

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

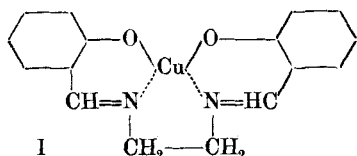
## Hochatomare Nebenvalenzringe mit meta- und para-Kondensation

Von P. Pfeiffer und H. Pfitzner

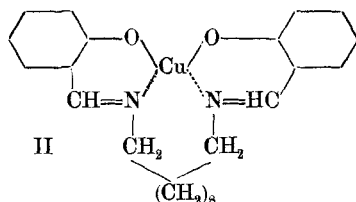
(Eingegangen am 1. April 1936)

Vor kurzem wurde darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß bei Nebenvalenzringen erster und zweiter Art die Fünfer- und Sechser-  
ringe ganz auffallend bevorzugt sind und daß bei Nebenvalenz-  
ringen dritter Art der Viererring in den Vordergrund tritt.  
Hierbei ergeben sich engste Parallelen zwischen Haupt- und  
Nebenvalenzringen.

Bei spiranartig gebauten polycyclischen Nebenvalenz-  
ringverbindungen sind aber auch hochatomare Nebenvalenz-  
ringe möglich, und zwar solche zweiter Art. So ist in der Ver-  
bindung II der Nebenvalenzring zweiter Art aus nicht weniger  
als 13 Atomen aufgebaut; sie ist aber ebenso leicht zugänglich wie  
die Verbindung I, die nur Fünfer- und Sechserringe enthält.



dunkelgrüne Täfelchen



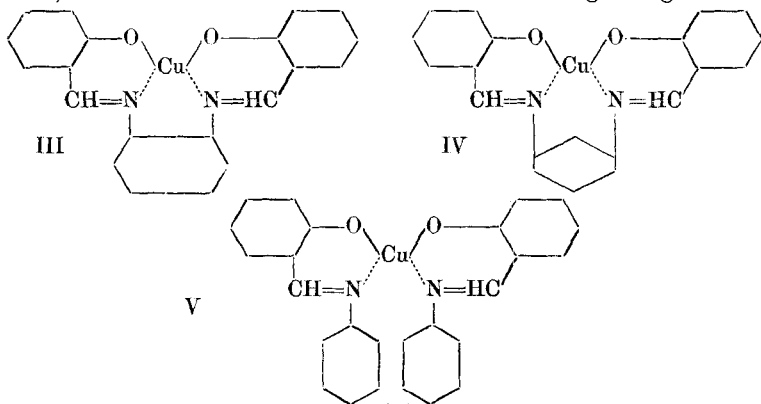
dunkelgrüne Krystalle

Entsprechend den angegebenen Formeln sind beide Verbin-  
dungen I und II monomolekular. In sterischer Hinsicht bietet weder  
die Formel I noch die Formel II irgendwelche Schwierigkeiten.

Auch die aus o-Phenylendiamin und Salicylaldehyd-kupfer  
dargestellte Verbindung III gehorcht unseren sterischen Grund-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 503, 84 (1933).

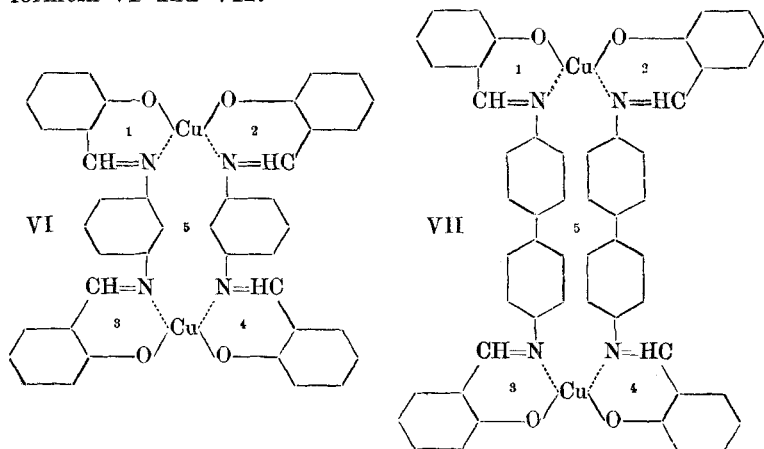
gesetzt. Dagegen lassen sich die Verbindungen IV und V, die aus *m*-Phenylendiamin bzw. Benzidin leicht zu erhalten sind, nicht ohne weiteres mit ihnen in Einklang bringen.



Die von den unteren Benzolkernen ausgehenden Valenzkräfte werden bei den angegebenen Formulierungen zum Teil in ganz unmöglicher Weise aus ihren Normallagen abgelenkt.

Durch die vorliegende Arbeit findet dieses sterische Problem seine einfache Lösung.

Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Komplexsalze der *m*-Phenylendiamin- und Benzidinreihe nicht monomolekular sondern bimolekular sind. Ihre Grundkörper (aus *m*-Phenylendiamin und Benzidin selbst) erhalten so die Konstitutionsformeln VI und VII:

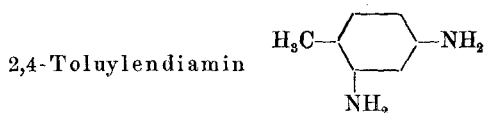


Diese Formeln sind sterisch durchaus verständlich. In der Verbindung VII liegen die beiden Komplexhälften in einer einzigen Fläche, während in der Verbindung VI die beiden Hälften des Moleküls gewinkelt zueinander stehen. Besonders bemerkenswert sind die Ringe 5 in den beiden Komplexsalzen; in der Verbindung VI ist dieser Ring 12-gliedrig; in der Verbindung VII sogar 22-gliedrig. Die Nebenvalenzringe 1—5 sind in der Substanz VI in einen 28-gliedrigen, in der Verbindung VII in einen 38-gliedrigen reinen Valenzring eingebaut.

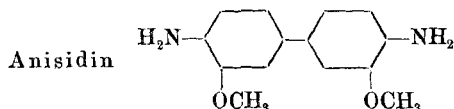
Leider erweisen sich die einfachsten Komplexsalze der beiden Reihen als so schwer löslich in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln, daß sich bei ihnen keine Molekulargewichtsbestimmungen durchführen ließen. Wir mußten daher zu Derivaten der Grundkörper übergehen.

Über die neuen Komplexsalze sind die Angaben im Versuchsteil nachzulesen. Hier sei nur erwähnt, daß wir bei ihrer Darstellung entweder vom Kupfersalicylaldehyd ausgingen und auf diesen das betreffende Diamin einwirken ließen, oder aber von den Schiffischen Basen aus Salicylaldehyd und Diaminen (sie sind leicht zugänglich) und diese mit Kupferacetat zur Reaktion brachten. Das letztere Verfahren ist im allgemeinen vorzuziehen, da sofort recht reine Produkte entstehen.

Für unsere Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen sich vor allem die inneren Komplexsalze aus den drei Diaminen:



und



als sehr brauchbar. Das Komplexsalz aus 2,4-Toluylendiamin bildet braune Nadeln, das Salz aus dem methoxylierten m-Phenylendiamin derbe, dunkelbraune Krystalle mit violetter Oberflächenglanz und das Salz der Benzidinreihe derbe, sternförmig verwachsene, dunkelbraune Nadeln. Alle drei Komplexsalze sind relativ gut löslich in Chloroform oder aber in Pyridin und den Benzopyridinen. Dementsprechend wurden die Molekulargewichtsbestimmungen je nach dem vorliegenden Salz in siedendem Chloroform oder in geschmolzenem  $\beta$ -Naphthochinolin bzw. Acridin ausgeführt.  $\beta$ -Naphthochinolin und Acridin, die sich überhaupt zu Molekulargewichtsbestimmungen ausgezeichnet eignen, dienten uns als Ersatz für Pyridin, welches nur recht schwierig soweit gereinigt werden kann, daß es einen konstanten Siedepunkt zeigt. Die Gefrierkonstanten für  $\beta$ -Naphthochinolin und Acridin, die bisher noch unbekannt waren, sind 12,4 bzw. 12,0.

Das Resultat der Molekulargewichtsbestimmungen ist schon weiter oben vorweggenommen worden. Die Komplexsalze der m-Phenylendiamin- und Benzidinreihe erwiesen sich als bimolekular, während die entsprechende Verbindung der o-Phenylendiaminreihe, unter den gleichen Bedingungen in Acridinlösung untersucht, monomolekular ist.

Es war vor auszusehen, daß außer den Aminen der m-Phenylendiamin- und Benzidinreihe auch die der p-Phenylendiaminreihe befähigt sein müssen, polycyclische innere Komplexsalze zu geben. Das ist in der Tat der Fall. Die Verbindung aus dem einfachsten p-Diamin, dem p-Phenylendiamin konnte zwar nur als braunes Pulver isoliert werden, welches sich wegen seiner Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht umkrystallisieren ließ; dagegen gelang es, das Komplexsalz des 1,4-Naphthylendiamins in olivbraunen Nadelchen zu erhalten. Leider ist die Verbindung zu schwer löslich, als daß sich Molekulargewichtsbestimmungen ausführen ließen. Aus Analogiegründen müssen wir aber schließen, daß die Komplexsalze der p-Diaminreihe ebenso wie die der m-Diamin- und Benzidinreihe bimolekular sind und daher analog den Formeln VI und VII zu schreiben sind. Das gleiche gilt für die entsprechenden Verbindungen des 1,5- und 2,7-Naphthylendiamins. Auch die aus Salicylalazin und Kupferacetat erhaltene, fein-

krystalline, hellbraune Komplexverbindung der empirischen Formel  $C_{14}H_{10}O_2N_2Cu$  muß polymolekular sein. Molekulargewichtsbestimmungen ließen sich auch hier nicht durchführen.

## Versuchsteil

### a) Allgemeines

Zur Synthese der inneren Komplexsalze wurde im allgemeinen von den entsprechenden Schiffischen Basen ausgegangen, die durch Erhitzen von Aldehyden mit Diaminen in alkoholischer Lösung im molekularen Verhältnis 2:1 erhalten wurden. Die Kondensationsprodukte krystallisieren meist schon nach kurzem Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit aus; sie werden nach dem Erkalten abfiltriert und durch Umkrystallisieren gereinigt. Liegt das Diamin in Form eines Salzes vor, so wird wasserfreies Natriumacetat (etwa das Doppelte der berechneten Menge) hinzugegeben und die rohe Schiffische Base zunächst gründlich mit Wasser ausgewaschen.

Die Schiffischen Basen versetzt man dann in einer Lösung in Pyridin oder in Alkohol mit einer solchen von Kupferacetat (letzteres in kleinem Überschuß) und kocht kurz auf. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn solange mit Wasser, bis kein Kupfer mehr im Waschwasser nachzuweisen ist. Die weitere Reinigung wechselt von Fall zu Fall.

Die komplexen Kupfersalze kann man auch so darstellen, daß man die freien Diamine oder ihre mineralsauren Salze (gemischt mit Natriumacetat) auf Salicylaldehydkupfer in alkoholischer Lösung einwirken läßt und aus dem Rohprodukt das überschüssige Diamin durch Extrahieren oder Auskochen mit geeigneten Lösungsmitteln entfernt.

Zur Analyse wurden die Komplexsalze stets über siedendem Xylol bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### b) Innere Komplexsalze der m-Phenylendiaminreihe

#### 1. Salicylaldehyd-m-phenylendiiminokupfer

Darstellung aus Salicylaldehydkupfer. Das nach der Vorschrift in der letzten Mitteilung [Ann. Chem. **503**, 114 (1933)] erhaltene dunkelbraune, amorphe Kondensationsprodukt

wird im Soxhlet mit Chloroform extrahiert. Es löst sich nur ein geringer Teil auf, die Hauptmenge wird krystallin und nimmt eine blauschwarze Farbe an. Die Krystalle enthalten Chloroform; beim Pulverisieren werden sie tief dunkelbraun.

0,2100 g Subst. verloren bei 135° im Vakuum 0,0502 g  $\text{CHCl}_3$ . — 0,2211 g Subst. gaben 0,0362 g  $\text{CuO}$ . — 13,692 mg gaben 0,622 ccm N (21°, 753 mm).



Ber. Cu 12,79	N 5,63	$\text{CHCl}_3$ 23,97
Gef. „ 13,07	„ 5,22	„ 23,80.

Zur Reinigung wurde das Komplexsalz zweimal aus viel Chloroform umkrystallisiert; es ist um so schwerer löslich, je reiner es ist.

*Chloroformhaltige Substanz:*

0,1233 g Subst.: 0,0199 g  $\text{CuO}$ . — 4,880 mg Subst.: 0,240 ccm N (22°, 758 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cu}, \text{CHCl}_3$  Ber. Cu 12,79 N 5,63 Gef. Cu 12,89 N 5,67.

*Bei 135° getr. Produkt:*

22,194 mg Subst.: 4,514 mg  $\text{CuO}$ . — 6,456 mg Subst.: 0,382 ccm N (22°, 757 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cu}$  Ber. Cu 16,65 N 7,33 Gef. Cu 16,85 N 6,81.

Darstellung aus der Schiffschen Base. Die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und m-Phenylendiamin bildet aus Alkohol gelbe Krystalle vom Schmp. 109—110°.

8,412 mg Subst.: 0,642 ccm N (21°, 758 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  Ber. N 8,87 Gef. N 8,84.

Aus der Schiffschen Base wurde das komplexe Kupfersalz durch Umsatz von 0,32 g der Base mit 0,2 g Kupferacetat dargestellt. Es war identisch mit dem weiter oben beschriebenen Produkt.

## 2. Salicylaldehyd-m-phenylendiiminickel

Man rührt 3 g Salicylaldehydnickel und 2,5 g m-Phenylendiamin mit Alkohol zu einem dünnen Brei an und erhitzt das Gemisch mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Dann saugt man ab und wäscht den Rückstand gründlich mit Alkohol und Äther aus. Nach dem Trocknen löst man das Komplexsalz in Pyridin (Lösungsfarbe grün) und fällt es mit Äther wieder aus. Nach dreimaliger Wieder-

holung dieser Reinigung bildet die Verbindung ein feinkry-  
stallinisches, grünes Pulver, das pyridinhaltig ist. Es wird über  
Chlorcalcium im Vakuum aufbewahrt. Beim Erhitzen wird  
das Pyridin abgegeben, worauf die Krystalle eine dunkel-  
braune Farbe annehmen. Die braune Verbindung ist um so  
schwerer löslich in Pyridin, je reiner sie ist.

*Pyridinbestimmung:*

0,5767 g Subst. verloren im Vakuum im siedenden Xylol 0,1549 g.  
0,2106 g „ „ „ „ „ „ „ „ 0,0555 g.



Ber. Py 29,7 Gef. Py 26,9, 26,3.

*Pyridinfreie Substanz:*

3,810 mg Subst.: 0,256 ccm N (22°, 755 mm). — 2,708 mg Subst.:  
0,188 ccm N (19°, 745 mm). — 0,0626 g Subst.: 0,0248 g  $\text{NiSO}_4$ . —  
0,1792 g Subst.: 0,0749 g  $\text{NiSO}_4$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ni}$	Ber. Ni 15,72	N 7,50
	Gef. „ 15,02, 15,85	„ 7,72, 7,72.

Dem rohen, grünen Komplexsalz waren stets in geringer  
Menge wohlausgebildete, glänzende, rote Nadeln beigemischt.  
Diese erwiesen sich als das entsprechende Komplexsalz des  
o-Phenylendiamins. Das benutzte m-Phenylendiamin enthielt  
also eine geringe Beimengung des o-Isomeren.

### 3. Salicylaldehyd-2,4-toluylendüiminkupfer

Die Schiffische Base bildet aus Alkohol gelbe Nadeln  
vom Schmp. 109°.

15,350 mg Subst.: 1,118 ccm N (23°, 764 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  Ber. N 8,49 Gef. N 8,44.

Das Kupferkomplexsalz entsteht aus 0,34 g Schiffischer  
Base und 0,2 g Kupferacetat in alkoholischer Lösung. Das  
dunkelbraune, krystalline Rohprodukt wird durch Auskochen  
mit Alkohol und Umfällen aus Chloroformlösung mit Äther  
gereinigt. Braune Nadeln, die sich relativ gut in Pyridin,  
viel schwerer aber in Chloroform lösen. Beim Trocknen im  
siedenden Xylol tritt ein Gewichtsverlust von 5,14 % ein.

0,0994 g getr. Subst.: 0,0199 g  $\text{CuO}$ . — 5,848 mg getr. Subst.:  
0,370 ccm N (22°, 760 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cu}$  Ber. Cu 16,23 N 7,15 Gef. Cu 16,00 N 7,32.

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte in Acridinlösung (Gefrierkonstante 12,0, bestimmt mit Acetanilid).

0,2272 g getr. Subst. in 20,80 g Acridin gaben eine Gefrierpunkts-depression von 0,157°.

$(C_{21}H_{16}O_2N_2Cu)_2$  Ber. 783 Gef. 835.

#### 4. *Salicylaldehyd-2-oxy-3,5-phenylendiäminkupfer*

Darstellung der Schiffschens Base aus Salicylaldehyd und 2,4-Diaminophenol. Aus Alkohol: orangefarbene Blätter vom Schmp. 162—163°.

12,502 mg Subst.: 0,923 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{20}H_{16}O_3N_2$  Ber. N 8,44 Gef. N 8,46.

Das Komplexsalz wird aus 0,3 g Salicylaldehydkupfer, 0,2 g 2,4-Diaminophenol-hydrochlorid und 0,3 g Natriumacetat in alkoholischer Lösung erhalten. Man wäscht das braune, amorphe Reaktionsprodukt nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich aus, kocht es mehrfach mit Alkohol aus und fällt es aus Pyridinlösung mit verdünnter Essigsäure um. Dunkelbraunes Pulver, sehr leicht löslich in Pyridin. Läßt man eine Lösung des Komplexsalzes in  $n/5$ -KOH mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und leitet dann Kohlendioxyd ein, so fällt die Verbindung wieder unverändert aus. Man kann die alkalische Lösung auch mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzen, ohne daß Zersetzung erfolgt.

0,1857 g Subst. (getr. bei 180° im Vakuum): 0,0369 g CuO. — 9,686 mg Subst. (getr. bei 180° im Vakuum): 0,573 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{20}H_{14}O_3N_2Cu$  Ber. Cu 16,15 N 7,12 Gef. Cu 15,88 N 6,90.

#### 5. *Resorcydaldehyd-1-carboxyl-3,5-phenylendiäminnickel*

Man gibt 1 g Nickelacetat, gelöst in 20 ccm Wasser, 1,4 g Resorcydaldehyd, gelöst in 20 ccm Alkohol, und 1 g 3,5-Diaminobenzoessäure zusammen. Nach wenigen Sekunden entsteht ein brauner, amorpher Niederschlag, der aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Braunes Pulver.

*Lufttrockenes Salz:*

0,5469 g Subst. verloren bei 135° im Vakuum 0,0569 g  $H_2O$ . — 0,2660 g Subst. verloren bei 135° im Vakuum 0,0291 g  $H_2O$ . — 0,1773 g Subst.: 0,0516 g  $NiSO_4$ . — 10,760 mg Subst.: 0,543 ccm N (25°, 768 mm).

$C_{21}H_{14}O_6N_2Ni \cdot 3H_2O$

Ber. Ni 11,67 N 5,56  $H_2O$  10,7

Gef. „ 11,04 „ 5,84 „ 10,4, 10,9.



Nach der Analyse ist das Salz nicht ganz rein. Es gelang aber nicht, es durch Lösen in wäßriger Natronlauge und Wiederausfällen mit Kohlendioxyd zu reinigen; hierbei trat völlige Zersetzung ein.

6. *Salicylaldehyd-1-methoxy-3,5-phenylendiäminkupfer*

Die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und 1-Methoxy-3,5-phenylendiamin bilden nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol orangegelbe Nadeln vom Schmp. 165°.

7,610 mg Subst.: 0,525 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{21}H_{18}O_3N_2$  Ber. N 8,10 Gef. N 8,02.

Darstellung des komplexen Kupfersalzes in alkoholischer Lösung aus 0,2 g Kupferacetat und 0,35 g Schiffscher Base. Dunkelbraunes, krystallines Pulver, welches durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Chloroform gereinigt wird. Derbe, dunkelbraune Krystalle mit violettem Oberflächenglanz. Löslich in Chloroform und Pyridin. Beim Trocknen auf 110° 6,4% Gewichtsverlust.

0,1458 g getr. Subst.: 0,0282 g CuO. — 6,458 mg getr. Subst.: 0,370 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{21}H_{16}O_3N_2Cu$  Ber. Cu 15,60 N 6,87 Gef. Cu 15,45 N 6,68.

*Molekulargewichtsbestimmung:*

0,0825 g getr. Subst., gelöst in 9,05 g Chloroform, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,039°. — 0,0631 g getr. Subst., gelöst in 9,15 g Chloroform, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,031°.

$(C_{21}H_{16}O_3N_2Cu)_2$  Mol.-Gew.: Ber. 815 Gef. 907, 863.

c) Innere Komplexsalze der Naphthylendiaminreihe

1. *Salicylaldehyd-1,4-naphthylendiäminkupfer*

Die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und 1,4-Naphthylendiamin bildet tief orangefarbene, glänzende Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol bei 141° schmelzen.

7,498 mg Subst.: 0,507 ccm N (26°, 761 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$  Ber. N 7,65 Gef. N 7,73.

Das komplexe Kupfersalz wird aus 0,2 g Kupferacetat und 0,35 g Schiffscher Base in Pyridinlösung dargestellt. Auskochen des Rohproduktes mit Alkohol und Umkrystallisieren

des Rückstandes aus Pyridin + Äther. Olivbraune Nadelchen, unlöslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Pyridin.

0,1257 g Subst.: 0,0227 g CuO. — 7,024 mg Subst.: 0,395 ccm N (26°, 761 mm).

$C_{24}H_{16}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 14,87 N 6,55 Gef. Cu 15,06 N 6,43.

### 2. Salicylaldehyd-1,5-naphthylendiiminkupfer

Die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und 1,5-Naphthylendiamin krystallisiert aus Benzol in langen, goldglänzenden Nadeln vom Schmp. 219—220°.

8,252 mg Subst.: 0,535 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$  Ber. N 7,65 Gef. N 7,55.

Darstellung des komplexen Kupfersalzes aus 0,2 g 1,5-Naphthylendiamin und 0,3 g Salicylaldehydkupfer in alkoholischer Lösung. Reinigung des Rohproduktes durch Auskochen mit Alkohol und Äther. Braunes Pulver, sehr schwer löslich in Pyridin, unlöslich in Chloroform.

0,1063 g Subst.: 0,0194 g CuO. — 13,510 mg Subst.: 0,780 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{24}H_{16}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 14,87 N 6,55 Gef. N 14,58 N 6,72.

### 3. Salicylaldehyd-2,7-naphthylendiiminkupfer

Die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und 2,7-Naphthylendiamin krystallisiert aus Xylol in silberglänzenden, gelben Blättchen vom Schmp. 202°.

7,216 mg Subst.: 0,485 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$  Ber. N 7,65 Gef. N 7,77.

Darstellung des komplexen Kupfersalzes aus 0,2 g Kupferacetat und 0,38 g Schiffscher Base in Alkohollösung. Dunkelbrauner, feinkrystalliner Niederschlag, der durch Auskochen mit Benzol und Umfällen aus Pyridinlösung mit Äther gereinigt wird. Schwer löslich in Pyridin, unlöslich in Chloroform.

0,1206 g Subst.: 0,0222 g CuO. — 10,624 mg Subst.: 0,601 ccm N (27°, 761 mm).

$C_{24}H_{16}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 14,87 N 6,55 Gef. Cu 14,71 N 6,44.

## d) Innere Komplexsalze der Benzidinreihe

1. *Salicylaldehyd-4,4'-diphenylendiiminkupfer*

Die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und Benzidin krystallisiert aus Xylol in silberglänzenden, hellgelben Blättchen vom Schmp. 256°.

9,522 mg Subst.: 0,605 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{26}H_{20}O_2N_2$  Ber. N 7,15 Gef. N 7,22.

Zur Darstellung des Kupfersalzes der Reihe setzt man 0,4 g Schiffsche Base mit 0,25 g Kupferacetat in Pyridinlösung um. Man erhält so ein dunkelbraunes Pulver, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Trotz gleicher Zusammensetzung verhält sich also dieses Salz ganz anders als die aus Salicylaldehydkupfer und Benzidin dargestellte Verbindung, welche rhombische Blättchen bildet, die in der Aufsicht braun sind, beim Verreiben ein grünbraunes Pulver geben und sich mit braungelber Farbe in Chloroform, mit grüngelber Farbe in Pyridin lösen [vgl. Ann. Chem. **503**, 115 (1933)]<sup>1)</sup>. Durch eine Nachprüfung der Angaben in der Annalenarbeit wurden diese bestätigt.

*Neue Benzidinverbindung* (unlöslich):

0,1519 g Subst.: 0,0260 g CuO. — 7,270 mg Subst.: 0,398 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{26}H_{18}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 14,01 N 6,18 Gef. Cu 13,68 N 6,36.

*Alte Benzidinverbindung* (löslich):

0,0646 g Subst.: 0,111 g CuO. — 3,976 mg Subst.: 0,219 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{26}H_{18}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 14,01 N 6,18 Gef. Cu 13,73 N 6,33.

2. *Salicylaldehyd-1,4'-diphenylendiiminkupfer*

Die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und Diphenylin krystallisiert aus Alkohol in orangen Nadeln vom Schmp. 136°.

6,760 mg Subst.: 0,435 ccm N.

$C_{26}H_{20}O_2N_2$  Ber. N 7,15 Gef. N 7,31.

Darstellung des komplexen Kupfersalzes aus 0,25 g Kupferacetat und 0,4 g Schiffscher Base in Pyridinlösung. Reinigen des Rohproduktes durch Auskochen mit Alkohol und Umfällen aus Chloroformlösung mit Äther. Olivbraunes Pulver, welches in Chloroform, Benzol und Pyridin löslich ist.

<sup>1)</sup> Vielleicht verschiedene Polymerisationsgrade.

0,1173 g Subst.: 0,0202 g CuO. — 7,322 mg Subst.: 0,412 ccm N (27°, 758 mm).

$C_{26}H_{18}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 14,01 N 6,18 Gef. Cu 13,76 N 6,38.

### 3. Salicylaldehyd-3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylendiäminkupfer

Die Schiffsche Base krystallisiert aus Propylalkohol in verfilzten, orangefelben Nadeln vom Schmp. 202°.

7,962 mg Subst.: 0,465 ccm N (23°, 767 mm).

$C_{28}H_{24}O_4N_2$  Ber. N 6,67 Gef. N 6,80.

Darstellung des komplexen Kupfersalzes aus 0,25 g o-Tolidin und 0,3 g Salicylaldehydkupfer in alkoholischer Lösung. Reinigung des Rohproduktes durch Auskochen mit Alkohol und Fällen der Chloroformlösung mit Äther. Olivbraunes Pulver, welches sich zwar in Chloroform löst, aber nicht genügend stark, um Molekulargewichtsbestimmungen ausführen zu können. Mit Pyridin bildet sich eine grüne Molekülverbindung, die in Pyridin nur wenig löslich ist.

0,0964 g Subst.: 0,0158 g CuO. — 7,972 mg Subst.: 0,407 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{18}H_{22}O_3N_2Cu$  Ber. Cu 13,20 N 5,82 Gef. Cu 13,09 N 5,94.

### 4. Salicylaldehyd-3,3'-dimethoxy-4,4'-diphenylendiäminkupfer

Die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und o-Anisidin krystallisiert aus Toluol in prismatischen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 162°.

9,348 mg Subst.: 0,496 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{28}H_{24}O_4N_2$  Ber. N 6,20 Gef. N 6,15.

Darstellung des komplexen Kupfersalzes aus 0,2 g Kupferacetat und 0,46 g Schiffscher Base in alkoholischer Lösung. Reinigen des feinkrystallinischen Reaktionsproduktes durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Chloroform + Methylalkohol. Derbe, sternförmig verwachsene, dunkelbraune Nadeln, löslich in Chloroform und in Pyridin. Bei 100° im Vakuum 4,4% Gewichtsverlust.

0,1391 g Subst.: 0,0213 g CuO. — 8,602 mg Subst.: 0,421 ccm N (26°, 761 mm).

$C_{28}H_{22}O_4N_2Cu$  Ber. Cu 12,38 N 5,46 Gef. Cu 12,23 N 5,59.

*Molekulargewichtsbestimmungen:**Bestimmung in  $\beta$ -Naphthochinolin nach Rast*

Gefrierkonstante, bestimmt mit Acetanilid, Antipyrin und Phenacetin: 12,4.

0,0151 g Subst. gaben in 0,1003 g  $\beta$ -Naphthochinolin  $\Delta t = 1,9^\circ$   
 0,0180 „ „ „ „ 0,1116 „ „ „  $\Delta t = 1,9^\circ$ .

$(C_{28}H_{22}O_4N_2Cu)_2$  Mol.-Gew. Ber. 1027 Gef. 982, 1110.

*Bestimmung in Acridin nach Beckmann*

Gefrierkonstante = 12,0, bestimmt mit Acetanilid.

0,5050 g Subst. gaben in 20,39 g Acridin  $\Delta t = 0,271^\circ$   
 0,3274 „ „ „ „ 21,74 „ „ „  $\Delta t = 0,194^\circ$ .

$(C_{36}H_{22}O_4N_2Cu)_2$  Mol.-Gew. Ber. 1027 Gef. 1097, 932.

## e) Innere Komplexsalze verschiedener Diamine.

1. *Salicylalazinkupfer*

Die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und Hydrazin krystallisiert aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln vom Schmp.  $213^\circ$ .

14,280 mg Subst.: 1,450 ccm N ( $25^\circ$ , 762 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$  Ber. N 11,67 Gef. N 11,66.

Darstellung des Komplexsalzes aus 0,2 g Kupferacetat und 0,25 g Salicylalazin in alkoholischer Lösung. Reinigen des Rohproduktes durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol. Feinkrystalline, hellbraune Verbindung, die praktisch unlöslich in Chloroform und Pyridin ist.

0,1480 g Subst.: 0,0385 g CuO. — 9,528 mg Subst.: 0,795 ccm N ( $27^\circ$ , 758 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 21,08 N 9,92 Gef. Cu 20,78 N 9,47.

2. *Salicylaldehyd-o-phenylendiäminkupfer*

Das Kondensationsprodukt aus Salicylaldehyd und o-Phenylendiamin krystallisiert aus Chloroform + Äther in orange-farbenen, prismatischen Nadeln vom Schmp.  $164^\circ$ .

6,364 mg Subst.: 0,487 ccm N ( $20^\circ$ , 761 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_2$  Ber. N 8,87. Gef. N 8,93.

Das Komplexsalz bildet sich leicht aus 0,32 g der Schiffschen Base und 0,2 g Kupferacetat in alkoholischer Lösung.

Es ist identisch mit der aus Salicylaldehydkupfer und o-Phenylendiamin dargestellten Verbindung; vgl. Ann. Chem. **503**, 113 (1933).

0,2376 g Subst. gaben in 20,51 g Acridin  $\Delta t = 0,350^\circ$ .

$C_{20}H_{14}O_2N_2Cu$  Mol.-Gew. Ber. 378 Gef. 397.

### 3. *Salicylaldehyd-p-phenylendiäminkupfer*

Die Schiff'sche Base aus p-Phenylendiamin und Salicylaldehyd krystallisiert aus Benzol in orangefarbenen Blättchen vom Schmp.  $212^\circ$ .

7,604 mg Subst.: 0,592 ccm N ( $25^\circ$ , 759 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_2$  Ber. N 8,87 Gef. N 8,91.

Darstellung des Komplexsalzes aus 0,32 g Schiff'scher Base und 0,2 g Kupferacetat in Pyridinlösung. Das Rohprodukt wird durch längeres Auskochen mit Alkohol gereinigt. Es bildet ein braunes Pulver, welches sich nicht umkrystallisieren läßt, da es in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln unlöslich ist.

0,1017 g Subst.: 0,0227 g CuO. — 11,558 mg Subst.: 0,743 ccm N ( $27^\circ$ , 761 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_2Cu$  Ber. Cu 16,83 N 7,42 Gef. Cu 16,68 N 7,32.

Bonn, Chemisches Institut, im März 1936.