

Pyrrol-aldmethyylimid-Kobalt (III): Überschüssiges Kobaltioxyd wird mit der Lösung des Imids in Anisol bis zum schwachen Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Beim Verdunsten des Anisols im heizbaren Exsiccator unter vermindertem Druck schieden sich nach einigen Tagen rotbraune Krystalle ab, die insofern nicht ganz einheitlich waren, als sie durch verschiedenen Gehalt an Anisol teils dunklere, teils hellere Farbe zeigten. Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Xylol erhält man einheitliche, orangefarbene Prismen, die kein Anisol mehr enthalten. Schmp. $250-252^{\circ}$. Beständig gegen alkohol. Kalilauge, wird langsam von Salzsäure zersetzt.

0.1740 g Subst.: 0.3637 g CO_2 , 0.0862 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{Co}$. Ber. C 56.81, H 5.57. Gef. C 57.00, H 5.55.

Eine Additionsverbindung: α -Pyrrol-aldmethyylimid-Kobalt (III) + 1 Anisol wurde durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Anisol unter vorsichtigem Abdunsten des Lösungsmittels in dunkelbraunen, leicht verwitternden Prismen erhalten.

2.890 mg Subst.: 6.495 mg CO_2 , 1.460 mg H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{OCo}$. Ber. C 61.44, H 5.99. Gef. C 61.31, H 5.65.

274. B. Emmert und K. Diehl: Über innere Komplexsalze des Methyl- α -pyridyl-ketoxims.

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

(Eingegangen am 2. Mai 1929.)

Innere Komplexsalze eines Pyridyl-ketoxims, nämlich des Phenyl- α -pyridyl-ketoxims wurden zuerst von Tschugaeff¹⁾ hergestellt. Isoliert wurden nur das Palladium- und Platinsalz; die Bildung von Verbindungen des Nickels, Kobalts(II) und Eisens(II) wurde durch das Auftreten besonderer Farben bei Einwirkung des Oxims auf die entsprechenden Metallsalze wahrscheinlich gemacht.

Die im folgenden beschriebenen inneren Komplexsalze des Methyl- α -pyridyl-ketoxims sind dadurch interessant, daß die meisten von ihnen neben ihren eigentlichen Komponenten noch weitere Moleküle (Lösungsmittel usw.) enthalten²⁾, deren Zuordnung oft schwierig und nicht bei allen Verbindungen gleich zu deuten ist. Wir führen die Verbindungen zunächst auf:

Methyl-pyridyl-ketoxim-Kobalt (III),
Methyl-pyridyl-ketoxim-Kupfer + 2 H_2O ,
2 Methyl-pyridyl-ketoxim-Nickel + 1 Anisol,
Methyl-pyridyl-ketoxim-Nickel + 4 Pyridin,
Methyl-pyridyl-ketoxim-Nickel + 2 Pyridin + 4 H_2O ,
Methyl-pyridyl-ketoxim-Zink + H_2O ,
2 Methyl-pyridyl-ketoxim-Zink + ZnO ,
Methyl-pyridyl-ketoxim-Cadmium + 2 Methyl-pyridyl-ketoxim.

¹⁾ B. 39, 3382 [1906].

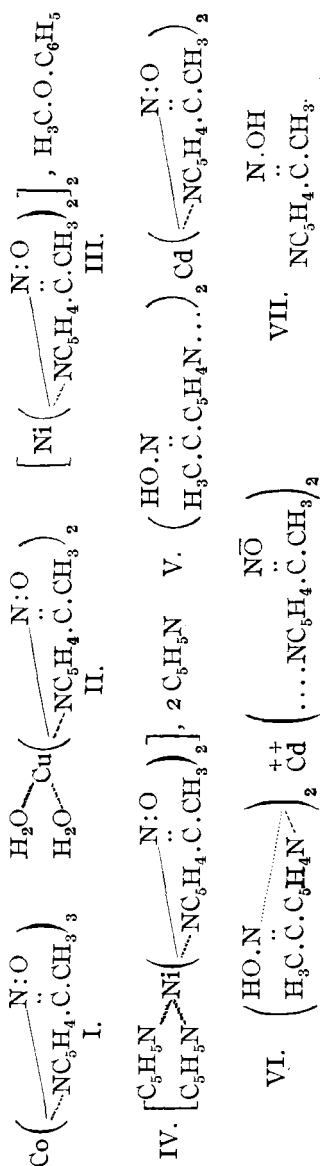
²⁾ Eine Zusammenstellung anderer derartiger Verbindungen vergl. R. Weinland: Einführ. in d. Chemie d. Komplex-Verbindungen, S. 376 [1924].

Normale Zusammensetzung hat die Kobalt-Verbindung (I)³⁾. Die Kupfer-Verbindung enthält 2 Mol. Wasser, die ungezwungen dem Kupfer-Atom zugeordnet werden können, welches dadurch die Koordinationszahl 6 erreicht (II).

Dagegen scheint es nicht recht angängig, bei der in der Tabelle folgenden Nickel-Verbindung den Zusammenhalt der Moleküle so zu erklären, daß man Nebenvalenzen vom Sauerstoff-Atom des Anisols zu den beiden Nickel-Atomen führt, denn man würde dadurch für die Nickel-Atome zu der ungewöhnlichen Koordinationszahl 5, beim Sauerstoff zu der für dieses Element zu großen Koordinationszahl 4 gelangen. Wir schreiben daher bis auf weiteres die verbindenden Kräfte den beteiligten Molekülen als solchen zu (III). Analoges gilt auch für die Verbindung des Methyl-pyridyl-ketoxim-Zinks mit Zinkoxyd, und ebenso denken wir uns in der Verbindung des Methyl-pyridyl-ketoxim-Zinks mit 1 Mol. Wasser letzteres an das ganze Molekül gebunden, wodurch die Koordinationszahl 5 vermieden werden soll.

In der Verbindung Methyl-pyridyl-ketoxim-Nickel + 4 Pyridin lassen sich ohne weiteres dem Nickel-Atom — entsprechend seiner Koordinationszahl 6 — 2 Pyridin-Moleküle zuordnen. Die beiden anderen wären dann dem Gesamtmolekül zu koordinieren (IV). Damit stimmt gut überein, daß 2 der Pyridin-Moleküle leicht durch 4 Moleküle Wasser zu ersetzen sind, also lockerer gebunden sind als die beiden andern.

Bei der Cadmium-Verbindung kann man die beiden nur durch Nebenvalenz gebundenen Methyl-pyridyl-ketoxim-Moleküle dem Cadmium-Atom ohne Überschreitung der Koordinationszahl 6 dann zuordnen, wenn man die zulässige⁴⁾ Annahme macht, daß im vorliegenden Fall nur deren Pyridin-Stickstoff-Atome Nebenvalenzen äußern, nicht aber gleichzeitig auch ihre Oxim-Gruppen (V). Würde man auch letztere durch Nebenvalenz an das Cadmium-Atom binden, so müßten bei Beibehaltung der Koordinationszahl 6 die nicht ionogenen Hauptvalenzen zwischen Cadmium-Atom und den Oxim-Gruppen der beiden



³⁾ Der Schreibweise von Pfeiffer und Richarz, B. 61, 103 [1928], folgend, binden wir das Metall-Atom an den Stickstoff der Oxim-Gruppe.

⁴⁾ So kann nach Hieber, Schließmann und Ries, Ztschr. anorgan. Chem. 180, 89 [1929], o-Phenylendiamin sowohl mit einer Aminogruppe wie mit zweien an Metalle gebunden sein.

anderen Ketoxime in ionogene übergehen (VI). Ein derartiges Salz müßte sich aber voraussichtlich wegen seines polaren Aufbaues⁵⁾ leichter in Wasser als in organischen Mitteln lösen, während bei der in Frage stehenden Verbindung das Umgekehrte der Fall ist.

Vom Methyl-pyridyl-ketoxim ist ebenso wie von dem ihm nahestehenden Methyl-phenyl-ketoxim nur eine der sterisch denkbaren Formen bekannt. Unter Anwendung der von Pfeiffer und Richarz⁶⁾ bei den Diketon-oximen entwickelten Anschauungen ist ihm wegen seiner Fähigkeit, innere Komplexsalze zu bilden, die *syn*-Methyl-Form (VII) zuzuschreiben.

Beschreibung der Versuche.

Methyl-pyridyl-ketoxim-Kobalt(III): Kobaltihydroxyd wird mit der wäßrigen Lösung des Oxims⁷⁾ einige Stdn. am Rückflußkühler gekocht und die filtrierte, braune Lösung auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird fein zerrieben und, um überschüssiges Oxim zu entfernen, 2-mal mit Ligroin ausgekocht. Löst man nun in heißem Pyridin, so scheiden sich beim Abkühlen und teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft kleine, derbe, rotbraune Krystalle ab. Leicht löslich in Wasser mit orangegelber Farbe, weniger leicht in Alkohol und Chloroform, noch schwerer in Benzol und Anisol. Die wäßrige Lösung ist beständig gegen Natronlauge und Säuren. Ammoniumsulfid wirkt erst in der Wärme allmählich ein. Zers.-Pkt. 275—280°.

0.1581 g Sbst.: 25.3 ccm N (18.5°, 737 mm). — 0.4333 g Sbst.: 0.1442 g CoSO₄.

C₂₁H₂₁N₆O₃Co. Ber. N 18.14, Co 12.70. Gef. N 18.17, Co 12.66.

2 Methyl-pyridyl-ketoxim-Nickel + 1 Anisol: Die Darstellung erfolgt zunächst analog wie bei der Kobalt-Verbindung, doch wurde das Rohprodukt statt in Pyridin in Anisol aufgenommen. Beim langsamen Abdunsten im Vakuum scheidet sich allmählich ein dunkelrotbraunes Krystallpulver (Prismen) aus, welches abfiltriert wird, bevor der Rest der Lösung zu einem Sirup vertrocknet. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol. Beim Lösen in kochendem Wasser verflüchtigt sich, wie am Geruch erkennbar, das addierte Anisol; die nun orangefarbene Lösung ist beständig gegen Natronlauge, wird aber durch verd. Säuren sofort entfärbt.

2.965 mg Sbst.: 5.900 mg CO₂, 1.185 mg H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 19.9 ccm N (16.5°, 754 mm).

2 C₁₄H₁₄N₄O₂Ni, C₇H₈O. Ber. C 54.85, H 4.74, N 14.63. Gef. C 54.29, H 4.47, N 14.72.

Methyl-pyridyl-ketoxim-Nickel + 4 Pyridin: Löst man statt in Anisol in heißem Pyridin, so erhält man beim Erkalten feine, purpurviolette Nadeln.

0.3305 g Sbst.: 0.1545 g Dimethyl-glyoxim-Nickel.

C₁₄H₁₄N₄O₂Ni, 4 C₅H₅N. Ber. Ni 9.10. Gef. Ni 9.50.

Die Substanz gibt an der Luft rasch Pyridin ab, worauf wohl auch der etwas zu hohe Nickelwert zurückzuführen ist.

Methyl-pyridyl-ketoxim-Nickel + 2 Pyridin + 4 H₂O: Diese Verbindung entsteht, wenn man die Pyridin-Lösung, aus der schon eine

⁵⁾ Dieser Aufbau würde an den der Betaine erinnern.

⁶⁾ B. 61, 103 [1928].

⁷⁾ Dargestellt nach Pinner, B. 34, 4234 [1901].

Menge der vorher genannten Substanz ausgefallen ist, ohne diese abzufiltrieren, mit etwas Wasser versetzt und dann unter öfterem Schütteln mehrere Tage stehen läßt. Es treten an Stelle der zuerst ausgeschiedenen Nadeln purpurrote, kurze Prismen, die an der Luft beständig sind.

0.1781 g Sbst.: 0.3354 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.2772 g Sbst.: 0.1382 g Dimethylglyoxim-Nickel.

C₁₄H₁₄N₄O₂Ni, 2C₅H₅N, 4H₂O. Ber. C 51.52, H 5.77, Ni 10.50.

Gef. „ 51.36, „ 5.70, „ 10.13.

Methyl-pyridyl-ketoxim-Kupfer: Wird die wäßrige Lösung des Ketoxims mit gefällttem Kupferoxyd 1¹/₂ Stdn. zum Sieden erhitzt, so scheidet sich aus der filtrierten, fast schwarzen Lösung beim Erkalten langsam das Kupfer-Salz aus. Es läßt sich aus Wasser leicht umkrystallisieren. Die Verbindung bildet sich ebenfalls, wenn auch langsamer und in geringerer Ausbeute, wenn man statt Kupferoxyd Kupferpulver verwendet. Eine Wasserstoff-Entwicklung konnte dabei nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich wird der Wasserstoff zur Reduktion überschüssigen Ausgangsmaterials verwendet.

0.1912 g Sbst. (luft-trocken): 0.3168 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.7707 g Sbst. 0.1667 g CuO. — 0.1391 g Sbst. verloren bei 110° in 5 Stdn. 0.0145 g H₂O.

C₁₄H₁₄N₄O₂Cu, 2H₂O. Ber. C 45.44, H 4.91, Cu 17.19, H₂O 9.74.

Gef. „ 45.19, „ 5.28, „ 17.28, „ 10.42.

Schwarzglänzende, dünne Nadeln von grünem Strich. Die verdünnte wäßrige Lösung ist moosgrün, die Lösung in Alkohol braungrün, die in Benzol und Anisol braun. Pyridin löst mit permanganat-ähnlicher Farbe.

Methyl-pyridyl-ketoxim-Zink + H₂O und 2 Methyl-pyridyl-ketoxim-Zink + Zinkoxyd: Etwa gleiche Mengen Oxim und Zinkoxyd werden mit wenig⁸⁾ Wasser 1—2 Stdn. zum gelinden Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Man filtriert in eine vorgewärmte Schale und engt bei einer Temperatur von 60° (Thermometer in der Flüssigkeit) ein. Wenn nötig wird nochmals filtriert. Es scheiden sich kleine, schwach gelbe, rhombenförmige Krystalle ab. Sie werden, bevor die Flüssigkeit sich abkühlt, abgesaugt.

3.090 mg Sbst.: 5.410 mg CO₂, 1.280 mg H₂O.

C₁₄H₁₄N₄O₂Zn, H₂O. Ber. C 47.52, H 4.56. Gef. C 47.76, H 4.63.

Bei öfterer Wiederholung erhielten wir in einem Fall unter scheinbar denselben Versuchs-Bedingungen statt des obigen Monohydrats intensiv gelbe, derbe Krystalle, die bedeutend schneller auskrystallisierten: Die Zinkoxyd-Verbindung.

2.650 mg Sbst.: 4.310 mg CO₂, 0.880 mg H₂O. — 3.765 mg Sbst.: 0.456 ccm N (18°, 763 mm).

2C₁₄H₁₄N₄O₂Zn, ZnO. Ber. C 44.66, H 3.75, N 14.89. Gef. C 44.37, H 3.72, N 14.26.

Beide Verbindungen sind in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen der verdünnten Lösung tritt Zersetzung unter Abscheidung von Zinkoxyd ein.

Methyl-pyridyl-ketoxim-Cadmium: Zu einer warmen Lösung des Oxims in Wasser und etwas Alkohol wird eine ammoniakalische Lösung von Cadmiumsulfat gegeben, worauf die Komplexverbindung sofort als

⁸⁾ Nimmt man zu viel Wasser, so wird die Bildung der Substanz durch Hydrolyse gestört.

Krystallpulver ausfällt. Sie kann aus viel heißem Wasser umkrystallisiert werden oder auch aus Alkohol, worin sie bedeutend leichter löslich ist. Derbe, schwach gelbe Krystalle. Zers. über 250°. Ziemlich schwer löslich in heißem Chloroform oder Anisol mit schwach gelber Farbe, die beim Abkühlen verblaßt, beim Erwärmen wieder auftritt. Die Substanz wird in alkohol. Lösung durch Kali langsam, durch Säuren rasch zersetzt.

0.1867 g Sbst.: 0.3503 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1924 g Sbst.: 28.5 ccm N (17.5°, 745 mm). — 0.4312 g Sbst.: 0.1319 g CdSO₄.

C₂₈H₃₀N₈O₄Cd. Ber. C 51.32, H 4.62, N 17.12, Cd 17.17.

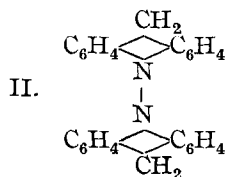
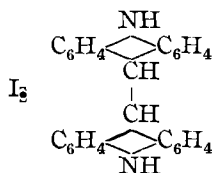
Gef. „ 51.17, „ 4.83, „ 17.04, „ 16.49.

275. Kurt Lehmstedt und Heinrich Hundertmark: Zwei *ms*-Tetrahydro-9.9'-diacridyle?

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 27. Mai 1929.)

Vor einiger Zeit haben W. Schlenk und E. Bergmann¹⁾ über ein Tetrahydro-diacridyl berichtet, das sie durch die Alkoholyse des Einwirkungsproduktes von Natrium auf Acridin erhalten haben. Die Analysenwerte ergaben die Formel C₂₆H₂₀N₂, und das alkali-organische Produkt lieferte mit Benzoylchlorid ein Dibenzoylderivat C₄₀H₂₈O₂N₂. Demnach scheint die von den Autoren aufgestellte Formel I berechtigt zu sein.



Dieselbe Formel wurde aber von dem einen von uns für eine Substanz in Anspruch genommen, die er bei der Herstellung des 9-Cyan-acridans als Nebenprodukt erhielt²⁾. Die Cyangruppe ist nämlich äußerst locker an den 9-Kohlenstoff gebunden, so daß sie leicht mit einem zweiten Molekül zu Dicyan zusammentritt, während die Acridylreste sich zu der Verbindung I vereinigen. Die Richtigkeit der damals aufgestellten Konstitutionsformel konnten wir jetzt noch dadurch bekräftigen, daß wir das 9.9'-Diacridyl zu der Tetrahydroverbindung hydrieren konnten:

1.78 g Diacridyl wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und unter allmählicher Zugabe von 1.4 g Zinkstaub 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde heiß von dem gebildeten Niederschlag abfiltriert. Nach dem Auskochen mit verd. Salzsäure und Waschen mit Wasser wog er 1.4 g. Da er noch geringe Mengen anorganischer Verunreinigungen enthielt, wurde er zur Analyse aus Pyridin umkrystallisiert. Farblose, prismatische Nadeln. Schmp. 214° unter Zerfall in Acridin und Acridan.

0.0722 g Sbst.: 0.2290 g CO₂, 0.0382 g H₂O.

C₂₆H₂₀N₂. Ber. C 86.62, H 5.60. Gef. C 86.50, H 5.92.

¹⁾ A. 463, 300 [1928].

²⁾ K. Lehmstedt, E. Wirth, B. 61, 2045 [1928].