

Die 4.6-Dimethyl-D-glucose kristallisierte aus Methanol/Essigester in langen Nadeln vom Schmp. 162–163°. Misch-Schmp. mit 4.6-Dimethyl-D-glucose aus dem Tomatinabbau ohne Depression. $[\alpha]_D^{24}$: + 114° (2 Min.) \rightarrow + 67° (7.5 Std.) in Wasser, $c = 0.5$.

$C_8H_{16}O_6$ (208.2) Ber. C 46.15 H 7.75 OCH₃ 29.8 Gef. C 46.15 H 7.72 OCH₃ 30.7

Das IR-Spektrum stimmte überein mit demjenigen von 4.6-Dimethyl-D-glucose aus Tomatin und dem eines authent. Vergleichspräparates.

Die rohe 2.3.6-Trimethyl-D-galaktose wurde bei 110–120° Badtemp. unter 0.001 Torr destilliert. Farbloses Öl, n_D^{21} 1.4710; $[\alpha]_D^{25}$: + 87° (10 Min.) \rightarrow + 101° (16 Std.) in Wasser, $c = 0.5$. Red.-Äquivalent gef. 230.

$C_9H_{18}O_6$ (222.2) Ber. C 48.64 H 8.16 OCH₃ 41.8 Gef. C 48.56 H 8.06 OCH₃ 41.2

Der R_F -Wert in Butanol/Äthanol/Wasser stimmte überein mit dem von 2.3.6-Trimethyl-D-galaktose aus Tomatin. Die IR-Spektren der drei Präparate zeigten keine Unterschiede.

MUVAFFAK SEYHAN*) UND W. CONARD FERNELIUS

ÜBER EINIGE URANKOMPLEXE DER FORMAZYL- UND DER AZOMETHIN-REIHE

Aus dem Department of Chemistry der Pennsylvania State University,
University Park, Pa., USA

(Eingegangen am 26. November 1956)

Es wird die Darstellung dreier Urankomplexe der Formazyl- und der Azomethin-Reihe beschrieben. Die Konstitution der beiden Urankomplexe der Formazyl-Reihe wird ermittelt.

Formazylverbindungen der allgemeinen Formel $R-C \begin{matrix} \nearrow N-NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow N=N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H(o), \end{matrix}$

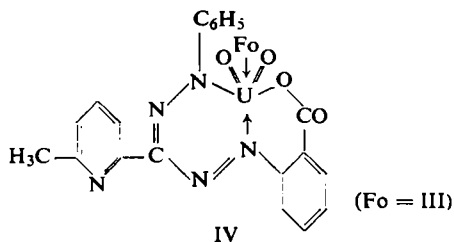
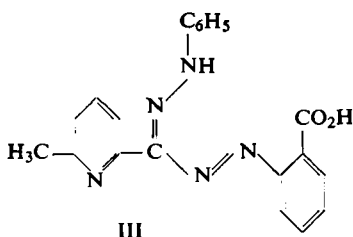
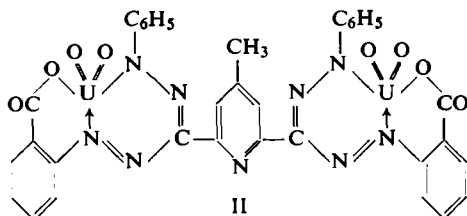
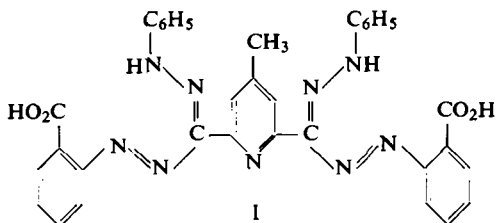
wobei R ein heterocyclischer Rest mit einem Stickstoffatom ist, in welchem das C-Atom der Formazan-Kette in *o*-Stellung zum Ringstickstoff steht, erwiesen sich zur Darstellung von Urankomplexen als besonders geeignet¹⁾. Das Uran betätigt dabei je nach der Natur des heterocyclischen Restes die Koordinationszahl fünf (a, c, e) oder sechs (b, d, e).

Bei zwei neuen Urankomplexen, die in alkoholischer Lösung aus 2.6-Bis-[*N*-phenyl-*N'*-(2-carboxy-phenyl)-formazyl-(C)]-4-methyl-pyridin (I) bzw. *N*-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-C-[6-methyl-pyridyl-(2)]-formazan(III) und Uranylacetat mit größter Leichtigkeit erhalten wurden, stellte sich nach den Analysen-Resultaten heraus, daß bei den beiden Komplexverbindungen die Koordinationszahlen des Urans nicht gleich sind. Während in dem aus I erhaltenen Urankomplex II das Uran die Koordinationszahl fünf besitzt, betätigt es in dem aus der Verbindung III erhaltenen Urankomplex IV, durch Anlagerung von einem Formazylmolekül (Fo = III) am U-Atom, die Koordina-

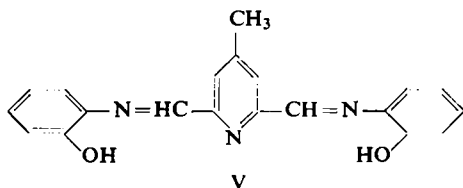
*) Gast-Professor an der Pennsylvania State University für das Jahr 1956. Ständige Anschrift: Chemisches Institut der Universität Istanbul, Türkei.

¹⁾ a) M. SEYHAN, Chem. Ber. **87**, 396 [1954]; b) Chem. Ber. **87**, 1124 [1954]; c) Chem. Ber. **88**, 212 [1955]; d) Chem. Ber. **88**, 646 [1955]; e) M. SEYHAN und W. C. FERNELIUS, J. org. Chemistry **22**, [1957], im Druck.

tionszahl sechs. Da die beiden Komplexverbindungen II und IV unter genau gleichen Versuchsbedingungen dargestellt wurden, ist es wahrscheinlich, daß beim Urankomplex II die Besetzung einer weiteren Koordinationsstelle am U-Atom durch ein Formazylmolekül aus räumlichen Gründen nicht möglich ist.



Eine weitere Verbindungsklasse, die sich zur Darstellung von Urankomplexen als geeignet erwiesen hat, sind die Schiffischen Basen, welche eine Hydroxygruppe in *o*-Stellung zur Azomethingruppe tragen und am C-Atom der Azomethingruppe mit einem heterocyclischen Rest substituiert sind. Eine Anzahl derartiger Urankomplexe wurden vor kurzem beschrieben²⁾. Eine neue, durch Kondensation von Pyridindialdehyd-(2.6) mit *o*-Amino-phenol leicht zugängliche Schiffische Base, das 4-Methylpyridin-dialdehyd-(2.6)-[*o,o'*-dihydroxy-dianil] (V), liefert in alkoholischer Lösung mit Uranylacetat, wie erwartet, spontan einen roten Urankomplex, über dessen Konstitution später berichtet werden soll.



²⁾ M. SEYHAN, Chem. Ber. **85**, 436 [1952]; **86**, 889 [1953]; **87**, 396 [1954]; **88**, 212 [1955].

Die Autoren danken der ATOMENERGIE-KOMMISSION DER VEREINIGTEN STAATEN für die finanzielle Unterstützung der Arbeit durch den Vertrag AT (30-1)-907.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Pyridin-dialdehyd-(2.6)-bis-phenylhydrazon: Dunkelgelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 166—167°.

$C_{20}H_{19}N_5$ (329.4) Ber. C 72.92 H 5.81 Gef. C 73.09 H 5.67

2.6-Bis-[N-phenyl-N'-(2-carboxy-phenyl)-formazyl-(C)]-4-methyl-pyridin (I): 800 mg *Anthranilsäure* werden in 3 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 520 mg *Natriumnitrit* bei -5° diazotiert. Der Diazoniumsalzlösung wird eine solche von 750 mg *Pyridin-dialdehyd-(2.6)-bis-phenylhydrazon* und 750 mg *Natriumhydroxyd* in 60 ccm Methanol bei 0° zugegeben. Das Gemisch wird unter Abscheidung von *I* sofort tiefrot. Nach 2 Stdn. wird *I* abgesaugt. Aus der Mutterlauge läßt sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Wasser noch weiteres *I* gewinnen. Aus Alkohol umkristallisiert, dunkelrote Kristalle vom Schmp. 189—190° (Zers.); Ausb. 385 mg. Auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure zur roten Eisessiglösung scheidet sich das Perchlorat ab; dunkelrote Kristalle vom Schmp. 196—197° (Zers.).

$C_{34}H_{27}O_4N_9 \cdot 2 HClO_4$ (826.6) Ber. N 15.25 Gef. N 15.94

Urankomplex II: Die alkohol. Lösungen von 61 mg der *Verbindung I* und 85 mg *Uranyl-acetat* werden bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Sofort fällt *II* aus. Man erwärmt noch kurze Zeit, saugt nach dem Erkalten ab und wäscht mit heißem Alkohol mehrmals nach. Dunkelrote Mikrokristalle, die bei 320° noch nicht geschmolzen waren.

$C_{34}H_{23}O_8N_9U_2$ (1161.7) Ber. N 10.85 Gef. N 10.92

6-Methyl-pyridin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon: Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 199°.

$C_{13}H_{13}N_3$ (211.3) Ber. C 73.89 H 6.20 Gef. C 73.66 H 6.21

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[6-methyl-pyridyl-(2)]-formazan (III): Die Darstellung erfolgt analog der *Verbindung I* durch Kuppelung von 400 mg *diazotierter Anthranilsäure* mit einer stark alkalischen methanol. Lösung von 600 mg *6-Methyl-pyridin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon*. Die Abscheidung von *Formazylverbindung III* erfolgt erst auf Zusatz von Wasser zur klaren dunkelroten Kuppelungslösung. Aus Alkohol dunkelrote Kristalle vom Schmp. 191° (Zers.); Ausb. 285 mg. Auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure zur roten Eisessiglösung scheidet sich das Perchlorat ab; dunkelrote Kristalle vom Schmp. 200—201° (Zers.).

$C_{20}H_{17}O_2N_5 \cdot HClO_4$ (459.9) Ber. N 15.23 Gef. N 15.36

Urankomplex IV: Die alkohol. Lösungen von 40 mg der *Verbindung III* und 50 mg *Uranyl-acetat* werden bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Sofort fällt *IV* aus. Man erwärmt noch kurze Zeit und saugt nach dem Erkalten ab. Aus Alkohol umkristallisiert, dunkelrote Kristalle vom Schmp. 233—234° (Zers.).

$C_{20}H_{15}O_4N_5U \cdot C_{20}H_{17}O_2N_5$ (986.9) Ber. C 48.68 H 3.27 U 24.12
Gef. C 47.86 H 3.46 U 24.76

4-Methyl-pyridin-dialdehyd-(2.6)-[o,o'-dihydroxy-dianil] (V): Die alkohol. Lösungen von 149 mg *4-Methyl-pyridin-dialdehyd-(2.6)* und 220 mg *o-Amino-phenol* werden während 15 Min. auf dem Wasserbad kondensiert. Man saugt nach dem Erkalten die abgeschiedenen

Kristalle ab und kristallisiert aus Alkohol um. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 217°; Ausb. 167 mg. $C_{20}H_{14}O_2N_3$ (331.4) Ber. C 72.48 H 5.17 Gef. C 72.26 H 5.23³⁾

Die alkohol. Lösungen von 66 mg der *Verbindung V* und 85 mg *Uranylacetat* werden bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Sofort fällt der *Urankomplex* aus. Man läßt noch 1 Stde. unter Rückfluß kochen, saugt warm ab und kristallisiert aus Alkohol um. Rote Mikrokristalle, die bei 300° noch nicht geschmolzen waren. Ausb. 87 mg.

GEORG-MARIA SCHWAB

LEITFÄHIGKEITSSTUDIEN IN KONZENTRIERTER SCHWEFELSÄURE II¹⁾

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 28. November 1956)

Werte der Dissoziation und Leitfähigkeit von konzentrierter Schwefelsäure und in ihr gelösten Elektrolyten werden auf Grund neuerer Daten für Viscosität und Dielektrizitätskonstante korrigiert.

Wir haben vor einiger Zeit¹⁾ die Leitfähigkeiten von konzentrierter Schwefelsäure und von Natriumhydrogensulfat und von Wasser in dieser gemessen und ausgewertet. Dabei wurde in der Onsager-Gleichung

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (A + B\Lambda_{\infty})/\alpha c$$

$A = 2.12$ und $B = 0.208$ gesetzt und auf Grund dieser Werte α und Λ_{∞} für die drei Elektrolyte Schwefelsäure, Natriumhydrogensulfat und Hydroniumhydrogensulfat aus den Messungen berechnet. Den A - und B -Werten lagen Literaturdaten für die Dielektrizitätskonstante von 84 und für die Viscosität von 0.246 bei 25° C zugrunde.

Nun wurde die Messung der Dielektrizitätskonstante von Schwefelsäure, die wegen der hohen Leitfähigkeit schwierig ist, kürzlich von R. J. GILLESPIE und R. H. COLE²⁾ mit modernen Methoden durchgeführt und ein Wert von 101 bei 25° C gefunden. Ebenso haben wir selbst³⁾ die Viscosität neu bestimmt und für 100-proz. H_2SO_4 bei 25° den Wert 0.2357 gefunden. Mit diesen neuen Zahlen ergibt sich nun $A = 2.01_5$ und $B = 0.157_4$.

Es war also zu prüfen, ob die seinerzeit erhaltenen Werte für Dissoziationskonstanten, Dissoziationsgrade und Grenzleitfähigkeiten wesentlich zu korrigieren sind. Glücklicherweise zeigt sich, daß der Einfluß der genauen Zahlenwerte von A und B

³⁾ Die Mikroanalysen wurden in GALBRAITH MICROANALYTICAL LABORATORIES, KNOXVILLE, Tenn. USA, ausgeführt.

¹⁾ I. Mitteil.: G.-M. SCHWAB, D. ZENTELIS und G. KASSAPOGLOU, Chem. Ber. **85**, 508 [1952].

²⁾ Trans. Faraday Soc. **52**, 1325 [1956].

³⁾ G.-M. SCHWAB und E. KOLB, Z. physik. Chem. N. F. **3**, 52 [1955].