

Die Untersuchung, bei deren Ausführung Mittel aus der Jubiläumstiftung der Deutschen Industrie zur Verfügung standen, wird auch auf die anderen Platinmetalle, besonders auf das Platin selbst ausgedehnt werden.

**174. K. A. Hofmann und Udo Ehrhardt:  
Innerkomplexe Metallsalze der Oxalsäure-Derivate und des  
Triform-oxims.**

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laborator. der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. April 1913.)

Nach dem Vorgange von H. Ley<sup>1)</sup> bezeichnet man als innerkomplexe Salze solche, in denen die Metalle gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzen an eine Molekül-Komponente gekettet sind. Z. B. ist im Cuprisalz der Aminoessigsäure das Kupfer mit seinen Hauptvalenzen an den Carboxyl-Sauerstoff gebunden, während seine Nebenvalenzen sich gegen die Aminogruppen betätigen. Durch diese vereinte Wirkung der Affinitätskräfte wird ein so hoher Grad von Sättigung innerhalb des Moleküls erreicht, daß derartige Salze weder hydrolytisch noch elektrolytisch dissoziieren und demgemäß die üblichen analytischen Reaktionen auf das betreffende Metall versagen. Da vielfach auch die Löslichkeit solcher Salze abnorm gering ist, eignen sie sich zu scharfen analytischen Trennungen. Es sei hier an die Fällung von Kobalt mittels  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol nach v. Knorre, an die Fällung von Nickel mittels Dicyandiamidin nach Großmann und mittels Dimethylglyoxim nach Tschugajew erinnert.

Noch allgemeiner erhellt die Bedeutung der innerkomplexen Salze aus dem von A. Werner<sup>2)</sup> geführten Nachweis, daß die Eigenschaft chemischer Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, von ihrer Eigenart, innere Metallkomplexsalze zu bilden, abhängt. Beizenziehende Farbstoffe sind hiernach konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen (Neben-

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 10: 954 [1904]; s. auch G. Bruni, R. A. L. (5) 13, 11 26 [1904].

<sup>2)</sup> B. 41, 1070 [1908].

valenz-) Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann.

Wir haben nun das Studium der innerkomplexen Salze von Kupfer, Nickel, Eisen und Mangan aufgenommen und zwar zunächst im Hinblick auf die Möglichkeit, neue Wege zur Auffindung und Trennung dieser Metalle zu finden. Als Säuren wählten wir die leicht zugänglichen und beständigen Derivate der Oxalsäure: Oxaminsäure, Oxamid, Semioxamazid, Oxalyl-hydrazid, Hydroxyl-oxamid, Oxalyl-hydroxamsäure und als einfachsten Vertreter der Oxime das Formoxim.

Die genannten Glieder der Oxalamid-Reihe erscheinen für den genannten Zweck deshalb besonders geeignet, weil sie die Bildung fünfgliedriger Ringe voraussehen ließen, auf deren Beständigkeit schon Werner<sup>1)</sup> hingewiesen hat. Die Beständigkeit hängt nun, wie wir fanden, von der Zahl der Amid- bzw. Imidgruppen in dem Sinne ab, daß in der vorstehenden Reihe Oxaminsäure die geringste, Oxalyl-hydrazid die höchste Fähigkeit zeigt, mit Kupfer und Nickel ein innerkomplexes Salz zu bilden. Parallel damit wächst die Beständigkeit gegen Essigsäure und ändert sich die Färbung der Kupfersalze von blau durch violett und rosa nach braun und für die Nickelsalze von grün nach orange-gelb. Diese mit der Zahl der Amid- bzw. Imidgruppen zunehmend schärfere Ausprägung des innerkomplexen Charakters erklärt sich aus der mit den Stickstoffatomen zunehmenden Zahl von Nebenvalenzen, die innerhalb des Moleküls auf das Metallatom wirken und bildet eine Bestätigung der von Ley entwickelten Anschauung, widerspricht aber der alten Auffassung über die Beständigkeit von Salzen insofern, als die stärkste saure Oxaminsäure die geringste Fähigkeit hat, gegen Alkali beständige Kupfer- oder Nickelsalze zu bilden, die in obiger Reihe folgenden stickstoffreicheren und damit weniger sauren Glieder dagegen zunehmend beständigere Verbindungen liefern.

Wie die Hauptvalenzen, so zeigen auch die Nebenvalenzen spezifisch individuell auswählenden Charakter; denn die Amid- bzw. Imidgruppen der Oxalamide betätigen sich gegen Kupfer und Nickel, nicht aber gegen Eisen oder Mangan, sowie ja auch das Ammoniak in wäßriger Lösung sich wohl mit Kupfer- und Nickelsalzen, aber nicht mit Mangan- oder einfachen Eisensalzen koordinativ verbindet.

---

<sup>1)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (1909), S. 246.

Um das Eisen innerkomplex zu binden, bedarf es der :N.O-Gruppe des Hydroxylamins, wie sie im Hydroxyl-oxamid, in der Oxalhydroxamsäure und ganz besonders im Formoxim tätig ist. Es äußert sich hier dieselbe spezifische Affinität des Eisens gegen die NO-Gruppe wie in den Eisenlacken der Nitroso-phenole, den Stickoxyd-ferrosalzen, den Nitroprussiden und ganz besonders in den Schwefeleisenstickoxydsalzen, z. B. dem Roussinschen Salz.

Besonderes Interesse beanspruchen die Verbindungen von Formoxim mit Mangan, Eisen, Nickel, weil ihre alkalischen Lösungen so enorm stark gefärbt sind, daß selbst die geringsten Spuren dieser Metalle dadurch erkennbar werden. Das Nickelsalz,  $\text{Ni}(\text{ON}.\text{CH}_3)_6\text{Na}_3$ , enthält zudem die sonst<sup>1)</sup> zur Salzbildung nicht befähigte Form des dreiwertigen Metallatoms.

### Experimenteller Teil.

Als Kriterium für das Vorhandensein innerkomplexer Salze dient zunächst die von den sonstigen Salzen abweichende, meist sehr intensive Färbung und dann die Beständigkeit gegen Alkalilauge und gegen Essigsäure.

Wir stellten demgemäß die nachfolgenden Beispiele in alkalischer Lösung dar und bewirkten die Krystallisation durch Zusatz von Methylalkohol.

Zur Analyse wurden die Präparate im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Die Oxaminsäure,  $\text{H}_2\text{N}.\text{CO}.\text{CO}_2\text{H}$ , bildet in Gegenwart von überschüssiger Kalilauge mit Nickel-, Eisen- oder Mangansalz keine Verbindung. Mit Kupferacetat und konzentrierter Kalilauge entstehen blauviolette, doppelbrechende Nadelchen, die aber mit überschüssiger Lauge namentlich in der Hitze Kupferoxyd abscheiden. Auch reines Wasser wirkt zersetzend.

Die Analyse der vakuumtrocknen Substanz entspricht der Formel  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}-\text{CO}.\text{NH})_2\text{K}_2$ .

0.4802 g Sbst.: 0.1220 g CuO, 0.2680 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.2903 g Sbst.: 0.1630 g  $\text{CO}_2$ , 0.0299 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1977 g Sbst.: 15.9 ccm N (24°, 763 mm).

Ber. Cu 20.12, C 15.20, H 0.64, N 8.90, K 24.76.

Gef. » 20.29, » 15.32, » 1.15, » 9.27, » 25.04.

<sup>1)</sup> E. Tubandt und W. Riedel, Z. a. Ch. 72, 219.

Das Oxamid,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , liefert unter den vorstehenden Bedingungen mit Eisen- oder Mangansalzen keine Verbindung, wohl aber mit Kupfer- und mit Nickelacetat.

Das Kupfer-Kalium-Salz,  $\text{Cu}(\text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_2\text{K}_2 + 1.5 \text{H}_2\text{O}$ , bildet rotviolette, doppelbrechende Nadeln, wird von Kalilauge zunächst mit violett-blauer Farbe gelöst und zerfällt dann langsam unter Kupferoxyd-Ausscheidung.

0.3215 g Sbst.: 0.0749 g CuO, 0.1660 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.2182 g Sbst.: 0.1127 g  $\text{CO}_2$ , 0.0439 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2212 g Sbst.: 33.0 ccm N ( $25^\circ$ , 748 mm).

Ber. Cu 18.65, C 14.07, H 2.07, N 16.44, K 22.94.

Gef. » 18.61, » 14.08, » 2.25, » 16.81, » 23.17.

Das Nickel-Kalium-Salz,  $\text{Ni}(\text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_2\text{K}_2$ , bildet hellgelbe, doppelbrechende Platten, löst sich in verdünnter Kalilauge zunächst mit goldgelber Farbe, zerfällt aber allmählich unter Nickelhydroxyd-Abscheidung.

0.2024 g Sbst.: 0.1905 g  $\text{NiC}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{H}_{14}$ , 0.1153 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.2295 g Sbst.: 0.1310 g  $\text{CO}_2$ , 0.0384 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1829 g Sbst.: 29.0 ccm N ( $20^\circ$ , 763 mm).

Ber. Ni 18.99, C 15.54, H 1.30, N 18.14, K 25.31.

Gef. » 19.11, » 15.57, » 1.87, » 18.54, » 25.26.

Das Oxamid bildet also in Gegenwart von freier Kalilauge ein innerkomplexes Nickelsalz, während die Oxaminsäure trotz ihrer stärker sauren Natur dies nicht vermag. Daraus erhellt die Bedeutung der in diesem Falle von den Amidgruppen bzw. Imidgruppen ausgehenden Nebenvalezen für die Bildung nicht dissoziierender innerkomplexer Salze.

Das Semioxamazid,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , bildet mit Kupfer- und Nickelacetat, nicht aber mit Eisen- oder Mangansalz in Gegenwart von konzentrierter Kalilauge schön krystallisierte, beständige innerkomplexe Salze.

Schon Kerp<sup>1)</sup> und Unger haben aus salzsaurem Semioxamazid und Kupferchloridlösung ein blaues Salz,  $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_5 \cdot \text{CuCl}_2$ , und ein grünes Salz,  $(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_4)_2\text{Cu}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , erhalten.

Unser Kupfer-Kalium-Salz krystallisiert aus stark alkalischer Tartratlösung von Kupferacetat und Semioxamazid in violett-rötlichen Nadeln, die, im Vakuum getrocknet, der Formel  $\text{Cu}(\text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2)_2\text{K}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  entsprechen.

0.6109 g Sbst.: 0.1269 g CuO, 0.2803 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.2880 g Sbst.: 55.5 ccm N ( $22^\circ$ , 772 mm).

Ber. Cu 16.73, N 22.13, K 20.58.

Gef. » 16.59, » 22.65, » 20.59.

In verdünnter Kalilauge löst sich dieses Salz mit rotvioletter Farbe, und scheidet erst in der Hitze allmählich Kupfer in reduzierter Form ab. Läßt man dieses violettrote Salz in feuchter Umgebung verweilen, so schreitet,

<sup>1)</sup> B. 30, 585 [1897].

von einigen Punkten ausgehend die Umwandlung in ein grünes Salz fort und es hinterbleibt schließlich ein basisch oxaminsaures Kupfer.

Das Nickel-Kalium-Salz vom Semioxamazid,  $\text{Ni}(\text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2)_2\text{K}_2$ , fällt aus der bichromatfarbenen alkalischen Lösung der Komponenten in goldgelben, zentrisch gruppierten, stark doppelbrechenden Stäbchen nieder, die sich in Wasser oder in verdünnter Lauge mit rotgelber Farbe unzersetzt auflösen.

0.1768 g Sbst.: 0.0396 g NiO. — 0.2193 g Sbst.: 0.1137 g  $\text{CO}_2$ . — 0.2028 g Sbst.: 43.5 ccm N (20°, 754 mm). — 0.2683 g Sbst.: 0.1408 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Ber. Ni 17.31, C 14.16, N 24.80, K 23.17.

Gef. » 17.60, » 14.14, » 24.79, » 23.54.

Diese beiden Salze hat Schiff<sup>1)</sup> bei seinen Arbeiten über die Biuretreaktion schon beobachtet.

Das Oxalyl-hydrazid,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , bildet in stark alkalischer Lösung mit Nickelacetat zunächst eine violette Verbindung; doch krystallisiert später nicht diese, sondern ein komplizierteres Produkt in gelben, sechsseitigen Prismen aus.

Das Kupfer-Kalium-oxalylhydrazid,  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2)_2\text{K}_2$ , krystallisiert aus der alkalischen moosgrünen Lösung in hellbraunen doppelbrechenden Nadeln, die sich in Wasser und in verdünnter Kalilauge mit grüngelber Farbe lösen und bei 270° verpuffen.

0.3010 g Sbst.: 0.0625 g CuO, 0.1389 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.1182 g Sbst.: 30.2 ccm N (21°, 759 mm).

Ber. Cu 17.00, N 29.98, K 20.91.

Gef. » 16.69, » 29.63, » 20.71.

Wie diese Beispiele zeigen, wird in der Oxalsäurereihe durch Häufung der Amid- bzw. Imidgruppen die Fähigkeit, mit Kupfer und Nickel innerkomplexe, abnorm gefärbte Salze zu bilden, gesteigert. Dies erklärt sich nach der eingangs gegebenen Auffassung von der Natur der innerkomplexen Salze daraus, daß mit der Zahl der Amid- bzw. Imidgruppen die zum Festhalten des Metalls erforderlichen Nebenvalenzen zunehmen.

Über die Verteilung der das Schwermetallatom und das Alkali salzartig bindenden Hauptvalenzen sind wir der Ansicht, daß hier stets Hydroxyl- und nicht Amid- oder Imidgruppen salzbildend wirken. Wir nehmen an, daß unter dem Einfluß des Alkaliüberschusses die normale Gruppierung der Säureamide,  $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ , in die auch von anderer Seite<sup>2)</sup> schon vielfach erwogene Imidoform  $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$  übergeht. Danach ist der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ersetzbar und

<sup>1)</sup> Schiff, A. 319, 300.

<sup>2)</sup> cf. Richter, Organische Chemie, 1909, I, 306.

man braucht nicht anzunehmen, daß Alkali vom Stickstoff in Gegenwart von Wasser gebunden wird. Eine Stütze für diese Auffassung ergibt sich aus der Zusammensetzung des Kupfer-natrium- und des Nickel-natrium-salzes vom Hydroxyloxamid, in denen mehr Metalläquivalente gebunden als Stickstoffatome vorhanden sind.

Vom Hydroxyl-oxamid,  $C_2O_2(NH.OH).NH_2$  bzw.  $HO_2C.C(NOH)NH_2$ , hat Schiff<sup>1)</sup> bereits nachgewiesen, daß ihm die Biuretreaktion zukommt und daß auch eine Nickelalkaliverbindung erhalten werden kann.

Schön krystallisierte Salze stellten wir aus Kupfer- und Nickelacetat mit Hydroxyl-oxamid bei Überschuß von wäßrig methylalkoholischer Natronlauge dar.

Das Kupfer-Natrium-Salz,  $Cu(ON.CO.CO.NH)_2Na_4 + 4H_2O$  scheidet sich aus der roten Lösung in rötlich violetten zentrisch gruppierten Nadeln ab und wird erst in der Hitze unter Oxydulfällung zersetzt:

0.2246 g Sbst.: 0.0421 g CuO, 0.1473 g  $Na_2SO_4$ . — 0.2316 g Sbst.: 27.0 ccm N (23°, 764 mm).

Ber. Cu 14.80, N 13.04, Na 21.61.

Gef. » 14.98, » 13.41, » 21.23.

Aus essigsaurer Lösung entsteht ein grünes Salz, dem wahrscheinlich die Formel  $HO Cu C_2O_2N_2H_3$  zukommt.

Das Nickel-Natrium-Salz,  $Ni(ON.CO.CO.NH)_2Na_4 + 2H_2O$ , krystallisiert in hellorangefarbigen sechseitigen, schräg abgeschnittenen Prismen von lebhafter Doppelbrechung. Zerfällt gegen 280°.

0.1535 g Sbst.: 0.0291 g NiO. — 0.2507 g Sbst.: 31.1 ccm N (23°, 762 mm). — 0.2828 g Sbst.: 0.2049 g  $Na_2SO_4$ .

Ber. Ni 15.09, N 14.41, Na 23.65.

Gef. » 14.90, » 14.34, » 23.46.

Auch mit zwei- und dreiwertigem Eisen bildet das Hydroxyl-oxamid rotgelbe bis gelbrote alkalische Lösungen, entsprechend der spezifischen Affinität der NO-Gruppe gegen Eisen. Für das Hydroxyl-oxamid hat Holleman die Formulierung  $HO_2C.C(NOH)NH_2$  erwogen, doch sind wir der Ansicht, daß im vorliegenden Falle also bei stark alkalischer Reaktion unter Bindung an das Schwermetall, das Hydroxyl-oxamid die Gruppierung  $HON:(HO)C.C(OH):NH$  annimmt, weil sich so am einfachsten die Bindung von drei Basenäquivalenten pro 1 Molekül erklärt. Danach wirken die Hydroxylgruppen normalerweise salzbildend und ihre Anzahl bestimmt die zur Basenbindung verfügbaren Hauptvalenzen, sowie bei den vorausgehenden Salzen von Oxamid, Semioxamazid, Oxalylhydrazid entsprechend dem Gehalt von zwei Hydroxylgruppen nur zwei Basenäquivalente gebunden werden.

<sup>1)</sup> A. 299, 258; 319, 300 und 321, 360.

Von der Oxal-dihydroxamsäure,  $\text{HON}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{NOH}$ , stellten Hantzsch und Desch<sup>1)</sup> durch Fällern aus essigsaurer Lösung ein tiefviolettcs basisches Eisensalz dar.

Wir erhielten aus der stark alkalischen, tiefbordeauxroten Lösung das Kupfer-Kalium-Salz,  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{H}_2)\text{K}_3$ , durch Fällern mit Methylalkohol in braunroten Nadelchen. Verpufft bei 180°. Die wäßrig-alkalische Lösung behält ihre tiefrote Farbe tagelang bei.

0.3610 g Sbst.: 0.0700 g CuO, 0.2257 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.2439 g Sbst.: 28.2 ccm N (22°, 758 mm).

Ber. Cu 15.28, N 13.48, K 28.20.

Gef. » 15.49, » 13.36, » 28.06.

Ganz analog zusammengesetzt ist das aus der rotgelben Lösung in bräunlichgelben, zentrisch gruppierten Nadeln ausfallende Nickel-Kalium-Salz,  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{H}_2)\text{K}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

0.3399 g Sbst.: 0.2297 g Nickeldimethylglyoxim. — 0.1983 g Sbst.: 0.1202 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.2338 g Sbst.: 0.0961 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1520 g Sbst.: 17.7 ccm N (23°, 759 mm).

Ber. Ni 13.68, C 11.19, N 13.06, K 27.33.

Gef. » 13.72, » 11.21, » 13.41, » 27.20.

Auch Eisen- und Kobaltsalze liefern mit der Oxal-dihydroxamsäure in Gegenwart von überschüssigem Alkali schöngefärbte, rotgelbe bzw. gelbrote Lösungen, während Mangansalz einfach in hellbräunlichen Flocken gefällt wird.

Die Fähigkeit der Benz-hydroxamsäure und ihrer Homologen, unter Bildung von innerkomplexen Salzen auf Eisen- und andere metall-oxydische Beizen färbend aufzuziehen, hat schon A. Werner<sup>2)</sup> nachgewiesen.

Wir erblicken in dem Verhalten von Hydroxyl-oxamid und Oxal-dihydroxamsäure gegen Eisenoxyd in alkalischer Lösung zu dem noch eine spezifische Fähigkeit der Stickoxyd-Gruppe, mit Eisen sich zu verbinden, die auch in den Schwefeleisen-stickoxyd-säuren, cf. Roussins Salz, und im Nitroprussidnatrium zur Geltung kommt. Im Hydroxylamin selbst kommt diese Wirkung nur andeutungsweise zum Ausdruck, so z. B. in der Löslichkeit von Nickelhydroxyd in Hydroxylaminkalilauge. Um so hervorragender tritt sie auf, wenn die :NOH-Gruppe doppelt an Kohlenstoff gebunden ist, wie dies im Formoxim,  $\text{H}_2\text{C}:\text{NOH}$ , der Fall ist.

Es ist schon seit längerer Zeit<sup>3)</sup> bekannt, daß Formoxim in Gegenwart von Kalilauge mit Kupfersulfat, Eisen- und Nickelsalzen inten-

<sup>1)</sup> A. 323, 1; Hantzsch, B. 27, 799 [1894].

<sup>2)</sup> B. 41, 1069 [1908].

<sup>3)</sup> Beilstein, Handbuch, Ergb. I, 490; Dunstan, Soc. 73, 353 und Bach, C. r. 126, 363.

sive Färbungen liefert, aber die Isolierung dieser Stoffe ist bis jetzt wohl noch nicht gelungen.

Wir erhielten die folgenden Salze aus der mittels Natriummethylat und Triformoxim-Chlorhydrat gewonnenen, vom Kochsalz abfiltrierten Lösung durch Zusatz der Acetate von Mangan, Eisen, Nickel. Die anfangs schwach gefärbten Lösungen nehmen aus der Luft Sauerstoff auf, bis die Oxydationsstufe der dreiwertigen Metalle erreicht ist und färben sich dabei überaus schön und intensiv. Man kann auch in rein wäßrigen Lösungen von Triformoxim und Lauge die genannten Metalle noch in den äußersten Verdünnungen von 1:1 Million erkennen.

Mit Mangano-salz erhält man zunächst eine gelbliche Lösung, die an der Luft sich sehr bald intensiv braunrot färbt, mit Nickelsalz anfangs eine fast farblose, blaßgrünliche Lösung, die dann intensiv braun wird, mit Ferrosulfat zuerst eine gelbrote Lösung, die allmählich tief violettrote Farbe annimmt.

Das Mangano-salz bildet stark glänzende, undurchsichtig schwarzbraune, rechteckige Platten, die sich in Wasser mit intensiv dunkelrotbrauner Farbe lösen, durch Säuren aber sofort entfärbt werden. Verpufft oberhalb 220°.

0.1732 g Sbst.: 0.0582 g  $Mn_2O_3$ . — 0.0903 g Sbst.: 0.0306 g  $Mn_2O_3$ . — 0.1182 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 757 mm).

$Mn(ONCH_2)_3 + 2 H_2O$ . Ber. Mn 24.62, N 18.85.

Gef. » 24.21, 24.41, » 19.04.

Um die Oxydationsstufe des Mangans zu bestimmen, wurde Manganoacetat mit Triformoxim-Chlorhydrat und überschüssiger Kalilauge unter dem abgesperrten Luftquantum in der Anhängelflasche bis zum konstanten Gasvolumen behandelt. Es ergab sich, daß pro 1 Mol. Manganoacetat 9—10 g Sauerstoff, also ziemlich genau 1 Äquivalent aufgenommen werden, wodurch die obige Formel mit dreiwertigem Mangan bestätigt wird.

Da Ferrisalz und Zinksalz bei der gleichen Behandlung mit Triformoxim-Kalilauge keine Volumenverminderung zeigten, darf man den Sauerstoffverbrauch dem Mangan und nicht dem Triformoxim zu rechnen.

Das Ferri-Natrium-Salz <sup>1)</sup>,  $Fe(ON.CH_2)_3H_2ONa_2$ , bläulich durchscheinende, sechseckige Platten, bildet einen schwarzen, krystallinen Überzug an den Gefäßwänden und glänzt in der Aufsicht schön blaugrün. Die wäßrig-alkalische Lösung ist tief violett gefärbt. Verpufft bei ca. 195°.

0.3706 g Sbst.: 0.0889 g  $Fe_2O_3$ . — 0.3290 g Sbst.: 0.2133 g  $CO_2$ . — 0.2736 g Sbst.: 49.4 ccm N (16°, 755 mm). — 0.2410 g Sbst.: 0.0966 g  $Na_2SO_4$ .

<sup>1)</sup> Zur Darstellung verwendeten wir das nach Ernst Späth, C. 1912, I, 1985, aus Ferrinitrat und Essigsäureanhydrid bereitete reine ziegelrote krystallisierte Ferriacetat. Das kompliziert zusammengesetzte käufliche Ferriacetat ist nicht brauchbar.



Ber. Fe 16.47, C 17.65, N 20.60, Na 13.53.

Gef. » 16.77, » 17.65, » 21.18, » 12.98.

Da bei der Darstellung aus Ferrisalz kein Sauerstoff aufgenommen wird, hat man dreiwertiges Eisen anzunehmen. Zur Bestätigung maßen wir die Sauerstoffaufnahme aus Ferrosulfat, Triformoxim-Chlorhydrat und überschüssiger Kalilauge in der Anhängflasche und fanden für 1 Mol. Eisenvitriol 7.6 g Sauerstoff, d. h. wie es die obige Formel verlangt, 1 Äquivalent.

Sehr merkwürdig ist das aus der anfangs fast farblosen, schwach grünlichen, alkalischen Lösung an der Luft allmählich unter intensiver Braunfärbung entstehende Nickelsalz,  $\text{Ni}(\text{ON} \cdot \text{CH}_2)_6 \text{Na}_3$ , weil in ihm der extreme Fall eines Salzes mit dreiwertigem Nickel vorliegt.

Dieses Salz setzt sich aus wäßrig-methylalkoholischer Lösung an der Glaswand in kugelig gruppierten, prächtig stahlblau glänzenden Aggregaten ab, löst sich in Wasser und auch in Lauge mit äußerst intensiver brauner Farbe auf. Verpufft gegen  $225^\circ$ , ist durch Dimethylglyoxim nicht direkt fällbar.

0.1876 g Sbst.: 0.1391 g Nickelglyoxim. — 0.2713 g Sbst.: 0.1804 g  $\text{CO}_2$ , 0.0941 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3284 g Sbst.: 62.8 ccm N ( $22^\circ$ , 760 mm). — 0.1479 g Sbst.: 0.0813 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

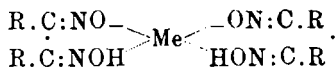
Ber. Ni 15.0, C 18.36, H 3.06, N 21.43, Na 17.60.

Gef. » 15.06, » 18.13, » 3.88, » 22.22, » 17.81.

Die Sauerstoffaufnahme in der Anhängflasche entsprach für 1 Mol. Nickelacetat 7.9 g, also einem Äquivalent Sauerstoff, während die Parallelversuche ohne Nickel keine Absorption ergaben.

Die Intensität der in alkalischer Triformoximlösung an der Luft schließlich erreichbaren Färbung ist für Mangan, Eisen und Nickel von derselben Größenordnung. Es läßt sich noch  $\frac{1}{1000}$  mg dieser Metalle als Sulfat pro 1 ccm Lösung nachweisen. Dieses Ergebnis stimmt mit der von Bach herrührenden Angabe überein, wonach 1 Tl. Kupfervitriol noch in 1 Million Tln. Wasser durch Formaldoxim in alkalischer Lösung sichtbar gefärbt wird.

Zum Verständnis der Struktur dieser sehr charakteristischen, äußerst intensiv gefärbten und gegen Alkalilauge beständigen Salze kann man sie mit den innerkomplexen Metalldioximen vergleichen. Diese sind nach Werner<sup>1)</sup> folgenderweise zu formulieren:



Die Komplexsalze des Formoxims  $\text{H}_2\text{C} : \text{NOH}$  unterscheiden sich hiervon durch das Fehlen typischer Valenzbindungen zwischen je zwei Kohlenstoffatomen. Da aber schon im freien Formoxim ungesättigte

<sup>1)</sup> Neuere Anschauungen [1909] 241.

Affinitäten vorhanden sind, die zu dem polymeren Triformoxim ( $\text{H}_2\text{C}:\text{NOH}$ )<sub>3</sub> führen, ist in unseren Salzen eine ähnliche Verteilung der Affinitätskräfte annehmbar und somit die Analogie zwischen diesen nach Farbe und Beständigkeit gleich auffallenden Stoffen mit den Dioximen gegeben.

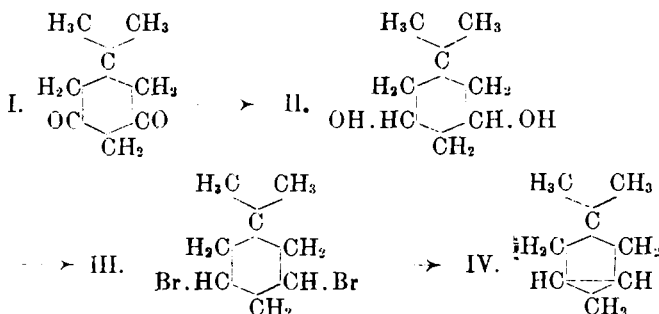
**175. N. D. Zelinsky und A. E. Uspensky:**

**Über das Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexan, seine Synthese und sein Verhalten bei der Reduktionskatalyse.**

(Eingegangen am 7. April 1913.)

Das für unseren Zweck notwendige Ausgangsprodukt wurde mit geringen Abweichungen nach Vorländer<sup>1)</sup> durch Kondensation von Natrium-malonsäureester mit frisch destilliertem Mesityloxyd hergestellt. Um das Dimethyl-hydroresorcin (Formel I) vollständig rein zu erhalten, genügt es, dasselbe einmal aus siedendem Benzol, worin es gut löslich ist, umzukristallisieren; in kaltem Benzol ist seine Löslichkeit dagegen gering.

Wir beabsichtigten, zum bicyclischen Kohlenwasserstoff durch folgende, bisher noch nicht ausgeführte Reaktionen zu gelangen:



**Dimethyl-(1.1)-cyclohexandiol-(3.5) (Formel II).**

Nach einigen erfolglosen Versuchen der Reduktion des Dimethyl-hydroresorcins durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Kohlensäure, wählten wir folgendes allgemeine Verfahren, welches ein gutes Resultat lieferte.

<sup>1)</sup> A. 294, 273, 314 [1896]. Die Beschreibung der Darstellung dieser Verbindung siehe: H. Meyer, »Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen«, Berlin 1909.