

nicht zersetzten. Der zweite alkohol. Extrakt gab 1.7 g Krystalle vom Schmp. 117°, und aus der methylalkohol. Lösung wurden insgesamt 12.1 g vom gleichen Schmp. gewonnen. Sie stellen das Kaliumsalz der Mesoweinsäure dar, das sich aus gewöhnl. Methylalkohol mit 1 Mol. Krystallwasser abscheidet.

0.2650 g Subst. (luft-trocken): 0.1871 g K_2SO_4 . — 0.6087 g Subst. verlieren beim Trocknen 0.0452 g H_2O .

$C_4H_4O_6K_2 + H_2O$ (244). Ber. K 31.97, H_2O 7.37. Gef. K 31.68, H_2O 7.43.

F. Hecke⁷⁾ beschreibt ein neutrales Kaliumsalz der Mesoweinsäure mit 2 Mol. Krystallwasser. Leider war uns jedoch das Original nicht zugänglich, und in dem Referat sind die Eigenschaften dieses Salzes nicht angeführt. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Kaliumsalz in das Calciumsalz übergeführt. 2 g des Kaliumsalzes wurden in 5 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge einer Chlorcalcium-Lösung versetzt. Es schieden sich 0.7 g Calciumsalz der Mesoweinsäure ab.

0.3565 g Subst. verloren bei 193° im Vakuum über P_2O_5 0.0782 g H_2O . — 0.1736 g Subst.: 0.0964 g $CaSO_4$.

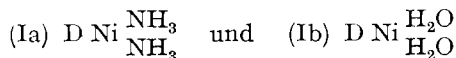
$C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$ (242.1). Ber. H_2O 22.32, Ca 16.55. Gef. H_2O 21.93, Ca 16.35.

472. E. Thilo und K. Friedrich: Über Verbindungen des Nickels, Kobalts und Kupfers, die den *O*-Monomethyläther des Diacetyl-dioxims enthalten.

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

(Eingegangen am 21. Oktober 1929.)

P. Pfeiffer und J. Richarz¹⁾ haben gezeigt, daß in den Verbindungen gewisser Schwermetalle mit α -Monoximen das Metallatom am Stickstoff gebunden ist, und damit gleichzeitig verständlich gemacht, daß von den α -Dioximen gerade die nach Meisenheimer als „anti“-Verbindungen anzusehenden Formen charakteristische Komplexverbindungen mit Schwermetallen geben. Außerdem konnten sie zeigen, daß diese Monoxime sicher 2 Koordinationsstellen im Komplex einnehmen und „innerkomplex“ gebunden werden können. Da nun aber bei Versuchen von F. Paneth und E. Thilo²⁾ Verbindungen des Nickels wie:



aufgefunden wurden, die dem Tschugaeffschen Nickel-diacetyldioxim sehr ähnlich sind, so muß bisher die Frage offen gelassen werden, ob dem Nickel-diacetyldioxim die symmetrische innerkomplexe (II) oder die unsymmetrische Konstitution (III) zukommt. Außerdem bleibt bisher unerklärt, warum gerade das Ni aus der Reihe der Metalle Mn bis Cu in bezug auf die Stabilität ihrer Verbindungen mit Diacetyl-dioxim herausfällt. Im Folgenden soll über einige Versuche berichtet werden, die wir zu dem Zweck angestellt haben, einen experimentellen Beitrag zur Klärung dieser Fragen zu liefern.

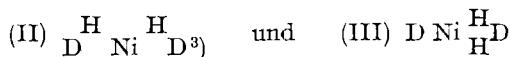
⁷⁾ vergl. Oesterr. Chem.-Ztg. **31**, 28; C. **1928**, I 1646.

¹⁾ P. Pfeiffer u. J. Richarz, B. **61**, 103 [1928].

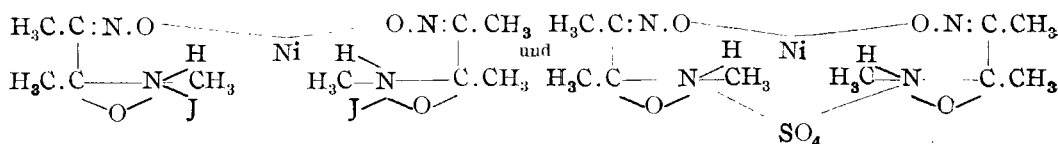
²⁾ F. Paneth u. E. Thilo, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **147**, 196 [1925].

I. Alkaliverbindungen des Nickel-diacetyldioxims.

Um zwischen den beiden möglichen Formen:



des Nickel-diacetyldioxims entscheiden zu können, sollte zunächst versucht werden, die beiden Wasserstoffatome des NiD_2H_2 durch Methylgruppen zu ersetzen. Eine direkte Methylierung erwies sich aber als unmöglich. M. F. Barker⁴⁾ hatte zwar schon gezeigt, daß sich sowohl Jodmethyl als auch Dimethylsulfat an Nickel-diacetyldioxim in ätherischer Suspension anlagert, und hatte den entstandenen Verbindungen die Konstitution:



zugeschrieben. Eine Substitution der H-Atome war ihm aber nicht gelungen. Auch Versuche unsererseits, das Nickel-diacetyldioxim mit Diazo-methan zu methylieren, scheiterten an der zu geringen Löslichkeit des Nickel-diacetyldioxims in den verschiedensten Lösungsmitteln.

Der eine⁵⁾ von uns hatte nun auf Grund vorläufiger Versuche die Vermutung ausgesprochen, daß die beiden „freien“ Wasserstoffatome des Nickel-diacetyldioxims durch Metall ersetzbar seien; und so versuchten wir zunächst, derartige Verbindungen rein darzustellen, um dann über sie zu den gesuchten Methyl-Derivaten zu gelangen. Die gesuchten Salze erwiesen sich als leicht zugänglich. Kocht man nämlich eine Suspension von NiD_2H_2 in einer alkohol. Lösung von Natriumäthylat, so verwandelt sich das carminrote Nickel-diacetyldioxim in eine leuchtend gelbrote Substanz, die nur zu einem kleinen Teil in Lösung geht. Die entstandene Verbindung ist schön krystallisiert und hat die Zusammensetzung IV; in ihr ist also ein



Wasserstoffatom des Nickel-diacetyldioxims durch Natrium ersetzt. Dieses Salz wird von Wasser momentan hydrolysiert und kann daher nur unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit erhalten werden. Während es nun nicht gelungen ist, auch bei großem Überschuß von Natriumäthylat ein neutrales Natriumsalz des Nickel-diacetyldioxims herzustellen, entsteht aus NiD_2H_2 mit Lithiumäthylat ausschließlich das neutrale Lithiumsalz (V) des Nickel-diacetyldioxims, welches ein kakaobraunes und äußerst leicht hydrolysierbares Krystallpulver darstellt. Ähnliche Salze existieren auch vom Kalium und Calcium und wahrscheinlich auch vom Ammonium; die letzteren sind aber nicht näher untersucht worden, da die Versuche, die

³⁾ D ist wie üblich als Abkürzung für die zweiwertige Atomgruppe
 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C.C:N.O} \\ | \\ \text{H}_3\text{C.C:N.O} \end{array}$
 gesetzt.

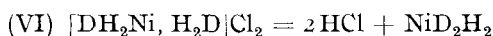
⁴⁾ M. F. Barker, Chem. News **130**, 99 [1925], C. **1925**, I 1698.

⁵⁾ Erich Thilo, Über Nickel-diacetyldioxim und seine Derivate in Beziehung zu den analogen Verbindungen des Co und Cu. Dissertat., Berlin 1925.

Salze IV und V in die Methyl-Derivate überzuführen, einen unerwarteten Verlauf nahmen. Es zeigte sich nämlich, daß sie beim Behandeln mit Dimethylsulfat oder Jodmethyl vollständig zersetzt werden, unter Bildung von Diacetyldioxim-dimethyläther und gewöhnlichem, nicht-komplexem Nickelsalz; eine Erscheinung, die sich durch die unten beschriebenen Eigenschaften der Methyl-Derivate der komplexen Metall-Diacetyl-dioxim-Verbindungen zwanglos verstehen läßt.

II. Komplexverbindungen des Nickel-, Kobalt- und Kupferchlorids mit dem *O*-Monomethyläther des Diacetyl-dioxims.

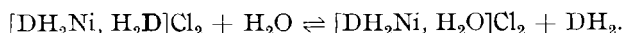
Da die angegebenen Versuche nicht zum gewünschten Ziel, den Methyl-Derivaten des Nickel-diacetyldioxims, führten, wurde nun zunächst versucht, diese Verbindungen auf dem Umweg über ihre Salze zu erhalten. F. Feigl und H. Rubinstein⁶⁾ einerseits und Paneth und Thilo andererseits hatten nämlich gezeigt, daß halogenwasserstoffsäure Salze der Metall-Diacetyl-dioxim-Verbindungen existieren, aus denen man, wenigstens im Falle des Nickels, die entsprechende Anhydrobase, also z. B. das Nickel-diacetyldioxim nach dem Schema:



erhalten kann. Analoge Salze, die sich vom Monomethyläther des Diacetyl-dioxims ableiten, erwiesen sich als leicht zugänglich. Da diese Verbindungen auch für sich ein Sonderinteresse beanspruchen, wollen wir sie etwas ausführlicher beschreiben und mit den entsprechenden Verbindungen des Diacetyl-dioxims selbst vergleichen.

A. Die Verbindung des Nickelchlorids mit dem *O*-Monomethyläther des Diacetyl-dioxims.

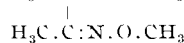
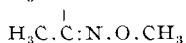
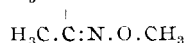
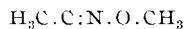
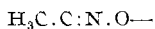
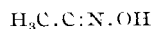
Die Verbindung des Nickelchlorids mit dem Diacetyl-dioxim selbst, also das salzsaure Salz des Nickel-diacetyldioxims, war durch Anlagerung von HCl an das NiD_2H_2 leicht herzustellen. Es entsteht aber auch aus $NiCl_2$ mit DH_2 in großem Überschuß beim Kochen der beiden Substanzen in wasser-freiem Aceton. Von Alkohol, Wasser, Ammoniak oder anderen basischen Stoffen wird es sofort in Nickel-diacetyldioxim und Salzsäure gespalten. Auch durch gasförmiges NH_3 wird es nur in NiD_2H_2 und NH_4Cl verwandelt, ohne daß eine Anlagerung oder Substitution stattfindet. Durch verd. Salzsäure wird die Verbindung langsam in $NiCl_2$ und die organische Komponente zerlegt. Schließlich wird beim Kochen in Aceton 1 Mol. Diacetyl-dioxim durch Wasser ersetzt, nach dem Schema:



Prinzipiell verschieden davon verhält sich nun das $NiCl_2$ dem *O*-Monomethyläther des Diacetyl-dioxims, $DH(CH_3)^7)$, gegenüber. So ist zunächst

⁶⁾ F. Feigl und H. Rubinstein, A. **433**, 183 [1923].

⁷⁾ Den Diacetyl-dioxim-*O*-monomethyläther(A) werden wir im folgenden



A.

B.

C.

kurz als „Monoäther“ bezeichnen und mit $DH(CH_3)$ abkürzen, analog dazu den einwertigen Rest B mit $D(CH_3)$; außerdem werden wir später den Diäther des Diacetyl-dioxims (C) kurz „Diäther“ nennen und mit $D(CH_3)_2$ abkürzen.

eine Verbindung zwischen NiCl_2 und Monoäther nicht durch Kochen einer Suspension von wasser-freiem NiCl_2 in einer trocknen acetonischen Lösung von „Monoäther“ zu erhalten, sondern nur mit Alkohol als Lösungsmittel. Zu diesem Zweck kocht man am besten eine Lösung von einem Mol. wasser-freiem NiCl_2 in trockenem Alkohol (1 g NiCl_2 auf ungefähr 75 cm³ Alkohol) mit 2.2 Mol. $\text{DH}(\text{CH}_3)$ am Rückflußkühler unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit. Dabei geht die anfänglich gelbe Farbe der Lösung in grün über. Aus dieser Lösung fällt nach dem Einengen beim Abkühlen ein prächtig grüner Niederschlag in Form gut ausgebildeter, grüner Krystall-schuppen von der Zusammensetzung VII aus.

Diese Verbindung unterscheidet sich von dem ihr analogen DH_2 -Salz sehr stark. So wird sie zunächst beim Kochen in Aceton bis zu einem Gleichgewicht in NiCl_2 und $\text{DH}(\text{CH}_3)$:



zerlegt; eine Substitution von $\text{DH}(\text{CH}_3)$ durch H_2O findet nicht statt. Von Wasser und Ammoniak wird sie vollkommen zersetzt, das $\text{DH}(\text{CH}_3)$ wird dabei in Form feiner Krystallnadeln ausgeschieden, und entsprechend verhält sie sich auch gasförmigem NH_3 gegenüber, unter dessen Einwirkung der Monoäther nach der Gleichung:



vollständig verdrängt und Nickel-hexammin-chlorid gebildet wird. Ebenso wie durch Ammoniak, wird auch durch Diacetyl-dioxim in alkohol. Lösung der Monoäther aus der Verbindung gedrängt, wobei sich Nickel-diacetyl-dioxim, Salzsäure und Monoäther bilden.

Typisch ist ferner (und das nicht nur für das Nickel-, sondern genau so auch für die später zu beschreibenden Co- und Cu-Salze) das Verhalten des Salzes VII gegen Salzsäure. Während trockner Chlorwasserstoff nicht angreift, wird das Salz durch wäßrige Salzsäure zersetzt. Läßt man nämlich eine Lösung des Salzes in verd. Salzsäure kurze Zeit stehen und versetzt die Mischung dann mit Ammoniak, so scheidet sich ein Niederschlag von Nickel-diacetyldioxim ab, während gleichzeitig der intensive, anis-artige Geruch des Diacetyldioxim-*O*-dimethyläthers auftritt. Diese Reaktion erklärt sich durch das Verhalten des „Monoäthers“ wäßriger Salzsäure gegenüber. Er wird nämlich nach Beobachtungen des einen von uns⁸⁾ bei Gegenwart von Salzsäure nach dem Schema:



in Diacetyl-dioxim und „Diäther“ disproportioniert — eine Reaktion, durch welche der übrigens sonst relativ schwer erkennbare Monoäther und dessen Verbindungen leicht identifiziert werden können. Während sich so die beiden Ni-Verbindungen vollständig verschieden verhalten, stimmen sie in ihrer Reaktion auf AgNO_3 in geeigneten Lösungsmitteln überein. Schon in der Kälte fällt aus beiden Salzen in Aceton resp. Alkohol alles Cl als AgCl aus, was in beiden Verbindungen auf ionogen gebundenes Cl schließen läßt.

Vergleichen wir nun die beiden analog zusammengesetzten Nickelverbindungen (VI) und (VII), so sehen wir, daß die Reaktionen der Diacetyl-dioxim-Verbindung im wesentlichen durch die feste Bindung zwischen Ni

⁸⁾ E. Thilo, B. **62**, 866 [1929].

und DH_2 resp. die Tendenz zur Bildung des stabilen NiD_2H_2 bedingt sind, während in der Monoäther-Verbindung die entsprechende Bindung zwischen dem Ni und $\text{DH}(\text{CH}_3)$ nur sehr schwach ist, so schwach sogar, daß die organische Komponente schon durch Wasser verdrängt werden kann. Obgleich sich die beiden Verbindungen also weitgehend verschieden verhalten, halten wir uns aber doch für berechtigt, beiden eine analoge Konstitution zuzuschreiben, speziell nehmen wir in beiden Verbindungen das Nickel koordinativ 4-wertig, das Chlor als ionogen gebunden an. Eine nähere Begründung für die im Gegensatz zu Hieber und Leutert auch bei der Diacetyl-dioxim-Verbindung (VI) angenommene „ionogene“ Form können wir aber erst bei der Besprechung der Kobaltverbindungen des Monoäthers geben.

B. Die Verbindungen des Kobaltchlorids mit dem Diacetyl-dioxim-O-monomethyläther.

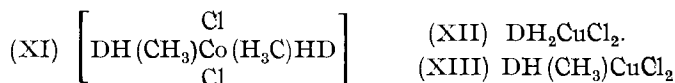
Ein dem Nickel-diacetyldioxim-Chlorhydrat entsprechendes Kobaltsalz (VIII) ist schon von F. Feigl und H. Rubinstein beschrieben worden. Es hat grüne Farbe und zeichnet sich durch seine Fähigkeit, 2 Mol. NH_3 anzulagern, aus. Eine direkte Substitution des DH_2 durch andere Moleküle gelingt nicht, und durch Wasser wird es partiell hydrolysiert unter Bildung eines basischen Salzes von der Zusammensetzung (IX). Analog zum Nickelchlorid lagert nun auch wasser-freies Kobaltchlorid in trockner alkoholischer, (VIII) $\text{Co}(\text{DH}_2)_2\text{Cl}_2$. (IX) $[\text{DH}_2\text{CoH}_2\text{D}](\text{OH})\cdot\text{Cl}$. (X) $[\text{DH}(\text{CH}_3)\text{Co}(\text{H}_3\text{C})\text{HD}]\text{Cl}_2$, aber auch in Aceton-Lösung 2 Mol. Monoäther an. Kocht man nämlich die blaue Lösung von wasser-freiem Kobaltchlorid in Aceton oder Alkohol unter Abschluß von Feuchtigkeit mit 2 Mol. „Monoäther“, so scheiden sich nach dem Einengen auf etwa die Hälfte des Volumens beim Abkühlen prächtig carminrote Krystalle ab, die die Zusammensetzung und Konstitution (X) haben. Diese „rote“ Kobaltverbindung ist nicht nur in Alkohol, sondern auch in Aceton vollkommen beständig, verhält sich aber in allen anderen Eigenschaften der grünen Nickelverbindung (VII) so gleichartig, daß eine nähere Beschreibung ihrer Reaktionen und Eigenschaften nur eine Wiederholung des beim $\text{Ni}[\text{DH}(\text{CH}_3)]_2\text{Cl}_2$ Gesagten darstellen würde und sich daher erübrigt.

Neben dieser „roten“ Kobaltverbindung (X) mit dem Monoäther des Diacetyl-dioxims existiert aber noch eine zweite Verbindung der gleichen Zusammensetzung. Die blaue Mutterlauge der roten Krystalle färbt sich nämlich im Verlauf einiger Tage grün und läßt nach und nach große, sehr schön ausgebildete Krystalle fallen, die sich an den Wandungen des Reaktionsgefäßes absetzen und dort fest haften. Nur diese Kobaltverbindung erhält man, wenn man das ursprüngliche Reaktionsgemisch noch etwas mit Aceton resp. Alkohol verdünnt, nicht einengt und stehen läßt. Außerdem entsteht sie aus den blauen acetonischen oder alkoholischen Lösungen von reinem roten Salz (X) beim Stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle haben je nach Größe schwarz-grüne oder rein grüne Farbe.

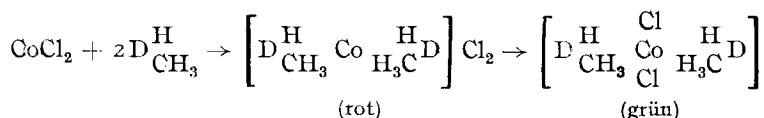
Diese grüne Verbindung (XI) hat dieselbe Zusammensetzung wie die rote. Ihre Eigenschaften sind aber von denen der roten gänzlich verschieden. So ist sie zunächst in Aceton oder Alkohol viel schwerer löslich als die rote. In kaltem Wasser ist sie unzersetzt löslich, erst beim Kochen mit Wasser tritt sehr langsam Zersetzung ein; dabei entweicht der Monoäther mit den

Wasserdämpfen, und die Lösung nimmt nach und nach die rosa Farbe der Co^{++} -Ionen an. Von verd. Salzsäure oder Ammoniak wird sie nicht zersetzt, auch gasförmiges HCl und NH_3 wirken auf die Verbindung nicht ein. Außerdem reagiert sie in der Kälte in wäßriger und in alkoholischer oder acetonischer Lösung erst bei langem Stehen mit Silbernitrat; beim Kochen wird das Chlor etwas schneller gefällt.

Auf Grund dieser Eigenschaften glauben wir, ihr die Konstitution (XI)



zuschreiben zu müssen, mit dem Chlor im Komplex. Sie ist die stabilere zweier isomerer Substanzen, die nach dem Schema:



aus dem Gemisch der Komponenten über die rote Einlagerungsverbindung (X) entsteht. Ihrer besonders großen Stabilität wegen ist es auch nicht möglich, sie in merkbaren Mengen in die rote Einlagerungsverbindung zurückzuverwandeln.

Obgleich nun die Kobaltverbindung mit den beiden Chloratomen innerhalb des Komplexes wiederum in zwei Formen, in einer mit den beiden Cl-Atomen in *cis-cis*- und einer anderen mit den beiden Cl-Atomen in *cis-trans*-Stellung existieren müßte, haben wir keine Andeutungen für ein zweites derartiges Isomeres auffinden können. Es wäre ja allerdings möglich, daß die rote Verbindung eine dieser beiden Modifikationen ist; das erscheint uns aber unwahrscheinlich, denn es wäre bei dieser Annahme nicht zu verstehen, warum die Stabilität beider Verbindungen tatsächlich so weitgehend verschieden ist. Wir schreiben daher der roten Verbindung die Konstitutionsformel (X) zu und nehmen somit in ihr beide Cl-Atome als ionogen gebunden an.

Beim Vergleich der beiden Verbindungen (X) und (XI) mit dem Feiglischen Salz (IX) fällt in Bezug auf die Festigkeit der Bindung zwischen dem Metall und der organischen Komponente eine gewisse Ähnlichkeit bei den beiden grünen Substanzen (XI) und (IX) auf. Man könnte daher, wie es W. Hieber und F. Leutert⁹⁾ auf Grund weiter unten angegebener Überlegungen tun, annehmen, daß in der Feiglischen Verbindung die beiden Chloratome nicht-ionogen gebunden sind. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß sich die beiden Verbindungen gegen Ammoniak ganz verschieden verhalten. Die grüne Monoäther-Verbindung (XI) ist NH_3 gegenüber vollkommen indifferent, wie eine koordinativ gesättigte Substanz; die Feiglische Verbindung (IX) dagegen lagert in glatter Reaktion 2 Mol. NH_3 an und verhält sich somit als koordinativ ungesättigt. Außerdem unterscheiden sich beide Substanzen in ihrem Verhalten einer alkohol. AgNO_3 -Lösung gegenüber: die Feiglische Verbindung läßt sofort alles Chlor fallen, was die Monoäther-Verbindung nicht tut. Aus diesen Gründen glauben wir,

⁹⁾ W. Hieber und F. Leutert, B. 60, 2296, 2310 [1927].

für die Verbindung (IX) die Feigl'sche Formulierung (IX) beibehalten zu müssen, und stellen sie somit in direkte Parallele zu der roten Kobaltverbindung (X), in der beide Cl-Atome ionogen gebunden sind.

Aus denselben Gründen wie beim Feigl'schen Salz (IX) behalten wir auch für das Nickel-diacetyldioxim-Chlorhydrat die Formulierung (VI) bei; zumal es gar keine Ähnlichkeit mit der grünen Monoäther-Verbindung (XI) des Kobalts aufweist. W. Hieber und F. Leutert⁹⁾ nehmen im Gegensatz hierzu die beiden Halogenatome der Verbindungen (VI) und (IX) als innerhalb des Komplexes, nicht-ionogen gebunden an. Sie stützen diesen Schluß auf die Tatsache, daß Verbindungen des Nickel- und Kobaltchlorids existieren, die 2 oder 4 Mol. Monoaldoxim enthalten und, in organischen Flüssigkeiten, wie Chloroform oder Benzol, gelöst, den elektrischen Strom nur äußerst schlecht leiten. Daß bei der Elektrolyse des blauen $[\text{DH}_2\text{NiH}_2\text{D}]\text{Cl}_2$ in Aceton Wasserstoff und Nickel-diacetyldioxim entstehen, führen sie auf die „große Bildungs-Tendenz“ des Nickel-diacetyldioxims zurück und halten die Tatsache der Fällbarkeit des Halogens mit alkohol. Silbernitrat-Lösung für keinen genügenden Beweis der Annahme, daß das Chlor in den Nickel- und Kobalt-diacetyldioxim-Chlorhydraten (VI) und (IX) ionogen gebunden sei. Wir möchten uns dieser Anschauung zumindest vorläufig noch nicht anschließen, denn der Schluß von der geringen Leitfähigkeit von Salzlösungen in organischen Lösungsmitteln auf die Bindungsart der Bestandteile einer Verbindung scheint uns nicht unbedingt sicher zu sein.

Wenn wir somit im Gegensatz zu Hieber und Leutert für die Konstitutionsformeln (VI) und (IX) eintreten, so ist uns wohl bewußt, daß mit unseren Argumenten noch kein endgültiger Beweis geliefert worden ist, und wir glauben auch, auf rein chemischem Wege einen solchen Beweis nur schwer liefern zu können. Dieser wäre vielmehr von der röntgenoskopischen Krystallstruktur-Analyse der festen Verbindungen zu erwarten, welche die Möglichkeit hat, sicherer darüber zu entscheiden, ob ein Ligand ionogen oder nicht-ionogen gebunden ist.

C. Die Verbindung des Kupferchlorids mit dem *O*-Monoäther des Diacetyl-dioxims;

Das Kupfer bildet mit dem Diacetyl-dioxim eine grüne Verbindung von der Zusammensetzung (XII) mit nur einem DH_2 im Molekül. In ihr ist das DH_2 so locker gebunden, daß es durch gasförmiges NH_3 sofort verdrängt wird. Eine Verbindung des Kupferchlorids mit 2 Mol. DH_2 im Komplex existiert nicht.

Eine analoge Verbindung des Kupfers erhält man nun beim Kochen einer acetonischen Lösung von wasser-freiem Kupferchlorid mit „Monoäther“; auch bei beliebig großem Überschuß von Monoäther wird kein zweites Mol. $\text{DH}(\text{CH}_3)$ in den Komplex mit aufgenommen. Die in der Lösung entstandene Verbindung (XIII) fällt beim Einengen in schönen, rein dunkelgrünen Nadeln aus. Diese Verbindung verhält sich ähnlich wie die mehr bläulich-grüne Verbindung (XII) des Kupferchlorids mit Diacetyl-dioxim; sie wird durch Wasser zersetzt, gibt dabei aber nicht eine dem schwarzbraunen Kupfer-diacetyldioxim entsprechende Verbindung des Monoäthers, wie es die Verbindung (XII) tut, sondern Kupferchlorid und „Monoäther“. Durch Ammoniak wird der Monoäther verdrängt und Kupfer-tetramminchlorid gebildet; durch gasförmiges HCl wird sie nicht zersetzt, wohl aber

durch wäßrige Salzsäure. Außerdem ist eine Tatsache merkwürdig: Die Monoäther-Verbindung des Kupferchlorids entsteht nur in acetonischer Lösung, während in alkohol. Lösung aus Kupferchlorid und Monoäther die Diacetyl-dioxim-Verbindung (XII) des Kupferchlorids neben „Diäther“ gebildet wird.

Beim Vergleich der beiden Verbindungen (XII) und (XIII) sieht man (wie bei den Ni- und Co-Verbindungen) neben der Analogie in Zusammensetzung und Konstitution den großen Unterschied in der Festigkeit der Bindung zwischen dem Kupferatom und der organischen Komponente. Abgesehen von der grünen Kobaltverbindung besteht somit zwischen den Verbindungen des Nickels, Kobalts und Kupfers mit dem Diacetyl-dioxim und dem Monoäther vollkommene Analogie; sie unterscheiden sich nur in ihrer Stabilität, so daß die Diacetyl-dioxim-Verbindungen viel beständiger sind als die äußerst leicht zersetzlichen Verbindungen des Monoäthers. Nur die grüne Kobaltverbindung fällt aus dem Rahmen heraus; sie gehört aber einem anderen Typus an, dem Typus der Nicht-elektrolyte, in dem das Kobaltatom koordinativ 6-wertig, gesättigt, ist. In den anderen Verbindungen sind aber das Nickel und Kobalt koordinativ 4-wertig, wie in den meisten Komplexverbindungen der 2-wertigen Schwermetalle; das Kupfer ist in den beschriebenen Verbindungen aller Wahrscheinlichkeit nach koordinativ 2-wertig. Allerdings ist dieser Schluß bisher nicht absolut sicher; weitere Versuche, und wahrscheinlich nur röntgenoskopische Untersuchungen, werden diese Frage entscheiden.

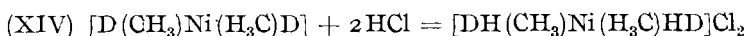
D. Über das Verhalten des Nickel-, Kobalt- und Kupferchlorids dem Diäther des Diacetyl-dioxims gegenüber.

Während die Verbindungen des Nickel-, Kobalt- und Kupferchlorids mit dem Diacetyl-dioxim bei allen Reaktionen eine besondere Festigkeit zwischen dem Metall und der organischen Komponente zeigen, ist diese Festigkeit in den Verbindungen des Monoäthers schon sehr viel schwächer, was darauf zurückzuführen ist, daß der Monoäther eine viel gesättigtere, weniger reaktionsfähige Verbindung darstellt als das Diacetyl-dioxim selbst. In Fortführung der Analogie wäre nach diesem Befund zu vermuten, daß Verbindungen zwischen den angeführten Metallchloriden und dem Diäther des Diacetyl-dioxims noch weniger beständig sind als die mit dem Monoäther. In der Tat ist es uns nun auch trotz vielfältiger Versuche nicht möglich gewesen, eine Verbindung zwischen Metallchlorid und dem Diäther aufzufinden; nicht einmal Farbunterschiede waren beim Zusammengeben der Komponenten zu beobachten, die auf die Bildung solcher Verbindungen schließen ließen. Es hat den Anschein, als ob solche Verbindungen überhaupt nicht existenzfähig sind. Sogar ein Versuch, die früher²⁾ beschriebene, sehr reaktionsfähige Verbindung des Nickels mit 1 Mol. Diacetyl-dioxim im Komplex von der Zusammensetzung $[\text{DH}_2\text{NiCl}_2]$, die ja sogar Wasser sehr leicht einlagert, mit dem Diäther des Diacetyl-dioxims in Reaktion zu bringen, verlief eindeutig negativ. Danach scheint also der Diäther des Diacetyl-dioxims so gesättigt zu sein, daß er keine Nebenvalenz-Beträge mehr zur Verfügung hat. Mit diesem Befund war es dann auch von vornherein unwahrscheinlich, ein Methyl-Derivat des Nickel-diacetyldioxims von der Zusammensetzung $[\text{DNi}(\text{CH}_3)_2\text{D}]$ zu erhalten, das Aufschlüsse darüber hätte geben können, ob das Nickel-diacetyldioxim symmetrisch (IIa) oder unsymmetrisch (IIb) gebaut ist.

III. Eine Verbindung des Nickels mit dem *O*-Monomethyläther des Diacetyl-dioxims.

Versetzt man eine alkohol. Lösung der grünen Verbindung (VII) aus Nickelchlorid und „Monoäther“ mit 2 Mol. Natriumalkoholat-Lösung, so geht die grüne Farbe der Lösung in ein tiefes Rot über, und es entsteht ein Niederschlag von Natriumchlorid. Um den sehr fein verteilten Niederschlag von Natriumchlorid filtrierbar zu machen, muß man die Lösung mehrmals vorsichtig bis zur Trockne eindampfen und den Rückstand mit trockenem Alkohol aufnehmen. Das schließlich zurückbleibende Filtrat hat eine tiefrote Farbe. Beim Eindampfen dieses Filtrats erhält man eine dunkle, zähe Schmiere, die in fast allen organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Petroläther, äußerst leicht löslich ist. Nur 2-mal ist es uns gelungen, sie aus einem Alkohol-Äther-Gemisch krystallisiert zu erhalten. Der Rückstand und die Krystalle sind an der Luft sehr unbeständig und scheiden den Monoäther in Form feiner Nadeln ab; die Farbe geht dabei langsam in grün über. Dieselbe Zersetzung erleidet die Substanz, allerdings viel langsamer, auch beim Liegen unter Luft-Abschluß. Wasser verwandelt die Substanz in „Monoäther“ und Nickelhydroxyd. Beim Behandeln mit Äther wird ihr langsam ein Teil des Monoäthers entzogen. Außer mit Natriumäthylat, kann man sie auch durch Behandeln der Verbindung (VII) mit einer äquivalenten Menge Silberoxyd erhalten.

Ihrer Darstellungsart nach kann sie nur die Zusammensetzung $[D(CH_3)Ni(H_3C)D]$ oder $[DH(CH_3)Ni(H_3C)HD](OH)_2$ haben. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten entscheidet ihr Verhalten gasförmigem trockenem HCl gegenüber. Unter Einwirkung dieses Gases geht sie ohne Ausscheidung von Wasser nach der Reaktion:



wieder in die Ausgangssubstanz, die grüne Verbindung (VII), über. Sie stellt somit das Analogon zum Nickel-diacetyldioxim dar und ist dessen Methyl-Derivat (XIV), das sich von der symmetrischen Form (IIa) des Nickel-diacetyldioxims ableitet. Dieselbe Anlagerungs-Reaktion von HCl findet auch in einer alkohol. Lösung der Base statt. Beim Einleiten von HCl fällt nämlich das grüne Salz (VII) in Form sehr schön ausgebildeter Krystalle aus. Wenn somit kein Zweifel an der Zusammensetzung und Konstitution der Verbindung (XIV) besteht, so ist es doch sehr schwer, genaue Analysen zu erhalten, da die Substanz im Vakuum nicht zur Gewichtskonstanz zu bringen ist, sondern nach und nach Monoäther abgibt. Die besten Resultate erhält man von einer Substanzprobe, die einige Zeit im Exsiccator gestanden hat.

Beim Vergleich dieser Verbindung mit dem Nickel-diacetyldioxim findet man eine Übereinstimmung in Bezug auf die Farbe; beide sind rot, die Monoäther-Verbindung nur viel tiefer rot, und ausßerdem in ihrem Verhalten gasförmiger Salzsäure gegenüber. Beide lagern in glatter Reaktion 2 Mol. HCl an. Genau wie bei den Salzen besteht aber ein sehr großer Unterschied in der Stabilität: die Diacetyl-dioxim-Verbindung des Nickels ist sehr stabil, die Monoäther-Verbindung äußerst leicht zersetzlich, eine Tatsache, die mit dem Verhalten der oben beschriebenen Monoäther-Verbindung des Nickelchlorids in bestem Einklang steht. Auch diese war ja durch eine geringe Bindungsfestigkeit zwischen dem Metall und der organischen Komponente ausgezeichnet.

Auf Grund der Existenz der symmetrischen Verbindung (XIV) könnte man den Schluß ziehen, daß auch das Nickel-diacetyldioxim selbst symmetrisch nach (IIb) aufgebaut ist; immerhin steht diesem Argument, das sich auf die bloße Existenz eines symmetrischen Derivates des Nickel-diacetyldioxims gründet, die Existenz der sicher unsymmetrischen Derivate (Ia) und (Ib) gegenüber, und bei den Metallderivaten (IV) und (V) des Nickel-diacetyldioxims ist eine Aussage darüber, ob sie symmetrisch oder unsymmetrisch sind, nicht möglich. Die Frage nach der wirklichen Konstitution des Nickel-diacetyldioxims muß also vorläufig noch offen bleiben. Sie kann erst dann geklärt werden, wenn es gelingt, die beweglichen Wasserstoffatome des Nickel-diacetyldioxims auf einem Wege zu ersetzen, der Zersetzung oder Umlagerung ausschließt und zu Verbindungen führt, die sich in übersichtlicher Weise spalten und untersuchen lassen. Mit derartigen Versuchen werden wir uns zunächst beschäftigen.

IV. Analysen-Ergebnisse.

1. Natriumsalz des Nickel-diacetyldioxims (IV).

0.1231 g Sbst.: 0.1130 g NiD_2H_2 — 0.2645 g Sbst.: 0.0588 g Na_2SO_4 . — 0.0966 g Sbst.: 15.22 ccm N (17° , 747 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4\text{NiNa}$. Ber. Ni 18.88, Na 7.40, N 18.03. Gef. Ni 18.65, Na 7.20, N 18.23.

2. Lithiumsalz des Nickel-diacetyldioxims (V).

0.2118 g Sbst.: 0.2003 g NiD_2H_2 . — 0.2118 g Sbst.: 0.0776 g Li_2SO_4 . — 0.1253 g Sbst.: 0.1478 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.1028 g Sbst.: 16.30 ccm N (16° , 747 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{NiLi}_2$. Ber. Ni 19.52, Li 4.61, C 31.93, H 4.02, N 18.63.

Gef. „ 19.21, „ 4.63, „ 32.17, „ 4.47, „ 18.41.

3. Grüne Verbindung des Nickelchlorids mit „Monoäther“ (VII).

0.2490 g Sbst.: 0.1842 g NiD_2H_2 . — 0.1923 g Sbst.: 0.1404 g AgCl . — 0.1600 g Sbst.: 0.1815 g CO_2 , 0.0765 g H_2O . — 0.2488 g Sbst.: 30.60 ccm N (18° , 755 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{NiCl}_2$. Ber. Ni 15.05, Cl 18.20, C 30.79, H 5.17, N 14.38.

Gef. „ 15.03, „ 18.06, „ 30.94, „ 5.35, „ 14.33.

4. Rote Verbindung des Kobaltchlorids mit „Monoäther“ (X).

0.2786 g Sbst.: 0.1069 g CoSO_4 . — 0.1985 g Sbst.: 0.0308 g Co. — 0.2178 g Sbst.: 0.1595 g AgCl . — 0.1568 g Sbst.: 0.1756 g CO_2 , 0.0758 g H_2O . — 0.2323 g Sbst.: 28.41 ccm N (20° , 757 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{CoCl}_2$. Ber. Co 15.12, Cl 18.18, C 30.76, H 5.17, N 14.36.

Gef. „ 14.59, 15.52, „ 18.12, „ 30.54, „ 5.41, „ 14.19.

5. Grüne Verbindung des Kobaltchlorids mit „Monoäther“ (XI).

0.1162 g Sbst.: 0.0180 g Co. — 0.1407 g Sbst.: 0.1032 g AgCl . — 0.1737 g Sbst.: 0.1953 g CO_2 , 0.0783 g H_2O . — 0.1918 g Sbst.: 23.55 ccm N (19° , 755 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{CoCl}_2$. Ber. Co 15.12, Cl 18.18, C 30.76, H 5.17, N 14.36.

Gef. „ 15.49, „ 18.15, „ 30.66, „ 5.04, „ 14.26.

6. Grüne Verbindung des Kupferchlorids mit „Monoäther“ (XII).

0.1960 g Sbst.: 0.0589 g CuO. — 0.3449 g Sbst.: 0.3720 g AgCl . — 0.1467 g Sbst.: 0.1218 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.3456 g Sbst.: 31.00 ccm N (17° , 757 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{CuCl}_2$. Ber. Cu 24.03, Cl 26.80, C 22.68, H 3.81, N 10.59.

Gef. „ 24.01, „ 26.68, „ 22.64, „ 3.94, „ 10.52.

7. Rote Nickelbase (XIV).

0.1453 g Sbst.: 0.1468 g NiD_2H_2 . — 0.1533 g Sbst.: 0.1537 g NiD_2H_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$. Ber. Ni 18.52. Gef. Ni 20.53, 20.37.

HCl-Aufnahme der Nickelbase: 0.1533 g Sbst. nehmen 0.0356 g HCl auf.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$. Ber. HCl-Aufnahme 23.02. Gef. HCl-Aufnahme 23.22.

Wegen experimenteller Einzelheiten siehe die Dissertation von Karl Friedrich, Berlin 1929. Dort sind auch einige hier nicht angegebene Versuche über basische Verbindungen des Kupfers und Kobalts beschrieben.

Zum Schluß sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bestens gedankt, die uns die Mittel für diese Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

473. K. A. Hofmann und Joachim Korpiun: Über die Bildung von Hydrazin beim oxydativen Abbau von Ammoniak und beim Aufbau in der Flamme.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1929.)

K. A. Hofmann¹⁾ und Mitarbeiter haben gefunden, daß Ammoniak-Luft-Gemische an alkalischen, durch Schwermetalloxyde aktivierten Oberflächen bei Temperaturen von etwa 360° glatt Salpeter liefern ohne Verlust an gebundenem Stickstoff, wenn dafür Sorge getragen wird, daß das Gas nur in nächster Berührung mit den alkalischen Stoffen auf die reaktionsfähigen Temperaturen von 300—380° kommen kann, und dadurch der nachteilige Abbau von Ammoniak zu Stickstoff verhindert wird. Im Reaktionsverlauf werden zwei Stufen unterschieden:

1. Unterstützt durch die Aktivatoren, die im Kalk oder Natronkalk zu 0.2—1.0% feinstens verteilt sind, wird Ammoniak teilweise dehydriert:
 $\text{HNNH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} = 2\text{HN} \dots + 2\text{H}_2\text{O}$.

2) Wird das durch die alkalischen Mittel zunächst gehaltene Imid durch den molekularen Sauerstoff schnellstens und mit großer Energie oxydiert:
 $\text{HN} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2\text{Na} \rightarrow \text{NO}_3\text{Na}$.

Als beste Stütze für die Annahme von Imid $\text{HN} \dots$ als Zwischenprodukt konnte der Nachweis erbracht werden, daß bei Mischungs-Verhältnissen von 1 Mol. NH_3 -Gas mit 1—10 Vol. Luft in dem Endgas bis über 3% freier Wasserstoff auftreten, und zwar bei Temperaturen unter 320°, wo die thermische Spaltung von Ammoniak sich noch als verschwindend klein erwies. Nach allem, was man über das Imid²⁾ $\text{HN} \dots$ weiß, zerfällt dieses sehr schnell in Stickstoff und Wasserstoff, und dessen Auftreten kann hier als Hinweis auf diese Zwischenstufe dienen. Ist reichlich Sauerstoff vorhanden, so überholt die Oxydation bei 300—380° in Gegenwart alkalischer Stoffe gemäß 2.) den Zerfall des Imids, und es tritt kein Wasserstoff auf.

Wir können nun zur Bestätigung dieser Auffassung neues Material beibringen, das wohl auch sonst brauchbar und beachtenswert erscheint.

¹⁾ B. 60, 1190 [1927], 59, 204 [1926] und 62, 2509 [1929].

²⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, Verlag Chemie (1924), S. 222.