

Oxim	Metallsalz	Farbe der Lösung
Acetaldoxim	{ CoCl_2 CuCl_2	tiefbraun olivgrün
Isobutyraldoxim	{ CoCl_2 CuCl_2	tiefbraun dunkelgrün
β -Benzaldoxim	{ CoCl_2 CuCl_2	dunkelbrauner Niederschlag, löslich in CHCl_3 grüner Niederschlag, löslich in CHCl_3
β -Zimtaldoxim	{ CoCl_2 CuCl_2	brauner Niederschlag, löslich in CHCl_3 grüner Niederschlag, wenig löslich in CHCl_3

Eine genauere Untersuchung der hier entstehenden Verbindungen ist im Gange.

Versuch mit α -Benzil-dioxim.

Kupferchlorid, α -Benzil-dioxim: Man schüttelt eine alkohol. Lösung von 2 g Kupferchlorid ($\text{CuCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) mit 1 g fein pulverisiertem α -Benzil-dioxim. Nach 6–8 Stdn. filtriert man ab und krystallisiert den Rückstand aus Aceton um. Kleine, grüne Kryställchen, die sich leicht in Aceton, aber nur schwer in Alkohol, Chloroform und anderen Mitteln lösen.

0.2607 g Sbst.: 0.0414 g Cu. — 0.1757 g Sbst.: 8.54 ccn $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$.

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 15.48, Cl 17.27.

Gef. „ 15.88, „ 17.24.

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und durch die Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg sprechen wir unsern verbindlichsten Dank aus.

407. Walter Hieber und Fritz Leutert: Zur Kenntnis der spezifischen Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze, II.: Reaktionen von Ketoximen mit Metallsalzen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1927.)

Die wesentlichen Gesichtspunkte, unter denen die vorliegende Untersuchung unternommen wurde, sind bereits in der voranstehenden Mitteilung¹⁾ über Metallsalz-Verbindungen mit Aldoximen dargelegt worden. Um die besonders vom theoretischen Standpunkt aus interessierenden „spezifischen“ Metallsalz-Reaktionen mit Oximen näher zu ergründen, soll einerseits der sehr wesentliche Einfluß der Natur des betreffenden Metallsalzes untersucht werden, indem besonders die Halogenide des Kobalts, Nickels und Kupfers jeweils mit einem bestimmten Oxim zur Reaktion gelangen. Andererseits wird die Oxim-Komponente durch Substitution systematisch verändert, womit ein mehr oder minder starkes Hervortreten der sauren oder basischen Eigenschaften — entsprechend den früheren Betrachtungen über die Affinitäts-Verhältnisse der Oximgruppe — Hand in Hand geht. Bei Ketoximen ist so von vornherein je nach dem

¹⁾ B. 60, 2296 [1927].

Charakter der beiden Substituenten am Oxim-Kohlenstoffatom eine wesentlich größere Mannigfaltigkeit der Metallsalz-Reaktionen zu erwarten als bei Aldoximen, die sich hierin im ganzen recht ähnlich verhalten. Das Ziel ist zunächst die Aufdeckung von Regelmäßigkeiten, die das häufig wechselnde, spezifische Verhalten von Oximen gegenüber Metallsalzen mehr oder weniger tief verstehen lassen.

Von aliphatischen Ketoximen wurde Acetoxim auf sein Anlagerungsvermögen untersucht. Dasselbe gibt mit Kobaltchlorid und -bromid Additionsprodukte, deren Existenz sich sofort durch die Bildung einer intensiv blauen Lösung verrät, wenn man diese Salze mit oxim-haltigem Chloroform übergießt. Diese Reaktion ist spezifisch und außerordentlich empfindlich. Trotzdem sind die Additionsverbindungen in reiner Form nicht faßbar, insbesondere beim Nickel erhält man Substanzen, die gewöhnlich nur sehr geringe Mengen Oxim enthalten.

Um quantitative Unterschiede in der Anlagerungsfähigkeit von Acetoxim an Metallsalze festzustellen, wurde die Änderung der Gefrierpunkts-Erniedrigung gemessen, die eine Lösung des Oxims in Äthylbromid auf Zusatz der Metallbromide erfährt. Bei der Bildung von Anlagerungsprodukten mit mehr als 1 Mol. Oxim nimmt die molekulare Konzentration ab, der Gefrierpunkt muß also steigen. Dieser Effekt war bei Kobalt viel deutlicher als beim Nickel, am größten jedoch bei Kupfer. Hieraus ist zu schließen, daß die Tendenz zur Anlagerung beim Übergang von Kobalt und Nickel zu Kupfer zunimmt. In der Tat stimmt auch diese Feststellung mit den präparativen Befunden überein, denn es gelingt leicht, z. B. die Verbindung $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C:N.OH}$, ja sogar noch eine solche mit Kupferacetat, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{.CO.O})_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C:N.OH}$, zu isolieren.

Die Zunahme der Anlagerungs-Tendenz beim Kupfer²⁾ hängt indessen nicht ausschließlich mit dem elektropositiven Charakter³⁾ zusammen, denn die Fähigkeit zur Bildung von Metallsalz-Verbindungen mit Oximen wächst auch noch beim Übergang Kupfer \rightarrow Zink, wie aus einer Untersuchung von Billon⁴⁾ hervorgeht; insbesondere sind auch die Salze des 1-wertigen Kupfers ganz besonders befähigt, Additionsprodukte mit Oximen aller Art vom Typ $\text{CuCl} \cdot 2 \text{Oxim}$ ⁵⁾ zu bilden. Zweifellos kommen hier noch andere „spezifische“ Einflüsse in Betracht, die vorläufig nicht näher präzisiert werden können.

Deutliche Abstufungen in der Additionsfähigkeit gegenüber Oximen zeigen außerdem die verschiedenen Halogenide desselben Metalls. So lagern die Bromide bereits Acetoxim merklich leichter an als die Chloride, wie aus vergleichenden Messungen der Gefrierpunkts-Änderung nach dem

²⁾ vergl. Paneth und Thilo, über die Stabilität der Verbindungen $\text{DH}_2\text{.MeCl}_2$ in der Reihe $\text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$, Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 215 [1925]. — Analogien mit den Resultaten Paneths dürfen natürlich nicht von vornherein erwartet werden, da dort Innerkomplexbildung, also Salzbildung und Anlagerung zugleich, in Frage kommt und der Ringschluß die spezifische Affinität wesentlich beeinflusst. Die Innerkomplexbildung mit Dimethyl-glyoxim hat nach Paneth und Thilo ein Maximum beim Nickel.

³⁾ Entsprechend den Normalpotentialen $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{++} - 0.29$; $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{++} - 0.22$; $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 0.34$ Volt.

⁴⁾ C. **1926**, I 2693. — $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} - 0.77$ Volt.

⁵⁾ Comstock, Amer. chem. Journ. **19**, 488 [1897]. — Auch AgNO_3 und HgNO_3 geben leicht solche Additionsprodukte, vergl. z. B. Beck und Hase, A. **355**, 36 [1907].

beschriebenen Verfahren zu entnehmen war. Von den Jodiden schließlich gelang es sogar, bei Kobalt und Nickel leicht definierte Substanzen $\text{Co}(\text{Ni})\text{J}_2$, 2(3) Oxim (aus Aceton-Lösung) zu erhalten. Dies ist jedenfalls nicht ausschließlich eine Folge der (an sich ähnlichen) Aufweitungsarbeiten⁶⁾ der Halogenide, sondern die Affinität des Oxims zum Metall-Ion steht hier in starker Abhängigkeit von der Natur der Anionen, und zwar jedenfalls infolge deren verschieden starker Polarisierbarkeit⁷⁾.

In Übereinstimmung hiermit steht die interessante Beobachtung, daß unter geeigneten Bedingungen eine völlige Abdrängung des Jods vom Kation durch den Oxim-Rest eintreten kann. In alkoholischer Lösung erhält man aus Kobaltjodid und Acetoxim schön krystallisierte, tiefblaue Substanzen der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{J}, (\text{CH}_3)_2\text{C:N.O})_2$, in denen das Jod mehr oder weniger weitgehend durch den Oxim-Rest ersetzt ist. Es war unmöglich, vom Bromid oder Chlorid Salze dieser Art zu isolieren. Vermutlich beruht dies auf der besonders großen Deformierbarkeit des Jod-Ions, die so stark werden kann, daß ein Jod-Ion in ein Jod-Atom übergeht und dafür (letzten Endes) Wasserstoff aus dem Oxim frei wird⁸⁾.

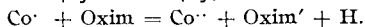
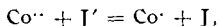
Ähnlich wie Acetoxim verhalten sich gegenüber Metallsalzen auch andere aliphatische Ketoxime, wie die Reaktion von Methyl-butylketoxim mit Kobaltchlorid in Chloroform ergab, die noch empfindlicher ist als diejenige mit Acetoxim. Eine bedeutende Abnahme in der Anlagerungsfähigkeit an Metallsalze findet dagegen statt, wenn man zu gemischten fettaromatischen Ketoximen übergeht. So konnte bei Acetophenon-oxim eine Addition an Kobalt- und Nickelhalogenide überhaupt nicht mehr festgestellt werden, nur noch mit Kupferchlorid bilden sich (in Chloroform) Substanzen mit 1–2 Mol. Oxim.

Die Bemerkung von Feigl⁹⁾, daß Kupferacetat mit Acetophenon-oxim ein „Kupfersalz“ gebe, ist gegenstandslos, denn auch hierbei findet eine Salz-Bildung überhaupt nicht statt. Es entsteht vielmehr, wie bei Acetoxim, eine Anlagerungsverbindung, die in Chloroform löslich ist und von Wasser oder Essigsäure sofort zersetzt wird. In reiner Form ist sie jedoch nicht mehr — wie bei Acetoxim — isolierbar; die Reaktion erinnert ganz an diejenige des Kobaltchlorids mit Acetoxim. In dem Verhalten

⁶⁾ Im Sinne der von H. G. Grimm festgestellten Gesetzmäßigkeiten über den Gang der Gitter-Energien, Ztschr. physikal. Chem. **102**, 113, 141 [1921].

⁷⁾ Also ähnlich wie bei den Ammoniakaten der Silberhalogenide (W. Biltz) oder den von uns untersuchten Äthylendiamin-Verbindungen der Thallium(III)-halogenide (F. Sonneckalb, Dissertat., Jena 1927).

⁸⁾ So unter dem deformierenden Einfluß des Co^{++} , z. B. nach:



Co^{++} würde hiernach als „Überträger“ des Elektrons vom Jod-Ion auf Oxim-Wasserstoff (H^+) fungieren. — Vergl. hierzu die Erklärung der bekannten Reaktion $\text{Cu}^{++} + 2 \text{J}^- = \text{CuJ} + \text{J}$ bei K. Fajans, Naturwiss. **11**, 165 [1923].

⁹⁾ Feigl, B. **58**, 2295 [1925]. — Die Grünfärbung, die hierbei in wasserfreien Mitteln auftritt, ist nicht entscheidend für Salzbildung oder Anlagerung (siehe exper. Teil, S. 2316). — Methyl-äthylketoxim verhält sich ebenso wie die anderen Ketoxime (im Gegensatz zu der Angabe Feigls!). — Daß Acyloin-oxime mit der Gruppierung: $-\text{CH}(\text{OH}).\text{C}(:\text{N.OH})-$ richtige Kupfersalze geben, steht damit nicht im Widerspruch, denn hierbei handelt es sich um Innerkomplexbildung (Ringschluß! — B. **60**, 2304 [1927]).

gegenüber Kupferacetat kommt somit die wechselnde Anlagerungsfähigkeit von Ketoximen zum Ausdruck.

Die nur noch sehr schwache Anlagerungsfähigkeit des Acetophenon-oxims an Metallsalze steht ferner in guter Übereinstimmung mit den früher¹⁰⁾ hervorgehobenen sterischen Regelmäßigkeiten. Nach Meisenheimer¹¹⁾ kommt dem Acetophenon-oxim die *syn*-Methylform zu. Die Addition kann somit nur in *syn*-Stellung zum Phenylrest erfolgen (Tetraeder-Schema für den koordinativ gesättigten N!¹²⁾, der jedoch den Stickstoff direkt mitbeansprucht und infolgedessen in seiner Basizität wesentlich abschwächt.

Das rein aromatische Benzophenon-oxim gibt schließlich auch mit Kupferacetat nur noch eine sehr schwache Reaktion; mit Kupferchlorid entsteht aber eine Verbindung $\text{CuCl}_2 \cdot \text{I Oxim}$ ¹³⁾.

Während somit die rein aliphatischen Ketoxime immerhin noch deutliche Tendenz zur Bildung von Anlagerungsverbindungen mit Metallsalzen besitzen, nimmt dieselbe mit der Einführung aromatischer (Phenyl-) Gruppen immer mehr ab (Verhalten gegen Kobalt- und Nickelchlorid bzw. Kupferacetat). Im ganzen ist die Anlagerungsfähigkeit von Ketoximen wesentlich schwächer als die der Aldoxime; die besonders interessierenden Unterschiede bei den Reaktionen mit verschiedenen Metallsalzen treten gerade deshalb hier hervor. Ist, wie bei den Aldoximen, der Oxim-Stickstoff noch relativ stark basisch, so werden dieselben verwischt; ebenso aber auch (verschiedenen Oximen gegenüber!), wenn die betreffenden Metallsalze eine besonders ausgeprägte Neigung zur Anlagerung besitzen, wie beim Kupfer(I)-, Kupfer(II)- oder Zinkchlorid.

Beschreibung der Versuche.

A. Acetoxim und Metallsalze.

Kobaltchlorid und Acetoxim. In wäßriger Lösung von Kobaltsalzen entsteht mit Acetoxim keine Verbindung. Suspensiert man aber wenig wasser-freies Kobaltchlorid in indifferenten Mitteln, wie Chloroform, Äthylbromid, Äther und anderen, in denen es völlig unlöslich ist, und fügt alsdann eine Spur Acetoxim hinzu, so erhält man sofort eine schöne kornblumen-blaue Lösung. Die Reaktion ist unter Einhaltung gewisser Bedingungen zum Nachweis kleiner Kobalt-Mengen geeignet.

Hierzu wird eine Probe der auf Kobalt zu prüfenden Substanz, sofern keine Halogenide vorliegen, mit Salzsäure bzw. mit Natriumchlorid-Lösung zur Trockne eingedampft. Alsdann wird sehr fein verrieben und eine kleine Menge des Substanzgemisches mit 1–2 ccm Chloroform und einem Acetoxim-Krystall versetzt. Die Chloroform-Lösung färbt sich rasch blau. Gegenwart von Nickelchlorid stört nicht, dagegen gehen Nickelbromid oder auch -nitrat, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, mit grünlicher Farbe in das Chloroform über. Die Reaktion wird daher am zuverlässigsten nur mit den Chloriden ausgeführt.

¹⁰⁾ B. **60**, 2302 [1927].

¹¹⁾ A. **446**, 205 [1926].

¹²⁾ W. Hieber und F. Sonneckal, A. **456**, 92 [1927].

¹³⁾ Hier von einer „Aliphatisierung“ zu reden (Feigl, l. c.) ist somit nicht begründet, wie bereits der Vergleich mit den Oximen des Acetophenons und Acetons zeigt. — CuCl_2 , ZnCl_2 und andere Metallsalze geben auch mit diesen aromatischen Oximen leicht Additionsprodukte, Comstock, l. c. u. Anm. 5.

Die Blaufärbung tritt noch deutlich erkennbar auf, wenn 1 g Substanz $\frac{1}{20}$ mg Kobalt enthält¹⁴⁾. Wichtig ist, die sehr feine Verteilung des Gemisches (Oberflächenwirkung!), ebenso, daß es möglichst wasser-frei¹⁵⁾ ist.

Die entsprechende Reaktion mit Methyl-butyl-Ketoxim (S. 2312) ist noch empfindlicher.

Störend ist die Gegenwart solcher Metallsalze, die sich leichter mit dem Oxim verbinden als Kobaltchlorid: Die Blaufärbung der Chloroform-Lösung verschwindet sofort auf Zusatz von Kupfer(I)-, Kupfer(II)-, Zinkchlorid und anderen Salzen (S. 2313).

Es gelingt jedoch nicht, aus der Chloroform-Lösung eine einheitliche Substanz zu isolieren. Beim Eindunsten entsteht lediglich ein Sirup, aus dem man mit Äther ein blaues Pulver erhalten kann. Es enthält neben unverändertem Kobaltchlorid eine Anlagerungsverbindung mit dem Oxim, die aber recht labil ist und das flüchtige Oxim z. B. schon im Vakuum abgibt. Die Analysen ergeben Werte, die einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ —1 Mol. Oxim auf 1 Mol. Kobaltchlorid entsprechen¹⁶⁾.

Die Änderung des Gefrierpunktes, die die Oxim-Lösung in Äthylenbromid auf Zusatz von wasser-freiem Kobaltchlorid erfährt, beweist einwandfrei, daß eine Anlagerung stattfindet: die molekulare Konzentration nimmt auf Zusatz von Kobaltsalz ab. Der Effekt ist nicht besonders groß, da neben der Anlagerungsreaktion die Dissoziation des in konz. Lösung dimolekularen Acetoxims einhergeht.

0.4357 g Acetoxim in 43.62 g Äthylenbromid: $\Delta = 0.960^\circ$.

(Ber. Mol.-Gew. 73.06. Gef. Mol.-Gew. 120.)

Nach Zugabe von 0.0900 g Kobaltchlorid: $\Delta = 0.915^\circ$.

Das Kobaltchlorid war bei diesem Versuch völlig gelöst. Nimmt man an, daß sich eine Verbindung $\text{CoCl}_2, 2$ Acetoxim gebildet hat, so entsprechen 0.0900 g Kobaltchlorid 0.1010 g Oxim. Das nicht gebundene, überschüssige Oxim, nämlich 0.3347 g, verursacht für sich eine Erniedrigung von $\Delta = 0.755^\circ$, unter Annahme desselben Betrages der Assoziation wie vor der Zugabe von Kobaltchlorid (Assoziat.-Grad: 0.783). Die Erniedrigung, die auf Rechnung der angenommenen Anlagerungsverbindung zu setzen ist, beträgt dann $\Delta = 0.16^\circ$, woraus sich ihr Molekulargewicht ergibt:

Ber. Mol.-Gew. 276. Gef. Mol.-Gew. 308.

Natürlich kann infolge der Überlagerung der Gleichgewichte diese Berechnung nur annäherungsweise gelten; die Abweichungen würden indessen ganz entschieden größer sein, wenn man die Existenz von Verbindungen mit mehr oder weniger Oxim (z. B. 1 oder 3 Mol.) zu Grunde legt.

Es darf somit als wahrscheinlich gelten, daß in der Lösung eine Anlagerungsverbindung des Kobaltchlorids mit 2 Mol. Acetoxim vorliegt.

Die Versuche mit Kobaltbromid und Acetoxim verlaufen analog wie beim Chlorid, es gelingt jedoch, krystallisierte Produkte mit wesentlich höherem Oxim-Gehalt, annähernd 2 Mol., zu isolieren.

Kobaltjodid, 2 Acetoxim: 3 g wasser-freies Kobaltjodid und 2 g Acetoxim (Mol.-Verhältn. 1:2) werden in trockenem Aceton durch Erwärmen gelöst und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet,

¹⁴⁾ Hierbei ist noch zu bedenken, daß im allgemeinen nur ein Teil des vorhandenen Kobalts als Additionsverbindung in das Chloroform übergeht.

¹⁵⁾ Evtl. einfach durch vorhergehendes Erwärmen im Reagensglas; die Reaktion mit $\text{CoCl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ ist viel weniger empfindlich.

¹⁶⁾ Analysen-Belege und nähere experimentelle Einzelheiten vergl. F. Leutert, Dissertat., Heidelberg 1927.

wobei man von Zeit zu Zeit den entstehenden Sirup mit wenig Aceton verdünnt. Die dunkelgrünen Krystalle werden mit dem gleichen Lösungsmittel behandelt, rasch abgesaugt und im Luft-Strom getrocknet. Die Verbindung krystallisiert in glänzenden, dunkelgrünen Prismen mit schiefer Endfläche. Sie ist nicht hygroskopisch, Wasser zersetzt jedoch sofort. Sie enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Aceton.

0.1442 g Sbst.: 0.0451 g CoSO_4 . — 0.1251 g Sbst.: 0.1181 g AgJ. — 0.2273 g Sbst.: 18.26 ccm $n_{10}\text{-KMnO}_4$.

2 $(\text{CH}_3)_2\text{C:N.OH}$, $\text{CoJ}_2 + \frac{1}{2} (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Ber. Co 11.87, J 51.08, Oxim 29.4.
Gef. „ 11.90, „ 51.03, „ 29.35.

Zur Oxim-Bestimmung löst man die Substanz in wenig Wasser unter Zusatz von 10—20 ccm verd. Schwefelsäure, fällt das Jod mit Silbersulfat, den Überschuß des Silbers mit Alkalichlorid und filtriert. Nun versetzt man mit 20 ccm gesättigter Eisenammoniak-alaua-Lösung, kocht 10—15 Min. am Rückflußkühler, fügt Phosphorsäure, Mangansulfat und 200 ccm ausgekochtes Wasser hinzu und titriert schnell mit n_{10} -Kaliumpermanganat-Lösung. 1 Mol. Oxim verbraucht 20000 ccm $n_{10}\text{-KMnO}_4$.

$\text{Co(J, (CH}_3)_2\text{C:N.O)}_2$: Diese Substanzen krystallisieren aus der alkoholischen Lösung von 3 g wasser-freiem Kobaltjodid und 1 g Acetoxim beim Eindunsten im Exsiccator über Calciumchlorid. Die Krystallisation dauert 8—10 Tage. Wird dabei der Sirup zu zähflüssig, so setzt man einige Tropfen Alkohol zu. Das Präparat wird durch Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel vom Sirup befreit, in einem Filtrierröhrchen mit Glasfritte rasch abgesaugt und ein gut getrockneter Luft-Strom hindurchgeleitet.

Die Substanz besteht aus kleinen, gut ausgebildeten, dunkelblauen Krystallen, die unter dem Mikroskop als Rhomben erscheinen. Sie ist in trockner Luft einige Zeit beständig, während Feuchtigkeit rasch zu einem braunen Pulver zersetzt. Das Jod wird, wie die Analysen zeigen, mehr oder weniger weitgehend durch den Oximrest verdrängt.

I. 0.1319 g Sbst.: 0.0773 g CoSO_4 . — 0.1101 g Sbst.: 0.0832 g AgJ. — 0.2687 g Sbst.: 25.33 ccm $n_{10}\text{-KMnO}_4$.

II. 0.0846 g Sbst.: 0.0533 g CoSO_4 . — 0.1661 g Sbst.: 0.1267 g AgJ. — 0.1966 g Sbst.: 19.86 ccm $n_{10}\text{-KMnO}_4$.

III. 0.0867 g Sbst.: 0.0673 g AgJ.

CoJ_2 , $\text{Co}[(\text{CH}_3)_2\text{C:N.O}]_2$. Ber. Co 22.86, J 49.20, Oxim 27.94.

CoJ_2 , 2 $\text{Co}[(\text{CH}_3)_2\text{C:N.O}]_2$. „ „ 24.6, „ 35.31, „ 40.09.

Gef. I. „ 22.29, „ 40.85, „ 34.43.

„ II. „ 23.96, „ 41.23, „ 36.88.

„ III. „ 41.96.

Mit Nickeljodid und Acetoxim entstehen beim Verdunsten der Aceton-Lösung der Komponenten im Vakuum über Schwefelsäure braune, krystalline Pulver, die, wie die Analysen zeigten, auf 1 Mol. Nickeljodid 2—3 Mol. Oxim enthalten.

Weitere Versuche mit Acetoxim und Nickelhalogeniden verliefen, wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt, ganz ähnlich wie beim Kobalt¹⁷⁾.

Kupferhalogenid und Acetoxim: Versetzt man eine alkoholische Lösung von Kupfer(II)-halogenid mit Acetoxim, so krystallisiert alsbald unter Reduktion die Verbindung CuX , 2 Acetoxim in farblosen Tafeln aus¹⁸⁾.

¹⁷⁾ F. Leutert, Dissertat., Heidelberg 1927.

¹⁸⁾ Comstock, l. c.

Die Änderung des Gefrierpunktes einer Lösung von Acetoxim in Äthylenbromid nach Zusatz von Kupfer(II)-halogenid beweist jedoch einwandfrei, daß auch hier Anlagerung ohne Reduktion eintritt. Die molekulare Konzentration nimmt bedeutend ab, während sie bei der Bildung von Kupfer(I)-salz durch die freiwerdende Salzsäure sich vergrößern müßte:

0.2306 g Acetoxim in 43.62 g Äthylenbromid: $\Delta = 0.564^0$.

Nach Zusatz von 0.2002 g Kupferbromid: $\Delta = 0.459^0$.

Schließlich gelang es, die Verbindung CuCl_2 , 1 Acetoxim darzustellen: Gleiche Teile der wasser-freien Komponenten (CuCl_2 und Acetoxim) werden mit wenig reinem, trockenem Chloroform innig verrieben, wobei die Mischung nach kurzer Zeit zu einem Brei erstarrt. Nach dem Absaugen, Waschen mit CHCl_3 und Trocknen im Vakuum-Exsiccator ist die Substanz genügend rein. Grünlichgelbe Nadelchen, die etwas hygroskopisch und in indifferenten Mitteln unzersetzt löslich sind.

0.2150 g Sbst.: 0.0651 g Cu. — 0.1176 g Sbst.: 11.26 ccm n_{10} - AgNO_3 . — 0.2130 g Sbst.: 20.82 ccm n_{10} - KMnO_4 .

$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}.\text{OH}$, CuCl_2 . Ber. Cu 30.63, Cl 34.17, Oxim 35.2.

Gef. „ 30.3, „ 33.95, „ 35.7.

Kupferacetat, Acetoxim: Man fügt zu einer gesättigten alkohol. Lösung von 3 g Acetoxim eine solche von 4 g Kupferacetat (Mol.-Verhältn. ca. 2:1) und engt im Vakuum über Schwefelsäure ein. Die smaragdgrünen Krystalle werden abgesaugt, mit absol. Alkohol gewaschen und der Rest des anhaftenden Lösungsmittels durch einen trocknen Luft-Strom entfernt.

0.1943 g Sbst.: 0.0937 g CuCNS . — 0.2467 g Sbst.: 18.83 ccm n_{10} - NaOH . — 0.1504 g Sbst.: 11.90 ccm n_{10} - KMnO_4 .

$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}.\text{OH}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3.\text{CO}.\text{O})_2$. Ber. Cu 24.96, $\text{CH}_3.\text{COOH}$ 46.35, Oxim 28.69.

Gef. „ 25.2, „ 45.82, „ 28.91.

B. Versuche mit den Oximen des Acetophenons und Benzophenons.

Kupferchlorid und Acetophenon-oxim: 2 g Acetophenon-oxim und 1 g Kupferchlorid (wasser-frei) (Mol.-Verhältn. 2:1) werden mit Chloroform oder Benzol versetzt. Aus der zunächst dunkelgrünen Lösung scheiden sich bald feine, gelbgrüne Nadeln ab; nach mehreren Stunden ist alles Kupferchlorid umgesetzt.

Die Substanzen bestehen, wie die Analysen ergaben, aus einem Gemenge von Additionsprodukten mit 1 und 2 Mol. Oxim.

Kupferchlorid und Benzophenon-oxim: 1.3 g Kupferchlorid (wasser-frei) und 4 g Benzophenon-oxim wurden mit Chloroform verrieben und 20 Stdn. geschüttelt. Die entstandenen hellbraunen Nadelchen saugt man ab, wäscht mit Chloroform und trocknet im Exsiccator.

0.3242 g Sbst.: 0.0634 g Cu. — 0.1518 g Sbst.: 9.26 ccm n_{10} - AgNO_3 .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N}.\text{OH}$, CuCl_2 . Ber. Cu 19.18, Cl 21.40 Gef. Cu 19.56, Cl 21.64.

Mit Kobalt- und Nickelhalogeniden konnten mit den betreffenden aromatischen Oximen keine Verbindungen erhalten werden. Aus der alkoholischen Lösung der Komponenten krystallisieren dieselben für sich aus.

Die Reaktion mit Kupferacetat verläuft ganz analog derjenigen des Kobaltchlorids mit aliphatischen Ketoximen: eine Suspension in organischen Mitteln (Chloroform, Benzol) gibt mit dem Oxim sofort eine tiefgrüne Lösung, die Reaktion wird jedoch durch Wasser und Essigsäure gestört.

Die Salz-Bildung, z. B. mit α -Benzaldoxim¹⁹⁾, erfolgt dagegen auch bei Gegenwart von Wasser. Definierte Verbindungen des Kupferacetats mit diesen Oximen konnten nicht isoliert werden. Aus der grünen alkohol. Lösung der Komponenten krystallisiert bei Verwendung von Acetophenonoxim zwar neben Kupferacetat in geringer Menge ein grünes Produkt aus, das aber selbst überwiegend aus reinem Kupferacetat besteht; mit Benzophenonoxim wird überhaupt nur dieses erhalten.

C. Salzartige Verbindungen mit Acetoxim.

Kupfersalz des Acetoxims: Man versetzt eine Lösung von 0.45 g Natrium in absol. Alkohol mit 1.5 g Acetoxim und einer alkohol. Lösung von 1.4 g wasser-freiem Kupferchlorid (Mol.-Verhältn. 2:1). Es wird von abgeschiedenem Natriumchlorid abfiltriert und über Schwefelsäure eingedunstet. Dabei entsteht eine dunkelgrüne Krystallmasse, die mit wenig Äther verrieben, abgesaugt und im Exsiccator getrocknet wird.

Kleine, dunkelgrüne Prismen, die in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther löslich sind. Die konzentrierte, wäßrige Lösung ist dunkelgrün, die verdünnte kornblumen-blau. In Gegenwart von viel Wasser und beim Erwärmen erfolgt Hydrolyse. Auf Grund der Analyse besitzt die Substanz die Zusammensetzung $\text{Cu}([\text{CH}_3]_2\text{C:N.O})_2$ und enthält außerdem noch $\frac{1}{2}$ —1 Mol. Krystall-Alkohol.

Der Verbindung kommt möglicherweise, wie dem früher (l. c.) beschriebenen Kupfersalz des α -Benzaldoxims, eine komplizierte, in sich komplexe Konstitution zu; bereits die anomalen Löslichkeits-Verhältnisse sprechen dafür.

Unter den gleichen Bedingungen wie bei Kupfer bilden sich mit Acetoxim und Nickelchlorid bereits basische Oximsalze. Nach dem Eindunsten der alkohol. Lösung extrahiert man mit Chloroform und fällt mit Petroläther. Das so gewonnene, hellgrüne Pulver ist chlor-frei und enthält auf 1 Atom Ni nur ca. $1\frac{1}{2}$ Oximreste. Es löst sich in Alkohol mit gelbgrüner, in Chloroform sehr leicht mit tiefgrüner Farbe, Wasser zersetzt sofort.

Bei dem analogen Versuch mit Kobaltchlorid kann überhaupt keine definierte Substanz isoliert werden. Es entsteht beim Eindunsten lediglich ein in organischen Mitteln unlöslicher, brauner Lack, der auch nach Entfernung des Natriumchlorids stets noch chlor-haltig ist und nur relativ sehr wenig Oxim enthält.

Aus diesen Befunden ist bereits zu schließen, daß von den in Rede stehenden Metallen — unter vergleichbaren Bedingungen — Kupfer am leichtesten salzartige Verbindungen mit Ketoximen (unter Ersatz des Halogens durch den Oximrest) eingeht²⁰⁾. Somit erreicht die Tendenz zur Anlagerung, sowie zur Salz-Bildung mit Ketoximen in der Reihe $\text{Co} - \text{Ni} - \text{Cu}$ beim Kupfer ein Maximum. Inwieweit ferner bei anderen Ketoximen Salz-Bildung und Anlagerungs-Tendenz jeweils ausgeprägt sind, hängt von der Natur der Substituenten am Oxim-Kohlenstoff ab²¹⁾.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren verbindlichsten Dank aus.

¹⁹⁾ B. 60, 2308 [1927].

²⁰⁾ vergl. Anm. 2.

²¹⁾ Gemäß den Ausführungen in B. 60, 2298 [1927] und oben S. 2313.