

Gemisch eines wasser-freien und wasser-haltigen Salzes darstellt, wobei es sich offenbar um Carbenium- und Ammonium- bzw. Carboniumform handelt. Die Konkurrenz zwischen Carbenium- und Ammoniumform bedingt jedenfalls die Unechtheit der Färbungen dieser Salze. Erst bei zwei Auxochromen ist dieser Widerstreit zugunsten der Carbeniumform entschieden.

Hiermit dürfte zur Genüge gezeigt sein, daß in allen Farbstoffgruppen dieser Art wasser-freie Farbsalze leicht erhalten werden können, daß also die Farbstoffbildung durch Gleichung A im wesentlichen richtig wiedergegeben wird. Die koordinations-chemische Lücke am Zentralatom (C oder N) ist also bei Salzen in festem Zustand einwandfrei bewiesen. Da bei der Auflösung der Salze keinerlei wesentliche Farbänderung zu beobachten ist, abgesehen vielleicht von einer Intensitäts-Steigerung, bedingt durch Abnahme der in festem Zustand wahrscheinlich vorhandenen Assoziation, darf eine Ausfüllung der ortigen Lücke durch Lösungsmittel nicht angenommen werden.

Somit ist die Einfügung des Lösungsmittels in die Formulierung der Farbsalze (Lifschitz) vollkommen willkürlich und führt zu unhaltbaren, lediglich ad hoc gemachten Hypothesen. Im übrigen müssen wir es ablehnen, auf die ebenso entschiedenen, wie zu Unrecht erfolgten Angriffe der genannten Autoren zu antworten.

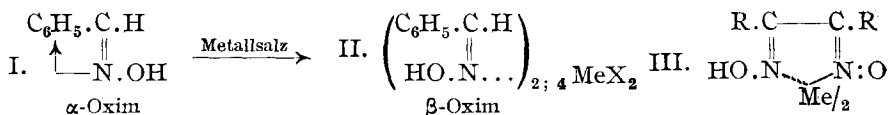
## 292. W. Hieber und F. Leutert:

### Über das komplexchemische Verhalten stereoisomerer Oxime (Metallsalz-Reaktionen der Oxime, III. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 27. Mai 1929.)

In früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> über die „spezifische Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze“ konnte gezeigt werden, daß beim Zustandekommen komplexer Verbindungen mit Oximen sowohl die Natur des betr. Metallsalzes, wie auch die spezielle Konstitution des Oxims, insbesondere dessen sterische Konfiguration, eine wesentliche Rolle spielen. So besitzt von den Halogeniden des Kobalts, Nickels und Kupfers das Kupfer(II)-chlorid die größte Tendenz zur Anlagerung von Oximen. Die koordinative Bindung des Metallatoms an die Oximgruppe kommt dabei stets am Stickstoffatom zur Wirkung, und zwar in der dem Hydroxyl entgegengesetzten Richtung (Tetraeder-Schema<sup>2)</sup>); bei aromatischen Oximen tritt sie in *syn*-Stellung zu einer Phenylgruppe, die bereits den Oxim-Stickstoff beansprucht, gewöhnlich nicht mehr auf (I). Es wird damit vom sterischen Standpunkt aus verständlich, daß unter dem Einfluß von Metallsalzen Umlagerungen stereoisomerer Oxime stattfinden, wie z. B. bei  $\alpha$ -Aldoximen (*syn*-H-Formen), die hierbei in die reaktionsfähigen, an sich labileren  $\beta$ -Isomeren (*syn*-Aryl-Formen) übergehen (II).

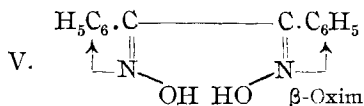
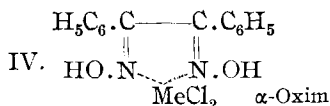


<sup>1)</sup> B. 60, 2296, 2310 [1927].

<sup>2)</sup> W. Hieber u. F. Sonneck, A. 456, 92 [1927].

Die Konstitution der bekannten inneren Komplexsalze der  $\alpha$ -Diketon-monoxime und -dioxime hat neuerdings P. Pfeiffer<sup>3)</sup> mit ihrer von J. Meisenheimer<sup>4)</sup> festgestellten *anti*-Konfiguration in Einklang gebracht. Er macht dabei die Annahme, daß auch für die salzartige Bindung des Metallatoms, ebenso wie für die koordinative, nur der Oxim-Stickstoff<sup>5)</sup> in Betracht kommt, und schreibt diesen inneren Salzen die einfache Formulierung III mit heterocyclischem Nebenvalenz-Fünfring zu.

Das grundsätzlich verschiedene Verhalten stereoisomerer Oxime gegenüber Metallsalzen wird nun unter diesen Gesichtspunkten leicht verständlich. Zunächst ist das Eintreten einer Reaktion von Metallsalzen mit Oximen, wie früher gezeigt wurde, direkt von der Gegenwart von wenigstens einem zur Nebenvalenz-Betätigung befähigten Oxim-Stickstoffatom abhängig. Daher muß auch das Zustandekommen eines innerkomplexen Oximsalzes durch ein solches reaktionsfähiges Stickstoffatom von vornherein bestimmt werden, d. h. bei der Reaktion mit  $\alpha$ -Dioximen und -Ketoximen entsteht zuerst die koordinative Bindung zwischen Oxim-N und Metallatom (IV), sodann erst tritt salzartige Bindung unter Abspaltung von 1 Mol. Säure (pro 1 Mol. Oxim) ein (III). Für diese zweite Phase der Bildung des innerkomplexen Salzes (Übergang von IV in III) ist die von P. Pfeiffer vorgeschlagene Formulierung besonders vorteilhaft, da sich so die (hypothetische) Annahme eines räumlichen Wechsels in der Bindung des Metallatoms<sup>6)</sup> von selbst erübrigt.



Fehlt ein genügend reaktionsfähiges Oxim-Stickstoffatom, so ist der Eintritt der 1. Reaktion<sup>7)</sup> und damit die Bildung des ganzen Komplexes unmöglich. So erklärt sich das indifferente Verhalten der  $\beta$ -Formen des Benzil-monoxims und -dioxims (V) gegenüber Schwermetallsalzen, entsprechend dem Ausbleiben einer N-Nebenvalenz in *syn*-Stellung zu einer Phenylgruppe (vgl. o.). Auch die Anwesenheit einer Carbonylgruppe (bei  $\beta$ -Diketon-monoximen) kommt für das Eintreten einer Reaktion nicht in Betracht.

Somit ist die Additionsfähigkeit das Maßgebende; die Umlagerung bzw. der Übergang in innere Salze kann und wird auch infolge deren viel größerer Stabilität im allgemeinen stets erfolgen, unbedingt notwendig ist dies jedoch nicht. So entsteht aus  $\alpha$ -Benzil-dioxim und Kupfer(II)-chlorid sehr leicht die Additionsverbindung IV, während sich mit Nickel- und Kobaltsalzen, entsprechend deren viel geringerer

<sup>3)</sup> B. 61, 103 [1928]; vergl. P. Pfeiffer, „Organ. Molekülverbindungen“, 2. Aufl. (Stuttgart 1927), S. 258.

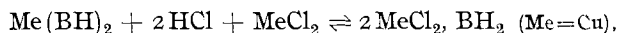
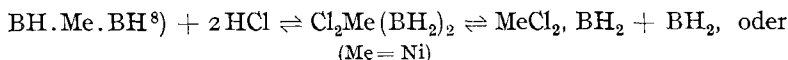
<sup>4)</sup> B. 54, 3206 [1921].

<sup>5)</sup> In Analogie zur Bindung des Co am N des  $\text{NO}_2$ -Restes in den stabilen komplexen Nitro-kobaltiaken, vergl. l. c.

<sup>6)</sup> z. B. wie früher bei Annahme einer Bindung des Metalls an den O der Oximgruppe!

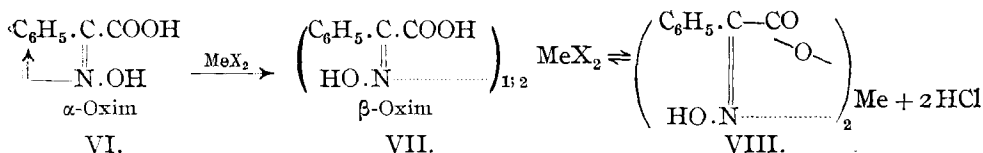
<sup>7)</sup> Sofern keine Umlagerung des Oxims stattfindet!

Anlagerungs-Fähigkeit, sofort das sehr beständige innere Salz bildet. Es liegt ein Gleichgewicht vor:



das beim Nickel ganz auf der linken Seite liegt (zumal bei Abwesenheit von HCl), beim Kupfer dagegen stets sehr leicht — durch HCl oder  $\text{CuCl}_2$  — nach rechts verschoben werden kann<sup>9)</sup>.

Eine weitere Stütze für diese Anschauung bietet das Verhalten der Oxime der Benzoyl-ameisensäure (Phenyl-glyoxylsäure) gegenüber Metallsalzen. Die labilere  $\alpha$ -Form (VI) gibt zunächst überhaupt keine Metallsalz-Reaktionen, erst nach einiger Zeit erfolgt Bildung von Additionsprodukten unter Umwandlung in das stabile  $\beta$ -Isomere (VII). Diese Reaktion tritt mit Kobaltchlorid, entsprechend dessen viel geringerer Additionsfähigkeit, noch weit langsamer ein als mit Kupfer(II)-chlorid; sie erfolgt aber in beiden Fällen momentan, wenn man direkt vom  $\beta$ -Oxim ausgeht. Die Sekundärreaktion, d. h. der Übergang der Anlagerungsprodukte in das innere Salz (VIII), geht dagegen bei der Kobalt-Verbindung unter Abspaltung von HCl (selbst unter Ausschluß von Wasser) fast spontan vor sich, während die Isolierung des primären Additionsprodukts mit Kupfer(II)-chlorid viel leichter gelingt.



In den inneren Salzen, die sich demnach nur vom  $\beta$ -Isomeren ableiten, wirkt das Oxim nur einbasisch; Salzbildung am Oxim-Stickstoff erfolgt hier somit überhaupt nicht (5-Ring). Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit entsteht in jedem Fall unter Umlagerung des labilen  $\alpha$ -Oxims in das reaktionsfähige  $\beta$ -Isomere sofort das innere Salz.

Aus diesem Verhalten der Oxime der Phenyl-glyoxylsäure ist zu schließen, daß dem  $\beta$ -Isomeren, in Analogie zum  $\beta$ -Benzaldoxim, die *syn*-Phenyl-Konfiguration zukommt, während das stärker saure und im Gegensatz zum  $\alpha$ -Benzaldoxim labilere  $\alpha$ -Isomere *syn*-Carboxyl-Konstitution besitzt. Auch hier sind darnach die früheren Konfigurationsformeln, die zu denen der Benzaldoxime in Beziehung gebracht wurden<sup>10)</sup>, zu vertauschen.

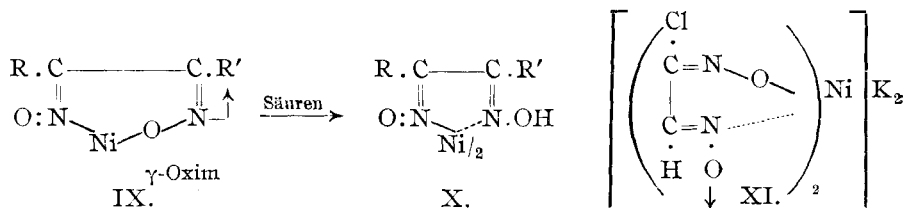
Beindet sich so die Entstehungsweise der innerkomplexen Oxim-Salze in vollem Einklang mit der geometrischen Konstitution der betr. Oxime, so ist andererseits das unter Umständen wechselnde Verhalten der *amphi*-Dioxime jedenfalls vorläufig noch nicht allgemeiner zu erklären. Metallsalz-Reaktionen der *amphi*-Dioxime treten zwar, entsprechend dem Vorhandensein von noch einem reaktionsfähigen N-Atom, z. B. beim  $\gamma$ -Benzil-

<sup>8)</sup>  $\text{BH}_2$  = Benzil-dioxim; BH = einwertiger Rest desselben nach Abgabe eines H-Atoms aus einer NOH-Gruppe; Me = Cu.

<sup>9)</sup> F. Paneth u. E. Thilo, Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 206, 214 [1925].

<sup>10)</sup> A. Hantzsch, B. **24**, 35 [1891].

dioxim, auf. Von letzterem leitet sich ein sehr beständiges, gelbes Nickelsalz<sup>11)</sup> ab, in dem das Metall salzartig an den Oxim-Stickstoff und gleichzeitig (anders als beim  $\alpha$ -Isomeren) an den Oxim-Sauerstoff der anderen Oximgruppe gebunden sein muß (IX); denn nur so ist seine monomolekulare Konstitution räumlich in Übereinstimmung mit der Konfiguration des Oxims (6-Ring, IX; R, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).



Dieselbe Nickelreaktion geben auch andere aromatische wie unsymmetrisch substituierte *amphi*-Dioxime<sup>12)</sup>. Diese Nickelsalze sind, ebenso wie die innerkomplexen roten Salze der  $\alpha$ -Dioxime, völlig beständig gegen Alkalilaugen, gehen jedoch bei Anwesenheit von Säuren (z. B. Essigsäure) in die noch stabileren Salze der  $\alpha$ -Isomeren über. Kupfer(II)-chlorid andererseits wirkt infolge seiner großen Anlagerungs-Tendenz auf  $\gamma$ -Benzil-dioxim (oder andere *amphi*-Dioxime), ähnlich wie auf  $\alpha$ -Aldoxime, umlagernd ein unter Bildung des genannten Additionsproduktes mit dem  $\alpha$ -Isomeren (IV).

Im Gegensatz hierzu entsteht mit Chlor-*amphi*-glyoxim kein analoges Nickelsalz, sondern man erhält nur uneinheitliche gelbe Substanzen mit wechselndem Nickelgehalt. Dieselben lösen sich aber sofort in Alkalilauge und führen zur Bildung eines tiefroten komplexen Anions (XI). Besonders charakteristisch sind die schwerlöslichen Erdalkalisalze desselben. Chlor-*anti*-glyoxim gibt dagegen nur ein normal zusammengesetztes, rotbraunes Nickelsalz<sup>13)</sup> (X; R = H, R' = Cl) von ähnlich großer Beständigkeit wie das des  $\alpha$ -Benzil-dioxims oder Dimethyl-glyoxims. Hier liegt somit wirklich die *anti*-Konfiguration vor<sup>14)</sup>.

*amphi*-Dioxime geben somit entweder einfach zusammengesetzte, alkali-beständige (meist gelbe) Nickelsalze, in denen sie als zweibasische Säurereste wirken, oder sie werden leicht zum Bestandteil eines komplexen Anions. Jedenfalls tritt hier, wie bei Oximen von (Mono-)Ketonen, die „spezifische Wirkung“ auf Metallsalze mehr in den Vordergrund, die mit der Natur der mit dem Oxim-Kohlenstoff verbundenen Reste zusammenhängt. Sie fällt deshalb wesentlich ins Gewicht, weil in der 1. Phase die Bindung mit nur einem Oxim-Stickstoff-Atom zustandekommt. Bei den *anti*-Formen bewirken die beiden reaktionsfähigen Stickstoff-Atome sofort festere (cyclische), aber zunächst rein nebenvalenz-artige Bindung des Metallsalzes (Formel IV), und es erfolgt ohne räumlichen Bindungswechsel leicht der Übergang in das stabile innere Salz. Auch bei analog

<sup>11)</sup> W. Attack, Journ. chem. Soc. London **103**, 1318 [1913].

<sup>12)</sup> J. Meisenheimer, A. **469**, 128, 133 [1929].

<sup>13)</sup> W. Attack, Journ. chem. Soc. London **103**, 1318 [1913], schreibt ihm auf Grund hiervon die *syn*-Konfiguration zu!

<sup>14)</sup> Diese Konfiguration wurde bereits von A. Hantzsch, B. **25**, 705 [1892], abgeleitet, und zwar nicht auf Grund der Beckmannschen Umlagerung.

gebauten Ketoximen, wie dem  $\alpha$ -Benzil-monoxim, begünstigt so die Nachbarstellung des Carbonyl-Sauerstoffatoms häufig die Bildung innerer Komplexsalze<sup>15)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Versuche mit $\alpha$ - und $\gamma$ -Benzil-dioxim.

Kupfer- $\alpha$ -Benzil-dioxim: Die Verbindung wird aus Kupferacetat und  $\alpha$ -Benzil-dioxim in alkoholisch-wässriger Suspension unter Zusatz von Ammoniak hergestellt. Nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wird abfiltriert und von nicht umgesetztem Dioxim durch Umkrystallisieren aus Benzol befreit. Dunkel schwarzbraune Krystalle, die in Wasser sehr schwer, in Benzol, Chloroform und anderen indifferenten Mitteln leicht löslich sind.

44.85 mg Sbst.: 5.15 mg Cu (elektrolyt.). — 8.542 mg Sbst.: 0.763 ccm N (21°, 752 mm).

$[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2\text{Cu}$ . Ber. Cu 11.73, N 10.34. Gef. Cu 11.48, N 10.26.

Die Verbindung gibt mit HCl-Gas, z. B. beim Einleiten desselben in die ätherische Suspension, das bereits früher<sup>16)</sup> beschriebene Anlagerungsprodukt  $\text{CuCl}_2 \cdot \alpha$ -Benzil-dioxim neben freiem Dioxim; letzteres erhält man auch bei direkter Einwirkung von Kupfer(II)-chlorid auf das  $\alpha$ -Dioxim. Das innerkomplexe Nickel-Benzil-dioxim ist dagegen weit schwieriger und nur bei peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit in das entsprechende, recht labile, salzsaure Salz überzuführen. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei den entsprechenden Verbindungen des Dimethyl-glyoxims<sup>17)</sup>.

Mit Nickelsalzen und  $\gamma$ -Benzil-dioxim in ammoniakalischer Lösung erhält man die bereits von W. A. Atack beschriebene, sehr beständige Verbindung, in der das Oxim die Rolle eines 2-basischen Säurerestes spielt. Für die aufgestellte Konstitutionsformel (IX) spricht auch die blaßgelbe Farbe der Substanz, die im Gegensatz zu der tiefroten bis braunen Farbe der innerkomplexen Nickelsalze der  $\alpha$ -Dioxime steht, in denen das Nickel nur an den Oxim-Stickstoff gebunden ist.

Mit Kupfer(II)-chlorid und  $\gamma$ -Benzil-dioxim entsteht dagegen, z. B. unter Verwendung einer chloroformischen Lösung des Dioxims, die genannte Anlagerungs-Verbindung mit dem  $\alpha$ -Isomeren. Es findet also unter dem Einfluß des Kupfersalzes eine Umlagerung des  $\gamma$ -Oxims in das  $\alpha$ -Isomere statt, ähnlich wie früher bei Aldoximen beschrieben wurde.

#### 2. Versuche mit den Oximen der Phenyl-glyoxylsäure.

Die Oxime der Phenyl-glyoxylsäure (Benzoyl-ameisensäure) wurden vorteilhaft nach A. Meyer<sup>18)</sup> aus Benzylcyanid<sup>19)</sup> mit salpetriger Säure und nachfolgender Verseifung dargestellt. Das hiernach erhaltene  $\alpha$ -Oxim wird am einfachsten durch Einleiten von HCl-Gas in dessen ätherische Lösung in das stärker basische  $\beta$ -Isomere umgewandelt<sup>20)</sup>.

<sup>15)</sup> Solche sind insbesondere vom Fe(II) und Co(III) bekannt; Ni(II)- und Cu(II)-Salze geben jedoch mit  $\alpha$ -Diketon-monoximen oft nur Verbindungen unbestimmter Zusammensetzung (Th. W. J. Taylor, Journ. chem. Soc. London 1926, 2818), ähnlich wie auch häufig mit *amphi*-Dioximen, während sie sich gegenüber *anti*-Dioximen, wo die Bindung des Metalls nur an N erfolgt, stets „normal“ verhalten.

<sup>16)</sup> I. c. Anm. 1 u. 8. <sup>17)</sup> F. Paneth und E. Thilo, I. c.

<sup>18)</sup> B. 21, 1314 [1888].

<sup>19)</sup> W. Mann, B. 14, 1645 [1881].

<sup>20)</sup> A. Hantzsch, B. 24, 35, 41 [1891].

Kupferchlorid- $\beta$ -Phenyl-glyoxylsäure-oxim: 0.8 g wasser-freies Kupfer(II)-chlorid und 2 g  $\beta$ -Oxim werden fein gepulvert in ca. 10 ccm trockenem Chloroform suspendiert und etwa 70 Stdn. geschüttelt. Die hellgrüne, feinkrystalline Substanz wird unter Feuchtigkeits-Ausschluß abgesaugt und vom überschüssigen Oxim durch Waschen mit absol. Äther befreit. Die Verbindung ist gut löslich in Alkohol, schwerer in Aceton oder Chloroform. Sie zersetzt sich leicht unter Abgabe von HCl und Übergang in das unten beschriebene innerkomplexe Kupfersalz.

16.911 mg Sbst.: 3.545 mg Cu (elektrolyt.). — 14.588 mg Sbst.: 13.747 mg AgCl<sup>21)</sup>.

$C_6H_5.C(:N.OH).CO_2H, CuCl_2$ . Ber. Cu 21.22, Cl 23.68.

Gef. „ 20.96, „ 23.31.

Phenyl-glyoxylsäure-oxim und Kobaltchlorid: Die Anlagerungs-Verbindung mit Kobaltchlorid entsteht in ähnlicher Weise wie die des Kupferchlorids aus der absolut-alkoholischen Lösung der Komponenten in Form eines blaßroten, krystallinen Pulvers. Die Substanz gibt jedoch schon nach ganz kurzer Zeit spontan HCl-Gas ab, so daß ihre Isolierung in analysenreinem Zustand nicht möglich ist.

Die Kobalt-Bestimmung (gef. 12.9 % Co) zeigt immerhin, daß die reine Verbindung die Zusammensetzung  $CoCl_2, 2$  Oximsäure (ber. 12.8 % Co, 15.4 % Cl) besitzt, während die Cl-Werte mit 7—8% Cl bereits auf die Abspaltung von wenigstens 1 Mol. HCl hinweisen.

Geht man bei der Darstellung vom  $\alpha$ -Oxim aus, so erhält man, im Gegensatz zum Versuch mit dem  $\beta$ -Isomeren, nicht sofort, sondern erst nach einigem Stehen den hellroten Niederschlag des Additionsproduktes, da die Umwandlung in das somit allein additionsfähige  $\beta$ -Isomere einige Zeit in Anspruch nimmt.

Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Salze des Phenyl-glyoxylsäure-oxims: Die Salz-Verbindungen des Oxims entstehen stets aus den betr. Metallchloriden oder -acetaten und dem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Oxim in wäßriger Lösung. Das sehr labile  $\alpha$ -Oxim lagert sich hierbei rasch in das reaktionsfähige  $\beta$ -Isomere um. Die Salze krystallisieren mit 2 Mol. Wasser, sie sind unlöslich in typischen organischen Mitteln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Die hellblaue Kupferverbindung gibt beim Trocknen im Exsiccator unter Übergang in das violette, wasser-freie Salz leicht ihr Krystallwasser ab; sie erinnert in jeder Hinsicht an das bekannte innerkomplexe Kupfersalz des Glykokolls. Die Verbindungen sind beständig gegenüber  $CO_2$  und sogar verd. Mineralsäuren, aus denen sie sich in der Hitze umkrystallisieren lassen.

Das Kupfersalz wurde bereits von W. Wislicenus und R. Grützner<sup>22)</sup> analysiert.

Co-Salz (hellbraun): 7.079 mg Sbst.: 2.593 mg  $CoSO_4$ . — Ni-Salz (blaßblau): 7.363 mg Sbst.: 2.665 mg  $NiSO_4$ . — 3.730 mg Sbst.: 0.208 ccm  $N_2$  (17°, 750 mm).

$Co(Ni)[C_6H_5.C(:N.OH).CO_2]_2, 2H_2O$ . Ber. Co 13.94, Ni 13.88, N 6.63.

Gef. „ 13.93, „ 13.73, „ 6.48.

Zur Identifizierung des Oxims wurde das Kupfersalz in neutraler wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der überschüssige  $H_2S$  mit Kohlendioxyd vertrieben und nach dem Filtrieren das Oxim mit

<sup>21)</sup> Die N-Bestimmung ergab infolge der großen Zersetzlichkeit der Substanz keine sehr genauen Werte.

<sup>22)</sup> B. 42, 1937 [1909].

Äther ausgezogen. Anwesenheit von kolloidalem Kupfersulfid stört hierbei nicht. Es ergab sich, daß das  $\beta$ -Isomere vorliegt. Die  $\alpha$ -Form wird, wie blinde Versuche zeigten, unter gleichen Bedingungen noch nicht umgelagert.

Es gelang auch, ein sehr gut krystallisiertes Kupfer-Kalium-Salz des Phenyl-glyoxylsäure-oxims der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{Oxim})_3\text{K}_2$  zu erhalten. Hierzu wird eine alkohol. Lösung des Kaliumsalzes des Oxims, dargestellt aus 1 g Oxim und 0.47 g Kalium in absol. Alkohol, mit 0.6 g Kupferacetat in ca. 40 ccm Alkohol versetzt. Olivgrüner, feinblättriger Niederschlag, der durch Umfällen aus konz. wäßriger Lösung mit Alkohol gereinigt wird.

40.290 mg Sbst.: 4.050 mg Cu., 11.530 mg  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 3.532 mg Sbst.: 0.206 ccm N ( $17^\circ$ , 760 mm).

$\text{K}_2\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NO})\cdot\text{CO}_2]_3$ . Ber. Cu 10.04, K 12.36, N 6.64.

Gef. „ 10.05, „ 12.84, „ 6.85.

### 3. Versuche mit Chlor-*anti*- und -*amphi*-glyoxim.

Die Oxime wurden nach A. Hantzsch<sup>23)</sup> dargestellt.

Chlor-*anti*-glyoxim gibt wie andere *anti*-Dioxime mit Nickelacetat ein innerkomplexes, rötlichbraunes Nickelsalz (S. 1842). Mit Kobalt- und Kupferacetat konnten einheitliche Verbindungen nicht erhalten werden; es bilden sich nur basische Salze mit relativ geringem Oxim-Gehalt. Mit Kupferchlorid entstehen zwar, wie beim  $\alpha$ -Benzil-dioxim, Anlagerungsprodukte, die jedoch wechselnde Zusammensetzung besitzen und auf 1 Mol. Kupferchlorid höchstens  $\frac{1}{2}$  Mol. Oxim enthalten. Im ganzen ist somit die Tendenz zur Bildung komplexer Verbindungen beim Chlor-*anti*-glyoxim gegenüber aromatischen *anti*-Dioximen wesentlich abgeschwächt.

Mit Chlor-*amphi*-glyoxim und Nickelacetat bilden sich nur uneinheitliche, gelbe, amorphe Substanzen mit 25—27 % Ni (ber. für  $\text{Ni}(\text{Oxim})_2$  19.45 % Ni). Die Angabe von Tschugajeff<sup>24)</sup>, daß Chlor-*amphi*-glyoxim mit Nickelsalzen gar nicht reagiere, ist jedoch nicht richtig.

Kalium-Nickel-Chlor-*amphi*-glyoxim: 1 g Nickelacetat und 2.4 g Oxim werden in möglichst konzentrierter, wäßriger Lösung bei 30—40° vereinigt und 8—10 Mol. Kalilauge (1:1) hinzugefügt. Der zunächst entstehende gelbe Niederschlag löst sich in der Lauge leicht auf. Bei weiterem Erhitzen fällt plötzlich eine feinkrystalline Substanz aus; längeres Erhitzen ist zu vermeiden, da hierbei das Oxim zersetzt wird. Zur Reinigung wird die Substanz aus Wasser umkrystallisiert. Kleine, ziegelrote Nadelchen, die beim trocknen Erhitzen heftig explodieren. Die Verbindung löst sich mit tiefroter Farbe in Wasser, die beim Ansäuern verschwindet, aber in alkalischer Lösung sofort zurückkehrt. Ammoniumsulfid fällt kein  $\text{NiS}$  (Beständigkeit!), dagegen entsteht mit Dimethyl-glyoxim sofort das bekannte innerkomplexe Nickelsalz.

11.462 mg Sbst.: 1.781 mg Ni (elektrolyt.). — 0.1596 mg Sbst.: 0.0741 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 5.911 mg Sbst.: 0.855 ccm N ( $16^\circ$ , 741 mm).

$\text{NiK}_2[\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{NO})\cdot\text{C}(\text{NO})\cdot\text{H}]_2$ . Ber. Ni 15.53, K 20.65, N 16.58.

Gef. „ 15.54, „ 20.79, „ 16.66.

Schwermetallsalze geben mit der wäßrigen Lösung der Verbindung gelbe bis braune Niederschläge, die jedoch häufig unbestimmte Zusammensetzung aufweisen. Mit Nickelchlorid bilden sich so dieselben uneinheitlichen Produkte, die aus Nickelacetat und dem Oxim direkt erhalten werden

<sup>23)</sup> B. 25, 708 [1892].

<sup>24)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 46, 150 [1905].

(s. o.). Einheitliche Verbindungen, in denen das Kalium durch andere Metalle ersetzt ist, entstehen z. B. mit Bariumchlorid (orangerote Nadelchen), Bleinitrat oder Silbernitrat (tiefbraune, quantitative Ausfällung). Hieraus ist zu schließen, daß ein komplexes, recht beständiges Nickel-bis-chlor-*amphi*-glyoxim-Anion vorliegt. Dementsprechend weist auch die elektrische Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes auf den Zerfall in 3 Ionen hin.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg sprechen wir für die gewährte Beihilfe unsern verbindlichsten Dank aus.

---

**293. Robert Schuloff, Rudolf Pollak und Eugen Riesz:  
Ein Beitrag zur Kenntnis des Einflusses der Acylierungs-Komponente auf die Chlorierung des Basen-Restes von Arylsulfonsäure-aryliden.**

(Eingegangen am 11. März 1929.)

Gelegentlich der Herstellung von 3-Chlor-4-amino-toluol zum Zweck der Synthese verschiedener Farbstoffe ergab sich die Notwendigkeit, die in der Literatur beschriebenen, einschlägigen Arbeitsweisen zu verbessern. Nach den angeführten Literatur-Stellen<sup>1)</sup> wird 3-Chlor-4-amino-toluol mittels einer bei der Chlorierung aromatischer Amine häufig angewendeten Methode, die in der Chlorierung der acetylierten Basen und anschließenden Verseifung besteht, dargestellt. Als Höchstaussbeute finden sich etwa 38—42% d. Th. angegeben.

Nachdem Versuche, durch Anwendung anderer bekannter Chlorierungsmethoden, z. B. durch Variation des Lösungs- und Chlorierungs-Mittels, einen Fortschritt zu erzielen, fehlgeschlagen waren, stellte sich dieser beim Ersatz der Acetylgruppe durch den *p*-Toluol-sulfonsäure-Rest ein, wobei bemerkt sein möge, daß schon nach früheren Angaben verschiedene *p*-Toluol-sulfarylide sich in einzelnen Fällen<sup>2)</sup> zur Gewinnung halogen-substituierter aromatischer Amine eigneten. Bei Anwendung der vorerwähnten Methode wurde bei der Chlorierung von 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-4'-methylanilid im indifferenten Lösungsmittel eine Ausbeute an 3-Chlor-4-amino-toluol erzielt, die die bisher in der Literatur angegebenen erheblich überstieg. Da also auf diese Weise die Bildung höher chlorierter bzw. isomerer Produkte zugunsten des monosubstituierten 3-Chlor-4-amino-toluols zurückgedrängt werden konnte, lag der Gedanke nahe, zu versuchen, durch weitere Variierung der Acylierungs-Komponente zu noch günstigeren Ergebnissen zu gelangen. Während die Anwendung von  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid in diesem Falle kein günstiges Resultat ergab, konnte bei der Chlorierung der aus *p*-Toluidin und *o*- bzw. *p*-Nitro-toluol-sulfochlorid gewonnenen Kondensationsprodukte ein bedeutender

<sup>1)</sup> A. 168, 196 [1873], 231, 311 [1885]; B. 24, 2767 [1891], 24, 4111 [1891], 33, 2506 [1900].

<sup>2)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 376471 (Herstellung von 1-Chlor-2-amino-anthrochinon; Engl. Pat. 14 151/52, Herstellung von 1-Chlor-2-amino-5(8)-naphthol-7-sulfonsäure.