

Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität

(I. Mitteilung)

Von

Fritz Feigl

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1924)

Nach allem was wir bisher über Entstehung, Bau und Stabilität von Verbindungen erster und höherer Ordnung mit organischen Komponenten wissen, darf angenommen werden, daß eine spezifische Affinität organischer Verbindungen gegenüber bestimmten Metallen, die in einer Salzbildung zum Ausdruck kommt, vornehmlich durch die Stellung bestimmter Atome und Atomgruppen zueinander bedingt wird und daß hierbei der Entfaltung und der Absättigung noch vorhandener Valenzreste eine bedeutende Rolle zukommt. Diese Erkenntnis ist für die analytische Chemie von größter Wichtigkeit, denn nur durch die Auffindung und Verwertung neuer Reaktionen, deren Wirksamkeit auf möglichst wenig Stoffe beschränkt ist, ergibt sich eine Möglichkeit, aus der verwirrenden Fülle analytischer Methoden, die eben durch die Unzulänglichkeit zahlreicher bisher verwendeter Verfahren bedingt ist, zu weitgehenden Vereinfachungen innerhalb der qualitativen und quantitativen Analyse zu gelangen.

Die Feststellung der spezifischen Wirksamkeit des Dimethylglyoxims gegenüber Nickel, die sich zum Nachweis und zur Bestimmung dieses Elementes verwenden läßt,¹ kann als ein Wendepunkt in der Entwicklung der analytischen Chemie betrachtet werden. Schon an diesem Beispiel erweist sich hinlänglich der Wert einer Verwendung organischer Verbindungen in der chemischen Analyse, was in weiterer Folge auch noch durch andere Fälle bestätigt wurde. Außer einer Reaktionsspezifität können noch weitere analytisch auswertbare Vorzüge auftreten: große Empfindlichkeit und Schärfe einer Reaktion durch Unlöslichkeit oder intensive Farbe eines Reaktionsproduktes und häufig auch ein geringer Prozentgehalt an zu bestimmenden Elementen in einer Wägungsform. Solche Vorteile kommen nicht bloß der Makroanalyse zugute, sie sind auch für die Mikroanalyse von großer Bedeutung, die durch sie in den Stand gesetzt wird, neue Methoden für qualitative und quantitative Zwecke hervorzubringen.²

Unzweifelhaft ist eine der Ursachen der geringen Spezifität zahlreicher anorganischer Reagentien in der geringen Atomzahl der

¹ Tschugaëff, Zeitschrift f. anorg. Chem., 46, 145, 1905.

² Vgl. F. Feigl, Mikrochemie, 1, 4, 1923.

meisten rein anorganischen Verbindungen zu suchen, die eine Variation der Einzelatome in ihrer gegenseitigen Stellung nicht zuläßt. Demgegenüber gestattet die große Zahl organischer Verbindungen die Einführung nebenvaleenzbegabter Atome und Atomgruppen in so mannigfaltiger Weise, daß Untersuchungen über den Einfluß derselben auf eine spezifisch und analytisch auswertbare Affinität gegenüber Metallen ein großes und derzeit vielfach noch unbearbeitetes Gebiet offen steht.

Experimentelle Untersuchungen über Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität werden gewiß nicht immer unmittelbar zu praktisch verwertbaren Ergebnissen führen, aber jeder Einblick in diese Beziehungen wird für weitere systematische Studien gewisse Grundlagen liefern und zum Ausbau der Werner'schen Koordinationslehre beitragen können. Diesen Zielen gelten die folgenden Untersuchungen.

I. Über Verbindungen des Diphenylcarbазids mit Metallen der II. Gruppe des periodischen Systems.

(Gemeinsam mit F. L. Lederer.)

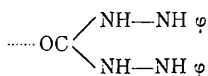
Das Diphenylcarbазid $\text{OC}(\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (im folgenden mit Dc bezeichnet) wurde zuerst von Ruhemann und Skinner¹ hergestellt; die Umsetzung dieser Verbindung mit Metallsalzen wurde von diesen Forschern sowie von Cazeneuve² untersucht und dabei sowohl eine Additionsverbindung $\text{HgCl}_2.\text{Dc}^1$ als auch farbige Salze isoliert, die sich jedoch nicht vom Dc, sondern von seinem Oxydationsprodukt, dem Diphenylcarbazon (im folgenden mit Dco bezeichnet) ableiten.

Über die Konstitution dieser Salze herrschte bisher insoferne Unklarheit, als nicht sicher festgestellt war, an welchen Wasserstoffatom des Dco eine Metallsubstitution erfolgen könne. Die Farbigkeit der Additionsverbindung blieb unerklärt, die der Dco-Salze wurde der Anwesenheit der chromophoren Gruppe $-\text{N}=\text{N}-$ zugeschrieben. Die Möglichkeit einer Bildung farbiger Salze des Dc wurde mangels chromophorer Gruppen in dieser Verbindung überhaupt nicht angenommen.

Die experimentellen Ergebnisse der Koordinationslehre weisen jedoch in zahlreichen Fällen auch ungesättigten Einzelatomen, beziehungsweise einer Nebenvaleenzabsättigung derselben chromophore Wirkungen zu, die bei gleichzeitigem Ersatz eines beweglichen Wasserstoffatoms durch Bildung sogenannter »innerer Metallkomplexsalze« besonders deutlich in Erscheinung treten kann. Da nun im Dc 5 Atome enthalten sind, bei welchen a priori noch freie Nebenvaleenzen angenommen werden können:

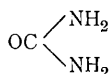
¹ Journ. Chem. Soc., 53 (1888), 550; B., 20, 3372.

C. 131 (1900), 346; Bl. soc. chim., 3^e série, 23 (1900), 592, 701.

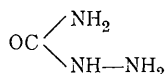


so mußte jede Untersuchung über Salzbildung des Dc vor allem diese Möglichkeit in Betracht ziehen.

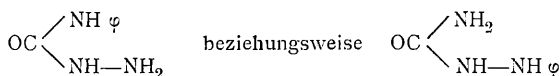
Über die Affinitätsverhältnisse im Dc gewinnen wir einigen Aufschluß durch die Betrachtung seiner Muttersubstanz, des Harnstoffes,



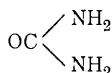
sowie seiner Zwischenverbindungen, des Semicarbazids,



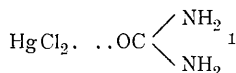
und des Phenylsemicarbazids,



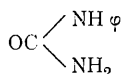
Die Verbindung



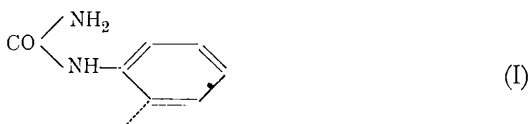
besitzt zweifellos im Carbonylsauerstoff noch Valenzreste, durch deren Absättigung die zahlreichen bekannten, wohldefinierten Metallsalzadditionsverbindungen, z. B.



zustande kommen. Bemerkenswerterweise ist dieses Additionsvermögen bereits im Phenylharnstoff



verlorengegangen. Eine Erklärung hierfür könnte in zweifacher Weise erfolgen: entweder ist in dieser Verbindung bereits ein innermolarer Valenzausgleich erfolgt, der sich durch folgende Formel ausdrücken ließe:²



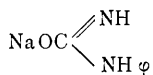
¹ Werther, J. pr., 35, 5.

Daß Kohlenstoffdoppelbindungen aromatischer Körper in Additionsverbindungen Nebenvalenzen betätigen können, ist in den sogenannten Chinhydronen,

oder aber es liegt eine enolisierte Verbindung vor,

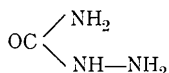


was um so wahrscheinlicher ist, als die Verbindung

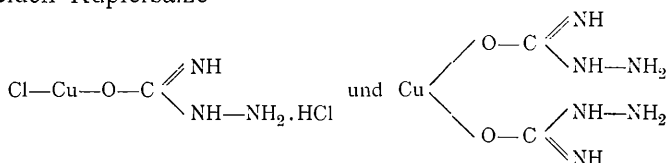


bekannt ist.¹ Auch ein Gleichgewicht zwischen (I) und (II) ist möglich.

Im Semicarbazid

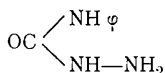


ist gleichfalls keine additionelle Wirksamkeit des Carbonylsauerstoffs mehr vorhanden, denn es sind keine Metalladditionsverbindungen bekannt, wohl aber kann hier noch durch Wanderung des Amid-Wasserstoffs eine Enolisierung erfolgen, die auch durch Isolierung der beiden Kupfersalze



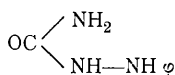
erwiesen ist.

In völliger Übereinstimmung mit dem Verhalten der bisher angeführten Verbindungen steht auch, daß das Phenylsemicarbazid

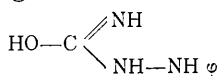


weder echte Salze noch Additionsverbindungen liefert, da hier bei Erhaltung der NH-Gruppe weder eine Enolisierung noch eine freie Carbonylsauerstoffvalenz zu erwarten ist.

Beim Phenylsemicarbazid



ist wohl eine Enolisierung

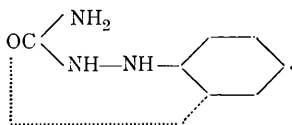


sowie in zahlreichen Additionsverbindungen von Metallsalzen an aromatische Kohlenwasserstoffe hinlänglich erwiesen (P. Pfeiffer, Org. Molek. Verbdgen 1922, p. 16, 199, 164); darüber, daß dieselben auch einen inneren Valenzausgleich herbeizuführen vermögen, siehe F. Feigl, B., 61 (1923), 2083.

¹ Blacher, B., 28, 433.

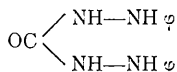
² Thiele und Stange, B., 27, 34.

möglich, jedoch auch ein innerer Valenzausgleich

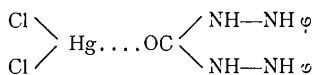


Beide Formeln, die keine freie Affinität am Carbonylsauerstoff mehr zulassen, sprechen gegen die Möglichkeit einer Bildung von Metallsalzen, beziehungsweise von Additionsverbindungen, was durch die Erfahrung auch völlig bestätigt wird.

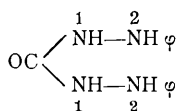
Im Diphenylcarbazonid



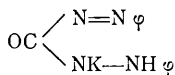
kann nach den bisherigen Überlegungen keine Enolisierung erfolgen, es muß demnach die freie Nebenvalenz am Sauerstoff erhalten bleiben. Die von Ruhemann und Skinner isolierte Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Dc}$ trägt in seiner Koordinationsformel



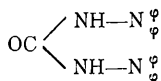
diesem Verhalten auch Rechnung. Hingegen treten beim Dc zum ersten Male gefärbte Metallsalze auf, die frei von Säureresten sind. In Anbetracht der noch am Sauerstoff befindlichen freien Nebenvalenz war von vornherein anzunehmen, daß es sich um innere Metallkomplexsalze handeln müsse, und es war daher zunächst festzustellen, welche der vier Wasserstoffe



substituierbar sind. Cazeneuve der ein K-Salz des Dco herstellte, weist diesem die Formel



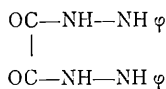
zu. Auch dieses Salz ist gefärbt; bei Annahme eines inneren Metallkomplexsalzes würde aber ein Viererring vorliegen, was nach allen bisherigen Erfahrungen, welche Fünfer- und Sechseringen die größte Stabilität zuweisen, unwahrscheinlich ist. Eine Entscheidung über die Stellung des substituierbaren Wasserstoffs zu treffen, ermöglichten uns Untersuchungen über das Salzbildungsvermögen des Tetraphenylcarbazonids¹



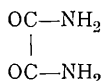
¹ Die Darstellung dieser Verbindung gelang uns nach den Angaben von K. Michaelis, »Über die Reaktion der Gruppe (CO---CX=CX) in Chinon- und

Im Falle der Substitution der 1,1-Wasserstoffe müßte auch diese Verbindung Metallsalze liefern; sämtliche diesbezüglichen Versuche blieben aber erfolglos und es darf demnach geschlossen werden, daß lediglich die 2,2-Wasserstoffe beweglich und für eine Salz-bildung verfügbar sind. Dies steht auch damit in Einklang, daß nur dann und bei gleichzeitiger Absättigung der Sauerstoffnebenvalenz stabile Fünferinge entstehen können.

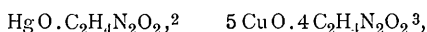
Sehr bemerkenswert ist auch, daß eine Bildung von Metallsalzen scheinbar nur dann erfolgt, wenn gleichzeitig auch ein innerer Valenzausgleich zwischen Metallatom und Sauerstoff möglich ist. Vom Oxalyldiphenylhydrazin



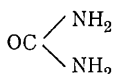
das wir nach der Vorschrift von E. Fischer¹ herstellten, erhielten wir keine Metallsalze trotz des dem Dc ganz analogen Baues. Offenbar liegt hier keine oder bloß eine schwächere Nebenvalenzbetätigung der Sauerstoffatome vor, was auch damit in Übereinstimmung steht, daß vom Oxamid



nur zwei

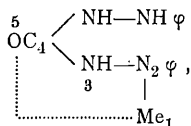


vom Harnstoff



aber eine außerordentlich große Zahl von Metallsalzadditionsverbindungen bekannt ist.

Für die im nachfolgenden beschriebenen farbigen Salze des Dc nehmen wir demnach die Koordinationsformel eines inneren Metallkomplexsalzes an, gemäß



Indonkernen. Über die Reaktionen zwischen asymmetrisch substituierten Hydrazinen und Harnstoffderivaten. Dissertation, Berlin 1909⁴, auf folgende Weise: Es wurden äquimolekulare Mengen von as-Dimethylharnstoff und as-Diphenylhydrazin bei 185° eine halbe Stunde lang verschmolzen. Die Reaktionsmasse ist in heißem Alkohol ziemlich löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in schönen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 236°, die sich an der Luft bläuen.

¹ A., 190, 131.

Dessaigues, A., 82, 233.

³ Scheitz, Marsh, Geuther, Zeitschr. f. Chem., 1868, 301.

die sich bei zweiwertigen Metallen verdoppelt, wobei die Komplexzahl des Metallzentralatoms durch Anlagerung von Neutralteilen noch eine Erhöhung erfahren kann.

Daß geschmolzenes Dc ein spezifisches Reagens für die Elemente der zweiten Hauptgruppe des periodischen Systems ist, wurde schon früher angegeben.¹ Trägt man kleine Mengen von Oxyden oder Chloriden des Hg, Cd, Zn, Mg oder Be in geschmolzenes Dc ein, so entstehen gefärbte Schmelzen, deren Farbe in der hier angegebenen Reihenfolge von blauviolett nach kirschrot übergeht. Die Oxyde und Chloride des Ca, Ba, Sr zeigen diese Farbenreaktion nicht. Auch in wäßrig-alkoholischer Lösung reagieren die vorgenannten Elemente mit Dc, was sich durch den Eintritt von mehr oder weniger intensiver Färbungen erkennen läßt. Dabei besteht eine bemerkenswerte Abhängigkeit von der H-Ionenkonzentration in der Art, daß in der Reihenfolge Hg—Be die Beständigkeit gegen Säure abnimmt. Hg reagiert in einer nicht allzu mineral-sauren Lösung. Cd und Zn reagieren in einer acetatabgestumpften essigsäuren Lösung. Mg und Be reagieren nur noch, wenn sie als Hydroxyde vorliegen. Bei den Salzen des Hg und Cd scheint die Leichtigkeit der Umsetzung mit der Empfindlichkeit der Reaktion parallel zu gehen; diese beträgt beim Hg 1 100.000, beim Cd bloß mehr 1 : 37.000.²

Eine Isolierung der gefärbten Metallsalze aus den Schmelzen gelang nicht, da sich überschüssiges Dc niemals vollständig vom Reaktionsprodukt trennen ließ. Hingegen konnten durch Umsetzung von Metallsalzen und Metallalkylen mit Dc in organischen Lösungsmitteln wohldefinierte Salze gewonnen werden.

A. Quecksilbersalze.

Es wurden bisher durch Umsetzung von Hg-Salzen sowie elementarem Hg mit Dc folgende drei Verbindungen dargestellt: $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Dc}$, Hg_2Dcon , HgDcon . Die erste Verbindung stammt von Ruhemann und Skinner und wurde durch Zusatz einer wäßrigen Lösung von HgCl_2 zu einer alkoholischen Dc-Lösung als tiefvioletter Körper vom Zersetzungspunkt 135° erhalten. Die Analyse stimmt auf die Formel HgCl_2Dc . Obwohl in dieser Doppelverbindung lediglich unverändertes Dc und HgCl_2 vorhanden ist, machen die Autoren eine oxydierende Wirkung des HgCl_2 für die Farbgebung verantwortlich. Nun findet eine oxydierende Wirkung des HgCl_2 aber erst dann statt, wenn man die Verbindung mit Wasser kocht, wobei der Körper unter Hg_2Cl_2 -Abscheidung zu einer zähen, teerigen Cl-haltigen Masse oxydiert wird. Das Vorhandensein von unverändertem HgCl_2 schließt das Vorliegen eines inneren Metallkomplexsalzes aus. In Analogie zu der Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{OC}:(\text{NH}_2)_2$ ist

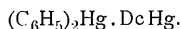
¹ Feigl, Chem. Zeitung 1923, 47, 326.

² Feigl und Neuber, Zeitschr. f. anal. Chem., 62 (1923), 369.

auch hier eine Anlagerungsverbindung anzunehmen und damit wäre nachgewiesen, daß auch farblose Salze befähigt sind, mit farblosen Komponenten gefärbte Additionsverbindungen zu liefern. Die beiden anderen Salze hingegen dürften wohl als innere Metallkomplexsalze aufgefaßt werden.

Die Tatsache, daß Dc mit HgCl_2 und mit Hg-Acetat unter Bildung von Verbindungen reagiert, die koordinationschemisch ganz verschiedenen Salztypen angehören (Anlagerungsverbindungen und innere Metallkomplexsalze), veranlaßte uns, organische Hg-Verbindungen auf Dc einwirken zu lassen, um festzustellen, welche Reaktionsprodukte hierbei entstehen.

I. Mercuridiphenyl-Mercuridiphenylcarbазid.



Darstellung: 2 Mol $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^1$ vom Schmelzpunkte 120° und 1 Mol Dc werden in Toluol, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, gelöst und am Wasserbad auf 50° erhitzt. Stärkeres Erhitzen ist unzulässig, da sonst Zersetzung unter Abscheidung von Hg-Tröpfchen eintritt. Im Verlauf einiger Stunden geht die Farbe der Lösung von rot nach violett über, wird immer intensiver und schließlich scheiden sich prachtvoll glänzende dunkelgrüne Nadeln ab. Dieselben werden abgesaugt, durch Aufkochen mit Methylalkohol von etwa zurückgebliebenem, unverändertem Ausgangsmaterial gereinigt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Filtrat kann am Wasserbade weiter erhitzt und eine Abscheidung von Krystallen der Verbindung mehrmal wiederholt werden.

Eigenschaften: Dichroitische Nadeln, im auffallenden Licht grün, im durchfallenden violett gefärbt. Zersetzungspunkt zirka 200° , unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln unter Zersetzung; am besten löslich in Schwefelkohlenstoff und Pyridin, in welchen sie sich aber gleichfalls zersetzen. Mit Säuren und Alkalien tritt sofort Zersetzung ein.

Analyse.

Gef.: Hg $50 \cdot 33 \%$ (gravimetrisch), C $37 \cdot 43 \%$, H $2 \cdot 86 \%$, N $7 \cdot 29 \%$,
50·03 (maßanalytisch).

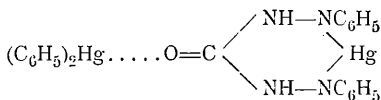
Ber.: Hg $50 \cdot 43 \%$, C $37 \cdot 77 \%$, H $2 \cdot 79 \%$, N $7 \cdot 05 \%$.

Die Hg-Bestimmung erfolgte nach Zersetzen der Verbindung durch Erhitzen mit H_2SO_4 , konzentriert, und K_2SO_4 in einem mit Steigrohr versehenen Kolben und Oxydation des dabei gebildeten Hg (I)-Salzes durch KMnO_4^2 gravimetrisch als Sulfid und maßanalytisch durch Titration mit KCNS (Rupp und Nöhl, l. c.).

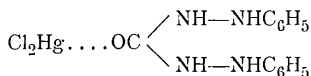
Was die Koordinationsformel dieser Verbindung anlangt, so wäre dieselbe entweder als reine Anlagerungsverbindung aufzulösen:

¹ Hergestellt nach Pfeiffer und Truskier, B., 37 (1904), 1127.

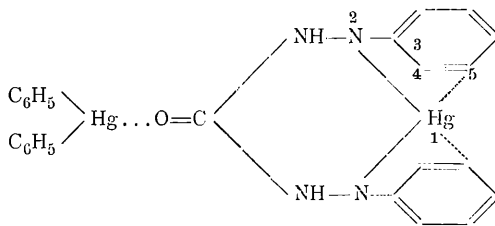
² Rupp und Nöhl, Zeitschr. für anal. Chem., 45 (1906), 122.



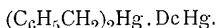
analog



oder als inneres Komplexsalz bei gleichzeitiger Anlagerung des Quecksilberalkyls gemäß:¹



II. Mercuridibenzyl-Mercuridiphenylcarbaid.



Darstellung: 2 Mol $Hg(C_6H_5CH_2)_2$ ² vom Schmelzpunkte 115° und 1 Mol Dc werden in Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol gelöst und im übrigen wie bei der Darstellung der vorher beschriebenen Verbindung verfahren.

Eigenschaften: Die Nadeln zeigen ebenfalls Dichroismus und sind im auffallenden Lichte von satter grasgrüner Farbe mit einem Stich ins Blaue. Im durchfallenden Lichte sind sie ebenfalls dunkelviolett. Zersetzungspunkt zirka 150° . Die Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr dieselben wie bei der Mercuridiphenylverbindung, sie ist jedoch noch leichter zersetzlich als diese.

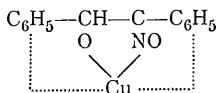
Analyse.

Gef.: Hg 48·35 0/0; C 38·73 0/0, H 3·055 0/0.

Ber.: 48·71 39·36 3·182

Die Konstitution der Dibenzylverbindung dürfte zweifellos die gleiche sein wie die der Diphenylverbindung.

¹ Diese Formel würde der Fähigkeit der Phenylgruppe entsprechen, sich an der Bildung innerer Metallkomplexsalze zu beteiligen, wofür im Kupferbenzoinoxim



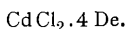
(F. Feigl, B., 61 [1923], 2083) der erste Beweis erbracht wurde.

² Hergestellt nach P. Wolf, B., 46 (1913), 64.

Wir versuchten auch, Hg_2Dco , welches nach Cazeneuve dargestellt worden war, mit Hg -Diphenyl und -Dibenzyl in Alkohol, Benzol und Toluol zu verbinden. Die Versuche blieben ergebnislos, es trat bald Zersetzung ein. Ebenso wenig gelang es, Hg -Salze bei Gegenwart von Pyridin mit alkoholischer Dc -Lösung zu verbinden, da die Umsetzung durch ausfallende Hg -Pyridinsalze verhindert wurde. Diese negativen Versuche können als ein Beweis dafür angesehen werden, daß in den beiden hier beschriebenen Verbindungen Salze des Dc und nicht des Dco vorliegen.

B. Cadmiumsalze.

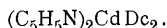
III. Cadmiumchlorid-Diphenylcarbазid.



Diese Verbindung stellte F. Neuber¹ auf folgende Weise dar: CdCl_2 wurde mit Dc in alkoholischer Lösung erwärmt, wobei eine tiefblaurote Lösung entstand. Mit Wasser ließen sich rotviolette Flocken ausfällen, die in 90prozentigem Alkohol gelöst, nach mehrtägigem Stehen gelbgrünschillernde mikroskopische Nadeln auschieden. Die Verbindung schmilzt bei 150° und zersetzt sich bei zirka 205° , ist löslich in starkem Alkohol, Chloroform, Benzol und Toluol. Die Analyse ergab folgende Werte:

Gef.:	Cd 9·76 0/10	Cl 6·16 0/10	C 54·59 0/10	H 4·90 0/10	N 19·99 0/10
Ber.:	9·72	6·08	54·16	4·83	19·32

IV. Dipyridin-Cadmiumdiphenylcarbазid.



Darstellung: 1 g Dc , 3 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ und 2 g Pyridin (im folgenden mit Py bezeichnet) werden in Alkohol gelöst und 20 Stunden am Wasserbad erhitzt, wobei Kochen zu vermeiden ist. Sollten sich in der tiefrot gefärbten Lösung basische Cd -Salze ausscheiden, so werden diese durch Zusatz weniger Tropfen Essigsäure gelöst. Man prüft dann auf folgende Weise, ob eine vollständige Umsetzung eingetreten ist: eine Probe wird mit Wasser soweit verdünnt, daß die Lösung noch klar bleibt (eine eventuelle Trübung wird wieder in Alkohol gelöst) und über Nacht stehen gelassen. Scheiden sich blaugrün schillernde Nadeln aus, so wird die Hauptmenge analog behandelt. Sollte aber noch unverändertes Dc ausfallen, so muß weiter am Wasserbad erhitzt werden. Die nach 24stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und die Mutterlauge weiter mit Wasser verdünnt, wodurch noch eine zweite und dritte Krystallabscheidung erzielt werden kann. Die Krystalle werden zur Reinigung zunächst mit Wasser bis zum Verschwinden einer

¹ Dissertation, Wien 1922.

Cd-Reaktion gewaschen, dann mit Methylalkohol aufgeköcht, um unverändertes Dc zu entfernen, und im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Dunkelblaugrüne dichroitische Nadeln, welche im durchfallenden Licht rubinrot sind und sich unter 100° ohne zu schmelzen zersetzen, wodurch es unmöglich wird, auf diese Weise (Erhitzen) zu einem Py-freien Körper zu gelangen. Wasserunlöslich, in organischen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten noch in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton mit kirschroter bis blauvioletter Farbe. In Essigsäure mit roter Farbe löslich unter langsamer Zersetzung, durch verdünnte Mineralsäuren tritt sofortige Zersetzung ein. Mit KOH erwärmt, tritt Py-Entwicklung auf unter Zersetzung der Verbindung.

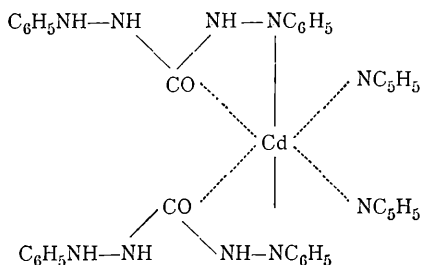
Analyse.

Gef.: Cd $14.94 \frac{0}{10}$, C $56.99 \frac{0}{10}$, H $4.35 \frac{0}{10}$, N $18.23 \frac{0}{10}$.
15.07

Ber.: 14.93 57.40 4.82 18.61

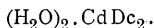
Die Cd-Bestimmung wurde derart durchgeführt, daß der Körper mit konzentrierter H_2SO_4 und K_2SO_4 im Kjeldal-Kolben bis zum Farbloswerden erhitzt und nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Soda mittels H_2S gefällt und durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat bestimmt wurde.

Konstitution:



Demnach ist der Körper durch Anlagerung von 2 Mol Py ein inneres Metallkomplexsalz mit der Koordinationszahl 6.

V. Cadmium-diaquo-didiphenylcarbazid.



Darstellung: 1 g Dc und 3 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ werden in Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von NH_3 (konzentriert), versetzt. Man erhitzt mehrere Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung und läßt über Nacht stehen. Es fallen Krystalle aus, die abfiltriert und mit verdünntem, HN_4Cl -haltigem HN_3 gewaschen werden, um mitgefallene basische Cd-Salze zu entfernen. Die verbleibenden dunkelblaugrün gefärbten Krystalle werden zur Entfernung von unverändertem Dc mit CH_3OH aufgeköcht und abgesaugt.

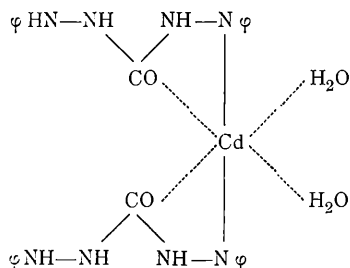
Die Eigenschaften sind die gleichen wie bei der Py-haltigen Verbindung. Beim Kochen mit KOH wird der Körper zerstört.

Analyse.

Gef.: Cd 17.55% , N 17.31% .

Ber.: 17.87 17.76

Konstitution:



VI. Cadmium-didiphenylcarbazid.

 CdDc_2 .

Diese Verbindung kann auf folgende zwei Arten hergestellt werden:

1. Acetatmethode.

1 g Dc und 2 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ werden in 50 cm^3 Alkohol unter Erwärmen gelöst und hierauf 1 g Natriumacetat zugesetzt. Die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wird nun 10 Stunden auf dem Wasserbad auf zirka 75° erwärmt und hierauf mit zirka 50 cm^3 Wasser versetzt, wobei die Lösung noch klar bleiben soll. Falls sich die Flüssigkeit trübt oder ein Niederschlag entsteht, ist dieser durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol gerade wieder aufzulösen. Schon nach wenigen Stunden beginnt die Abscheidung schöner blaugrüner Nadeln. Man läßt über Nacht auskrystallisieren, saugt ab und verdünnt die Mutterlauge mit Wasser, wodurch noch eine zweite Krystallabscheidung erzielt wird. Die gesammelten Krystalle werden mit Wasser Cd-frei gewaschen und mit Methylalkohol ausgekocht.

2. Anilinmethode.

1 g Dc, 2 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ und $\frac{1}{2}$ g frisch destilliertes Anilin werden wie oben behandelt; es scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ein konsistentes Öl ab, von welchem dekantiert wird. Das Öl wird mit Wasser Cd-frei gewaschen und in wenig warmem Äthyl- oder Methylalkohol aufgenommen. Nach einigen Stunden scheiden sich Krystalle ab, die mit Wasser gewaschen und mit wenig Methylalkohol gereinigt werden. Die Ausbeute nach der ersten Methode ist besser als die nach der zweiten.

Eigenschaften: Blaugüne dichroitische Nadeln, Löslichkeitsverhältnisse die gleichen wie beim Py- und Aquokörper. Zersetzung bei zirka 200° unter Sinterung.

C. Zinksalze.

VII. Zink-didiphenylcarbазid.



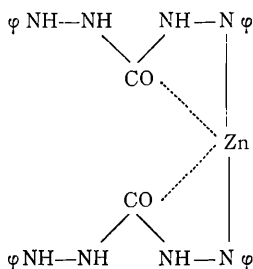
Darstellung: 1 g Dc (2 Mol) wird in 300 cm^3 wasserfreiem Benzol gelöst. Unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade wird der Kolben, in welchem sich die benzolische Lösung befindet, mit trockenem H gefüllt. Hierauf läßt man unter fortwährendem Einleiten von H durch den wenig gelüfteten Stopfen eine Ampulle, enthaltend 1 g (1 Mol) Zinkdiäthyl, in den Kolben gleiten und zerdrückt sie mit Hilfe eines Glasstabes. Die Flüssigkeit färbt sich schwach smaragdgrün, welche Farbe beim weiteren Erwärmen am Rückflußkühler über grün und blau in dunkelviolet übergeht. Nun wird das Benzol am Wasserbade so weit abgedampft, daß eine weiche violette Masse zurückbleibt.¹ Diese wird in 200 cm^3 Alkohol aufgenommen und filtriert. Nach mehreren Tagen scheiden sich aus dem Filtrate große dunkelgrüne Krystalle aus, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden können.

Eigenschaften: Dunkelgrüne Nadeln beginnen sich unter 100° zu zersetzen, schmelzen aber erst bei 180° Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther (rotviolett) und Schwefelkohlenstoff (blauviolett), ziemlich leicht löslich in Aceton (kirschrot) und Benzol (weinrot), leicht löslich in heißem Äthyl- und Methylalkohol (rotviolett), sehr leicht löslich in Chloroform, aus welchem die Verbindung nicht krystallisiert, sondern sich in Lamellen abscheidet. Zersetzlich in Mineralsäuren und langsam auch in Essigsäure.

Analyse.

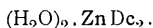
Gef.: Zn 12.04 %. Ber.: Zn 11.93 %.

Konstitution (ganz analog der Cd-Verbindung):



¹ Diese Darstellung des Zn-Salzes macht wohl eine gleichzeitige Oxydation, die zu einer Diphenylcarbazonbildung (Dco) nötig wäre, unmöglich. Aus diesem Grunde und weil analog gebaute Zn- und Cd-Salze auch ohne Luftabschluß darstellbar sind, nehmen wir an, daß sämtliche hier beschriebene Verbindungen Metallcarbaceide sind. Für die Charakterisierung derselben als Innerkomplexsalze erscheint uns die Frage, ob es sich um Dc- oder Dco-Verbindungen handelt, von geringerer Bedeutung. Es gelang uns auch nicht, diesbezüglich eine Entscheidung herbeizuführen; bei der Zersetzung von $\text{CdDc}_2 \cdot 2 \text{Py}$ mit verdünnter HCl im CO_2 -Strome erhielten wir wohl Dco, doch könnte diese Verbindung auch unter H-Austritt aus primär entstehendem Carbacid sich gebildet haben.

VIII. Zink-diaquo-didiphenylcarbaid.



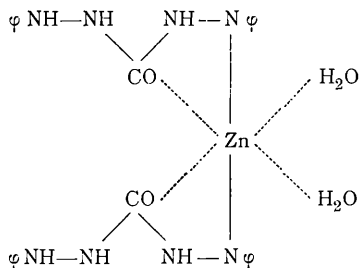
Darstellung: 1 g Dc und 3 g Zinkacetat werden in 50 cm^3 Alkohol unter Zusatz von 10 cm^3 Pyridin (zur Abstumpfung der freiwerdenden Säure) gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Sollte sich hierbei basisches Zn-Acetat ausscheiden, so wird dieses durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Essigsäure gelöst. Nach dem Erkalten gießt man die tiefrote Flüssigkeit in eine Krystallisierschale und verdünnt mit soviel Wasser, daß noch keine Trübung entsteht. Es fallen dann nach längerem Stehen glänzende grüne Nadeln aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert werden.

Eigenschaften: Dichroitische blaugrüne Nadeln, im durchfallenden Licht kirschrot. Schmelzpunkt 178.5° unter Zersetzung. Die Eigenschaften sind die gleichen wie bei dem vorher beschriebenen Körper.

Analyse.

Gef.:	Zn 11.44 0/0,	C 53.26 0/0,	H 5.34 0/0,	N 19.15 0/0.
Ber.:	11.20	53.46	5.18	19.19

Konstitution (ganz analog der Cd-Verbindung):



Die Konstitution entspricht einem inneren Metallkomplexsalze, dem noch 2 Mol Wasser angelagert sind.

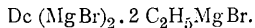
D. Magnesiumsalze.

Bei der Umsetzung von Mg-Salzen mit Dc in analoger Weise wie beim Zn und Cd konnten nur so geringe Ausbeuten erzielt werden, daß keine Analyse möglich war:

0.6 g MgCl_2 und 0.9 g Natriumacetat werden in 5 cm^3 Alkohol gelöst, vom ausgeschiedenen NaCl abfiltriert, $\frac{1}{2}$ g Dc hinzugefügt und nach Zugabe von $2\frac{1}{2}$ cm^3 Pyridin und $2\frac{1}{2}$ cm^3 Wasser aufgeköcht. (Bei längerem Erwärmen tritt infolge des Wasserzusatzes Zersetzung ein, wird ein Zusatz von Wasser unterlassen, so scheiden sich Mg-Py-Salze ab.) Man läßt über Nacht stehen und verdünnt

mit Wasser auf das Doppelte. Nach zweitägigem Stehen haben sich am Boden des Probeglasses mikroskopisch kleine, grünglänzende Krystalle abgesetzt.

IX. Dimagnesiumdibromid - diphenylcarbazid - diäthylmagnesiumbromid.



Diese Verbindung konnte wohl nicht in analysenreiner Form gewonnen werden, wohl aber ein Zersetzungsprodukt, aus welchem sich die obige Formel ergibt.

Darstellung: Aus 10 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 2 g Mg und 40 cm^3 absolutem Äther wird ein Grignard'sches Menge hergestellt, dieses in einen Scheidetrichter gegossen und durch Glaswolle in einen Kolben gefüllt, in welchem sich 4 g Dc gelöst in 400 cm^3 trockenem Benzol befinden. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad unter Einleiten von trockenem H färbt sich die Flüssigkeit nach wenigen Minuten tief dunkelviolet. Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade wird die Lösung 10 Stunden gut verkorkt stehen gelassen, wobei sich dunkelvioletten Krystalle abscheiden. Diese werden in der Schlenk'schen Apparatur im N-Strom filtriert, mehrmals mit Äther gewaschen und, da sie wegen ihrer äußerst feinkrystallinischen Struktur auch durch mehrstündiges Durchleiten von N nicht getrocknet werden konnten, aus der Schlenk'schen Apparatur herausgenommen und über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Violette, sehr feine Krystalle, ziemlich leicht löslich in Äther, weniger in Benzol. Sehr leicht veränderlich an der Luft unter Lichttrotfärbung.

Bei der Überführung in den Vakuumexsikkator erlitt der Körper bereits teilweise Zersetzung. In dem noch violetten Produkt wurde Mg und Br bestimmt:

Gef.: Mg 12·00 %, Br.: 38·59 %.

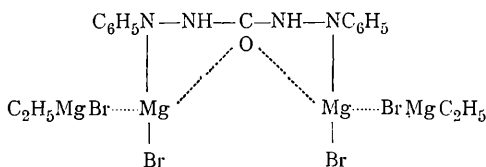
Das entspricht einem Atomverhältnis $\text{Mg}:\text{Br} = 1\cdot02:1$. Die beiden Elemente stehen also hier im selben Verhältnis wie in der Grignard'schen Verbindung selbst.

Es war nun festzustellen, wieviel Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ mit 1 Mol Dc reagiert haben. Zu diesem Zwecke wurde der Körper an der Luft bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen, wobei er sich, wie bereits erwähnt, unter Zersetzung und Wasseraufnahme in ein lichtsches Produkt verwandelte, welches sich, wie die Analyse zeigt, als ein Gemisch von $\text{Dc} + 4(\text{MgOHBr} + 4 \text{H}_2\text{O})$ erwies:

Gef.:	Mg 10·26 %	Br 33·12 %	C 14·53 %	H 5·46 %	N 5·49 %
Ber.:	9·58	31·48	15·37	4·96	5·51

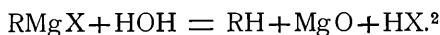
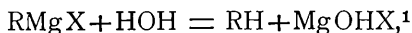
Die gefundenen höheren Mg- und Br-Werte rühren vermutlich daher, daß der ursprüngliche Körper noch mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ verunreinigt

war. Auf Grund dieser Zusammensetzung nehmen wir für die ursprüngliche Verbindung folgende Konstitutionsformel an:

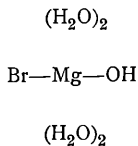


Nach dieser Formel besitzt jedes am Dc hängende Mg-Atom die Koordinationszahl 4 und ein unverändertes Grignard-Molekül angelagert. Die rote Farbe des obigen Gemisches läßt sich mit Methylalkohol extrahieren und rührt vermutlich von geringen Mengen einer Mg-Dc-Verbindung her, die neben der Grignard'schen Verbindung entstanden ist.

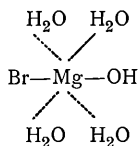
Die Feststellung der Verbindung $\text{MgOHBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durch Zersetzung der grignardartigen Dc-Mg-Verbindung gestattet einen Einblick in das Wesen der Grignard'schen Reaktion. Bekanntlich erfolgt die Zersetzung der Grignards durch Wasser oder OH-Verbindungen unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und Hinterlassung basischer Mg-Halogenide. Für die dabei stattfindende Umsetzung werden in den Lehrbüchern der organischen Chemie folgende Gleichungen angeführt:



Durch die Feststellung der durch Umsetzung der Verbindung $\text{Dc}(\text{MgBr})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ entstehenden Produkte erscheint nachgewiesen, daß tatsächlich die Verbindung $\text{MgOHBr} + 4\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird. Diese Verbindung ist koordinationschemisch aufzufassen als



mit der Koordinationszahl 4 oder als



mit der Koordinationszahl 6.

¹ Gattermann, Praxis der org. Chem., 1919, 327

² Houben-Weyl, Methoden, 1923, II, 296.

Zusammenfassung.

Das Dc stellt ein spezifisches Reagens auf Elemente der 2. Gruppe des periodischen Systems dar. Es entstehen durch Umsetzung mit Metallsalzen und Metallalkylen Carbazide und nicht wie bisher angenommen wurde Carbazone, was durch die Darstellung von neun neuen Salzen des Hg, Cd, Zn und Mg wahrscheinlich gemacht wird. Sämtliche Salze sind typische innere Metallkomplexsalze von intensiver Farbe. Die Metallsubstitution erfolgt an einem 2-Wasserstoff des Dc, bei gleichzeitiger Nebenvaleanzabsättigung am Carbonylsauerstoff, beziehungsweise beim Hg auch an den Phenylgruppen. Die Komplexzahl des Zentralatoms kann in einigen Salzen durch Anlagerung von Neutralteilen (H_2O , Py) eine Erhöhung erfahren. Das Verhalten des Dc ordnet sich koordinationschemisch in bezug auf Salzbildung und additionelle Wirksamkeit vollständig den Eigenschaften anderer Harnstoffderivate an, wie im besonderen ausgeführt wurde.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: [133_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Feigl Fritz

Artikel/Article: [Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität. 115-132](#)