

Aus dem chemischen Laboratorium der Kaiserl.
technischen Hochschule zu Moskau.

Einige Bemerkungen über die Ringbildung bei
Komplexverbindungen;

von

L. Tschugaeff.

Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ eine Mitteilung veröffentlicht, in der ich mich bemüht habe, einen kausalen Zusammenhang zwischen der ringförmigen Konstitution einiger Komplexverbindungen und deren Beständigkeitsgrad festzustellen.

Im Anschluß an diese Mitteilung möchte ich nun einige weitere Erörterungen über die Konstitution gewisser Komplexverbindungen folgen lassen, die als unter Ringschluß aus ihren Komponenten entstanden gedacht werden können.

Zu gleicher Zeit möchte ich auch dem in der eben erwähnten Mitteilung zusammengestellten Tatsachenmaterial einiges ergänzend nachtragen.

I.

Was zunächst die Verbindungen der Diamine mit gewissen Metallsalzen anbetrifft, so sollen die in der ersten Mitteilung angeführten Tatsachen noch durch die folgenden Beobachtungen bezw. Literaturangaben vervollständigt werden.

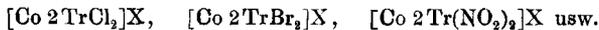
Das ungleichartige Verhalten der Diamine mit verschiedener Stellung der Amidgruppen ist von A. Werner²⁾ in der Kobaltreihe und von P. Pfeiffer³⁾ bei gewissen Chromiaken festgestellt und auch gelegentlich auf stereochemische Verhältnisse des komplexen Moleküls zurückgeführt worden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 75, 153 (1907).

²⁾ Vortrag gehalten vor der Deutsch. Chem. Ges., Ber. 40, 61.

³⁾ Ber. 36, 1065.

Von A. Werner¹⁾ und seinen Schülern sind neuerdings Kobaltiakverbindungen des Trimethylendiamins beschrieben, z. B. die Salze:



Das Tetra- und das Pentamethylendiamin geben dagegen keine derartigen Komplexe.

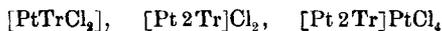
Diese Ergebnisse stimmen mit meinen bei den Nickelverbindungen gemachten Beobachtungen vollkommen überein.

Auch die inzwischen auf diesem Gebiete weiter fortgesetzten Untersuchungen haben meine früheren Angaben vollkommen bestätigen und in einigen Punkten erweitern können.

Von den Nickelverbindungen des Trimethylendiamins habe ich, außer dem sehr charakteristischen, ziemlich schwer löslichen Rhodanid²⁾ der Diaminreihe $[\text{Ni } 2\text{Tr}] (\text{SCN})_2$ noch das leicht lösliche Sulfat $[\text{Ni } 2\text{Tr}] \text{SO}_4$ dargestellt, welches sich ebenfalls durch bläulich-violette Farbe auszeichnet.

Mit überschüssigem Trimethylendiamin entsteht auch das rötlich-violette Sulfat der Triaminreihe, welches jedoch sehr unbeständig ist und sich dadurch von den beständigen Triaminverbindungen der 1,2-Diamine unterscheidet. Es existiert übrigens auch ein recht beständiges Derivat der Base $[\text{Ni } 3\text{Tr}] (\text{OH})_2$, nämlich das Chloroplatinat $[\text{Ni } 3\text{Tr}] \text{PtCl}_4$, welches sich beim Versetzen einer wäßrigen NiCl_2 -Lösung mit überschüssigem Trimethylendiamin und durch nachträgliches Hinzufügen von K_2PtCl_4 leicht erhalten läßt.

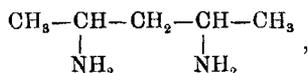
Auch die Platin- und Palladiumverbindungen des Trimethylendiamins sind von mir dargestellt worden und erwiesen sich, wie die entsprechenden Derivate des Äthylen-diamins, als sehr beständig. Von den näher untersuchten Platinverbindungen konnten Vertreter der folgenden 3 Reihen isoliert werden:



In ganz ähnlicher Weise, wie das Trimethylendiamin, verhält sich wenigstens gegenüber Nickelsalzen auch das höhere Homologe — das 2,4-Diaminopentan,

¹⁾ Ber. 40, 22.

²⁾ Ber. 39, 3197. Studien über Komplexverbindungen, S. 133.

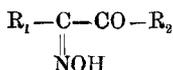


welches bekanntlich nach den Untersuchungen von Harries und Haga¹⁾ in zwei stereoisomeren Modifikationen existiert. Wie ich unter Mitwirkung des Herrn Stud. Karasseff festgestellt habe, verbinden sich die beiden Modifikationen des Diamins mit Nickelsalzen im Verhältnis von 1 At. Ni: 2 Mol. Amin. Die hierbei entstehenden Komplexe (es wurden die Sulfate und die Rhodanide näher untersucht) unterscheiden sich durch verschiedenen Kristallwassergehalt, verschiedene Löslichkeit usw., und zeigen einen neuen eigentümlichen Fall einer Stereoisomerie bei Komplexverbindungen.

Die nähere Untersuchung dieser Isomerieerscheinungen wird in meinem Laboratorium weiter fortgesetzt.

II.

Von den übrigen²⁾ stickstoffhaltigen Komplexverbindungen möchte ich hier noch einige Derivate der α -Oximidoketone,

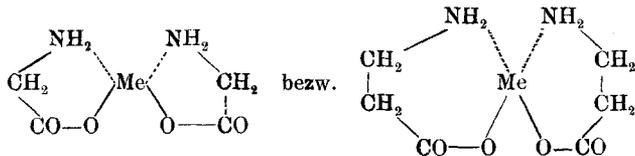


welche sich in mancher Hinsicht den von mir beschriebenen Dioximinen (Metallverbindungen der 1,2-Dioxime) anschließen, kurz erwähnen.

Ilinsky und Knorre³⁾ haben vor geraumer Zeit die eigentümliche, durch ihre Beständigkeit sich auszeichnenden Metallsalze des Nitroso- β -Naphhtols

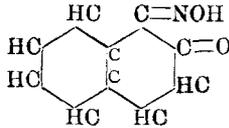
¹⁾ Ber. 32, 1193.

²⁾ In meiner ersten Mitteilung (dies. Journ. [2] 75, 162) habe ich für die Cu- und Ni-Salze der α - und β -Aminosäuren die Konstitution:



angenommen. Es sei hier ausdrücklich betont, daß diese Ansicht von H. Ley herrührt, welcher (Ztschr. f. Elektrochemie 1904, S. 954) dieselbe zuerst ausgesprochen und durch physikalisch-chemische Studien begründet hat.

³⁾ Ilinsky u. Knorre, Ber. 18, 699, 2728.



beschrieben, von welchen die purpurrote Cobaltverbindung $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO}]_3\text{Co}$ besonderes Interesse besitzt.

Auch eine allerdings weniger beständige Nickelverbindung $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_2\text{Ni}$, ebenso wie die entsprechenden Ferri- und Ferroverbindungen¹⁾ lassen sich von dem Nitrosokörper ableiten.

Es hat sich nun erwiesen, daß die Fähigkeit, derartige recht beständige und nicht elektrolytisch dissoziierbare Verbindungen zu bilden, eine allgemeine Eigenschaft der α -Nitrosoketone ist, zu welcher Klasse auch das von Ilinsky entdeckte Nitrosonaphtol angehört.

Versuche, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, haben gezeigt, daß eine ganz ähnliche Co-Verbindung, wie die von Ilinsky und Knorre beschriebene, aus dem α -Benzilmonoxim



beim Zusammenbringen desselben in wäßrig-alkoholischer Lösung mit einem Kobaltosalz in Gegenwart von überschüssigem Ammoniumacetat entsteht. Die bräunlich-rote, schön kristallisierende Verbindung, welche dem Nitroso- β -naphtolderivat nur wenig an Beständigkeit nachsteht, hat die Zusammensetzung $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---C}(\text{NO})\text{---C}_6\text{H}_5)_3$ und zeigt keine Reaktionen des Co-Ions.

In ähnlicher Weise verhalten sich gegenüber Co-Salzen auch die übrigen α -Oximidoketone, und andererseits lassen sich analoge Verbindungen von einigen anderen Schwermetallen, z. B. von Eisen²⁾, Nickel und vor allem von Palladium erhalten. Diese Verbindungen³⁾ zeichnen sich in der Regel durch verhältnismäßig großen Beständigkeitsgrad, durch abnorme Farbe und durch Fehlen von Ionenreaktionen der entsprechenden Metalle aus.

¹⁾ A. a. O.

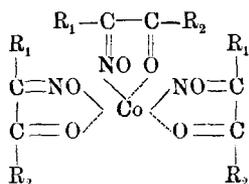
²⁾ Die blau gefärbten Ferroverbindungen sind schon seit längerer Zeit bekannt. Vgl. besonders Whiteley, Chem. Soc. 83, 24 (1903).

³⁾ Über dieselben soll an einem anderen Orte Näheres mitgeteilt werden.

Betrachten wir nun die Konstitution dieser eigentümlichen Körper vom Standpunkte der Koordinationstheorie, und fassen zunächst die Kobaltverbindungen ins Auge, so ergibt sich Folgendes.

Dem dreiwertigen Co-Atom muß hierbei, nach allen Analogien zu urteilen, die Koordinationszahl 6 zukommen. Es müssen also die 3 Mol. Oxim 6 mal mit dem Kobaltatom in Verbindung treten. Solches ist aber nur unter Ringschluß und Betätigung von Nebenvalezen möglich.

Aus diesem Grunde möchte ich für die in Frage stehenden Verbindungen die folgende allgemeine Konstitutionsformel in Vorschlag bringen:



Diese Auffassungsweise, welche die Betätigung der Oxoniumvalezen des Sauerstoffatoms voraussetzt und sich an die in meiner früheren Mitteilung erwähnte, von A. Werner herführende Formulierung gewisser Metallderivate der 1,3-Diketone anschließt¹⁾, läßt sich natürlich auch auf die übrigen charakteristischen Komplexverbindungen der α -Oximidoketone übertragen.

Wie leicht ersichtlich, haben wir hier mit einer neuen Bestätigung einer in der ersten Mitteilung²⁾ angeführten Regelmäßigkeit zu tun, indem wiederum Komplexverbindungen, welche höchst wahrscheinlich unter Ringschluß aus ihren Komponenten entstehen, ein besonderer Beständigkeitsgrad zukommt, und zwar findet die Bildung cyklischer Komplexe mit fünfgliederigen Ringen statt.

In offenbarem Zusammenhang mit der eben entwickelten Formulierung der Oximidoketonkomplexe scheint auch die bekannte v. Kostaneckische Regel³⁾ zu stehen, nach welcher

¹⁾ Vgl. meine Abhandlung dies. Journ. [2] 75, 165.

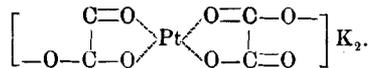
²⁾ A. a. O. S. 155.

³⁾ Ber. 20, 3146. Auf der Bildung beständiger cyklisch gebauter Komplexverbindungen beruht wohl auch der Umstand, daß die Ortho-

nur diejenigen Nitrophenole zur Lackbildung befähigt sind, welche die beiden Atomgruppen $C=NOH$ und $-C=O$ in Orthostelle enthalten. Nach der hier vertretenen Ansicht wären die Lacke Komplexverbindungen von cyklischer Struktur, deren Beständigkeitsgrad, wenigstens zum Teil, mit dem Vorhandensein der fünfgliederigen Ringe im Molekül in Beziehung steht. Ähnliche Ansichten sind bereits von C. Liebermann¹⁾ in bezug auf die Lackbildung in der Alizarinreihe ausgesprochen worden.

Schließlich sei im Anschluß an obige Betrachtungen noch darauf hingewiesen, daß die Bildung cyklischer (fünfgliederiger) Komplexe unter Betätigung von Nebervalenzen des Sauerstoffs auch bei der Formulierung verschiedener (stickstofffreier) Metallsalze der Carboxylsäuren angenommen werden kann.

So z. B. läßt sich die Konstitution des komplexen Platinoxalsäuresalzes $[Pt(C_2O_4)_2]K_2$ ²⁾ ungezwungener Weise etwa folgendermaßen darstellen:



Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

1. Einwirkung von Imidoäthern auf Aminoester;

von

H. Finger.

Wie vor einiger Zeit in diesem Journal mitgeteilt wurde³⁾, läßt sich Benzimidoäther leicht mit Anthranilsäureester zu Chinazolinderivaten kondensieren. Die Reaktion ist unter Anwendung verschiedener aromatischer Imidoäther in meinem

chinondioxime, Orthooxyoxime usw. ebenfalls beizuziehende Farbstoffe vorstellen. (St. v. Kostanecki, Ber. 22, 1347).

¹⁾ Ber. 26, 1574.

²⁾ A. Werner, Zeitschr. anorg. Chem. 21, 377.

³⁾ Dies. Journ. [2] 74, 153.