

Vinylbrenzcatechincarbonat zeigt folgende Reaktionen: Mit Eisenchlorid bräunlichgelbe Färbung, wie Dioxybenzalmalonsäurecarbonat, die durch Soda violettbraun wird; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich rötlichorange, mit Wasser entsteht eine bläulich-weiße, amorphe Fällung; Silberlösung wird schon ohne Ammoniak allmählich schwarz, mit Ammoniak spontan. Mit Alkalien geht es mit tiefgelber, rasch dunkelnder Farbe in Lösung. Bromwasser erzeugt eine harzige Fällung.

Bei der trocknen Destillation entstehen noch andere, nicht näher untersuchte Substanzen in geringer Menge.

496. L. Tschugaeff: Über Kobalti-dioximine. II.

[XI. Mitteilung über Komplexverbindungen aus dem Chem. Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 27. Juli 1907.)

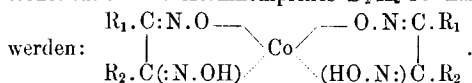
Von den bereits in sehr großer Anzahl bekannten Metallammoniakaten verdienen in mancher Hinsicht besonderes Interesse diejenigen Verbindungen, welche die sämtlichen Komponenten des komplexen Moleküls in nicht-ionisiertem Zustande (in der ersten Sphäre nach A. Werner) enthalten, und zwar sind sie beim Studium der Komplexverbindungen von ähnlicher Bedeutung geworden wie z. B. die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Für die planmäßige Erforschung der Metallammoniakate ist es deshalb von großer Wichtigkeit, allgemeine Methoden zur Darstellung derartiger nicht-ionisierter Anlagerungsverbindungen kennen zu lernen, und da solche Methoden namentlich in der Kobaltiakreihe kaum bekannt sind, so schien es mir von einigem Interesse, über zwei ziemlich allgemeine Reaktionen in aller Kürze zu berichten, welche die Darstellung einer Reihe nichtleitender Komplexverbindungen ermöglicht haben.

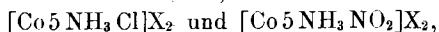
Vor kurzem habe ich bereits zwei derartige Verbindungen beschrieben¹⁾, die zur Klasse der von mir zuerst aufgefundenen Dioximine angehören. Es sind dies die beiden Kobaltverbindungen²⁾

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2692 [1906]. Untersuchungen über Komplexverbindungen (Moskau 1906), S. 89 u. ff.

²⁾ In dieser Mitteilung werden wir wie früher für das Dioximolekül $R_1.C(N.OH).C(N.OH).R_2$ das Symbol DH_2 gebrauchen. Die mutmaßliche Konstitution des Atomkomplexes D_2H_2Co kann folgendermaßen ausgedrückt werden:



$[\text{CoNH}_3\text{ClD}_2\text{H}_2]$ und $[\text{CoD}_2\text{H}_2\text{NH}_3\text{NO}_2]$ ¹⁾, von welchen in der ersten das Chloratom, in der zweiten die Nitritogruppe als unmittelbar an das Kobaltatom gebunden gedacht werden muß. Die beiden Verbindungen lassen sich nach prinzipiell einer und derselben Methode darstellen, nämlich durch Wechselwirkung von Dimethylglyoxim mit den Derivaten der Pentamminreihe,



in Gegenwart von überschüssigem Ammoniumacetat.

Hierbei hat es sich herausgestellt, daß zum Gelingen der Operation die Gegenwart überschüssiger Säure (Essigsäure) von Wichtigkeit ist. Wird dagegen das während der Reaktion reichlich entstehende Ammoniak nicht sofort gebunden, so lagert es sich in die ursprünglich gebildete Verbindung ein, und es entsteht ein Derivat der Diamminreihe:



Wir haben uns zunächst die Aufgabe gestellt, nachzuprüfen, ob diese Methode einer weiteren Verallgemeinerung fähig sei, und ob sich mit ihrer Hilfe auch weitere Repräsentanten der Reihe $[\text{CoNH}_3\text{XD}_2\text{H}_2]$ darstellen lassen.

Es hat sich hierbei erwiesen, daß man in ganz ähnlicher Weise, wie die Nitrito- und Chlorverbindungen, auch die entsprechende Bromverbindung erhält, indem man das Brompentamminbromid mit Dimethylglyoxim in Wechselwirkung bringt.

Die hierbei stattfindende Reaktion entspricht der folgenden Gleichung:



Die in fast theoretischer Ausbeute entstehende Bromverbindung $[\text{CoNH}_3\text{BrD}_2\text{H}_2]$ erwies sich als ein typischer Nichtelektrolyt, da sie den Strom nur äußerst schlecht leitet und auf Silbernitrat in der Kälte nur langsam in Reaktion eintritt. Beim Umkrystallisieren aus heißem, mit etwas Essigsäure versetztem Wasser wird sie in sehr schönen, großen, glänzenden Nadeln von rötlichbrauner Farbe erhalten, deren Analyse²⁾ die folgenden Resultate ergab:

0.1974 g Sbst.: 0.0798 g CoSO_4 . — 0.1674 g Sbst.: 26.7 ccm N (16.5°, 744.5 mm). — 0.1819 g Sbst.: 29.2 ccm N (17°, 734 mm). — 0.3854 g Sbst. (mit Kali destilliert): 0.01808 g NH_3 .

Ber. Co 15.27, N 18.17, N-amm.³⁾ 3.64.

Gef. » 15.38, » 18.17, 17.98, » 3.86.

¹⁾ Die beiden Verbindungen sind Derivate des Dimethylglyoxims.

²⁾ Einige in dieser Mitteilung angeführte Stickstoffbestimmungen sind von den Praktikanten des hiesigen Laboratoriums ausgeführt worden.

³⁾ Leicht abspaltbarer Ammoniakstickstoff.

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlicher Farbe ohne Gasentwicklung auf, und erst bei starkem Erhitzen erleidet sie totale Zersetzung. Eine bei 25° ausgeführte Leitfähigkeitsmessung ergab:

$$\nu = 2000. \quad \mu = 0.80.$$

Bei weiterem Studium der obigen Reaktion konnte festgestellt werden, daß sich dieselbe auf 1.2 Dioxime $\begin{matrix} R_1.C.C.R_2 \\ HO.N \ddot{N}.OH \end{matrix}$ mit verschiedenartigen Substituenten R_1 und R_2 ausdehnen läßt.

So habe ich durch Wechselwirkung von Xantho- bzw. Isoxanthosalzen $[Co_5NH_3NO_2]X_2$ mit Methyl-äthyl-glyoxim die schön kristallisierende Verbindung $[CoNH_3(NO_2)_2D_2H_2]$ erhalten können, welche sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol auszeichnet und eine fest gebundene Nitritrogruppe enthält.

Zur Analyse wurden die gelblichbraunen Krystalle aus heißem Alkohol unter Zusatz von Äther umkristallisiert und bei 100° getrocknet.

0.2020 g Sbst.: 0.0816 g $CoSO_4$. — 0.1123 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 749 mm).

Ber. Co 15.51, N 22.15.

Gef. » 15.37, » 22.30.

Die Verbindung leitet den elektrischen Strom fast gar nicht und bewirkt keine Bläuung einer mit Schwefelsäure versetzten Jodkaliumstärkelösung. In ähnlicher Weise hat Hr. stud. J. Tischenko auf meine Veranlassung die Chloroverbindung $[CoNH_3D_2H_2Cl]^1$ aus dem Methyl-glyoxim, $CH_3.C(:N.OH).CH(:N.OH)$, und dem Purpureokobaltchlorid, $[Co_5NH_3Cl]Cl_2$, dargestellt. Auch diese Verbindung erwies sich als ein typischer Nichtelektrolyt.

Merkwürdigerweise versagte aber die Reaktion, als ich versucht habe, auf ähnliche Weise wie die Chloro- und Bromoverbindungen auch das entsprechende Nitratoderivat $[CoD_2H_2NH_3NO_3]$ darzustellen. Als einziges Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Dimethylglyoxim auf das Nitratopentamminnitrat, $[Co_5NH_3NO_3](NO_3)_2$, ließ sich nämlich das Nitrat der Diamminbase $[Co_2NH_3D_2H_2]NO_3$ erhalten.

Recht eigentümliche Verhältnisse liegen bei den Jodverbindungen vor. Jörgensen konnte bekanntlich keine Jodpentamminsalze, $[Co_5NH_3J]X_2$, darstellen, und auch jetzt sind in der Kobaltreihe noch keine Komplexverbindungen bekannt, welche fest gebundenes Jod enthalten.

¹⁾ Diese Verbindung soll demnächst in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

Nun tritt das Roseopentamminjodid, $[\text{Co}_5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]\text{J}_3$, sehr leicht mit Dimethylglyoxim in Reaktion, und wird hierbei für die Gegenwart von überschüssiger Essigsäure gesorgt, so bildet sich in reichlicher Menge die Jodverbindung $[\text{CoNH}_3\text{JD}_2\text{H}_2]$, welche in schönen, dunkelbraunen Nadelchen krystallisiert.

0.1978 g Sbst.: 0.0708 g CoSO_4 . — 0.1116 g Sbst.: 16.1 ccm N (20° , 746 mm). — 0.1633 g Sbst.: 23.4 ccm N (17° , 753 mm). — 0.5430 g Sbst. (mit Kali destilliert): 0.0216 g NH_3 .

Ber. Co 3.62, N 16.21, N-amm. 3.24.

Gef. » 13.62, » 16.20, 16.48, » 3.27.

Leitfähigkeit bei 25° : $\mu = \text{ca. } 20$.

In dieser Verbindung ist das Jodatom zwar nicht so fest gebunden, wie in den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen, doch kann sie nach der Größe der Leitfähigkeit und nach ihrem chemischen Verhalten den beiden Vertretern der Monoaminreihe sicherlich an die Seite gestellt werden. Bringt man sie mit verdünntem Ammoniak bei Wasserbadwärme zusammen, so geht sie binnen weniger Minuten in das Jodid der Diamminreihe $[\text{Co}_2\text{NH}_3\text{D}_2\text{H}_2]\text{J}$ über, ein Vorgang, welcher von einem charakteristischen Farbenumschlag begleitet wird. Das hellbräunlich-gelbe Jodid wurde zur Reinigung aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Es erwies sich als identisch mit einem aus dem Chlorid der Diamminbase durch Umsatz mit Jodkalium dargestelltem Präparat. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

0.1327 g Sbst.: 22.1 ccm N (19° , 740 mm). — 0.4835 g Sbst. (mit Kali destilliert): 0.0368 g NH_3 .

Ber. N 18.71, N-amm. 6.24.

Gef. » 18.64, » 6.26.

Leitfähigkeit bei 25° : $\nu = 1000$; $\mu = 91.4$.

Das Jodid enthält ein ionisierbares Jodatom und ist zu doppelten Umsetzungen aller Art befähigt. Ein prägnanter Unterschied im chemischen Verhalten der beiden Jodverbindungen tritt beim Vermischen derselben mit angesäuerter Kaliumnitrit-Stärke-Lösung hervor. Die Blaufärbung wird hierbei nur durch das Jodid der Diamminbase bewirkt.

In dem eben geschilderten Verhalten des Roseopentamminjodids ist es eine recht bemerkenswerte Tatsache, daß das Jodatom, welches sich sonst als unfähig erweist, unmittelbar an das Kobaltatom zu treten, beim gleichzeitigen Eintritt des Dioximradikals diese Fähigkeit wieder erhält. Offenbar haben wir es hier mit einer spezifischen Wirkung der Atomgruppe D_2H_2 zu tun, unter deren Einfluß das Komplexmolekül als Ganzes stabilisiert und die Haftintensität des Jodatoms gegenüber dem Kobaltatom außerordentlich erhöht wird.

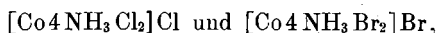
Ebenso auffallend erscheint das Verhalten des Roseojodids im Vergleich zu den entsprechenden Chlor- und Bromsalzen. Das Roseopentamminbromid, $[\text{Co } 5 \text{ NH}_3 \text{ H}_2\text{O}] \text{Br}_3$, gibt mit Dimethylglyoxim höchstens Spuren von der Verbindung $[\text{CoNH}_3 \text{BrD}_2 \text{H}_2]$, und das Roseochlorid gibt in diesen Verhältnissen überhaupt keine Chloro-Verbindung ¹⁾ $[\text{CoClNH}_3 \text{D}_2 \text{H}_2]$.

Diese Sonderstellung, welche dem Roseojodid zukommt, wird wohl in der außerordentlichen Beweglichkeit des Jodatoms ihren Grund haben, welches sich verhältnismäßig leicht aus der äußeren in die innere Koordinationssphäre verschieben läßt.

Diese große Beweglichkeit des Jodatoms, welche auch beim Vergleich der 3 Verbindungen $[\text{CoNH}_3 \text{ClD}_2 \text{H}_2]$, $[\text{CoNH}_3 \text{BrD}_2 \text{H}_2]$ und $[\text{CoNH}_3 \text{JD}_2 \text{H}_2]$ sehr deutlich hervortritt, erinnert lebhaft an das Verhalten der organischen Halogenderivate ²⁾, in welchen sich bekanntlich ebenfalls das Jodatom durch die maximale Reaktionsfähigkeit auszeichnet.

Nachdem das Verhalten der Pentamminkobaltiake gegenüber α -Dioximen studiert worden war, lag es nahe, auch verschiedene analoge Verbindungen, und vor allem die sehr reaktionsfähige Tetramminkobaltiake in dieser Hinsicht zu prüfen.

Es hat sich nun in der Tat erwiesen, daß die beiden bekannten Halogenverbindungen der Tetramminreihe, die Praseosalze:



ganz ähnlich wie die entsprechenden Pentamminderivate des dreiwertigen Kobalts mit Dimethyl-glyoxim unter Bildung der Verbindungen $[\text{CoClNH}_3 \text{D}_2 \text{H}_2]$ bzw. $[\text{CoBrNH}_3 \text{D}_2 \text{H}_2]$ reagieren.

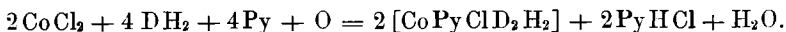
Auch die isomeren Croceo- und Flavosalze scheinen sich in ähnlicher Weise zu verhalten, doch sind hier zur definitiven Entscheidung der Frage noch weitere Untersuchungen nötig.

In der Wechselwirkung zwischen Dimethylglyoxim und den Kobaltiaken der Pentammin- und der Tetramminreihe haben wir somit eine ziemlich allgemeine Methode zur Darstellung von nicht-ionisierten Komplexverbindungen der Form $[\text{CoNH}_3 \text{XD}_2 \text{H}_2]$.

¹⁾ In meiner früheren Mitteilung (Ztschr. für anorgan. Chem. **46**, 160) findet sich die Angabe, daß kleinere Mengen des Chlorides, $[\text{Co}_2 \text{NH}_3 \text{D}_2 \text{H}_2] \text{Cl}$, auch aus dem Roseochlorid erhältlich sind. Diese Angabe hat sich indessen nicht bestätigt. Sie erklärt sich daraus, daß ich zu meinen ersten Versuchen käufliches, mit etwas Chlorpentamminchlorid (Purpureosalz) verunreinigtes Roseosalz benutzt habe.

²⁾ Auch an die von P. Walden festgestellte Tendenz gewisser organischer Jodide zur Ionisation sei an dieser Stelle gedacht.

Eine andere Methode von ganz ähnlicher, vielleicht sogar noch größerer Bedeutung, wurde zuerst für die Pyridinkobaltlake aufgefunden. Später hat es sich erwiesen, daß sie auch für eine Reihe anderer Basen anwendbar ist. Es handelt sich hierbei um einen Autoxydationsprozeß, welcher sich zwischen 1 Mol Kobaltosalz und 1 Mol Dimethylglyoxim in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von Pyridin oder einer ähnlichen Base bei Luftzutritt abspielt. So z. B. läßt sich die Bildung der Verbindung $[\text{CoClPyD}_2\text{H}_2]$ durch die folgende Gleichung darstellen:



Die Reaktion wurde mit Pyridin, α -Picolin, Isochinolin, Acridin usw. durchgeführt. Andererseits können statt des Chloratoms, Brom und Jod, sowie auch verschiedene elektronegative Atomgruppen: NO_2 , SCN , NCO , N_3 , in das komplexe Molekül eingeführt werden¹⁾. Auch das Dimethylglyoxim läßt sich durch andere 1.2-Dioxime, z. B. durch das Methyl-äthyl-glyoxim, substituieren.

In sämtlichen untersuchten Fällen wurden hierbei²⁾ braune bis rötlichbraune krystallinische Körper erhalten, welche in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln (auch in Wasser) kaum löslich sind und die Eigenschaften der typischen Nichtelektrolyte besitzen. Im folgenden sehen wir von der Beschreibung der einzelnen Verbindungen und deren Darstellungsweise ab und geben nur als Beispiel einige Details über die bereits erwähnte Pyridinverbindung $[\text{CoPyClD}_2\text{H}_2]$. Zur Darstellung dieser Verbindung werden 5 g krystallisiertes Kobaltchlorid und 5.5 g Dimethylglyoxim in 200 ccm Alkohol (von 95 %) in der Kochhitze aufgelöst und die filtrierte (noch heiße) Lösung mit 2 ccm reinen Pyridins versetzt. Nach 1—1½-stündigem Stehen an der Luft werden die ausgeschiedenen Krystalle auf dem Filter gesammelt, sukzessive mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und an der Luft oder im Exsiccator getrocknet. Gelblichbraune, oft unregelmäßig ausgebildete Krystalle.

0.1634 g Subst.: 0.0627 g CoSO_4 . — 0.1199 g Subst.: 18.3 ccm N (17°, 754 mm).

Ber. Co 14.61, N 17.39.

Gef. » 14.60, » 17.57.

Von den übrigen pyridinhaltigen Komplexen verdienen noch die Verbindungen $[\text{CoPyNCO}_2\text{D}_2\text{H}_2]$ und $[\text{CoPyN}_3\text{D}_2\text{H}_2]$ aus dem Grunde besondere Erwähnung, daß in denselben wohl die ersten Metallamin-

¹⁾ Oft empfiehlt es sich, hierbei statt des fertigen Kobaltosalzes ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Kobaltoacetat mit dem Alkalisalz der entsprechenden Säure (z. B. KJ, KSCN usw.) zu verwenden.

²⁾ Die Ausbeuten kommen meistens den theoretisch berechneten ziemlich nahe.

derivate der Cyansäure und der Stickstoffwasserstoffsäure vorliegen, welche den elektrischen Strom nicht leiten und die Atomkomplexe NCO und N_3 in nicht-ionogenem Zustande enthalten. Die fast vollständig unlöslichen, rotbraunen Krystalle der Verbindung $[\text{CoPyN}_3\text{D}_2\text{H}_2]$ zeichnen sich obendrein noch durch große Beständigkeit aus, was in Anbetracht der Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure recht auffallend erscheint.

0.1628 g Sbst.: 0.0609 g CoSO_4 . — 0.1310 g Sbst.: 31.6 ccm N (20°, 752 mm).

Ber. Co 14.37, N 27.36.

Gef. » 14.23, » 27.31.

Indem wir uns auf diese wenigen Angaben beschränken, schließen wir unsere Mitteilung mit einer Zusammenstellung der sämtlichen, von uns dargestellten und analysierten, nicht dissoziierbaren Komplexverbindungen der Kobaltidioximinreihe und verweisen betreffs der weiteren Details auf die demnächst erscheinende ausführliche Publikation.

Derivate des Dimethyl-glyoxims.

$[\text{CoNH}_3\text{ClD}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoNH}_3\text{BrD}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoNH}_3\text{JD}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoNH}_3\text{NO}_2\text{D}_2\text{H}_2]$.

$[\text{CoPyClD}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoPyJD}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoPyNO}_2\text{D}_2\text{H}_2]$,

$[\text{CoPySCND}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoPyNCO D}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoPyN}_3\text{D}_2\text{H}_2]$.

$[\text{CoIsochClD}_2\text{H}_2]^1)$, $[\text{CoAcrClD}_2\text{H}_2]^2)$.

Derivate des Methyl-äthyl-glyoxims.

$[\text{CoNH}_3\text{NO}_2\text{D}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoPySCND}_2\text{H}_2]$.

Derivate des Methyl-glyoxims.

$[\text{CoClNH}_3\text{D}_2\text{H}_2]$.

497. J. Popovici: Nitrierung des Benzoyl-vanillins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 9. August 1907.)

Nach den Versuchen von Tiemann³⁾ verhalten sich das Vanillin und die Vanillinsäure bei der Nitrierung durch Lösen in konzentrierter Salpetersäure völlig analog, indem sie beide vollständig oxydiert werden. Zu neuen Nitroderivaten des Aldehyds gelangte Pschorr⁴⁾, indem er an Stelle des Vanillins die Derivate desselben, das Acetvanillin und den Vanillinmethylether, in Salpetersäure löste und die Nitroprodukte durch Ausfällen mit Wasser isolierte.

¹⁾ Isoch = Isochinolin.

²⁾ Acr = Acridin.

³⁾ Diese Berichte 9, 945 [1876].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 3405 [1899].