

als auch durch die am überlebenden Meerschweinchen-Darm hervorgerufene Kontraktion nachgewiesen. Da diese physiologische Reaktion nicht so empfindlich ist wie diejenige mit Histamin, haben wir es vorgezogen, die Acetylierung⁸⁾ der zu prüfenden, zur Trockne gebrachten Lösungen dann vorzunehmen, wenn wir uns der Abwesenheit des Cholins im Anoden-Raum, bzw. nach erfolgter Elektrolyse in der Mittelzelle, versichern wollten.

161. B. Emmert und R. Jarczynski: Über einige innere Komplexsalze des zweiwertigen Eisens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 26. Februar 1931.)

Wie bekannt, bilden Acetyl-aceton, Benzoyl-aceton, Acetessigester sehr charakteristische Innerkomplexsalze mit einer Reihe von Metallen, darunter auch mit dreiwertigem Eisen. Dagegen sind die zugehörigen Ferro-Salze nicht oder wenig beschrieben. Zu erwähnen ist hier hauptsächlich eine Beobachtung von Reihlen, Gruhl und v. Hessling¹⁾. Diese Autoren erhielten durch Einwirkung von Acetyl-aceton auf Eisen-carbonyl bei starker Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, neben Ferri-acetyl-acetonat und einem in seiner Konstitution nicht aufgeklärten Produkt, eine farblose, ungemein luft-empfindliche Substanz, die als Eisen(II)-acetyl-acetonat angesprochen wurde. Doch konnte dieses Produkt selbst nicht analysiert werden, sondern nur sein schwarzes Oxydationsprodukt, für das Reihlen und seine Mitarbeiter die Formel eines Peroxydes $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]_2\text{O}_2$ in erster Linie in Betracht ziehen.

Einen ersten Hinweis, unter welchen Umständen derartige innerkomplexe Ferro-Salze sich etwa leicht bilden können, entnahmen wir einer Arbeit Tschugaeffs²⁾, nach der Dimethyl-glyoxim mit Ferro-Salzen leicht bei Gegenwart von Pyridin unter Bildung einer Additionsverbindung des Dimethyl-glyoxim-Eisens(II) mit 2 Mol. Pyridin (I) reagiert, während das von Addenden freie Dimethyl-glyoxim-Eisen(II) nicht ohne weiteres zu entstehen scheint. Als wir dementsprechend Acetyl-aceton oder die anderen, oben genannten Stoffe auf Ferrosulfat bei Gegenwart eines Überschusses von Pyridin einwirken ließen, erhielten wir die folgenden Verbindungen:

Acetyl-aceton-Eisen(II) + 2 Pyridin (Formel II),

Benzoyl-aceton-Eisen(II) + 2 Pyridin (analog Formel II),

Acetessigester-Eisen(II) + 2 Pyridin (Formel III)³⁾.

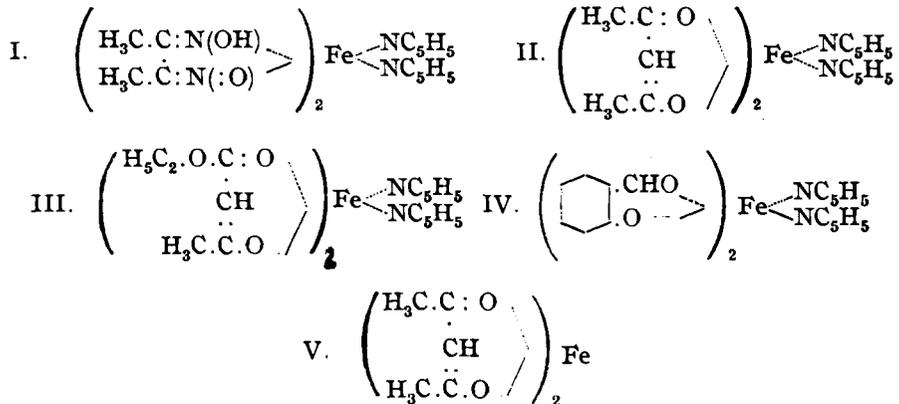
⁸⁾ M. Guggenheim u. W. Löffler, Biochem. Ztschr. **74**, 209 [1916].

¹⁾ A. **472**, 275, 283 [1929].

²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **46**, 158 [1905], **80**, 401 [1914].

³⁾ Wie leicht ersichtlich, müssen hier *cis*- und *trans*-Formen existieren. Wir erhielten bisher jeweils nur eine Form.

Nach der gleichen Methode entstand aus Salicylaldehyd
 Salicylaldehyd-Eisen(II) + 2 Pyridin (Formel IV)⁴.



Die Acetessigester-Verbindung ist gelbgrün, die andern sind annähernd schwarz (mit braunrotem oder violetterem Strich). Als echte Innerkomplexsalze sind sämtliche Verbindungen löslich in organischen Solvenzien, schwer oder kaum löslich in Wasser. Werden die Substanzen durch Erwärmen mit konz. Salzsäure zerstört, so läßt sich durch die Reaktion mit Ferricyankalium nachweisen, daß das Eisen in der Ferro-Form vorliegt.

Wurden statt Pyridin Trialkylamine oder Piperidin mit Acetylaceton und Ferrosulfat in wäßriger Lösung zusammengebracht, so erhielten wir nicht die erwarteten Additionsverbindungen des innerkomplexen Eisen-Salzes mit diesen Aminen, sondern es entstand immer wieder die gleiche braungelbe Substanz, welche sich als eine Additionsverbindung des Acetylaceton-Eisens(II) mit 1½ Mol. Wasser⁵) erwies. Bei Gegenwart von wenig verd. Ammoniak bildete sich dieselbe Verbindung; die Verwendung von viel Ammoniak führte dagegen zu einem Produkt von der Zusammensetzung: Acetylaceton-Eisen (II) + 2NH₃.

Beim Entwässern des eben genannten Acetylaceton-Eisens + 1½H₂O hinterblieb ein orangefarbenes Pulver, welches wir für die — durch Zersetzung vielleicht etwas verunreinigte — Grundsubstanz (V) halten. Bei stark vermindertem Druck läßt sich diese Substanz durch Sublimation reinigen. Die so erhaltenen braunroten Krystalle besitzen die Zusammensetzung des Acetylaceton-Eisens(II). Pyridin addieren sie unter deutlicher Selbsterwärmung, wobei die der Formel II entsprechende Additionsverbindung entsteht. Wegen seiner Farbe⁶) und relativ großen Luft-Beständigkeit können wir das von uns dar-

⁴) Das pyridin-freie Ferro-Salz der letzten Substanz wurde schon von Zetzsche, Silbermann u. Vieli, Helv. chim. Acta 8, 596 [1925], hergestellt.

⁵) Eher noch hätten wir eine Additionsverbindung mit zwei Mol. Wasser erwartet. Bei der Durchsicht der Literatur fanden wir jedoch, daß auch noch andere Innerkomplexsalze, welche 1½ Mol. Wasser enthalten, existieren, so das Blei-, Zink-, Kobalt-Salz des 8-Oxy-chinolins; vergl. J. J. Fox, Journ. chem. Soc. London 97, 1119 [1910]; C. 1910, II 478.

⁶) Mag die Farbe auch durch spurenweise Zersetzung während der Sublimation etwas modifiziert sein, so können wir doch die Substanz nicht für farblos halten.

gestellte Produkt nicht mit dem von Reihlen, Gruhl und v. Hessling beschriebenen für identisch erachten.

Alle genannten Verbindungen sind im trocknen Zustand einigermaßen beständig, oxydieren sich aber, solange sie feucht sind, ziemlich rasch zu Ferri-Verbindungen. Unter Lösungsmitteln quantitativ durchgeführte Oxydationsversuche ergaben, daß dabei mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als der Überführung der Ferro- in die Ferri-Stufe entspricht. Es wird also Sauerstoff — vielleicht unter vorangehender Bildung von Peroxyden — aktiviert, so daß er die organische Komponente oder das Lösungsmittel, z. B. Alkohol, oxydieren kann.

Beschreibung der Versuche.

Bei der Darstellung der folgenden Verbindungen ist es nötig, den Luft-Zutritt zu beschränken. Die Herstellung und die Krystallisation wurden daher in gut verschließbaren Gefäßen vorgenommen, deren Größe so gewählt war, daß sie durch die Lösung möglichst angefüllt wurden; gewaschen und trocken gesaugt wurden die Substanzen in Kohlendioxyd-Atmosphäre. Endgültig getrocknet wurde auf Ton über Chlorcalcium, wobei die Luft möglichst rasch bis auf den Bruchteil eines Millimeters Druck entfernt wurde.

Acetyl-aceton.

Acetyl-aceton-Eisen(II) + 2 Pyridin: Zu einer gesättigten, wäßrigen Lösung von 2 g Ferrosulfat werden 4 ccm Pyridin und zu der nun smaragdgrünen Mischung rasch 3–4 g Acetyl-aceton gegeben⁷⁾. Die Farbe schlägt sofort in dunkelrot um, und es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der mit wenig Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wurden 2 g des Rohprodukts in 6 ccm Pyridin unter schwachem Erwärmen gelöst und durch Zugabe von 8 ccm Wasser und Abkühlen wieder zur Krystallisation gebracht. Oktaeder-förmige, dunkelbraunrote Krystalle. Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Petroläther und Äther, leichter in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Pyridin. Lösungsfarbe rotbraun.

0.0484 g Sbst.: 0.1030 g CO₂, 0.0263 g H₂O. — 0.6038 g Sbst. verbrauchten nach der Destillation mit Kalilauge zur Pyridin-Bestimmung 30.5 ccm *n*/₁₀-HCl⁸⁾.

C₁₀H₁₄O₄Fe, 2 C₅H₅N. Ber. C 58.25, H 5.87, Pyr 38.37.

Gef. „ 58.04, „ 6.08, „ 39.94.

Um den Sauerstoff-Verbrauch bei der Selbst-Oxydation zu messen, wurde die Substanz in ein Wäggläschen eingeschmolzen und dieses in einer Schüttelflasche, die mit einer Gasbürette verbunden war und neben Sauerstoff 50 ccm Alkohol als Lösungsmittel enthielt, zertrümmert. Sperrflüssigkeit Wasser. 0.8567, 0.9393 g Sbst. verbrauchten 25.1, 23.6 ccm O₂ (18°, 754 mm), (18°, 754 mm), d. h. ein Mol. Sbst. verbrauchte 1.96, 1.68 Äquiv. Sauerstoff.

Acetyl-aceton-Eisen(II) + 2NH₃: Zu einer etwas angewärmten Mischung von 3 g Acetyl-aceton, 7 ccm konz. Ammoniak und 10–15 ccm

⁷⁾ Man kann auch eine Mischung von Pyridin und Acetyl-aceton zugeben.

⁸⁾ Bei der Titration wurde nach Kolthoff: Maßanalyse II, S. 66 [1928], ein Gemisch von Dimethylamino-azobenzol und Methyleneblau als Indicator verwendet. Die Genauigkeit dieser bequemen Methode ist hier neben der Verbrennung hinreichend, wenn auch wegen des Umschlag-Bereichs ein Fehler von ca. 1/2 ccm *n*/₁₀-Lösung hereinkommen mag.

Methylalkohol wurden unter ständigem Umrühren durch einen Stickstoffstrom langsam 2.5 g Ferrosulfat in 30 ccm Wasser gegeben. Der kupferrote Niederschlag wurde mit Wasser-Methylalkohol-Gemisch (2 : 1) gewaschen und über Kali bei ca. 20 mm Druck getrocknet. Die Substanz gibt langsam Ammoniak ab.

0.0366 g Sbst.: 0.0562 g CO₂, 0.0233 g H₂O. — 0.6354 g Sbst. verbrauchten nach der Destillation mit Kali 39.8 ccm n_{10} -HCl.

C₁₀H₁₄O₄Fe, 2 NH₃. Ber. C 41.66, H 7.00, NH₃ 11.83.
Gef. „ 41.87, „ 7.12, „ 10.68.

Acetyl-aceton-Eisen(II) + 1 $\frac{1}{2}$ H₂O: Eine Lösung von 2 g Ferrosulfat wurde mit einem Gemisch von 4 g Acetyl-aceton und 4 g Piperidin versetzt und darauf unter Umrühren mit Wasser oder auch Äther auf 50 ccm aufgefüllt. Nach einigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser, wenig Alkohol und Äther gewaschen. Braungelbe, mikroskopische Prismen. Löslichkeit ähnlich wie bei der Pyridin-Verbindung; Lösungsfarbe gelb bis rot.

0.0422, 0.0406 g Sbst.: 0.0656, 0.0638 g CO₂, 0.0232, 0.0226 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₄Fe, 1 $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 42.71, H 6.09. Gef. C 42.40, 42.86, H 6.15, 6.23.

0.7518, 0.5466 g Sbst. verbrauchten in Alkohol 30.0, 19.0 ccm O (15°, 752 mm), (16°, 734 mm), d. h. 1 Mol. Sbst. verbraucht 1.84, 1.56 Äquiv. Sauerstoff.

Acetyl-aceton-Eisen(II): Die zuletzt beschriebene Substanz wurde in einen Sublimations-Apparat, bestehend aus einem 4 cm weiten, unten geschlossenen Glasrohr, in dessen Achse ein Kühler von 1.3 cm Durchmesser durch Schliff eingehängt war, gebracht. Der Abstand zwischen dem Boden des Mantelgefäßes, wo die Substanz ausgebreitet war, und dem Kühler betrug 3.5 cm. Unter ständigem Evakuieren auf 0.1 — 1 mm Druck wurde — ohne zunächst den Kühler zu füllen — zur Entwässerung 4 Stdn. auf 80° erwärmt. Die Farbe der Substanz geht dabei in orange über. Jetzt erst wurde der Kühler in Tätigkeit gesetzt und das Mantelgefäß im Phosphorsäure-Bad auf 145—150° erhitzt. An den Kühler sublimiert das Acetyl-aceton-Eisen als braunrotes Krystallpulver, während ein geringfügiger gelber Substanzrest zurückbleibt. Im evakuierten Röhrchen erhitzt, färbt sich die Verbindung über 150° dunkel, beginnt bei etwa 170° zu sintern und schmilzt dann ziemlich scharf bei 201°.

0.0494 g Sbst.: 0.0852 g CO₂, 0.0238 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₄Fe. Ber. C 47.25, H 5.56. Gef. C 47.04, H 5.39.

Wurde die entwässerte Substanz vor der Sublimation analysiert, so schwankte die Zusammensetzung von Substanzproben verschiedener Versuche einigermassen, z. B.: Gef. C 47.79, 46.25, H 5.94, 5.24.

Benzoyl-aceton-Eisen(II) + 2 Pyridin: 3 g Ferrosulfat in wenig Wasser wurden mit einer Lösung von 4 g Benzoyl-aceton in 10 ccm Pyridin vermischt und 60—70 ccm Äther zugefügt. Es schieden sich mehrere Millimeter lange, dünne, fast schwarze Nadeln von blauem Oberflächen-Schimmer ab, die mit Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 3.5 g. Strich violett. Lösungsfarbe in Pyridin violettrot, in anderen organischen Lösungsmitteln braunrot. Unlöslich in Wasser.

0.0390 g Sbst.: 0.0962 g CO₂, 0.0188 g H₂O. — 0.9360 g Sbst. verbrauchten nach der Destillation mit Kalilauge 36 ccm n_{10} -HCl.

C₂₀H₁₈O₄Fe, 2 C₅H₅N. Ber. C 67.15, H 5.26, Pyr 29.49.
Gef. „ 67.28, „ 5.39, „ 30.40.

Acetessigester-Eisen(II) + 2 Pyridin: Zu einem Gemisch von 5 ccm Acetessigester, 4 ccm Pyridin und 5 g Ferrosulfat, gelöst in 25 ccm Wasser, wurde solange Pyridin (ca. 4 ccm) gegeben, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Kühlen mit Eis und Reiben mit dem Glasstab fielen gelbgrüne, rautenförmige Blättchen. Sie wurden in wenig Pyridin gelöst und durch Zusatz der doppelten Menge Wasser wieder abgeschieden. Lösungs-farbe in organischen Solvenzien gelb bis rotbraun. Unlöslich in Wasser.

0.0452 g Sbst.: 0.0920 g CO₂, 0.0246 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₆Fe, 2C₅H₅N. Ber. C 55.93, H 5.98. Gef. C 55.51, H 6.09.

Salicylaldehyd-Eisen(II) + 2 Pyridin: Zu 3 g Salicylaldehyd, gelöst in 15 g Pyridin, wurde langsam eine Lösung von 3 g Ferrosulfat in 10 ccm Wasser gegeben. Nach kurzem Kühlen mit Eis wurde der Niederschlag mit pyridin-haltigem Wasser gewaschen und rasch getrocknet. Abgeschrägte Prismen von grünstichig blauem Strich. Ausbeute 2.5 g.

0.0498 g Sbst.: 0.1150 g CO₂, 0.0204 g H₂O. — 0.3031 g Sbst. verbrauchten nach der Destillation mit Kalilauge 13 ccm n/10-HCl.

C₁₄H₁₀O₄Fe, 2C₅H₅N. Ber. C 63.15, H 4.42, Pyr 34.67.

Gef. „ 62.98, „ 4.58, „ 33.90.

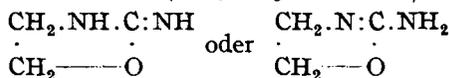
162. Lothar Birckenbach und Martin Linhard: Über Reaktionsprodukte von α,β-Jod-isocyanaten. (Zugleich XIV. Mitteil. über Pseudohalogene.)

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 3. März 1931.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ wurde die Anlagerung des Mischhalogens Jod-oxycyan (J.NCO) an Olefine gezeigt. Dieser Reaktion kommt eine weitere, allgemeine Bedeutung zu wegen der zahlreichen Möglichkeiten, aus den als Anlagerungsprodukten gewonnenen α,β-Jod-isocyanaten in glatt verlaufenden Reaktionen Reihen von Verbindungen zu erreichen, die bislang nicht oder schwer erhältlich waren. Solchen Austausch des Jods oder Oxycyans gegen andere Gruppen und deren weitere Überführung sollen nachfolgende Beispiele veranschaulichen, deren Zahl sich leicht vermehren ließe. Da diese Reaktionsprodukte, wie Harnstoffe und Oxazoline bzw. deren Salze, zumeist gut krystallisieren und in gewissen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind, dürfte sich das Verfahren auch zur Isolierung und Charakterisierung von Olefinen eignen.

Produkte aus [β-Jod-äthyl]-isocyanat: Der daraus beim Einleiten von Ammoniak entstehende [β-Jod-äthyl]-harnstoff geht beim Erwärmen mit Wasser in Lösung, krystallisiert aber beim Abkühlen nicht wieder aus; beim Abdampfen wird vielmehr das Jodhydrat einer starken Base erhalten, die nach Eigenschaften und Schmp. des Pikrates identisch ist²⁾ mit 2-Amino-oxazolin (Äthylen-*ps*-harnstoff):



¹⁾ Birckenbach u. Linhard, B. 64, 961 [1931]. Dtsch. Reichs-Pat. 521986.

²⁾ Fromm, A. 442, 140 [1925]; Gabriel, B. 22, 1150 [1889].