

diese Lösung dann in den erhitzten Benzylalkohol eintropfen ließ. Die Ausbeute war etwas niedriger.

**Hexamethylenimin:** Die Substanz ist bereits genau in der Literatur beschrieben. Zu ihrer Darstellung sei noch folgendes gesagt: Man verseift das Toluolsulfonyl-Derivat am besten durch Kochen mit konstant siedender wäßriger Bromwasserstoffsäure. Man veredelt so das lästige Arbeiten mit konz. Salzsäure unter Druck. Nach Beendigung der Verseifung macht man alkalisch, treibt das Amin mit Wasserdampf ab, versetzt mit Salzsäure in gelindem Überschuß und dampft zur Trockne ein. Das salzsaure Salz wird dann mit Kali und einigen Tropfen Wasser zersetzt, das Amin abgehoben, über festem Kali getrocknet und destilliert.

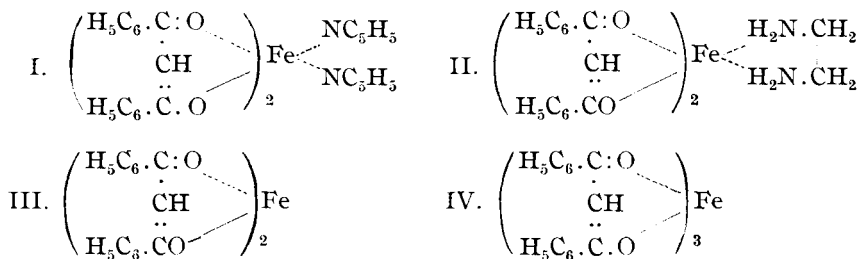
Man kann auch durch Schmelzen der Toluolsulfonyl-Verbindung mit Kaliumhydroxyd in einer geeigneten Apparatur direkt das Amin herstellen.

### 376. Bruno Emmert und Hermann Gsottschneider: Über einige innere Komplexsalze des zweiwertigen Eisens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. November 1933.)

Vor einiger Zeit wurde eine Reihe innerer Komplexsalze des zweiwertigen Eisens mit Acetyl-aceton und anderen 1,3-Diketonen beschrieben<sup>1)</sup>. Wegen einer gewissen modell-mäßigen Ähnlichkeit dieser Stoffe mit dem Häm, welche darin besteht, daß beide als innerkomplexe Ferro-Salze an der 5. und 6. Koordinationsstelle Amine addieren, und der damit sich ergebenden Beziehungen zum Blutfarbstoff wurde die Arbeit fortgesetzt. Während die bisher untersuchten Verbindungen nur Pyridin und höchstens Ammoniak addierten, wurden, als wir neuerdings Dibenzoyl-methan bei Gegenwart der betreffenden Amine mit Ferrosulfat zusammenbrachten, nicht nur Dibenzoyl-methan-Eisen(II) + 2 Ammoniak oder + 2 Pyridin (I) gebildet, sondern auch 2 Mol. Piperidin, Nicotin oder auch 1 Mol. Äthylendiamin (II) angelagert. Durch Erhitzen des Dibenzoyl-methan-Eisens + 2 Ammoniak im Vakuum konnte das Ammoniak abgespalten werden, und es entstand dabei die Grundsubstanz (III), das Dibenzoyl-methan-Eisen(II). Alle Substanzen geben sich



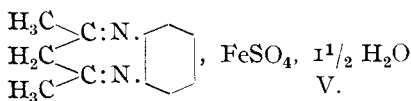
durch ihre tiefen Farben, ihre Löslichkeit in organischen Solvenzien und Unlöslichkeit in Wasser als echte innere Komplexsalze zu erkennen. In

<sup>1)</sup> Emmert u. Jarcynski, B. **64**, 1072 [1931].

feuchtem Zustand oxydieren sie sich außerordentlich rasch, viel schneller als die früher beschriebenen Verbindungen, so daß sie zum Teil nur unter völligem Luft-Abschluß darstellbar sind. Das Oxydationsprodukt enthält dann das rote Dibenzoyl-methan-Eisen(III) (Formel IV).

Ferro-Salze addieren Stickoxyd, und zwar nach den Arbeiten von Manchot<sup>2)</sup> in der Regel 1 Mol. Da bei obigen inneren Komplexsalzen ein Teil der Nebervalenz-Stellen resp. alle schon besetzt sind, war es fraglich, ob sie noch Stickoxyd aufzunehmen vermögen. Nach dem Experiment ist das der Fall. Leitet man Stickoxyd über trocknes Dibenzoyl-methan-Eisen-(II), so erwärmt sich dieses nicht unerheblich. Doch wurden, wohl weil das Gas nicht in das Innere dringen kann, nur geringe Mengen aufgenommen. Wurden aber in einem geeigneten Lösungsmittel Acetyl-aceton-Eisen(II) oder Acetal-aceton-Eisen(II) + 2 Pyridin oder auch die Pyridin-Verbindung von Benzoyl-aceton-Eisen(II) und Dibenzoyl-methan-Eisen(II) mit Stickoxyd in Berührung gebracht, so zeigte sich, daß bei etwa 1–2 Atm. Druck Mengen von Stickoxyd aufgenommen wurden, welche etwa 1 Mol. entsprachen. Es kann dabei angenommen werden, daß Pyridin in Lösung abdissoziiert. Kohlenoxyd wurde nicht aufgenommen, auch wirkten Cyan und Acetylen auf die feste Substanz nicht ein.

Anhangsweise sei noch eine Substanz erwähnt, die in prachtvollen blauen Krystallen entstand, als wir in der Hoffnung, Acetyl-aceton-Eisen(II) + *o*-Phenylendiamin zu erhalten, das Keton, Ferrosulfat und das Diamin aufeinander einwirken ließen. Sie war eine Anlagerungsverbindung V. Es



hatte sich also nach einer schon von Thiele und Steimmig<sup>3)</sup> beschriebenen Kondensation des Acetyl-aceton mit *o*-Phenylendiamin zu Dimethyl-[benz-heptadiazin] verbunden und dieses sich an das Ferro-Ion angelagert.

### Beschreibung der Versuche.

Dibenzoyl-methan-Eisen(II) + 2 Pyridin: Eine gesättigte Lösung von 4 g Ferrosulfat wurde bei möglichst beschränktem Luft-Zutritt mit einer Lösung von 5 g Dibenzoyl-methan in 10 ccm Pyridin vermischt und mit etwas Äther überschichtet. Nach 1–2 Stdn. wurde der Krystall-Niederschlag im Kohlensäure-Strom abgesaugt, mit einem luftfreien Gemisch von Methylalkohol und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium bei etwa 1 mm Druck rasch getrocknet. Lange, dünne, schwarzgrüne Prismen, die bei längerem Liegen im Hochvakuum etwas Pyridin abgeben. Leicht löslich in Methylalkohol, Benzol, Chloroform; unlöslich in Wasser. Aus Pyridin kann die Substanz umkrystallisiert werden.

0.0410 g Sbst.: 0.1098 g CO<sub>2</sub>, 0.0184 g H<sub>2</sub>O. — 0.4535 g Sbst.: 0.0542 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Fe, 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Ber. C 72.73, H 4.84, Fe 8.45.

Gef. „ 73.04, „ 5.03, „ 8.36.

Dibenzoyl-methan-Eisen(II) + 2 Piperidin: Wegen ihrer großen Luft-Empfindlichkeit wurde die Substanz, wie auch die folgenden, in einer

<sup>2)</sup> z. B. A. **350**, 368 [1906]; B. **47**, 1601 [1914]. In letzterer Abhandlung gibt Manchot insbesondere auch an, unter welchen Voraussetzungen komplexe Ferro-Ionen NO aufnehmen können.

<sup>3)</sup> B. **40**, 955 [1907].

geeigneten Apparatur unter völligem Luft-Abschluß hergestellt und isoliert. Zu 2 g Dibenzoyl-methan, gelöst in 20 ccm Piperidin, wurde ein konz. Lösung von 1.2 g kryst. Ferrosulfat rasch zugetropft, worauf ein hellblauer Niederschlag sehr kleiner, kompakter Krystalle entstand. Die trockne Substanz ist an der Luft relativ beständig.

0.0482 g Sbst.: 0.1260 g CO<sub>2</sub>, 0.0254 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Fe, 2C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 71.43, H 6.55. Gef. C 71.29, H 5.90.

Dibenzoyl-methan-Eisen(II) + 2 Nicotin: Aus 10 g Nicotin, 1 g Dibenzoyl-methan und 1 g Ferrosulfat in wenig Wasser. Dunkelblaue Prismen.

0.0388 g Sbst.: 0.1037 g CO<sub>2</sub>, 0.0222 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Fe, 2C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.64, H 6.06. Gef. C 72.89, H 6.40.

Dibenzoyl-methan-Eisen(II) + 2 Ammoniak: Man sättigt eine Lösung von 1 g Dibenzoyl-methan in Methylalkohol mit Ammoniak und fällt in einer Ammoniak-Atmosphäre unter ständigem Durchleiten des Gases mit einer Lösung von 1.2 g Ferrosulfat. Waschen mit konz. Ammoniak und wenig Wasser. Die Substanz darf nur kurze Zeit über Kali im Hochvakuum getrocknet werden, da sie leicht etwas Ammoniak abgibt. Sehr kleine, hellblaue Nadelchen.

0.0325 g Sbst.: 0.0801 g CO<sub>2</sub>, 0.0156 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Fe, 2NH<sub>3</sub>. Ber. C 67.17, H 5.23. Gef. C 67.22, H 5.37.

Dibenzoyl-methan-Eisen(II): Wird die obige Verbindung 3 Stdn. bei einem Druck von 0.5 mm auf 120° erhitzt, so gibt sie ihr Ammoniak ab, wobei die hellblaue Farbe in violett übergeht. Da sich die Verbindung im Gegensatz zum Acetyl-aceton-Eisen(II) nicht sublimieren läßt, ist sie nicht völlig rein herzustellen.

0.0235 g Sbst.: 0.0610 g CO<sub>2</sub>, 0.0094 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Fe. Ber. C 71.71, H 4.38. Gef. C 70.79, H 4.48.

Dibenzoyl-methan-Eisen(II) + Äthylendiamin: Zu 1 g Dibenzoyl-methan, gelöst in 5 ccm Äthylendiamin und wenig Methylalkohol, wurde eine konz. Lösung von 0.4 g Ferrosulfat tropfenweise zugefügt. Hellblauer, sehr klein-krySTALLINISCHER Niederschlag.

0.0228 g Sbst.: 0.0577 g CO<sub>2</sub>, 0.0106 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Fe, C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.33, H 5.34. Gef. C 69.02, H 5.20.

Dibenzoyl-methan-Eisen(III): Die Lösung von 1 g Dibenzoyl-methan in 40 ccm Methylalkohol wird mit wenigen Tropfen verd. Natriumcarbonat-Lösung und einer Lösung von 0.16 g Ferrochlorid versetzt. Der Niederschlag wurde mit Methylalkohol gewaschen und aus Benzol umkrySTALLISIERT. Kleine, hellrote Nadelchen, die nach vorhergehendem Sintern bei 254° schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, gut löslich in Aceton und Benzol.

0.0302 g Sbst.: 0.0822 g CO<sub>2</sub>, 0.0126 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Fe. Ber. C 74.48, H 4.55. Gef. C 74.24, H 4.67.

#### Aufnahme von Stickoxyd.

Die Versuche wurden in einer Apparatur vorgenommen, die der von Manchot und Zechentmayer<sup>4)</sup> benutzten nachgebildet war. In das

<sup>4)</sup> A. 350, 368 (1906).

Absorptionsgefäß wurden 50 ccm Toluol oder Benzol als Lösungsmittel und die in ein evakuiertes Glasröhrchen eingeschmolzene Substanz<sup>5)</sup> gebracht. Die Apparatur wurde mit Stickoxyd unter dem gewünschten Druck gefüllt und das Lösungsmittel unter Schütteln mit dem Gas gesättigt. Dann wurde das Substanz-Gläschen zertrümmert und weiter geschüttelt, bis kein Stickoxyd mehr aufgenommen wurde. Die Reaktion war nach  $\frac{1}{2}$  Stde. der Hauptsache nach vollendet. Doch wurde der Versuch etwa 2 Stdn. fortgeführt.

| Substanz   | Lösungsmittel | Sbst.-Menge | Aufgenommen. Gasvol. | Temp. | NO-Druck <sup>6)</sup> | pro Mol Sbst. aufgenommen. NO-Meng. in l |
|--|---------------|-------------|----------------------|-------|------------------------|--|
| Acetyl-aceton-Eisen (II) . . . . .                   | Toluol        | 0.3294      | 15.1                 | 19    | 1510                   | 21.6                                     |
| Acetyl-aceton-Eisen (II) . . . . .                   | Toluol        | 0.3372      | 15.5                 | 19    | 1497                   | 21.5                                     |
| Acetyl-aceton-Eisen (II) . . . . .                   | Benzol        | 0.2614      | 27.0                 | 20    | 734                    | 23.6                                     |
| Acetyl-aceton-Eisen (II)<br>+ 2 Pyridin . . . . .    | Toluol        | 0.6445      | 16.5                 | 19    | 1498                   | 19.4                                     |
| Benzoyl-aceton-Eisen (II)<br>+ 2 Pyridin . . . . .   | Toluol        | 0.4207      | 11.4                 | 19    | 1163                   | 20.8                                     |
| Dibenzoyl-methan-Eisen (II)<br>+ 2 Pyridin . . . . . | Toluol        | 0.2008      | 7.2                  | 20    | 799                    | 23.2                                     |
| Dibenzoyl-methan-Eisen (II)<br>+ 2 Pyridin . . . . . | Toluol        | 0.5468      | 12.4                 | 21    | 1208                   | 22.1                                     |

Ber. für 1 Mol. NO: 22.4 l.

Dimethyl-[benz-heptadiazin]-Ferrosulfat +  $1\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O: Eine Lösung von 1 g Acetyl-aceton und 0.6 g *o*-Phenylendiamin in 40 ccm Methylalkohol wird mit einer Lösung von 1.5 g Ferrosulfat in 15 ccm Wasser versetzt. Ein anfangs ausfallender, hellbrauner Niederschlag macht allmählich langen, dunkelblauen Prismen Platz, die nach 2 Stdn. abfiltriert und, um Reste des erwähnten hellbraunen Niederschlages zu entfernen, mit Ligroin und Petroläther sorgfältig gewaschen werden. Löslich in Wasser.

0.0355 g Sbst.: 0.0491 g CO<sub>2</sub>, 0.0135 g H<sub>2</sub>O. — 0.0418 g Sbst.: 2.85 ccm N (17°, 750 mm). — 0.2603 g Sbst.: 0.1663 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>,  $1\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Ber. C 37.62, H 4.31, N 7.98, SO<sub>4</sub> 27.37.

Gef. „ 37.73, „ 4.26, „ 7.97, „ 26.31.

Das der Substanz zu Grunde liegende Dimethyl-[benz-heptadiazin] kann aus ihr nach Lösen in Wasser durch Versetzen mit Kalilauge und Krystallisieren aus Benzol isoliert werden. Schmp. und Misch-Schmp. mit nach Thiele und Steimmig hergestellter Substanz 132<sup>0</sup>. Das Eisensalz kann auch unmittelbar aus den Komponenten hergestellt werden.

<sup>5)</sup> Das Gläschen enthielt, um später leichter zertrümmert werden zu können, noch Sand. <sup>6)</sup> Also nach Abzug des Verdampfungs-Druckes des Lösungsmittels.