

Über Schwermetallkomplexe bifunktioneller SCHIFFScher Basen. IV¹⁾

Schwermetallkomplexe mit Pyridin-2-aldehyd-alkyliminen

Von G. BÄHR und HANS-GEORG DÖGE

Mit 12 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Mit einer Reihe neuer Alkylimine des Pyridin-2-aldehydes werden Komplexverbindungen von Eisen, Kupfer, Quecksilber und Zink erhalten. Die permanganatfarbigen Eisen(II)-komplexe sind innerhalb eines viel größeren p_H -Bereiches beständig als die gleichfarbigen, früher beschriebenen¹⁾ mit Pyridin-2-aldehyd-aryliminen, ihre Bildung eignet sich zum Nachweis von Eisen(II)-ionen. Auf optischem Wege wird gezeigt, daß die Pyridin-2-aldehyd-alkylimine fähig sind, 2,2'-Dipyridyl aus seinen Eisen(II)-komplexen weitestgehend zu verdrängen.

A. Vorbemerkungen

Die auffallenden Eigenschaften der Eisen(II)-komplexe von Pyridin-2-aldehyd-aryliminen¹⁾ hatten uns bewogen, die Untersuchungen auf Komplexe mit SCHIFFSchen Basen aus Pyridinaldehyd und primären aliphatischen Aminen als Liganden auszudehnen. Wir teilen unsere Ergebnisse jetzt mit, da das Gebiet inzwischen von anderer Seite betreten ist²⁾, auch magnetische Messungen an den Eisen(II)-komplexen¹⁾ vor Abschluß unserer Untersuchungen hierüber durchgeführt wurden³⁾.

B. Darstellung und Eigenschaften der Liganden

Durch Kondensation von Pyridin-2-aldehyd mit den entsprechenden aliphatischen Primäraminen stellten wir sieben SCHIFFSche Basen der allgemeinen Formel $C_3H_4NCH:NR$ dar, mit R = Methyl (I), Äthyl (II), n-Propyl (III), n-Butyl (IV), n-Amyl (V), n-Hexyl (VI) und n-Heptyl (VII). Hiervon erhielten wir bisher nur (I), das Pyridin-2-aldehyd-

¹⁾ 3. Mitteilung: G. BÄHR u. H. THÄMLITZ, Z. anorg. allg. Chem. **282** (HIEBER-Festheft), 3 (1955).

²⁾ D. H. BUSCH u. J. C. BAILAR, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1137 (1956).

³⁾ C. D. STOUFER u. D. H. BUSCH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6016 (1956).

methylimin, kristallisiert (Abb. 1), die übrigen als farblose, beim Stehen an Luft gelblich werdende Öle, deren Wasserlöslichkeit mit wachsender Kettenlänge der aliphatischen Komponente rasch absinkt — bei (I) und (II) ist sie groß, bei (V) bereits praktisch null. Die Kondensationen verlaufen glatt mit Ausbeuten an vakuumfraktioniertem Endprodukt

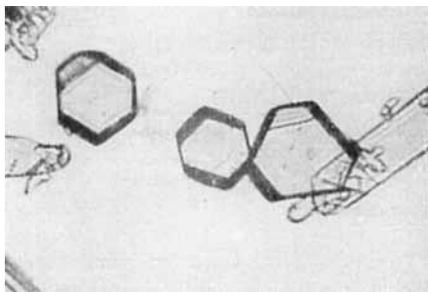


Abb. 1. Pyridin-2-aldehyd-methylimin (aus Methanol). Etwa 75fach

von rund 90%, bezogen auf eingesetzte Aldehydmengen. Die gegenüber den Aryliminen des Pyridin-2-aldehyds größere Hydrolysebeständigkeit der Alkylimine zeigt sich unter anderem darin, daß erst nach kurzem Aufkochen mit ammoniakalischer Silberlösung die zur Erzeugung eines Silberspiegels nötige Aldehydmenge frei wird. Der erhöhten Hydrolysebeständigkeit der Alkylimine geht die viel größere Stabilität ihrer Schwer-

metallkomplexe, vor allem mit Eisen(II)-ionen, parallel; diese SCHIFFSchen Basen stehen in ihrer Ligandenstärke gegenüber den meisten azophilen Schwermetallionen dem 2,2'-Dipyridyl näher als den Pyridin-2-aldehyd-aryliminen.

Übrigens vermag auch freier Pyridin-2-aldehyd mit Eisen(II)-perchlorat blauviolette Komplexe zu bilden, allerdings nur in nichtwässrigen Medien, z. B. reinem Aceton. Aus wässriger Lösung nimmt der Pyridinstickstoff des Aldehyds Protonen auf — so wächst der p_H -Wert der Lösung bis schließlich (unter Mitwirkung von Luftsauerstoff) Eisen(III)-oxyhydrat ausflockt. Dies unterstreicht, wie bei den Dianilen⁴⁾, die Erhöhung der Komplexstabilität infolge der Ausbildung von Koordinationsringen im Falle der koordinativ bifunktionellen Pyridin-2-aldehyd-alkylimine.

C. Eisen(II)-komplexe der Pyridin-2-aldehyd-alkylimine

Nach Abschluß vorliegender Untersuchungen, die mit Pyridin-2-aldehyd-aryliminen begonnen hatten¹⁾, wurden uns zwei Arbeiten amerikanischer Autoren über den gleichen Gegenstand bekannt.

BUSCH und BAILAR²⁾ gewannen Tris-(Pyridin-2-aldehyd-methylimin-eisen(II)-jodid durch Vereinigen wässriger Lösungen von Aldehyd, Methylamin, Eisen(II)-chlorid und Kaliumjodid, also ohne vorherige Isolierung der SCHIFFSchen Base. Beim Vergleich der Lichtabsorption dieses Jodides und der von KRUMHOLZ⁵⁾ beschriebenen 1,2-Diketondialkylimin-eisen(II)-komplexe stellten BUSCH und BAILAR eine Verschiebung des Maximums der Absorption im Sichtbaren zu kürzeren Wellenlängen fest, was auch wir an

⁴⁾ G. BÄHR, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 137 (1951).

⁵⁾ P. KRUMHOLZ, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2163 (1953).

dem entsprechenden Perchlorat fanden (s. u.) und bereits vorher bei den Eisen(II)-komplexen der Pyridin-2-aldehyd-arylimine bemerkt hatten⁶⁾. Die genannten Autoren erkannten ihr Jodid sowie das Tris-(Diacetyl-bis-methylimin)eisen(II)-jodid als diamagnetische Durchdringungskomplexe, mithin den Eisen(II)-komplexen des 2,2'-Dipyridyls an die Seite zu stellen. STOFFER und BUSCH³⁾ vermaßen von BÄHR und THÄMLITZ⁶⁾ dargestellte Eisen(II)-komplexe magnetisch und erkannten das Jodid und Perchlorat des Tris-(Pyridin-2-aldehyd-p-tolil-)eisen(II)-ions als diamagnetischen Durchdringungskomplex im Gegensatz zum Bis-(Pyridin-2-aldehyd-p-tolil-)eisen(II)-chlorid, bei dem sie Paramagnetismus feststellten.

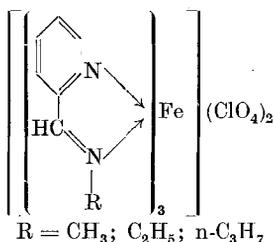
Diese Befunde machen es sehr wahrscheinlich, daß auch die nachfolgend beschriebenen komplexen Perchlorate dem Durchdringungskomplex-Typ zugehören. Dargestellt wurden:

Tris-(Pyridin-2 aldehyd-methylimin-)eisen(II)-perchlorat (VIII),

Tris-(Pyridin-2 aldehyd-äthylimin-)eisen(II)-perchlorat (IX),

Tris-(Pyridin-2-aldehyd-n-propylimin-)eisen(II)-perchlorat (X),

die wir wie folgt formulieren:



Die in Aceton oder Dioxan gut, in Äther oder Chloroform nicht löslichen Komplexe kristallisieren alsbald nach der Vereinigung alkoholischer Lösungen von Eisen(II)-perchlorat-hexahydrat und der betreffenden SCHIFFSchen Base aus. In umgekehrtem Sinne wie in Wasser nimmt ihre Löslichkeit in Alkohol mit wachsender Kettenlänge der Liganden zu. Die festen Komplexe bilden schwarzviolette Kristalle, die sich mit tiefvioletter Farbe lösen. Abb. 2 zeigt den mit dem PULFRICH-Photometer aufgenommenen

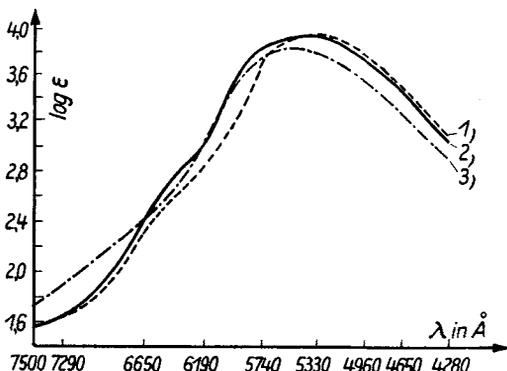


Abb. 2. Typische Farbkurven (in Methanol b. 20°). Die Kurven 1 bis 3 geben den Absorptionsverlauf der Verbindungen (VIII), (IX) u. (X) in gleicher Reihenfolge wieder (s. Text). Konz. 10⁻³—10⁻⁴ m

⁶⁾ Vgl. hierzu¹⁾ und H. THÄMLITZ, Diplomarbeit, Univ. Greifswald 1955.

nen allgemeinen Verlauf der Farbkurven im Sichtbaren; bei allen drei Komplexen lagen im Konzentrationsbereich von 10^{-3} m bis 10^{-4} m

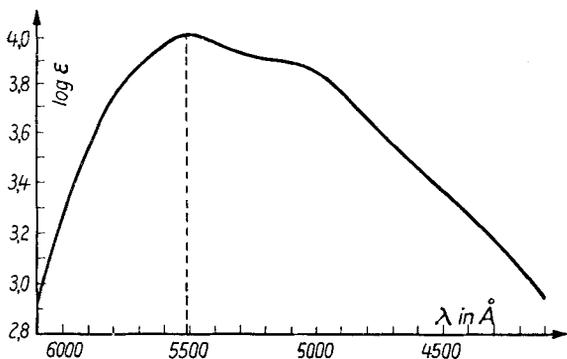


Abb. 3. Lichtabsorption im Sichtbaren von Verbindung (VIII) (s. Text). Temp. 20°, Konz. $2 \cdot 10^{-4}$ m i. Methanol ($d = 0,5$ cm, 25 Meßpunkte). Aufgenommen mit Zeiß-Spiegelmonochromator

die Abweichungen vom LAMBERT - BEERSchen Gesetz innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Zur genaueren Ermittlung des Absorptionsmaximums⁷⁾ wurde (VIII) mit einem Zeiß-Spiegelmonochromator vermessen — es liegt sehr nahe bei 5510 Å in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BUSCH und BAILAR am Jodid (s. Abb. 3).

Einen Vergleich der Farbkurven mit denen struktur- bzw. farbähnlicher Komplexe zeigt Abb 4⁸⁾. Man sieht, daß das Absorptionsmaximum in der Reihenfolge: Tris-(2,2'-Dipyridyl)-eisen(II)-perchlorat → (VIII) →

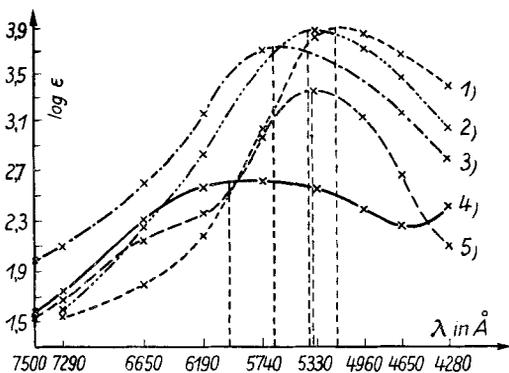


Abb. 4. Vergleich der typischen Farbkurven von 1. Tris-(2,2'-Dipyridyl)-eisen(II)-perchlorat; 2. (VIII), s. Text; 3. Tris-(Pyridin-2-aldehyd-anil)eisen(II)-perchlorat; 4. Diacetyldianil + Eisen(II)-chlorid (3:1); 5. Kaliumpermanganat. Konz.: 1, 2, 3, 5: 10^{-3} m; 4: $2 \cdot 10^{-2}$ m. $d = 0,5$ cm

Tris - (Pyridin - 2 - aldehyd-anil-)eisen (II) - perchlorat → Komplex aus Diacetyldianil und Eisen(II)-chlorid (3:1) zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Auffallend ist der bis zu weiter Umgebung des Maximums nahezu parallele Verlauf der Absorption von (VIII) und von Kaliumpermanganat — auch bei Betrachtung mit bloßem Auge sind Lösungen beider Verbindungen nicht zu unterscheiden! An den Eisen(II)-kom-

⁷⁾ Mit Hilfe des PULFRICH-Photometers war dies nicht möglich, weil das Absorptionsmaximum außerhalb der λ -Bereiche der nächstgelegenen Filterschwerpunkte lag.

⁸⁾ Vgl. hierzu auch⁶⁾.

plexen war nun weiterhin von Interesse

a) die Empfindlichkeit des visuellen Nachweises der Komplexbildung im Hinblick auf ihre Anwendung zum Nachweis von Eisen(II)-ionen;

b) der Einfluß größerer p_H -Änderungen der Lösung auf die Komplexstabilität (zunächst qualitativ);

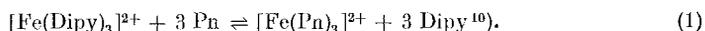
c) das Verhalten der Komplexe zu 2,2'-Dipyridyl;

d) das Verhalten der Komplexe bei der Oxydation.

Zu a). Ohne besondere Hilfsmittel ist im Reagenzglas wie auf der Tüpfelplatte in neutraler wäßriger Lösung noch die $0,1 \mu$ g Eisen entsprechende Komplexmenge als schwache Rosafärbung zu erkennen. Für dickere Schichten wurde die Grenzkonzentration zu $1:2 \cdot 10^7$ gefunden — Werte gleicher Größenordnung für Eisen(II)-komplexe des 2,2'-Dipyridyls gaben FEIGL und HAMBURG an⁹⁾. Die hier angedeutete analytische Auswertbarkeit verfolgen wir weiter.

Zu b). Wie schon eingangs bemerkt, sind die neuen Eisen(II)-komplexe viel weniger empfindlich gegen Säuren als entsprechende mit Pyridin-2-aldehyd-aryliminen, deren Lösungen beim Ansäuern sogleich verblassen. Lösungen von (VIII), (IX) oder (X) in 2 n-Säure behalten ihre Farbe über Tage. Das bedeutet zugleich eine Stabilitätserhöhung der SCHIFFSchen Basen, die, wenn nicht in den Komplex eingebaut, wesentlich säureempfindlicher sind. Blockiert man die koordinationsfähigen Stickstoffatome der Liganden von vornherein durch Auflösen in Säuren, so tritt nach Zugabe von Eisen(II)-ionen die Permanganatfarbe der Komplexe nur sehr langsam und schwach auf, erscheint aber sofort kräftig nach Beseitigung der blockierenden Protonen durch Ammoniak, die stärkere Base. Momentan erfolgt Komplexbildung bei Zugabe neutraler Ligandenlösung zu saurer Eisen(II)-salzlösung. Eine an Natronlauge 1-normale Komplexlösung scheidet erst nach mehreren Stunden an Luft rotbraune Flocken von Eisen(III)-oxydhydrat ab.

Zu c). Die unterschiedliche Stabilität von Eisen(II)-komplexen einerseits mit Pyridin-2-aldehyd-aryliminen, andererseits mit Pyridin-2-aldehyd-alkyliminen zeigt sich im Verhalten gegenüber 2,2'-Dipyridyl, das, wie früher gefunden war¹⁾, die erstgenannten Komplexe unter Ligandenverdrängung glatt zerlegt. Im Gegensatz hierzu treten die Pyridin-2-aldehyd-alkylimine (Pn) mit 2,2'-Dipyridyl in ein Konkurrenzgleichgewicht um das Eisen(II)-ion, schematisch:



⁹⁾ F. FEIGL u. H. HAMBURG, Z. analyt. Chem. **86**, 7 (1931).

¹⁰⁾ Dieses Gleichgewicht wird sich über Zwischenstufen wie $[\text{Fe}(\text{Dipy})_{3-n}(\text{Pn})_n]^{2+}$ einstellen.

Dies wird qualitativ daran erkannt, daß eine rote, wäßrige oder alkoholische Lösung von $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ auf Zugabe eines Pyridin-2-aldehydalkylimins rasch in der Wärme, langsam bei Raumtemperatur die rotviolette Farbe des betreffenden $[\text{Fe}(\text{Pn})_3](\text{ClO}_4)_2$ -Komplexes annimmt; bei Überschuß von Dipyridyl verläuft die Ligandenverdrängung in umgekehrter Richtung. Zur genaueren optischen Verfolgung des Verdrängungsvorganges wurden zunächst $2 \cdot 10^{-4}$ -molare

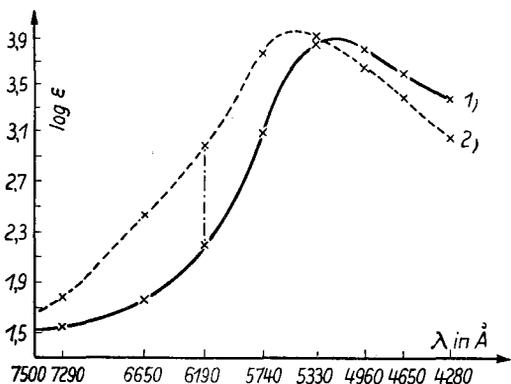


Abb. 5. Lichtabsorptionsmessung ($d = 2$ cm). 1): $[\text{Fe}(\text{Dpy})_3](\text{ClO}_4)_2$; 2): $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}:\text{NC}_2\text{H}_5)_3](\text{ClO}_4)_2$, beide $2 \cdot 10^{-4}$ -molar (in Methanol)

Lösungen (bezogen auf Fe) von $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ und von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}:\text{NC}_2\text{H}_5)_3](\text{ClO}_4)_2$ mit dem

PULFRICH-Photometer vermessen (Abb. 5). Die Differenz der Extinktionen (in Abb. 5 durch die senkrechte Linie angedeutet) ist danach am Filterschwerpunkt 6190 Å genügend groß zum Vergleich — beim Absorptionsmaximum liegen beide Kurven zu dicht. Nun wurden methanolische Lösungen von $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ mit zunehmenden Mengen Pyridin-2-aldehyd-äthylimin (II) versetzt, durch zweistündiges Erwärmen auf 50° und anschließend 24stündiges Stehenlassen für Gleichgewichtseinstellung gesorgt und die nach dem Auffüllen jeweils $2 \cdot 10^{-4}$ -molaren Lösungen (bezogen auf Fe) vermessen. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1

Nr.	Anfangs-Konzentration in Mol/L			Molverhältnis Dipy: (II)	Extinktion ($d=2$ cm; Filter 6190 Å)
	$[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{II})_3]^{2+}$	(II)		
1	1/5000	—	—	1:0	0,055
2	1/5000	—	3/25000	1:0,2	0,060
3	1/5000	—	6/25000	1:0,4	0,117
4	1/5000	—	9/25000	1:0,6	0,158
5	1/5000	—	12/25000	1:0,8	0,180
6	1/5000	—	3/5000	1:1	0,191
7	1/5000	—	6/5000	1:2	0,25
8	1/5000	—	15/5000	1:5	0,32
9	—	1/5000	—	0:1	0,34

In Abb. 6 sind die Verhältnisse graphisch wiedergegeben: Die gestrichelten Kurven 1) und 2) entsprechen den Extinktionswerten von $m/5000$ -Lösungen des $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ bzw. $[\text{Fe}(\text{II})_3](\text{ClO}_4)_2$ für den Filterschwerpunkt 6190 \AA . Kurve 3) zeigt die gemessene Extinktion in Abhängigkeit vom (II)-Gehalt der Lösung — man sieht (vgl. a. Tab. 1), daß bei einem Molverhältnis $\text{Dipy} : (\text{II}) = 1 : 5$ die Extinktion der Lösung die des reinen $[\text{Fe}(\text{II})_3](\text{ClO}_4)_2$ zwar noch nicht genau erreicht, sich ihr aber sehr weitgehend genähert hat, d. h. in der Lösung überwiegt nunmehr dieser Komplex.

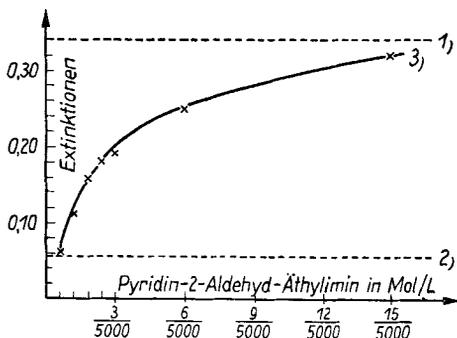


Abb. 6. Änderung der Extinktion einer $2 \cdot 10^{-4} m$ -Lösung von $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ mit wachsender Konz. an $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}:\text{NC}_2\text{H}_5$ ($d = 2 \text{ cm}$; Methanol; $\lambda \sim 6190 \text{ \AA}$). Vgl. den Text

Die hier festgestellte Austauschbarkeit des Dipyridylliganden im Durchdringungskomplex (!) mit Eisen(II) deutet auf Sekundärdissoziations-Gleichgewichte, deren Vorhandensein unter anderem die von WERNER¹¹⁾ beobachtete rasche Autoracemisierung des Komplextyps $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]\text{X}_2$ verstehen läßt¹²⁾.

Um sicher zu sein, daß das Gleichgewicht (1) unter den gewählten Meßbedingungen wirklich erreicht ist, wurde die zeitliche Änderung der Extinktion einer an $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ $1/5000$ -molaren (in bezug auf Dipyridyl also $3/5000$ -molaren) Lösung, die zugleich $6/5000$ -molar an (II) war (Molverhältnis $\text{Dipy} : (\text{II}) = 1 : 2$),

bei 20° am Filterschwerpunkt 6190 \AA gemessen. Für dieses System war im Gleichgewichtsfalle nach Meßwert Nr. 7, Tab. 1, ein Extinktionswert von 0,25 zu erwarten. Wie die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse zeigt (Abb. 7), ist die Gleichgewichtseinstellung bei

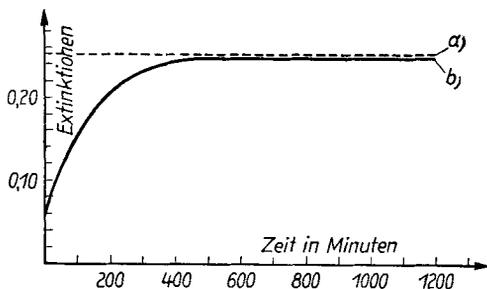


Abb. 7. Zeitabhängigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes (1) (s. Text) bei 20° C . Konz. wie bei Versuch Nr. 7, Tabelle 1. a): Gleichgewichtswert der Extinktion des Systems; b): Meßwerte der zeitlichen Extinktionsänderung

¹¹⁾ A. WERNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 433 (1912).

¹²⁾ Vgl. hierzu die Bemerkungen von Fr. HEIN, Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel, Leipzig 1950, S. 85.

20° nach etwa 7 Stunden erreicht, womit die zur optischen Erfassung der Gleichgewichtslage getroffenen Vorkehrungen (vgl. S. 124) als hinreichend erwiesen sind.

Zu d) Die Beständigkeit der hier beschriebenen Eisen(II)-komplexe ließ vermuten, daß ihre Analogie zu den Eisen(II)-komplexen des 2,2'-Dipyridyls bzw. 1,10-Phenanthrolins — den bekannten Redoxindikatoren — auch im Verhalten gegen starke Oxydationsmittel zutage treten sollte.

Unsere — vorläufig qualitativen — Versuchsergebnisse bestätigen das: Versetzt man die permanganatfarbige Lösung von $[\text{Fe}(\text{I})_3](\text{ClO}_4)_2$ mit Cer(IV)-sulfatlösung, so beobachtet man scharfen Farbumschlag nach Blau, wenn alles $[\text{Fe}(\text{I})_3]^{2+}$ zu $[\text{Fe}(\text{I})_3]^{3+}$ oxydiert ist. Durch Wasserstoffperoxyd reduziert, nimmt die blaue Lösung wieder ihre

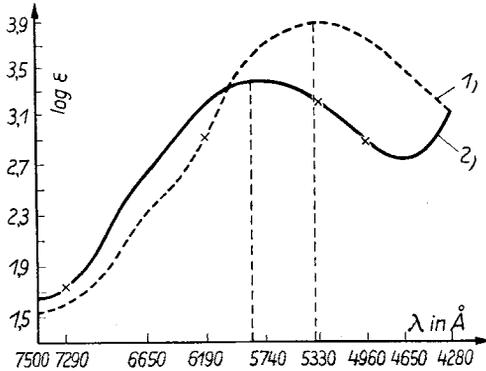


Abb. 8. Lichtabsorptionsmessung ($d = 0,5$ cm; $t = 20^\circ$ C). 1): $[\text{Fe}(\text{I})_3](\text{ClO}_4)_2$; 2): $[\text{Fe}(\text{I})_3](\text{ClO}_4)_3$; beide m/1000 (CH_3OH); (I) = $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}:\text{NC}_2\text{H}_5$

rotviolette Farbe an — der Vorgang ist reversibel. Abb. 8 zeigt die Farbkurven vor und nach der Oxydation des Eisen(II)-komplexes in verdünnt überchlorsaurer Lösung: durch die Oxydation wird das (erste) Absorptionsmaximum erniedrigt und nach größeren Wellenlängen verschoben¹³⁾.

D. Kupfer(II)-komplexe der Pyridin-2-aldehyd-alkylimine (vorläufige Mitteilung)

Die SCHIFFSchen Basen (I) bis (VII) setzen sich in acetonischer Lösung mit Kupfer(II)-chlorid-dihydrat unter gleichzeitiger Farbänderung von Braungrün nach Tiefgrün zu tiefgrünen Komplexen um, die alsbald auskristallisieren; sie enthalten die Komponenten CuCl_2 und die SCHIFFSche Base im Molverhältnis 1:1. Wir haben Anhaltspunkte dafür, daß auch Komplexe mit mehr als einer Ligandenmolekel am Kupfer existieren, doch soll vorläufig nur der 1:1-Typ betrachtet werden.

¹³⁾ Sollten die weiteren Untersuchungen auch die praktische Eignung der neuen Eisen(II)-komplexe als Redoxindikatoren dartun, so käme der gegenüber den Dipyridyl- bzw. Phenanthrolinkomplexen erheblich niedrigere Preis als günstiger Umstand hinzu.

Isoliert wurden die folgenden Komplexe:

Pyridin-2-aldehyd-methylimin-kupfer(II)-chlorid, (XI),
 Pyridin-2-aldehyd-äthylimin-kupfer(II)-chlorid, (XII),
 Pyridin-2-aldehyd-n-propylimin-kupfer(II)-chlorid, (XIII),
 Pyridin-2-aldehyd-n-butylimin-kupfer(II)-chlorid, (XIV),
 Pyridin-2-aldehyd-n-amylimin-kupfer(II)-chlorid, (XV),
 Pyridin-2-aldehyd-n-hexylimin-kupfer(II)-chlorid, (XVI),
 Pyridin-2-aldehyd-n-heptylimin-kupfer(II)-chlorid, (XVII).

Eine Mikroaufnahme gut ausgebildeter Kristalle von (XII) zeigt Abb. 9, den allgemeinen Absorptionsverlauf der gleichen Verbindung¹⁴⁾ im Sichtbaren gibt Abb. 10 wieder.

Mit der Kettenlänge des Liganden wächst die Löslichkeit der Komplexe in Aceton; aus ihren Lösungen fällt Silbernitrat sofort Silberchlorid, Hexacyanoferrat(II) erzeugt einen blauvioletten Niederschlag.

Bemerkenswert erscheint das Verhalten der Komplexe im alkalischen Milieu. Natronlauge fällt aus den Komplexlösungen zunächst einen blauen Niederschlag, der sich im Überschuß mit blauvioletter Farbe löst. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung bei ruhigem Stehen trübe-braungrün, doch kehrt beim kräftigen Schütteln der Lösung mit Luft die blauviolette Farbe zurück, wird beim Stehen (wenige Minuten) wieder braungrün u.s.f. Nach längerer Zeit scheidet sich Kupfer(I)-oxyd ab. Vergleichsversuche mit frischgefälltem Kupfer(I)-oxyd in alkalischer Suspension machen es wahrscheinlich, daß dessen (Luft-)Oxydation durch die Anwesenheit der SCHIFFSchen Basen begünstigt wird, daß aber beim ruhigen Stehen der im alkalischen Milieu abgespaltene freie Aldehyd wieder reduzierend wirkt. Die

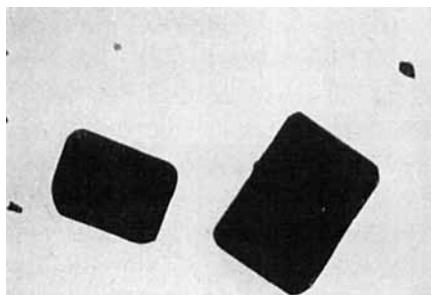


Abb. 9. Pyridin-2-aldehyd-äthylimin-kupfer(II)-chlorid (aus Methanol/Äthanol). Etwa 10fach. Farbe: grünschwartz

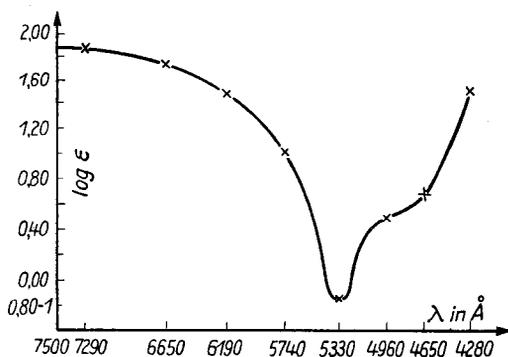


Abb. 10. Typische Farbkurve von Pyridin-2-aldehyd-äthylimin-kupfer(II)-chlorid (Methanol; 20°C)

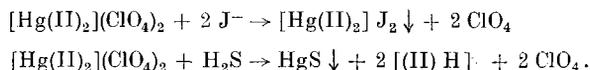
¹⁴⁾ Die typischen Farbkurven der übrigen hier beschriebenen Kupferkomplexe stimmen mit der von Abb. 10 innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit des PULFRICH-Photometers überein.

exakte Aufklärung dieser Vorgänge muß weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die Untersuchungen über die Konstitution der Kupferkomplexe (XI) bis (XVII) sind nicht abgeschlossen, doch besteht Grund zu der Vorstellung, daß — im festen Zustande oder in Lösungsmitteln geringer Ligandenstärke — das Halogen sowie die bifunktionelle SCHIFFSche Base dem Kupfer direkt koordiniert sind, womit dessen charakteristische Koordinationszahl Vier erreicht wird.

E. Quecksilber(II)-komplexe der Pyridin-2-aldehyd-alkylimine

An den Quecksilber(II)-komplexen läßt sich die Abstufung der Ligandenstärke aller hier in Betracht gezogenen Partner des Quecksilber(II)-ions qualitativ gut erkennen. Quecksilber(II)-chlorid und -bromid koordinieren nur eine Molekel der SCHIFFSchen Base; — damit ist, ähnlich wie in dem Komplex $[(H_3N)_2HgCl_2]$, die charakteristische Koordinationszahl vier des Quecksilber(II)-ions erreicht, denn auch das Halogen ist als direkt koordiniert anzusehen¹⁵⁾. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn das Halogen durch das nicht koordinierbare Perchloration ersetzt wird. Quecksilber(II)-perchlorat kristallisiert noch bei Raumtemperatur als Hexahydrat (!) und hat im Gegensatz zu den Halogeniden alle Eigenschaften eines echten Salzes. So vermag es auch zwei Molekeln der Pyridin-2-aldehyd-alkylimine zu koordinieren, und die resultierenden Komplexe erweisen sich im Gegensatz zu denen der Halogenide als merklich besser löslich in Wasser, aber wenig in Äthanol, gar nicht in Benzol oder Chloroform-Lösungsmittel, aus denen man die Halogenidkomplexe umkristallisieren kann. Daß die koordinativen Bindungen hier ziemlich fest sind, erkennt man bei Zugabe von Jodionen zur wäßrigen Lösung eines Bis-(Pyridin-2-aldehyd-alkylimin-)quecksilber(II)-perchlorates: Statt Quecksilber(II)-jodid erscheint als weißer, voluminöser Niederschlag das Komplexjodid, das auch erhalten wird, wenn rotes Quecksilber(II)-jodid in der flüssigen SCHIFFSchen Base gelöst und die farblose Lösung hierauf mit Wasser, worin das Komplexjodid sehr schwerlöslich ist, verdünnt wird. Schwefelwasserstoff indessen fällt aus wäßriger Lösung des Komplexperchlorates sofort schwarzes Quecksilber(II)-sulfid:



¹⁵⁾ Bekanntlich vermag selbst der starke Ligand H_2O das Halogen nur sehr unvollkommen vom Hg koordinativ zu verdrängen, d. h. als freies Ion in wäßriger Lösung nachweisbar werden zu lassen.

Im Gegensatz zu den gelben Quecksilberhalogenidkomplexen der 1,2-Dianile¹⁶⁾ oder der Pyridin-2-aldehyd-arylimine¹⁾ sind die neuen Komplexe farblos. Isoliert wurden:

Pyridin-2-aldehyd-methylimin-quecksilber(II)-chlorid, (XVIII),
 Pyridin-2-aldehyd-methylimin-quecksilber(II)-bromid (XIX),
 Pyridin-2-aldehyd-äthylimin-quecksilber(II)-chlorid, (XX),
 Pyridin-2-aldehyd-äthylimin-quecksilber(II)-bromid (XXI),
 Pyridin-2-aldehyd-n-propylimin-quecksilber(II)-chlorid (XXII),
 Pyridin-2-aldehyd-n-propylimin-quecksilber(II)-bromid (XXIII),
 Pyridin-2-aldehyd-n-butylimin-quecksilber(II)-chlorid, (XXIV),
 Pyridin-2-aldehyd-n-butylimin-quecksilber(II)-bromid (XXV),
 Pyridin-2-aldehyd-n-amylimin-quecksilber(II)-chlorid, (XXVI),
 Pyridin-2-aldehyd-n-amylimin-quecksilber(II)-bromid (XXVII),
 Pyridin-2-aldehyd-n-hexylimin-quecksilber(II)-chlorid (XXVIII),
 Pyridin-2-aldehyd-n-hexylimin-quecksilber(II)-bromid (XXIX),
 Pyridin-2-aldehyd-n-heptylimin-quecksilber(II)-chlorid (XXX),
 Pyridin-2-aldehyd-n-heptylimin-quecksilber(II)-bromid (XXXI),
 Bis-(Pyridin-2-aldehyd-methylimin-)quecksilber(II)-perchlorat, (XXXII),
 Bis-(Pyridin-2-aldehyd-äthylimin-)quecksilber(II)-perchlorat, (XXXIII),
 Bis-(Pyridin-2-aldehyd-n-propylimin-)quecksilber(II)-perchlorat
 (XXXIV).

Die Präparation der Komplexe erfolgte durch Vereinigen der Komponenten in Aceton (Chloride), Äther (Bromide) oder Methanol (Perchlorate) — ihre starke Kristallisationstendenz zeigt Abb. 11 am Beispiel der Verbindung (XXII). Einzelheiten über Ausbeuten und Schmelzpunkte sind im experimentellen Teil mit den analytischen Daten tabelliert (S. 136—138). Die Halogenidkomplexe sind in Wasser auch in der Wärme nicht löslich — längeres Kochen damit zerstört sie (Geruch nach Pyridinaldehyd). Ihre Löslichkeit in Methanol, Äthanol, Aceton, Benzol, Chloroform nimmt mit wachsender Kettenlänge des Liganden zu; die Bromide lösen sich im allgemeinen reichlicher. Aus heißem Di-isobutyläther sind die in Diäthyläther unlöslichen Komplexe umkristallisierbar. Ver-

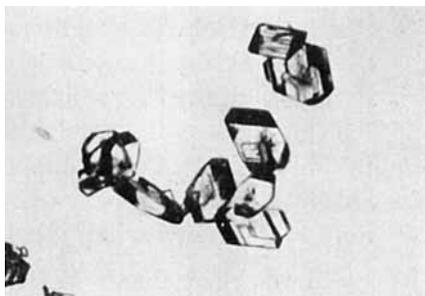


Abb. 11. Pyridin-2-aldehyd-n-propylimin-quecksilber(II)-chlorid (aus Aceton). Etwa 70fach

¹⁶⁾ G. BÄHR u. A. KRETZER, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 161 (1951).

dünnte Säuren lösen zersetzend, ebenso Laugen und Ammoniak (hierbei schwarze Hg-Abscheidung); gleichfalls zersetzend wirken Schwefelwasserstoff (HgS-Fällung) und Zinn(II)-chlorid (Reduktion). Während die Komplexe bei Raumtemperatur im diffusen Tageslicht monatelang unverändert bleiben, erleiden sie, wie bei Schmelzpunktbestimmungen festgestellt wurde, leicht thermische Spaltung: Die Verbindungen (XVIII) bis einschließlich (XXIII) geben beim Erwärmen auf nur etwa 125° weiße Sublimat der betreffenden Quecksilber(II)-halogenide (!) (Probe auf Stickstoff nach LASSAIGNE negativ)¹⁷⁾.

F. Zinkkomplexe der Pyridin-2-aldehyd-alkylimine

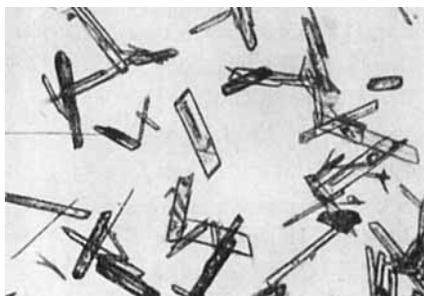


Abb. 12. Pyridin-2-aldehyd-n-propylimin-zinkchlorid (aus Aceton). Etwa 4fach

Beim Vereinen ätherischer Lösungen von wasserfreiem Zinkchlorid und den SCHIFFSchen Basen (I) bis (VII) erhält man kristallisierte Komplexe mit einem Molverhältnis 1:1 der Komponenten¹⁸⁾. Sie sind farblos wie die seit langem bekannten Zinkkomplexe des 2,2'-Dipyridyls im Gegensatz zu den gelben 1:1-Komplexen des Zinkchlorides mit Pyridin-2-aldehyd-aryl-iminen¹⁾ oder den mei-

sten 1,2-Dianilen¹⁶⁾. Isoliert wurden:

- Pyridin-2-aldehyd-methylimin-zinkchlorid (XXXV),
- Pyridin-2-aldehyd-äthylimin-zinkchlorid (XXXVI),
- Pyridin-2-aldehyd-n-propylimin-zinkchlorid (XXXVII)(vgl. Abb. 12)
- Pyridin-2-aldehyd-n-butylimin-zinkchlorid (XXXVIII),
- Pyridin-2-aldehyd-n-amylimin-zinkchlorid (XXXIX),
- Pyridin-2-aldehyd-n-hexylimin-zinkchlorid (XL),
- Pyridin-2-aldehyd-n-heptylimin-zinkchlorid (XLI).

Die Löslichkeit dieser Verbindungen in Benzol oder Chloroform nimmt mit der Kettenlänge des Liganden zu. Ammoniak, auch Silbernitratlösung, nicht aber Kaliumhexacyanoferrat(II), zersetzen die gelösten Komplexe. Untersuchungen über entsprechende Kobaltkomplexe beschäftigen uns zur Zeit.

¹⁷⁾ Zur Sublimation von Quecksilber(II)-chlorid und -bromid bei Temperaturen um 100° vgl. O. SULK, Z. anorg. Chem. **25**, 400 (1900).

¹⁸⁾ Die Untersuchungen über Zinkkomplexe mit mehr als einer Molekel Pyridin-2-aldehyd-alkylimin pro Zinkion sind noch nicht abgeschlossen.

Beschreibung der Versuche

A. Ausgangs- und Hilfsstoffe

Aliphatische Primäramine. Bis auf n-Propylamin standen uns reine Handelspräparate zur Verfügung, die nach sorgfältiger Trocknung durch fraktionierte Destillation weiter gereinigt wurden.

a) n-Propylamin. Dieses Amin gewannen wir durch Reduktion eines durch Fraktionierung gereinigten Handelspräparates von Propionitril mit Lithiumaluminiumhydrid in Anlehnung an die zur Reduktion von Capronitril angegebene Vorschrift¹⁹). In die eiskalte Lösung von 38 g (1 Mol) Lithium-aluminiumhydrid in 1600 ml sorgfältig getrocknetem Äther wurden langsam unter kräftigem Rühren 55 g (1 Mol) Propionitril, gelöst in 200 ml trockenem Äther eingetropf. Unter dauerndem Kühlen und Rühren gab man nach 30 Minuten nacheinander 40 ml Wasser, 30 ml 20proz. Natronlauge und 140 ml Wasser hinzu. Die ätherische Lösung wurde vom weißen Rückstand dekantiert, dieser mit Äther gewaschen. Bei der Kolonnendestillation der vereinigten Ätherlösungen gingen Amin und Äther zusammen über — der aminfreie Rückstand wurde verworfen. Man schüttelte das Destillat 2mal mit verd. Salzsäure aus, dampfte die wäßrige Schicht zur Trockne (Wasserbath). Das trockene Propyl-ammoniumchlorid wurde mit feingepulvertem Natriumhydroxyd vermischt und destilliert, das Destillat nach Stehen über Nacht über festem Natriumhydroxyd erneut destilliert. Ausbeute 36 g (= 61% d. Th.) an n-Propylamin vom Kp. 48°.

b) Pyridin-2-aldehyd stand uns als Handelsprodukt der Dr. F. Raschig GmbH., Ludwigshafen, zur Verfügung; vor Verwendung wurde es im Vakuum destilliert (Kp.₁₁: 67°, Kp.₁₇: 70–71°). Der Aldehyd wird zweckmäßig kühl und lichtgeschützt aufbewahrt.

c) Quecksilber(II)-perchlorat-hexahydrat stellten wir entsprechend der alten Vorschrift von SÉRULLAS²⁰) her: Quecksilber(II)-oxyd wird mit soviel verdünnter Überchlorsäure versetzt, daß nach der Auflösung noch saure Reaktion gegen Lackmus herrscht. Die filtrierte Lösung dampft man ein und läßt zur Kristallisation stehen. Farblose, derbe Säulen, die scharf abgesaugt und aus wenig Wasser umkristallisiert werden (große Verluste). Nach Trocknen über CaCl₂ erhält man das Hexahydrat bei Raumtemperatur.

d) Eisen(II)-perchlorat-hexahydrat wurde ebenfalls nach SÉRULLAS²⁰) durch Umsetzung äquivalenter Mengen wäßriger Lösungen von Eisen(II)-sulfat und Bariumperchlorat gewonnen. Das Eindampfen der vom BaSO₄ abfiltrierten Lösung geschah unter Zusatz von etwas Eisenpulver, das kurz vor Beginn der Kristallisation entfernt wurde. Fe(ClO₄)₂ · 6 H₂O bildet grünblaue, an trockener Luft recht beständige Kristalle.

e) Tris-(2,2'-Dipyridyl)-eisen(II)-perchlorat erhielt man nach BLAU²¹) durch Vereinigen der Lösungen von 0,5 g 2,2'-Dipyridyl und 1,2 g Eisen(II)-perchlorat-hexahydrat in je 20 ml Äthanol. Intensiv rote Nadeln, die nach scharfem Absaugen mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet wurden.

B. Darstellung der Pyridin-2-aldehyd-alkylimine

(Ausbeuten, Siedepunkte und analytische Daten s. Tab. 2.)

1. Pyridin-2-aldehyd-methylimin (I). In 53,6 g (0,5 Mol) Pyridin-2-aldehyd leitet man — ohne Kühlung trotz der stark exothermen Reaktion — so lange Methylamin

¹⁹) L. H. AMUNDSEN u. L. S. NELSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 242 (1951).

²⁰) G. S. SÉRULLAS, Ann. Chim. Physique **46**, 306 (1831).

²¹) F. BLAU, Mh. Chem. **19**, 647 (1898).

ein, bis dieses vorwaltet. Nach 4 Stunden entfernt man unter Wasserstrahlvakuum überschüssiges Methylamin, dann unter Erwärmen das Reaktionswasser. Nach 2maliger fraktionierter Vakuumdestillation (kurze Kolonne) erhält man (I) als farbloses Öl, das an Luft, besonders in der Wärme, leicht gelblich wird. (I) riecht unangenehm, aber weder nach Pyridin-2-aldehyd noch nach Methylamin. Leicht löslich in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Solventien. Nach monatelangem Stehen bildet (I) farblose Kristalle (vgl. Abb. 1), die nach 10 Monaten das ganze Flüssigkeitsvolumen ausfüllen, aus heißem Methanol umkristallisierbar sind und nach Trocknen über P_2O_5 bei etwa 200° sublimieren.

2. Pyridin-2-aldehyd-äthylimin (II). Zu 53,6 g (0,5 Mol) Pyridin-2-aldehyd tropft man unter kräftigem Rühren 30 g (0,66 Mol) eisgekühltes Äthylamin. Der Überschuß ist notwendig, um Verdampfungsverluste an Amin (Kp. $16,6^\circ$; große Reaktionswärme) auszugleichen und den Aldehyd möglichst vollständig umzusetzen, was wegen der nahen Lage der Kp. von (II) — übrigens auch von (I) — und dem Aldehyd für die Abtrennung wichtig ist. Weitere Aufarbeitung wie bei (I). (II) ist ein farbloses, an Luft langsam gelb werdendes Öl.

3. Pyridin-2-aldehyd-n-propylimin (III). Zu 53,6 g (0,5 Mol) Pyridin-2-aldehyd tropft man nicht zu rasch 29,5 g (0,5 Mol) n-Propylamin (3-Halskolben mit Kühler und Rührwerk). Das Reaktionsgemisch erwärmt sich stark und trübt sich (H_2O -Abscheidung). Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad destilliert man das Reaktionswasser im Vakuum ab und reinigt entstandenes (III) durch 2malige Vakuumdestillation. (III) ist sehr wenig löslich in Wasser, löslich in allen organischen Solventien.

4) Pyridin-2-aldehyd-n-butylimin (IV). Die äquimolare Mischung aus 53,6 g Pyridin-2-aldehyd und 36,5 g n-Butylamin wurde 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Bei der Entfernung des Reaktionswassers im Vakuum traten trotz Siedekapillare sehr heftige Siedeverzüge auf, die erst nach restloser Entfernung des Wassers aufhörten, und die Ausbeute herabsetzten. Aufarbeitung wie bei (III).

5. Pyridin-2-aldehyd-n-amylimin (V). Die äquimolare Mischung aus 35,7 g Pyridin-2-aldehyd und 29 g n-Amylamin erhitzte man 30 Minuten auf dem Wasserbad. Eine anfängliche Trübung verschwand nach kurzer Zeit, das Reaktionswasser setzte sich

Tabelle 2

Verbindung	Formel (Molgew.)	Ausbeute	Kp.	% C		% H	
				gef.	ber.	gef.	ber.
(I)	$C_7H_8N_2$ (120,2)	etwa 90%	$63^\circ/9$ Torr $75-76^\circ/12$	69,78	69,97	6,65	6,71
(II)	$C_8H_{10}N_2$ (134,3)	etwa 100%	$77-78/9$	71,28	71,61	7,49	7,51
(III)	$C_9H_{12}N_2$ (148,2)	84%	$95-97/12$	72,88	72,94	8,20	8,16
(IV)	$C_{10}H_{14}N_2$ (162,2)	etwa 70%	$105-106/12$	73,93	74,04	8,59	8,70
(V)	$C_{11}H_{16}N_2$ (176,3)	92%	$129^\circ/12$	75,03	74,95	9,11	9,15
(VI)	$C_{12}H_{18}N_2$ (190,3)	etwa 90%	$136-138^\circ/10$	75,71	75,74	9,69	9,54
(VII)	$C_{13}H_{20}N_2$ (204,3)	86%	$139-140^\circ/4$	76,63	76,42	9,91	9,87

am Kolbenboden ab und wurde zwecks Umgehung der Siedeverzüge im Scheidetrichter abgetrennt. Weitere Aufarbeitung von (V) wie bei dem vorigen. (V), ein farbloses Öl, ist unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien.

6. Pyridin-2-aldehyd-*n*-hexylimin (VI) wurde nach der Umsetzung von 26,8 g Pyridin-2-aldehyd mit 25,2 g *n*-Hexylamin (je 0,25 Mol) analog (V) dargestellt, dem es im Aussehen und Löslichkeitsverhalten gleicht.

7. Pyridin-2-aldehyd-*n*-heptylimin (VII) erhielt man bei der Kondensation von 26,8 g Pyridin-2-aldehyd mit 28,8 g *n*-Heptylamin (je 0,25 Mol) in gleicher Weise wie (VI).

Eine Zusammenstellung quantitativer Ergebnisse zeigt Tab. 2.

C. Darstellung und Analysen der Eisen(II)-komplexe

Die Darstellung der Komplexe (VIII) bis (X) erfolgte durch tropfenweises Zusammengeben der aus Tab. 3 ersichtlichen Mengen der Komponenten Eisen(II)-perchlorat-hexahydrat und SCHIFFScher Base in den angegebenen Lösungsmittelmengen. Beim ersten Tropfen färbte sich die Mischung tief-permanganatfarben. Man ließ zur Kristallisation 2 Tage stehen, saugte die Kristalle auf einer Glasfritte scharf ab, wusch mit Methanol und trocknete über P_2O_5 im Vakuum. (VIII) bildet schwarzviolette Kristallschuppen, (IX) und (X) sechseckige Plättchen. In Tab. 3 findet man zugleich Angaben über Ausbeuten und Zersetzungspunkte, in Tab. 4 analytische Daten. Der Ausbeuteschwund von (VIII) nach (X) erklärt sich durch wachsende Löslichkeit in Methanol (auf die Verarbeitung der Mutterlaugen und Waschlösungen wurde einstweilen verzichtet).

Tabelle 3
Präparationsansätze der Komplexe $[(C_5H_4NCH:NR)_3Fe](ClO_4)_2$

Komplex	$Fe(ClO_4)_2 \cdot 6 aq$ in CH_3OH		Ligand (I) in CH_3OH			Ausb. %	Zers- temp.
	g (Mol)	ml	g (Mol)	ml			
(VIII); $R=CH_3$	7,2 (0,02)	150	(I) 7,2 (0,06)	200	83	233—234°	
(IX); $R=C_2H_5$	7,2 (0,02)	50	(II) 8,1 (0,06)	—	67	235—236°	
(X); $R=C_3H_7$	7,2 (0,02)	50	(III) 8,9 (0,06)	—	47	234—235°	

Tabelle 4
Analytische Angaben zu den Eisen(II)-komplexen (VIII) bis (X)

Komplex	Formel (Mol.-Gew.)	% C		% ClO_4	
		gef.	ber.	gef.	ber.
(VIII)	$C_{21}H_{24}O_8N_6Cl_2Fe$ (615,2)	9,03	9,08	32,26	32,33
		9,06		32,22	
(IX)	$C_{24}H_{30}O_8N_6Cl_2Fe$ (657,3)	8,44	8,50	30,13	30,26
		8,46		30,19	
(X)	$C_{27}H_{36}O_8N_6Cl_2Fe$ (699,4)	7,95	7,99	28,36	28,44
		7,93		28,49	

Der Eisengehalt wurde nach Zerstören der Komplexe mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd gravimetrisch bestimmt; das Perchloration gravimetrisch als Nitronperchlorat.

D. Darstellung und Analysen der Kupfer(II)-komplexe

Zur Gewinnung der Kupferkomplexe (XI) bis (XVII) filtrierte man acetoneische Lösungen von Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in solche der betreffenden SCHIFFSchen Basen ein, in Mengen, wie sie Tab. 5 angibt, die auch Angaben über Ausbeuten und Zersetzungspunkte bringt. Nach kurzer Zeit begannen die tiefgrünen Komplexe auszukristallisieren, sie wurden abgesaugt, mit Aceton gewaschen, aus Methanol oder Äthanol ((XIII) bis (XVII)) umkristallisiert und getrocknet ((XI) und (XV) bei 105° im Trockenschrank, die übrigen über P_2O_5 bei Raumtemperatur im Vakuum). Die quantitative Kupfer-

Tabelle 5
Präparationsansätze der Komplexe $[C_6H_4NCH:NR \cdot CuCl_2]$

Komplex	CuCl ₂ · 2 aq in Aceton			Ligand () in Aceton			Ausbeute %	F. bzw. Zers.-P.
	g	(Mol)	ml	g	(Mol)	ml		
(XI) R=CH ₃	3,4	(0,02)	250	(I): 2,4	(0,02)	50	92	242—243° (Zers.)
(XII) R=C ₂ H ₅	3,4	(0,02)	300	(II): 2,7	(0,02)	50	89	227—228° (Zers.)
(XIII) R=C ₃ H ₇	3,4	(0,02)	300	(III): 2,96	(0,02)	50	74	196°
(XIV) R=C ₄ H ₉	3,4	(0,02)	300	(IV): 3,25	(0,02)	50	75	208—209°
(XV) R=C ₅ H ₁₁	3,4	(0,02)	300	(V): 3,52	(0,02)	50	63	205—206°
(XVI) R=C ₆ H ₁₃	3,4	(0,02)	300	(VI): 3,8	(0,02)	25	55	206—207°
(XVII) R=C ₇ H ₁₅	3,4	(0,02)	300	(VII): 4,1	(0,02)	25	47	207—208°

Tabelle 6
Analysenwerte zu den Kupfer(II)-komplexen (XI) bis (XVII)

Komplex	Formel (Mol.-Gew.)	% Cu		% N		% Cl	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
(XI)	C ₇ H ₈ N ₂ Cl ₂ Cu (254,6)	24,91	24,97	10,93	11,00	27,82	27,85
		24,93		10,94		27,78	
(XII)	C ₈ H ₁₀ N ₂ Cl ₂ Cu (268,7)	23,59	23,66	10,44	10,43	26,40	26,40
		23,63		10,38		26,46	
(XIII)	C ₉ H ₁₂ N ₂ Cl ₂ Cu (282,7)	22,57	22,49	9,90	9,91	25,14	25,09
		22,58		9,94		25,15	
(XIV)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Cl ₂ Cu (296,7)	21,41	21,42	9,41	9,44	23,97	23,90
		21,37		9,41		23,98	
(XV)	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ Cl ₂ Cu (310,7)	20,54	20,46	9,00	9,02	22,73	22,82
		20,45		8,97		22,79	
(XVI)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ Cl ₂ Cu (324,8)	19,49	19,57	8,69	8,63	21,91	21,84
		19,61		8,72		21,92	
(XVII)	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ Cl ₂ Cu (338,8)	18,76	18,76	8,26	8,27	20,99	20,93
		18,83		8,28		21,01	

bestimmung erfolgte jodometrisch nach Zerstören der Einwaagen mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd und Verkoehen des letzteren; den Stickstoffgehalt bestimmte man nach DUMAS, das Chloridion gravimetrisch in bekannter Weise. Tab. 6 gibt die analytischen Daten wieder.

E. Darstellung und Analysen der Quecksilber(II)-komplexe

a) Zur Darstellung der Komplexe mit Quecksilber(II)-chlorid diente Aceton als Lösungsmittel für beide Komponenten; die Lösung der SCHIFFSchen Base wurde in die Quecksilber(II)-chloridlösung entsprechend den in Tab. 7 aufgeführten Mengenver-

Tabelle 7
Präparationsansätze der Komplexe $[C_5H_4NCH:NR \cdot HgCl_2]$

Komplex	HgCl ₂ in Aceton			Ligand () in Aceton			Ausbeute %	F. bzw. Zers.-P.
	g	(Mol)	ml	g	(Mol)	ml		
(XVIII) R=CH ₃	5,43	(0,02)	50	(I): 2,4	(0,02)	25	etwa 100	125°(Zers.)
(XX) R=C ₂ H ₅	5,43	(0,02)	30	(II): 2,7	(0,02)	30	90	125°(Zers.)
(XXII) R=C ₃ H ₇	5,43	(0,02)	30	(III): 2,96	(0,02)	30	87	125°(Zers.)
(XXIV) R=C ₄ H ₉	5,43	(0,02)	30	(IV): 3,25	(0,02)	20	etwa 80	121—122°
(XXVI) R=C ₅ H ₁₁	5,43	(0,02)	30	(V): 3,52	(0,02)	wenig	72	124°
(XXVIII) R=C ₆ H ₁₃	5,43	(0,02)	30	(VI): 3,8	(0,02)	—	65	138°
(XXX) R=C ₇ H ₁₅	5,43	(0,02)	30	(VII): 4,1	(0,02)	—	53	136—137°

Tabelle 8
Präparationsansätze der Komplexe $[C_5H_4NCH:NR \cdot HgBr_2]$

Komplex	HgBr ₂ in Äther			Ligand () in Äther			Ausbeute %	F. bzw. Zers.-P.
	g	(Mol)	ml	g	(Mol)	ml		
(XIX) R=CH ₃	7,2	(0,02)	400	(I): 2,4	(0,02)	100	etwa 100	ab 130°Zers.
(XXI) R=C ₂ H ₅	7,2	(0,02)	400	(II): 2,7	(0,02)	100	87	ab 130°Zers.
(XXIII) R=C ₃ H ₇	7,2	(0,02)	400	(III): 2,96	(0,02)	100	81	ab 130°Zers.
(XXV) R=C ₄ H ₉	7,2	(0,02)	400	(IV): 3,25	(0,02)	100	70	123°
(XXVII) R=C ₅ H ₁₁	7,2	(0,02)	400	(V): 3,52	(0,02)	100	79	95°
(XXIX) R=C ₆ H ₁₃	7,2	(0,02)	400	(VI): 3,8	(0,02)	100	69	94°
(XXXI) R=C ₇ H ₁₅	7,2	(0,02)	400	(VII): 4,1	(0,02)	100	65	92°

hältnissen eingetropft. Nach jeweils 2 Stunden filtrierte man die farblosen Komplexkristalle ab, wusch mit Aceton, dann Äther und trocknete sie bei Raumtemperatur über P_2O_5 im Vakuum. Fast alle Chlorid-Komplexe sind aus Aceton umkristallisierbar; bei Bemessung der Lösungsmittelmenge ist die mit der Kettenlänge der Liganden zunehmende Löslichkeit der Komplexe zu berücksichtigen. Angaben über Ausbeuten und Schmelzpunkte s. Tab. 7.

b) Die Komplexe mit Quecksilber(II)-bromid werden durch Zutropfen der Lösung von Quecksilber(II)-bromid in Äther zur ätherischen Lösung der SCHIFFSchen Base unter mechanischen Rühren gefällt; 2 Stunden nach der Fällung werden die farblosen, glitzernden Kristalle abgesaugt, mit Äther gewaschen. Zum Umkristallisieren eignet sich für die Komplexe (XIX), (XXI) und (XXIII) n-Propanol, für (XXV) n-Butanol, für die restlichen Diisobutyläther. Man trocknet die Komplexe bei Raumtemperatur im Vakuum über P_2O_5 oder Silicagel. Die im Einzelfall zur Präparation eingesetzten Mengen sind in Tab. 8 zusammengestellt.

c) Die Darstellung der Quecksilber(II)-perchloratkomplexe erfolgt durch Zugeben der SCHIFFSchen Base zur Lösung von Quecksilber(II)-perchlorat-hexahydrat in Methanol, entsprechend den aus Tab. 9 ersichtlichen Mengenverhältnissen. Nach beendeter Kristallisation (zweckmäßig über Nacht stehen lassen) saugt man die farblosen Komplexkristalle scharf ab, wäscht mit Methanol, kristallisiert aus Äthanol um und trocknet im Vakuum über P_2O_5 bei Raumtemperatur.

Tabelle 9
Präparationsansätze der Komplexe $[(C_5H_4NCH:NR)_2Hg](ClO_4)_2$

Komplex	$Hg(ClO_4)_2 \cdot 6$ aq in CH_3OH			Ligand () in CH_3OH			Ausbeute %	F.
	g	(Mol)	ml	g	(Mol)	ml		
(XXXII) $R=CH_3$	10,1	(0,02)	200	(I): 4,8	(0,04)	100	83	239—240°
(XXXIII) $R=C_2H_5$	10,1	(0,02)	200	(II): 5,4	(0,04)	—	76	226—227°
(XXXIV) $R=C_3H_7$	10,1	(0,02)	100	(III): 5,9	(0,04)	—	73	136°

Zur quantitativen Analyse wurden die Einwaagen der Halogenidkomplexe mit Natronlauge und Formalin erhitzt, das in Kügelchen ausgeschiedene Quecksilber abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und nach VOLHARD bestimmt. Im Filtrat vom Quecksilber bestimmte man die Halogenidionen nach dem Ansäuern gravimetrisch in bekannter Weise. Die Perchloratkomplexe erlaubten direkte Quecksilberbestimmung nach VOLHARD nach dem Ansäuern mit Salpetersäure — das Anion wurde aus gesonderter Einwaage als Nitronperchlorat bestimmt. Analysenwerte s. Tab. 10 u. 11.

F. Darstellung und Analysen der Zink-Komplexe

Zur Darstellung der Zinkchloridkomplexe (XXXV) bis (XLI) tropfte man unter lebhaftem Rühren bei Raumtemperatur in filtrierte, ätherische Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid²²⁾ die ätherische Ligandenlösung. Über Mengenverhältnis, Konzentration,

²²⁾ Größter Wert ist auf völlig eisenfreies Zinkchlorid zu legen — die geringsten Eisenspuren verraten sich durch Eigenfarbe ihrer Komplexe. Zinkchlorid p. a. der Firma E. Merck, Darmstadt, erfüllte diese Anforderung ohne weiteres.

Tabelle 10
 Analysenwerte zu den Quecksilber(II)-halogenid-Komplexen

Komplex	Formel (Mol.-Gew.)	% Hg		% N		% Cl	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
(XVIII)	C ₇ H ₈ N ₂ Cl ₂ Hg (391,7)	51,10	51,22	7,13	7,15	18,16	18,11
		51,24		7,15		18,13	
(XX)	C ₈ H ₁₀ N ₂ Cl ₂ Hg (405,7)	49,38	49,45	6,95	6,91	17,45	17,48
		49,34		6,94		17,55	
(XXII)	C ₉ H ₁₂ N ₂ Cl ₂ Hg (419,7)	47,70	47,79	6,66	6,67	16,87	16,90
		47,73		6,70		16,88	
(XXIV)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Cl ₂ Hg (433,7)	46,17	46,25	6,48	6,46	16,36	16,35
		46,31		6,48		16,43	
(XXVI)	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ Cl ₂ Hg (447,8)	44,88	44,80	6,24	6,26	15,86	15,84
		44,91		6,22		15,93	
(XXVIII)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ Cl ₂ Hg (461,8)	43,39	43,44	6,09	6,07	15,41	15,36
		43,55		6,11		15,44	
(XXX)	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ Cl ₂ Hg (475,8)	42,10	42,16	5,85	5,89	14,87	14,90
		42,20		6,02		14,98	
							% Br
							gef. ber.
(XIX)	C ₇ H ₈ N ₂ Br ₂ Hg (480,6)	41,74	41,74	5,80	5,83	33,20	33,26
		41,80		5,83		33,34	
(XXI)	C ₈ H ₁₀ N ₂ Br ₂ Hg (494,6)	40,48	40,56	5,65	5,66	32,37	32,31
		40,52		5,65		32,38	
(XXIII)	C ₉ H ₁₂ N ₂ Br ₂ Hg (508,6)	39,35	39,44	5,53	5,51	31,41	31,42
		39,39		5,45		31,48	
(XXV)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Br ₂ Hg (522,7)	38,32	38,38	5,37	5,36	30,61	30,58
		38,40		5,32		30,65	
(XXVII)	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ Br ₂ Hg (536,7)	37,31	37,38	5,17	5,22	29,87	29,78
		37,40		5,16		29,82	
(XXIX)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ Br ₂ Hg (550,7)	36,37	36,43	5,13	5,09	28,99	29,02
		36,33		5,15		29,09	
(XXXI)	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ Br ₂ Hg (564,7)	35,50	35,52	4,91	4,96	28,38	28,30
		35,59		4,92		28,34	

 Tabelle 11
 Analysenwerte zu den Quecksilber(II)-perchlorat-Komplexen

Komplex	Formel (Mol.-Gew.)	% Hg		% ClO ₄	
		gef.	ber.	gef.	ber.
(XXXII)	C ₁₁ H ₁₆ O ₈ N ₄ Cl ₂ Hg (639,8)	31,30	31,35	31,01	31,09
		31,39		31,15	
(XXXIII)	C ₁₆ H ₂₀ O ₈ N ₄ Cl ₂ Hg (667,9)	29,96	30,04	29,71	29,78
(XXXIV)	C ₁₈ H ₂₄ O ₈ N ₄ Cl ₂ Hg (695,9)	28,83	28,83	28,47	28,58
		28,74		28,51	

Ausbeute und Schmelzpunkte gibt Tab. 12 Auskunft. Zur Erzielung gut ausgebildeter Kristalle empfiehlt sich sehr langsame Fällung. Nach 2 Stunden werden die Kristalle abgesaugt, mit Äther gründlich gewaschen und umkristallisiert, wofür sich bei (XXXV) bis (XXXVIII) Aceton, für die restlichen wegen zu großer Löslichkeit hierin Benzol eignet.

Tabelle 12. Präparationsansätze der Komplexe $C_5H_4NCH:NR \cdot ZnCl_2$

Komplex	ZnCl ₂ in Äther			Ligand () in Äther			Ausbeute %	F.
	g	(Mol)	ml	g (Mol)	ml			
(XXXV) R=CH ₃	2,72	(0,02)	300	(I): 2,4 (0,02)	100	78	189°	
(XXXVI) R=C ₂ H ₅	2,72	(0,02)	300	(II): 2,7 (0,02)	100	70	184°	
(XXXVII) R=C ₃ H ₇	2,72	(0,02)	300	(III): 2,96 (0,02)	100	58	208°	
(XXXVIII) R=C ₄ H ₉	2,72	(0,02)	300	(IV): 3,25 (0,02)	100	67	131°	
(XXXIX) R=C ₅ H ₁₁	2,72	(0,02)	300	(V): 3,52 (0,02)	100	83	113°	
(XL) R=C ₆ H ₁₃	2,72	(0,02)	300	(VI): 3,8 (0,02)	100	90	100°	
(XLI) R=C ₇ H ₁₅	2,72	(0,02)	300	(VII): 4,1 (0,02)	100	77	112°	

Das Zink wurde nach Zerstören der Einwaage mit Schwefelsäure/Wasserstoffperoxyd als Zink-tetrahäydroxanthromercurat gravimetrisch bestimmt — Chloridionen bestimmte man wie üblich gravimetrisch nach Aufkochen der angesäuerten Komplexlösungen.

Tabelle 13. Analysenwerte zu den Zinkchlorid-Komplexen

Komplex	Formel (Mol.-Gew.)	% Zn		% N		% Cl	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
(XXXV)	C ₇ H ₈ N ₂ Cl ₂ Zn (256,4)	25,41	25,50	10,87	10,98	27,57	27,65
		25,47		10,89		27,62	
(XXXVI)	C ₈ H ₁₀ N ₂ Cl ₂ Zn (270,5)	24,12	24,17	10,38	10,36	26,14	26,22
		24,09		10,41		26,22	
(XXXVII)	C ₉ H ₁₂ N ₂ Cl ₂ Zn (284,5)	23,04	22,98	9,96	9,85	24,87	24,92
		23,08		9,96		24,88	
(XXXVIII)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Cl ₂ Zn (298,5)	21,83	21,90	9,43	9,39	23,68	23,76
		21,94		9,44		23,79	
(XXXIX)	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ Cl ₂ Zn (312,5)	20,90	20,92	8,91	8,96	22,65	22,69
		20,85		8,93		22,61	
(XL)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ Cl ₂ Zn (326,6)	19,94	20,02	8,52	8,58	21,62	21,71
		20,01		8,53		21,68	
(XLI)	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ Cl ₂ Zn (340,6)	19,27	19,20	8,20	8,23	20,82	20,82
		19,26		8,17		20,74	

Unser Dank gilt Herrn H. BIELING für wertvolle analytische Hilfe.

Greifswald, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1957.