

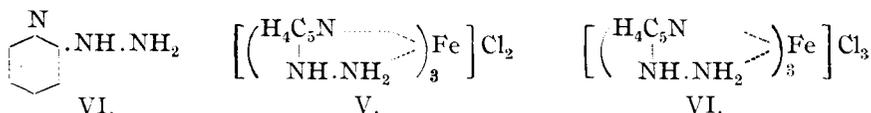
**377. Bruno Emmert und Oskar Schneider:
Komplexe Eisenverbindungen des α -Pyridyl-hydrazins.**

Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.
(Eingegangen am 1. November 1933.)

Wie Blau¹⁾ zuerst zeigte, bildet α, α' -Dipyridyl mit Eisensalzen besonders charakteristische Einlagerungsverbindungen. Das tiefrote Ferro-Salz (I) ist aus den Komponenten leicht zu erhalten. Nur durch energische Oxydationsmittel, wie Chlorwasser, Kaliumpermanganat oder konz. Schwefelsäure, wird es in das blaue Ferri-Salz (II) übergeführt, welches aber leicht wieder in die Ferro-Stufe zurückgeht. Die Ferro-Stufe



ist also entschieden bevorzugt. Es war nun die Frage, ob auch geeignete Amino-pyridine ähnliche charakteristische Verbindungen geben. Als solches käme aus sterischen Erwägungen das α -Pyridyl-methylamin (III) in Frage. Wegen dessen schwerer Zugänglichkeit wählten wir das nach den Arbeiten von Tschitschabin²⁾ leicht zu erhaltende α -Pyridyl-hydrazin (IV), welches ebenfalls zwei Amin-Gruppen in 1.4-Stellung enthält. Bei völligem Luft-Abschluß gibt dieses mit Ferrochlorid ein bräunlich-gelbes Komplexsalz von der erwarteten Zusammensetzung (V), welches durch Oxydation mit Luft leicht in die entsprechende Ferri-Verbindung (VI) übergeht.



Was also die Beständigkeit der beiden Wertigkeits-Stufen anlangt, stehen die Stoffe in einem merkwürdigen Gegensatz zu den Blauschen Dipyridyl-Eisensalzen, verhalten sich aber ebenso wie das früher beschriebene innerkomplexe Pyridyl-pyrrol-Eisen³⁾, in dem ebenfalls die dreiwertige Stufe des Eisens bevorzugt ist.

Beschreibung der Versuche.

Tri- $[\alpha$ -pyridyl-hydrazin]-Ferrochlorid: Alle in den folgenden Versuchen verwendeten Lösungsmittel wurden durch Einleiten von Kohlensäure von Luft befreit. — In einer Kohlensäure-Atmosphäre wurden vermischte Lösungen von 0.3 g α -Pyridyl-hydrazin in 1 ccm und 0.2 g Ferrochlorid in 10 ccm Methylalkohol. Die Mischung ist nur bei vollkommenem Luft-Abschluß rot, sonst violett. Man gibt nun unter kräftigem Schütteln durch einen Tropftrichter 40 ccm absol. Äther in kleinen Portionen zu, wobei sich die Ferro-Verbindung leicht filtrierbar absetzt. Es wurde unter Überleiten von Kohlensäure öfters mit viel Äther auf dem Glasfilter-Tiegel gewaschen und in einem zunächst mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator

¹⁾ Monatsh. Chem. **10**, 375 [1889], **19**, 647 [1898].
²⁾ C. **1916**, II 16. ³⁾ B. **60**, 2211 [1927].

über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Bräunlich-gelbe, mikroskopische Krystalle.

0.0531 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 750 mm). — 0.3384 g Sbst.: 0.0605 g Fe₂O₃. — 0.1900 g Sbst.: 0.1192 g AgCl.

C₁₅H₂₁N₉Cl₂Fe. Ber. N 27.77, Fe 12.30, Cl 15.62.

Gef. „ 27.69, „ 12.50, „ 15.52.

Tri-[α -pyridyl-hydrazin]-Ferrichlorid: Die eben beschriebene Ferro-Verbindung wird in trockenem Methylalkohol, der etwas mehr als die äquivalente Menge Chlorwasserstoff enthält, unter Luft-Abschluß gelöst. Dann leitet man unter ständigem Schütteln einen trocknen Luft-Strom über die Flüssigkeit, bis sie violett wird. Hierauf wird mit Äther gefällt. Nach einigem Stehen wird mehrmals mit Äther gewaschen und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Hygroskopische, sehr kleine, violette Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton. Beständig gegen verd. Säuren. Durch Natronlauge wird die Verbindung, besonders in der Wärme, unter Abscheidung von Ferrihydroxyd rasch zerstört.

0.0570 g Sbst.: 12.7 ccm N (23°, 750 mm). — 0.1364 g Sbst.: 0.0228 g Fe₂O₃. — 0.2738 g Sbst.: 0.2374 g AgCl.

C₁₈H₂₁N₉Cl₃Fe. Ber. N 25.76, Fe 11.41, Cl 21.73.

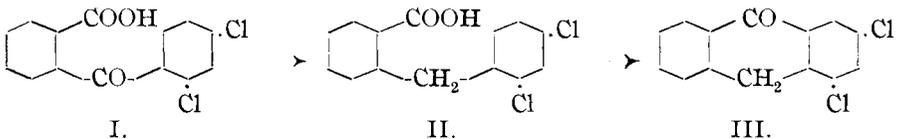
Gef. „ 25.37, „ 11.69, „ 21.45.

378. Edward de Barry Barnett, Norman Frederick Goodway und John William Watson: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (X. Mitteil.).

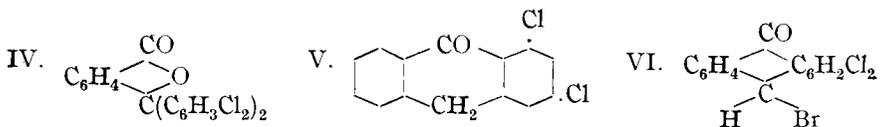
[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1933.)

I. Die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *m*-Dichlorbenzol¹⁾ führt zur 2.4-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2') (I), wenn auch gleichzeitig beträchtliche Mengen eines Nebenproduktes, höchstwahrscheinlich 3.3-Bis-[2'.4'-dichlor-phenyl]-phthalid (IV), entstehen. Durch Reduktion der Phthaloylsäure und darauffolgende Dehydratation der entstandenen Diphenyl-methan-carbonsäure (II) wird 2.4-Dichlor-anthron (III) erhalten:



Durch Reduktion von 1.3-Dichlor-anthrachinon mit Aluminium-Pulver und konz. Schwefelsäure entsteht ein isomeres Dichlor-anthron, das 1.3-Dichlor-anthron (V) sein muß.



¹⁾ Goldberg, Journ. chem. Soc. London 1931, 2829.