Chem. Scand. 2, 681 (1948).

⁵ Briefliche Mitteilung vom 30. Oktober 1954.