

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(C₂H₅N)₄(SCN)₂⁴⁾.

C₃₃H₄₆O₅N₄Co. Ber C 56.06, H 6.73, N 14.03, Co 9.83.

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

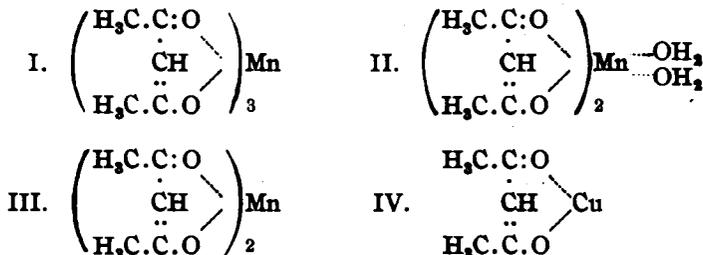
244. Bruno Emmert, Hermann Gsottschneider und Hans Stanger: Über einige innere Komplexsalze des zweiwertigen Mangans und einwertigen Kupfers.

[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) + 1 $\frac{1}{4}$ H₂O, Acetessigester-Mangan(II), Acetondicarbonsäureester-Mangan(II) + 1 $\frac{1}{2}$ H₂O, Salicylaldehyd-Mangan(II) + 1 $\frac{1}{2}$ H₂O.

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

⁵⁾ Monatsb. Chem. 21, 109 [1900].

Die erhaltenen Verbindungen sind als innerkomplexe Salze in Wasser kaum löslich, löslicher in organischen Lösungsmitteln (besonders in Alkohol).

In trockenem Zustand sind sie an der Luft ziemlich beständig. Wird die Lösung des Acetyl-aceton-Mangans(II) in Alkohol mit Sauerstoff geschüttelt, so wurde nicht etwa ein, sondern bis 9 Äquivalente Sauerstoff aufgenommen. Es wird also Sauerstoff aktiviert, der die organische Substanz oxydiert.

Angefügt sei noch, daß durch Behandeln einer ammoniakalischen Kupferoxydul-Lösung mit Acetyl-aceton das noch unbekannte Acetyl-aceton-Kupfer(I) (Formel IV) erhalten wurde.

Beschreibung der Versuche.

Acetyl-aceton-Mangan(II) + 2 H₂O: In einer sauerstoff-freien Stickstoff-Atmosphäre wurde eine wäßrige Lösung von Manganchlorür und der doppelt-molekulare Menge Acetyl-aceton tropfenweise mit 4-proz. Natronlauge versetzt, wobei ein gelber, feinkristallinischer Niederschlag ausfiel, der mehrere Male mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Zuletzt wurde in einem warmen Stickstoffstrom getrocknet.

Löslich in Alkohol und Pyridin, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Die trockne Substanz ist recht beständig; in feuchtem Zustand und in Lösung oxydiert sie sich rasch.

0.0494 g Sbst.: 0.0754 g CO₂, 0.0271 g H₂O. — 0.6578 g Sbst.: 0.3215 g Mn₂P₂O₇,
C₁₀H₁₄O₄Mn + 2 H₂O. Ber. C 41.54, H 6.28, Mn 19.01.
Gef. „ 41.63, „ 6.14, „ 18.91.

Die gleiche Substanz entsteht auch, wenn statt Natronlauge verdünnte Ammoniaklösung, Methylamin, Äthylendiamin oder Piperidin verwendet wird.

Acetyl-aceton-Mangan(II) + 2 NH₃: Wird bei der Darstellung der obigen Verbindung statt Natronlauge konz. Ammoniak verwendet, so werden die beiden Wassermoleküle weitgehend — nicht ganz — durch Ammoniak ersetzt. Rein erhält man die Verbindung erst, wenn man das Reaktionsprodukt im Ammoniak-Strom auf 100—120° erhitzt und unter Ammoniak erkalten läßt. Die Verbindung ist etwas matter gelb als die vorige.

0.0616 g Sbst.: 5.2 ccm N₂ (21°, 758 mm).
C₁₀H₁₄O₄Mn + 2 NH₃. Ber. N 9.75. Gef. N 9.75.

Acetyl-aceton-Mangan(II): Werden die oben beschriebenen Substanzen 4 Tage im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, so entweicht Wasser bzw. Ammoniak quantitativ. Es hinterbleibt ein schwach gelbliches Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Pyridin mit gelber Farbe.

0.0438 g Sbst.: 0.0769 g CO₂, 0.0216 g H₂O. — 0.3573 g Sbst.: 0.2006 g Mn₂P₂O₇,
C₁₀H₁₄O₄Mn. Ber. C 47.45, H 5.58, Mn 21.72.
Gef. „ 47.88, „ 5.52, „ 21.79.

Benzoyl-aceton-Mangan(II) + 1½ H₂O: In eine gesättigte wäßr. Lösung von Manganochlorid wurde Benzoyl-aceton in soviel Aceton gegeben, daß alles Benzoyl-aceton gelöst blieb. Während man mit einem Stickstoffstrom durchrührte, ließ man langsam Ammoniak zutropfen. Der

gelbe Niederschlag wurde mit Aceton gewaschen. Er konnte aus Methylalkohol umkrystallisiert werden.

0.0394 g Sbst.: 0.0863 g CO₂, 0.0178 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₄Mn + 1 1/2 H₂O. Ber. C 59.42, H 5.24. Gef. C 59.73, H 5.03.

Acetessigester-Mangan(II): Eine Lösung von 1/2 g Manganochlorid in wenig Wasser wurde mit 3 g Acetessigester und etwas mehr Alkohol versetzt, als zur klaren Lösung nötig war. Zugabe von verd. Ammoniak fällte in kleinen Tröpfchen ein Öl, welches nach einiger Zeit zu einer hellgelblichen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde aus Alkohol umgelöst, mit Ligroin gewaschen und nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum. Hellrosa, annähernd farblose Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, gut löslich in Alkohol.

0.0311 g Sbst.: 0.0524 g CO₂, 0.0157 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₄Mn. Ber. C 46.00, H 5.79. Gef. C 45.95, H 5.65.

Acetondicarbonsäure-ester-Mangan(II) + 1 1/2 H₂O: 1 g des Esters, gelöst in 15 ccm Methylalkohol, wurde mit einer Lösung von 0.4 g Manganochlorid und 10 ccm verd. Ammoniak vermischt. In kurzer Zeit entstand ein krystallinischer Niederschlag, der mit ammoniakhaltigem Methylalkohol gewaschen wurde. Trocknen auf Ton über Chlorcalcium. Schwach rosa Nadelchen. Unlöslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Aceton, Benzol.

0.0319 g Sbst.: 0.0521 g CO₂, 0.0168 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₁₀Mn + 1 1/2 H₂O. Ber. C 44.61, H 6.04. Gef. C 44.54, H 5.89.

Salicylaldehyd-Mangan(II) + 1 1/2 H₂O: Eine Lösung von 1 g Manganochlorür in 30 ccm Wasser wurde mit 2 g Salicylaldehyd und 10 ccm Aceton versetzt und dann unter starkem Rühren 15 ccm verd. Ammoniak zugegeben. Der dunkelgelbe Niederschlag wurde mit einer Mischung von Ammoniak und Aceton gewaschen und durch Überleiten von warmem Stickstoff, dann noch über Chlorcalcium im Hochvakuum, getrocknet.

Krystallpulver (Prismen?), kaum löslich in Wasser. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0.0320 g Sbst.: 0.0608 g CO₂, 0.0109 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄Mn + 1 1/2 H₂O. Ber. C 51.84, H 4.01. Gef. C 51.83, H 3.81.

Acetyl-aceton-Kupfer(I): 10 ccm einer ammoniakalischen Kupferoxydul-Lösung — hergestellt nach Vorländer und Meyer²⁾ — wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre mit 10 ccm Wasser und langsam mit 3 g Acetyl-aceton vermischt. Der violett-rosa Niederschlag wurde nach kurzem Stehenlassen filtriert und mit einer Mischung gleicher Teile Wasser und Methylalkohol, dann mit Aceton gewaschen. Trocknen über Chlorcalcium in einer Stickstoff-Atmosphäre von etwa 1 mm Druck. Die rosarote Substanz ist schwer löslich in Methylalkohol, gut löslich in Ammoniak, unlöslich oder kaum löslich in anderen Lösungsmitteln.

0.0384 g Sbst.: 0.0523 g CO₂, 0.0154 g H₂O.

C₆H₇O₂Cu. Ber. C 36.89, H 4.34. Gef. C 37.10, H 4.49.

Es gelang nicht, in analoger Weise die Acetessigester-Kupfer(I)-Verbindung herzustellen.

²⁾ A. 320, 126 [1902].