

entstanden war, das sich bei der hohen Versuchs-Temperatur zum Teil zerstörte oder sich später dem Nachweis entzog. Da auf einen Kontrollversuch vorläufig verzichtet werden mußte, kann diese Zahl der Tabelle nur mit allem Vorbehalt gegeben werden.

In der früheren Arbeit war es als ein Widerspruch bezeichnet worden, daß bei der Spaltung des 1-Äthyl-2-propyl-indazoliumjodids ausschließlich 1-Äthyl-indazol erhalten worden war, denn da entsprechende — allerdings nicht quantitativ durchgeführte — Versuche mit 1,2-Diäthyl- und -Dipropyl-indazoliumsalzen neben viel 1-Derivat auch ein wenig 2-Derivat lieferten, so hätte man das gleiche auch bei dem erwähnten Jodid erwarten sollen.

Es wurden daher Kontrollversuche mit 1-Methyl- und 1-Äthyl-2-propyl-indazoliumjodid, sowie mit 1,2-Diäthyl- und -Dipropyl-indazoliumjodid angestellt. Es wurden erhalten:

I.	46 %	1-Methyl-indazol	und	54 %	2-Propyl-indazol;
II.	100 %	1-Äthyl-indazol	„	0 %	2-Äthyl-indazol;
III.	100 %	„	„	0 %	2-Äthyl-indazol;
IV.	94 %	1-Propyl-indazol	„	6 %	2-Propyl-indazol.

Diese Zahlen lassen erstens wieder deutlich die lockerere Bindung von Methyl erkennen, beseitigen zweitens den Widerspruch, der im Verhalten des 1-Äthyl-2-propyl- und des 1,2-Diäthyl-indazoliumsalzes zu bestehen schien, bestätigen aber drittens, daß wider Erwarten Propyl am 1-Stickstoff anscheinend nicht ganz so fest haftet wie Äthyl. Indessen möchten wir dieses Ergebnis nicht als unbedingt sicher betrachten; es ist wohl möglich, daß es nur auf die Unvollkommenheit der etwas gewaltsamen Methode zurückzuführen ist.

Marburg, Chemisches Institut.

13. P. Pfeiffer und J. Richarz: Die Konstitution der inneren Komplexsalze der α -Diketon-monoxime und -dioxime.

(Eingegangen am 1. Dezember 1927.)

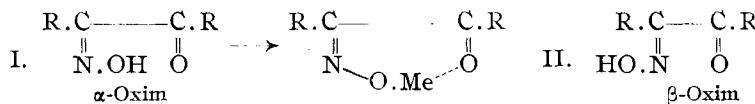
Die in einem der letzten Hefte der „Berichte“ veröffentlichten Arbeiten von Hieber und Leutert¹⁾ über die Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze veranlaßt uns, in aller Kürze unsere Ansichten über die Struktur der inneren Komplexsalze der Oxime mitzuteilen.

Tschugajeff²⁾ hat vor mehreren Jahren gezeigt, daß von den stereoisomeren Monoximen des Benzils und seiner Derivate stets nur die α -Oxime mit Schwermetallen, wie Kobalt und Nickel, innere Komplexsalze geben, während sich die β -Formen indifferent verhalten. Solange man nun den α -Oximen die *syn*- und den β -Oximen die *anti*-Konfiguration zuschrieb,

¹⁾ B. **60**, 2296, 2310 [1927].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **76**, 91 [1907]; B. **41**, 1684 [1908].

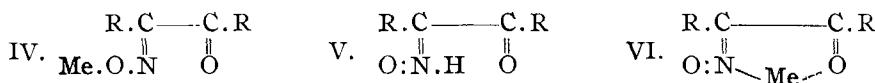
war die Tschugajeffsche Regel leicht verständlich, wie man ohne weiteres an den folgenden Formeln sieht:



gibt kein inneres Komplexsalz.

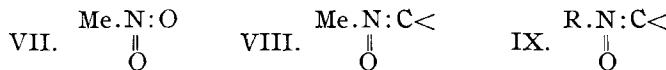
In den letzten Jahren hat aber Meisenheimer³⁾ mit seinen Schülern auf Grund der Beziehungen der Oxime zu Ringverbindungen überzeugend dargetan, daß man die zur Konfigurations-Bestimmung früher allgemein angewandte Beckmannsche Umlagerung falsch gedeutet hat, und daß die bisherigen Konfigurations-Formeln der Benzil-monoxime zu vertauschen sind.

Damit ist nun die bisherige Formulierung der inneren Komplexsalze der α -Oxine einfach unmöglich geworden, da ein Metallsalz der Formel IV



keine Affinitäts-Absättigung zwischen dem Metallatom und dem Carbonyl-Sauerstoff zuläßt.

Eine einfache Lösung des hier vorliegenden Problems ist unseres Erachtens die folgende: Bei der üblichen Formulierung der inneren Komplexsalze der Benzil-monoxime wird die stillschweigende Voraussetzung gemacht, daß das Metallatom an den Sauerstoff des Oximrestes gebunden ist. Macht man aber die Annahme, daß das Metallatom am Stickstoff des Oxinrestes sitzt, daß sich also die Schwermetallsalze von der tautomeren Form V der α -Oxime ableiten, dann verschwindet jede Schwierigkeit; die inneren Komplexsalze erhalten dann die einfache Formulierung VI mit heterocyclischem Nebenvalenz-Fünfring. Es mag zunächst gezwungen erscheinen, das Metallatom an den Stickstoff des Oximrestes zu binden; doch ist die angegebene Formel sofort plausibel, wenn man berücksichtigt, daß nach Werner in den stabilen Formen der komplexen Kobaltiake mit NO_2 -Gruppen⁴⁾ diese Reste mit dem Stickstoffatom und nicht mit einem Sauerstoffatom an das Kobaltatom gebunden sind, z. B. bei den Nitro-pentammin-kobaltisalzen, den *cis*- und *trans*-Dinitro-diäthylamin-kobaltisalzen usw. Die Gruppierung VII in diesen Salzen entspricht nämlich ganz der von uns angenommenen Anordnung VIII in den innerkomplexen Oximverbindungen, die ihrerseits der Gruppierung IX (R = organisches Radikal) in den Isatogenen und den N-Alkyläthern der Oxime an die Seite zu stellen ist.

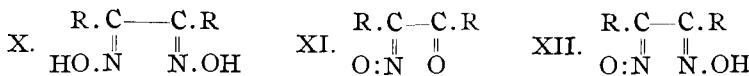


Entsprechende Betrachtungen gelten auch für die inneren Metallkomplexsalze der Dioxime. Meisenheimer erteilt den α -Dioximen, also gerade

³⁾ B. 54, 3206 [1921].

4) In den labilen Formen haben wir die Anordnung $\text{Me} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{O}$, die allmählich von selbst in die stabile Gruppierung $\text{Me} \cdot \text{N} \equiv \text{O}$ übergeht.

denjenigen Formen, die nach Tschugajeff innere Komplexsalze geben, die *anti*-Konfiguration X, in der die OH-Gruppen voneinander weggerichtet

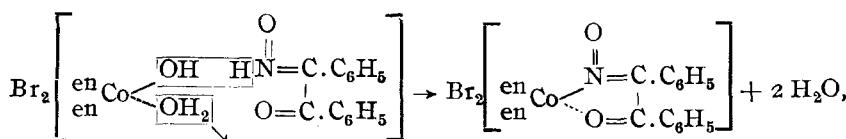


sind. Bindet man in den innerkomplexen Schwermetallsalzen dieser α -Dioxime das Metallatom beiderseits an Stickstoff, so verschwindet auch hier jede Schwierigkeit⁵⁾.

Bei alledem ist aber zu berücksichtigen, daß wir bei unseren Formulierungen immer stillschweigend voraussetzen, daß die Schwermetallsalze der Mono- und Dioxime der 1.2-Diketone wirklich innere Komplexverbindungen und nicht etwa einfache Salze sind, daß also die valenzmäßig einwertigen Reste XI und XII koordinativ zweiseitig auftreten.

Um diese Grundlage unserer Theorie zunächst für die Monoxyde⁶⁾ sicherzustellen, mußte versucht werden, den Rest XI in ein Kobaltiak einzubauen, um so experimentell zu entscheiden, ob dieser Rest ein oder zwei Koordinationsstellen am Kobalt einnimmt. Die Kobaltiake eignen sich für solche Beweisführungen deshalb so ausgezeichnet, weil in ihnen Kobalt geradezu ausnahmslos die konstante koordinative Wertigkeit 6 besitzt.

Als wir nun auf *cis*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid in wäßrig-alkoholischer Lösung α -Benzil-monoxyd einwirken ließen, erhielten wir in glatter Reaktion, in sehr guter Ausbeute die gesuchte Verbindung:



während das isomere β -Oxim unter genau den gleichen Bedingungen kein derartiges Salz gab.

Da in diesem Salz (es läßt sich durch doppelte Umsatzreaktionen in weitere Verbindungen der Reihe überführen) der valenzmäßig einwertige Rest R.CO.C(R):N:O ganz sicher zwei Koordinationsstellen besetzt, nur dann ist die Koordinationszahl 6 des Kobalts erfüllt⁷⁾, so liegt in ihm ein wahres, inneres Komplexsalz vor. Damit ist für diese Salzreihe wenigstens die Grundlage unserer Theorie sichergestellt. Daß auch die übrigen Schwermetallsalze der α -Formen der 1.2-Diketon-monoxyde innere Komplexverbindungen sind, darf nun wohl als sicher angenommen werden.

Im Verlauf unserer Untersuchung haben wir auch das von Tschugajeff (l. c.) beschriebene Kobaltsalz des α -Benzil-monoxyds, dem nach unserer

$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Co} \end{array} \begin{array}{c} \text{N=C.C}_6\text{H}_5 \\ \text{O=C.C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_3$ Theorie die nebenstehende Formel zukommt, erneut dargestellt und auch analysiert, da in der uns zugänglichen Literatur eine Analyse nicht zu finden war. Wir konnten die Angaben von Tschugajeff über die Entstehung und die Zusammensetzung

⁵⁾ Siehe hierzu P. Pfeiffer: „Organische Molekülverbindungen“, 2. Aufl., S. 258.

⁶⁾ Für Schwermetallsalze der aliphatischen Dioxime ist schon von Tschugajeff die innere Komplexnatur sicher bewiesen worden.

⁷⁾ Die Äthylendiamin-Moleküle sind koordinativ zweiseitig.

des Salzes bestätigen. Die Unlöslichkeit der Verbindung in Wasser und ihre gute Löslichkeit in Benzol, Chloroform und Aceton stehen mit der obigen Komplexsalz-Formel, die keine ionogenen Reste enthält, in bestem Einklang.

Beschreibung der Versuche.

1. Kobaltiverbindung des α -Benzil-monoxims.

Eine siedende Lösung von 0.6 g α -Benzil-monoxim (Schmp. 137–138°) in 10 ccm Alkohol wird mit 3 ccm einer alkohol. Lösung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welche 0.02 g Co pro ccm enthält, und mit 1.5 ccm einer alkohol. Ammoniumacetat-Lösung (0.2 g Ammoniumacetat pro ccm) versetzt. Kocht man nun kurz auf und läßt wieder erkalten, so fallen schon nach wenigen Minuten schöne, rubinrote, tannenzweig-artig vereinigte Krystalle aus, die nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert und mit warmem Alkohol und dann mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute betrug etwa 0.4 g = 62% d. Th.; sie läßt sich aber bei Anwendung größerer Substanzmengen und höherer Konzentrationen bis auf etwa 90% steigern. Die Krystalle sind unter dem Mikroskop ganz einheitlich; sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Essigsäure, gut löslich in Benzol, Chloroform und Aceton. Gegen Säuren und Alkalien sind sie auch in der Hitze sehr beständig; einen Schmelzpunkt besitzen sie nicht, bei 200–205° tritt Zersetzung ein.

6.099 mg Sbst.: 1.310 mg CoSO_4 . — 0.2200 g Sbst.: 10.9 ccm N (22°, 756 mm).
 $\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_3$. Ber. Co 8.07, N 5.74. Gef. Co 8.17, N 5.70.
 $\text{Co} : \text{N} = 1 : 2.95$.

Läßt man unter den gleichen Versuchsbedingungen, bei gleichen oder höheren Konzentrationen, auf die Kobaltsalze β -Benzil-monoxim (Schmp. 113–114°) einwirken, so findet beim Aufkochen der alkohol. Lösung zunächst keine Bildung der Komplexverbindung statt; erst nach 1–2 Tagen zeigen sich einige rubinrote Krystalle, die sich langsam vermehren, ohne daß aber nach tagelangem Stehen die mit α -Benzil-monoxim erhaltenen Ausbeuten auch nur annähernd erreicht werden.

2. α -Benzil-monoximo-diäthylendiamin-kobaltisalze.

Man gibt die Lösungen von 0.6 g *cis*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid⁸⁾ in 2 ccm Wasser und 0.5 g α -Benzil-monoxim in 2 ccm Alkohol in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen zusammen und erwärmt die Flüssigkeit 2–3 Min. auf einem siedenden Wasserbade. Die Farbe der ursprünglich violettroten Lösung schlägt fast sofort nach rotbraun um; beim Erkalten scheidet sich dann ein rotes Öl ab, welches sich beim Verreiben mit Alkohol in ein orangegelbes, krystallinisches Pulver verwandelt. Die Ausbeute ist ausgezeichnet; sie beträgt etwa 0.8 g.

Zur Überführung in das besonders leicht krystallisierende Jodid der Reihe, löst man das Bromid in wenig Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer konz. wäßrigen Lösung von Jodkalium. Es fällt sofort ein orangegelbes Pulver aus, das abfiltriert und getrocknet wird. Ausbeute aus 0.8 g Bromid 0.7 g Jodid. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser läßt sich das Jodid in ganz reiner Form erhalten. Ausbeute an schönen, orangegelben, kompakten Krystallen 0.62 g.

⁸⁾ Über die Darstellung dieses Salzes siehe z. B. P. Pfeiffer, S. Golther und Olga Angern, B. 60, 308 [1927].

H_2O -Bestimmung: 0.6211 g der im Vakuum-Exsiccator neben Chlorcalcium getrockneten Sbst. verloren bei 100° 0.0139 g H_2O .

Ber. für Monohydrat 2.67, gef. 2.24 H_2O .

Wasserfreie Substanz: 6.407 mg Sbst.: 1.535 mg CoSO_4 . — 0.2250 g Sbst.: 20.7 ccm N (21.5° , 761 mm). — 0.2386 g Sbst.: 0.1672 g AgJ.
 $[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})]\text{J}_2$. Ber. Co 8.98, N 10.66, J 36.64. Gef. Co 9.11, N 10.68, J 37.88.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, im November 1927.

14. H. Lieb und O. Wintersteiner: Über Diphenylamin- und Triphenylamin-arsinsäuren, I. Mitteilung (gemeinsam mit Walter Frost): Die Einwirkung von Arsensäure auf Diphenylamin.

[Aus d. Mediz.-chem. Institut d. Universität Graz.]
 (Eingegangen am 6. Dezember 1927.)

Bei den Versuchen zur Darstellung der Phenyllierungsprodukte der Arsanilsäuren, also der Diphenylamin- und Triphenylamin-arsinsäuren, zogen wir auch die Béchampssche Reaktion, d. i. die direkte Arsenierung aromatischer Amine durch Verschmelzen mit Arsensäure, die unseres Wissens bisher weder auf sekundäre, noch auf tertiäre Amine mit Erfolg angewendet war, in den Kreis unserer Studien. Dabei trat ein interessantes Ergebnis zutage.

Für die ersten Versuche stand als Ausgangsmaterial ein altes Diphenylamin von bräunlicher Farbe und dem Schmp. 51° (statt 54°) aus der Sammlung des Institutes zur Verfügung. Beim Zusammenschmelzen gleicher Mengen dieses Präparates mit Arsensäure, wobei die Temperatur allmählich auf 180° gesteigert wurde, emulgierten sich die anfangs scharf getrennten Flüssigkeiten, die vorher leicht bewegliche Schmelze wurde allmählich dickflüssig und braun und nach 10 Min. unter Schwarzfärbung fest. Nach dem Auskochen der Reaktionsmasse mit Soda-Lösung, wobei der größte Teil als schwarzer, in keinem Lösungsmittel löslicher Rückstand übrig blieb, fiel aus der filtrierten und erkalteten Lösung beim Ansäuern eine gelblichweiße, amorphe Substanz von saurem Charakter aus, die beim Verbrennen Diphenylamin- und Arsendämpfe unter Verkohlung abgab. Es schien also in der Tat die erwartete Synthese gelungen zu sein. Bei Wiederholung der Arsenierung mit reinem Diphenylamin konnte jedoch überraschenderweise unter keinen Umständen die gesuchte Säure isoliert werden. Schon während des Schmelzens trat die früher beobachtete Mischung der beiden Flüssigkeitsschichten nicht ein, und die Schmelze lief bei etwa $140-160^\circ$ unter Schwarzfärbung plötzlich zu einem harten Klumpen zusammen, während außerdem eine große Menge flüssigen Diphenylamins übrigblieb. Das Gelingen der Reaktion schien also von der Anwesenheit eines Katalysators abhängig zu sein, der in dem unreinen Diphenylamin enthalten sein konnte, obschon sich in der Literatur keine Angaben über die Anwendung von Katalysatoren bei der Arsenierung nach Béchamps finden.

Weitere Versuche ergaben nun, daß der Zusatz einer kleinen Menge des unreinen Diphenylamins zu dem reinen Präparat genügte, um die Synthese durchzuführen. Auf der Suche nach dem Stoff, der die Kondensation be-