

Aminomethyl-*racem.*-homo-isopilopyl-keton-Hydrochlorid.

Wurde durch Verseifen des obigen Phthalimid-Derivates mit verd. Salzsäure (1:1) dargestellt. Schneeweiße, in Wasser und Alkohol gut lösliche Krystalle. Schmp. 148—149°; Ausbeute 64% d. Th.

2-Mercapto-4(5)-*racem.*-homo-isopilopyl-imidazol [*racem.* Iso-pilocarpidin-thiol-(2)].

Wurde durch 6-stdg. Erhitzen einer wäßrigen Lösung des vorangehenden Amins mit Kaliumrhodanid auf dem Wasserbade dargestellt. Das aus absol. Alkohol umkrystallisierte Produkt hatte den Schmp. 207—208.5°; Ausbeute 74% d. Th.

4.928 mg Sbst.: 0.540 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2S$ (226.17). Ber. N 12.39. Gef. N 12.30.

racem. Iso-pilocarpidin und sein Nitrat.

Durch Oxydation des *racem.* Iso-pilocarpidin-thiols-(2) in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid dargestellt. Das Iso-pilocarpidin-nitrat krystallisiert aus absol. Alkohol in schneeweißen Krystallen. Schmp. 114—114.5°. Ausbeute: 68% d. Th.

6.168 mg Sbst.: 0.894 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{10}H_{14}O_3N_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.39.

racem. Iso-pilocarpin-nitrat.

Das *racem.* Iso-pilocarpidin-nitrat wurde in die entsprechende Base und durch Einwirkung von Methyljodid in die sirupöse *racem.*-Iso-pilocarpin-Base übergeführt. Das *racem.*-Iso-pilocarpin-nitrat krystallisiert aus absol. Alkohol in farblosen Krystallen; Schmp. 134—135°.

5.622 mg Sbst.: 0.770 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{11}H_{17}O_3N_3$ (271.14). Ber. N 15.50. Gef. N 15.43.

243. Bruno Emmert und Oskar Schneider: Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Metall-acetyl-acetonate.

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

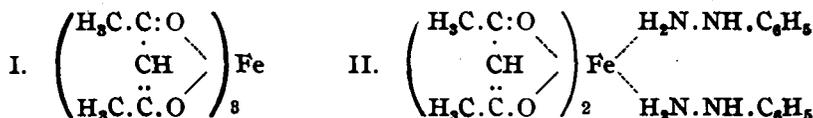
(Eingegangen am 2. Mai 1936.)

In der vorliegenden Arbeit sollte festgestellt werden, ob Acetyl-aceton, das an Metalle innerkomplex gebunden ist, noch mit Phenylhydrazin zu reagieren vermag, oder ob die Keton-Gruppe durch die Addition des Metall-Atomes ihre Reaktionsfähigkeit teilweise oder ganz eingebüßt hat.

In diesem Zusammenhang ist zunächst ein Versuch von Hantzsch und Desch¹⁾ zu erwähnen, welche Phenylhydrazin in ätherischer Lösung auf Acetyl-aceton-Eisen(III) (Formel I) einwirken ließen. Dabei entstanden nur Substanzen von schwankender Zusammensetzung, so daß kein Schluß auf deren Konstitution möglich war.

¹⁾ A. 323, 16 [1902].

Als wir derartige Versuche in alkoholischer Lösung ausführten, erhielten wir eine gut krystallisierte, wenn auch etwas zersetzliche Substanz, die sich unvorhergesehener Weise als Acetyl-aceton-Eisen(II) + 2 Phenylhydrazin (Formel II) erwies²⁾. Es war also die Ferri-Verbindung zur Ferro-Verbindung reduziert worden, und diese hatte dann, entsprechend

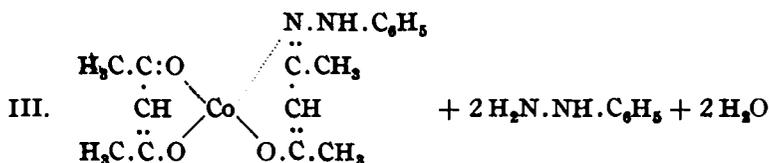


ihrer großen Neigung, die 5. und 6. Koordinationsstelle zu besetzen, 2 Moleküle Phenylhydrazin aufgenommen. Die beiden noch an das zweiwertige Eisen gebundenen Acetyl-aceton-Reste sind demnach unter den gegebenen Verhältnissen gegen den Überschuß des Phenylhydrazins widerstandsfähig.

Analog verlief die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoyl-aceton-Eisen(III), Acetyl-aceton-Mangan(III) und Benzoyl-aceton-Kobalt(III); auch hier trat Reduktion des Metalles zur zweiwertigen Stufe und Addition von 2 Molekülen Phenylhydrazin ein.

Acetyl-aceton-Aluminium gab unter den angewandten Bedingungen keine Reaktion mit Phenylhydrazin, was mit dem obigen insofern in Einklang steht, als hier das Metall nicht zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe reduzierbar ist.

Während in allen genannten Fällen das Acetyl-aceton durch die innerkomplexe Bindung an das Metall vor Hydrazon-Bildung geschützt ist, zeigt sich beim Acetyl-aceton-Kobalt eine merkwürdige Ausnahme. Es liefert mit Phenylhydrazin eine Substanz, der wir auf Grund der Analyse die Formel III geben. Hier hat also tatsächlich nach vorangegangener Reduktion des



Kobalts ein Acetyl-aceton-Rest mit dem Phenylhydrazin reagiert. Vielleicht ist diese Ausnahme teilweise darauf zurückzuführen, daß hier zur Einleitung der Reaktion erwärmt werden mußte, was sich allerdings auch bei der Umsetzung des Benzoyl-aceton-Kobalts nötig erwiesen hatte, ohne daß hier eine anomale Reaktion eintrat.

Beschreibung der Versuche.

Acetyl-aceton-Eisen(II) + 2 Phenylhydrazin: Gibt man zu einer gesättigten Lösung von Acetyl-aceton-Eisen(III) in absol. Alkohol oder Benzol die gleiche Menge Phenylhydrazin, so färbt sich die Lösung dunkler und nach kurzer Zeit setzt sich unter schwacher Gasentwicklung ein einheitlicher Niederschlag von gelbbraunen Nadeln ab. Waschen mit absol. Alkohol, Trocknen bei etwa 1 mm Druck über Chlorcalcium. Die Substanz ist wenig

²⁾ Über Acetyl-aceton-Eisen(II)-Verbindungen vergl. Emmert u. Jarczynski, B. 64, 1073 [1931].

löslich in Petroläther, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln, insbesondere Chloroform.

0.434 g Sbst.: 0.0898 g CO₂, 0.0221 g H₂O. — 0.0443 g Sbst.: 4.75 ccm N (20°, 750 mm). — 0.8743 g Sbst.: 0.1511 g Fe₂O₃.

C₁₀H₁₄O₄Fe, 2 C₆H₅N₂. Ber. C 56.16, H 6.43, N 11.93, Fe 11.88.
Gef. „ 56.43, „ 5.70, „ 12.32, „ 12.09.

Die gleiche Substanz entsteht auch, wenn man 1 g Acetyl-aceton-Eisen (II) + 2 Pyridin, gelöst in 8 ccm Benzol, mit 1 g Phenylhydrazin versetzt und kurze Zeit schwach erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich mehrere mm-lange, gelbbraune Nadeln ab, die mit Petroläther gewaschen werden.

0.0373 g Sbst.: 4.10 ccm N (25°, 748 mm).

Ber. N 11.93. Gef. N 12.39.

Benzoyl-aceton-Eisen(II) + 2 Phenylhydrazin fällt aus einer gesättigten absol. alkohol. Lösung von Benzoyl-aceton-Eisen(III) bei Zugabe eines Überschusses von Phenylhydrazin in violetten Prismen.

0.0340 g Sbst.: 0.0805 g CO₂, 0.0163 g H₂O. — 0.0421 g Sbst.: 3.60 ccm N (20.5°, 745 mm). — 1.4478 g Sbst.: 0.1951 g Fe₂O₃.

C₂₀H₁₈O₄Fe, 2 C₆H₅N₂. Ber. C 64.63, H 5.77, N 9.43, Fe 9.40.
Gef. „ 64.57, „ 5.36, „ 9.75, „ 9.42.

Acetyl-aceton-Mangan(II) + 2 Phenylhydrazin: Eine Lösung von 1 Tl. Acetyl-aceton-Mangan(III) in 15 Tln. Methylalkohol wird mit einem Überschuß von Phenylhydrazin versetzt. Es tritt sofort Entfärbung ein, und nach kurzer Zeit bildet sich eine reichliche Menge gelber Nadeln, die mit Methylalkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

0.0348 g Sbst.: 0.0715 g CO₂, 0.0199 g H₂O. — 0.0267 g Sbst.: 2.70 ccm N (17°, 740 mm).

C₁₀H₁₄O₄Mn, 2 C₆H₅N₂. Ber. C 56.26, H 6.44, N 11.94.
Gef. „ 56.04, „ 6.40, „ 11.59.

Benzoyl-aceton-Kobalt(III): Benzoyl-aceton wird in Benzol-Lösung mit einem Überschuß von getrocknetem Kobaltihydroxyd^{*)} 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Methylalkohol behandelt, um überschüssiges Benzoyl-aceton herauszulösen. Dabei tritt Krystallisation ein. Kleine, quadratische, grüne Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.0529 g Sbst.: 0.1285 g CO₂, 0.0239 g H₂O.

C₂₀H₂₇O₆Co. Ber. C 66.40, H 5.02. Gef. C 66.25, H 5.06.

Benzoyl-aceton-Kobalt (II) + 2 Phenylhydrazin: Die methylalkohol. Lösung von Benzoyl-aceton-Kobalt(III) wird mit überschüssigem Phenylhydrazin einige Min. zum Sieden erhitzt. Die anfangs grüne Lösung färbt sich gelbbraun und nach einiger Zeit krystallisieren — z. Tl. schon in der Hitze — kleine gelbe Nadeln aus. Waschen mit Alkohol und Äther, Trocknen im Vakuum.

0.0321 g Sbst.: 0.0758 g CO₂, 0.0156 g H₂O. — 0.0206 g Sbst.: 1.80 ccm N₂ (27°, 742 mm).

C₂₀H₁₈O₄Co, 2 C₆H₅N₂. Ber. C 64.30, H 5.73, N 9.38.
Gef. „ 64.40, „ 5.44, „ 9.70.

*) Dargestellt durch Oxydation von Kobaltonitrat mit Chlorkalk.

Acetyl-aceton - (acetyl-aceton-phenylhydrazon) - Kobalt (II) - + 2 Phenylhydrazin + 2 H₂O: Eine konz. heiße, alkohol. Lösung von Acetyl-aceton-Kobalt(III) wird mit Phenylhydrazin versetzt und, bis die Reaktion eintritt, zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden die Krystalle mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum kurz getrocknet. Schwach rote Nadelchen, die sich an der Luft nach längerer Zeit gelb färben. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leichter in anderen Lösungsmitteln.

0.400 g Sbst.: 0.0821 g CO₂, 0.0231 g H₂O. — 0.0319 g Sbst.: 4.00 ccm N (4°, 752 mm). — 0.1606 g Sbst.: 0.1266 g Co(C₂H₃N)₄(SCN)₂⁴⁾.

C₂₈H₄₀O₈N₄Co. Ber C 56.06, H 6.73, N 14.03, Co 9.83.

Gef. „ 55.98, „ 6.46, „ 14.26, „ 9.47.

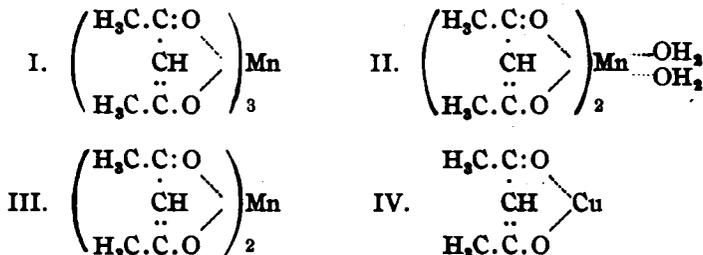
244. Bruno Emmert, Hermann Gsottschneider und Hans Stanger: Über einige innere Komplexsalze des zweiwertigen Mangans und einwertigen Kupfers.

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

(Eingegangen am 2. Mai 1936.)

Acetyl-aceton-Mangan(III) (Formel I) wurde von Gach⁴⁾ durch Behandeln von Manganhydroxyd oder Manganocarbonat mit Acetyl-aceton erhalten, wobei augenscheinlich durch ungenügenden Luft-Abschluß Oxydation eintrat; daneben erhielt Gach noch eine zweite Verbindung, die als Doppelverbindung von Acetyl-aceton-Mangan(III) und Manganoxydul oder auch von neutralem und basischem Acetyl-aceton-Mangan(II) aufgefaßt wurde.

Das noch unbekannt Acetyl-aceton-Mangan(II) + 2 H₂O (Formel II) erhielten wir durch Umsetzung von Manganochlorid mit Acetyl-aceton unter Zusatz von wenig Alkali bei Luftabschluß. Wurde in starkem Ammoniak gearbeitet und das erhaltene Produkt noch mit Ammoniak-Gas behandelt, so enthält die Substanz statt 2 Molekülen Wasser 2 Moleküle Ammoniak. Durch Liegen über Phosphorpentoxyd kann das addierte Ammoniak oder Wasser leicht entfernt werden, wobei die Grundsubstanz (Formel III) zurückbleibt.



In ähnlicher Weise wurden noch erhalten: Benzoyl-aceton-Mangan(II) + 1¹/₄ H₂O, Acetessigester-Mangan(II), Acetondicarbonsäureester-Mangan(II) + 1¹/₂ H₂O, Salicylaldehyd-Mangan(II) + 1¹/₂ H₂O.

⁴⁾ Spacu u. Dick, Ztschr. analyt. Chem. 71, 97 [1927].

⁵⁾ Monatsb. Chem. 21, 109 [1900].