

Dipyridyl-dijodmethylat + 2CuJ	braunschwarz
Dipyridyl-dijodbenzylat + 4CuJ	braunschwarz
Dipyridyl-dijodphenylat + 6CuJ	braunschwarz
Dipyridyl-monojodmethylat + 2CuJ	dunkelcarminrot
Dipyridyl-dibrombenzylat + 2CuBr	schwarzbraun
Dipyridyl-dichlorbenzylat + 2CuCl	dunkelbraun
Dipyridyl-dijodmethylat + 2HgJ ₂	leuchtend rot
Dipyridyl-dijodmethylat + 4PbJ ₂	braunstichig orange
Dipyridyl-dijodphenylat + 2PbJ ₂	grünstichig schwarz
Dipyridyl-monojodmethylat + 2PbJ ₂	orange
Dipyridyl-dijodmethylat + 2CdJ ₂	orange.

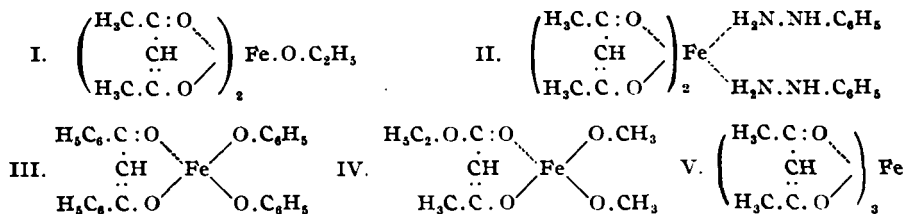
Daß quartäre Dipyridyliumsalze, in geringerem Umfange auch quartäre Pyridiniumsalze, die Neigung besitzen, aromatische Amine und Phenole zu addieren, wurde in früheren Arbeiten³⁾ gezeigt.

39. Bruno Emmert und Wilhelm Seebode: Über Alkoholate innerkomplex gebundenen dreiwertigen Eisens.

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

(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

In einer früheren Arbeit mit dem gleichen Titel¹⁾ war gezeigt worden, daß durch Oxydation von Acetyl-aceton-eisenII und Benzoyl-aceton-eisenII in verschiedenen Alkoholen mit Luft-Sauerstoff Alkoholate des dreiwertigen Eisens entstehen, welche die Diketon-Komponente noch immer innerkomplex gebunden enthalten, so z. B. Acetyl-aceton-ferriäthylat (Formel I).



In Fortsetzung der Arbeit wurden unter Variation der Komponenten, sonst aber ähnlichen Versuchsbedingungen, noch andere Alkoholate hergestellt:

Di-[acetyl-aceton]-ferribenzylat Di-[benzoyl-aceton]-ferribenzylat Di-[dibenzoyl-methan]-ferrimethylat Di-[dibenzoyl-methan]-ferriäthylat Di-[dibenzoyl-methan]-ferribenzylat	} (analog Formel I)
Dibenzoyl-methan-ferridiphenolat (Formel III)	
Acetessigester-ferridimethylat (Formel IV)	
Salicylaldehyd-ferridimethylat	
Di-[salicylaldehyd]-ferriäthylat.	

³⁾ Emmert u. Roh, B. 58, 503 [1925]; Emmert, Schneider u. Koberne, B. 64, 950 [1931].

¹⁾ Emmert u. Jacob, B. 67, 286 [1934].

Wie schon in den früher veröffentlichten Versuchen zeigt der Methylalkohol auch hier eine gewisse Neigung, mit zwei Molekülen einzutreten (z. B. Formel IV), also ein Molekül der innerkomplex gebundenen Komponente (hier also Acetessigester bzw. Salicylaldehyd) zu verdrängen. Eine gleiche Neigung zeigt auch Phenol (Formel III). Das abweichende Verhalten dieser Alkohole dürfte auf die leichtere Beweglichkeit der Methoxyl-Gruppe bzw. den sauren Charakter des Phenols zurückzuführen sein.

Die allgemeinen Eigenschaften der Ferri-alkoholate wurden schon früher beschrieben; hier sei noch deren merkwürdige Reaktion gegen Phenylhydrazin angeführt. Das Ferri-Atom wird zur Ferro-Stufe reduziert. Gleichzeitig wird die Alkohol-Gruppe der Mono-alkoholate vermutlich zum Alkohol reduziert und abgesprengt. Das Ferro-Atom addiert nunmehr zwei Moleküle des im Überschuß zugesetzten Phenylhydrazins (Formeln I \rightarrow II). Die Reaktion erinnert an eine früher beschriebene, nach der z. B. Acetyl-aceton-eisen III (Formel V) zum Acetyl-aceton-Eisen II + 2 Phenylhydrazin (Formel II) reduziert wird²⁾.

Bemerkenswert ist auch hier, daß der an das zweiwertige Eisen innerkomplex gebundene Diketon-Rest vom überschüssigen Phenylhydrazin nicht angegriffen wird. Versuche, in gleicher Weise wie oben die Alkohol-Reste auch den Milchsäureester-Rest oder Säureimide, z. B. den Succinimid- oder Phthalimid-Rest, in das Acetyl-aceton-eisen einzuführen, hatten keinen Erfolg.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von Di-[acetyl-aceton]-ferriäthylat mit Phenylhydrazin: 2.5 g des Äthylats wurden in der erforderlichen Menge absol. Alkohols gelöst, mit 10 g Phenylhydrazin kurze Zeit auf 50° erwärmt und dann 24 Stdn. stehen gelassen. Unter langsamer Stickstoff-Entwicklung setzte sich das Acetyl-aceton-eisen II + 2 Phenylhydrazin in gelbbraunen Nadeln ab. Sie wurden unter Kohlensäure abgesaugt, mit luftfreiem Alkohol gewaschen und im Vak. getrocknet. Die Eigenschaften stimmen mit dem von Emmert und Schneider auf anderem Wege erhaltenen Produkt überein.

0.0335 g Sbst.: 0.0693 g CO₂, 0.0191 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₄Fe, 2C₆H₈N₂. Ber. C 56.16, H 6.43. Gef. C 56.42, H 6.38.

Di-[acetyl-aceton]-ferribenzylat wurde dargestellt durch Oxydation von 5 g Acetyl-aceton-eisen + 2 Pyridin³⁾ in 200 g Benzylalkohol mit Sauerstoff bei 35°. Es wurde dann im Vak. bei 60—70° bis zur Krystall-Bildung eingengt. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene Krystallbrei mit kaltem Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther gewaschen. Umkrystallisieren aus Benzylalkohol. Sechseitige, flache, dunkelgelbe Prismen. Schmp. gegen 124°.

0.0498 g Sbst.: 0.1031 g CO₂, 0.0253 g H₂O.

C₁₇H₂₁O₆Fe. Ber. C 56.51, H 5.86. Gef. C 56.45, H 5.68.

Di-[benzoyl-aceton]-ferribenzylat wurde in ganz analoger Weise aus Benzoyl-aceton-eisen II + 2 Pyridin hergestellt. Abgeschrägte, vierkantige, gelborange Prismen, die bei 174° unter Zersetzung schmelzen.

0.0314 g Sbst.: 0.0765 g CO₂, 0.0142 g H₂O.

C₂₇H₂₅O₆Fe. Ber. C 66.80, H 5.19. Gef. C 66.45, H 5.06.

¹⁾ Emmert u. Schneider, B. **69**, 1316 [1936].

²⁾ Über die Ausgangsmaterialien vergl. Emmert u. Jarcynski, B. **64**, 1072 [1931] und Emmert u. Gsottschneider, B. **66**, 1871 [1933].

Di-[dibenzoylmethan]-ferrimethylat: 3 g Di-[dibenzoylmethan]-eisenII + 2 Pyridin, gelöst in 250 ccm absol. Methylalkohol, wurden bei 35° mit trockenem Sauerstoff oxydiert. Schon während des Einleitens fiel ein Niederschlag kleiner, rotoranger Prismen vom Schmp. 256°. Schwerlöslich oder unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

0.0378 g Sbst.: 0.0965 g CO₂, 0.0159 g H₂O.

C₃₁H₂₅O₅Fe. Ber. C 69.79, H 4.73. Gef. C 69.63, H 4.71.

Di-[dibenzoylmethan]-ferriäthylat wird in analoger Weise hergestellt. Mikroskopische rotorange Prismen, Schmp. 246°. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich.

0.0365 g Sbst.: 0.0937 g CO₂, 0.0158 g H₂O.

C₃₂H₂₇O₅Fe. Ber. C 70.19, H 4.97. Gef. C 70.01, H 4.84.

Di-[dibenzoylmethan]-ferribenzylat: Kleine rotorange Prismen, die gegen 204° schmelzen.

0.0461 g Sbst.: 0.1235 g CO₂, 0.186 g H₂O.

C₃₇H₂₉O₅Fe. Ber. C 72.90, H 4.80. Gef. C 73.06, H 4.50.

Di-[dibenzoylmethan]-eisenII + 2 Phenylhydrazin: 3 g Di-[dibenzoylmethan]-ferrimethylat wurden mit 15 g Phenylhydrazin in 75 ccm Methylalkohol in der schon weiter oben beschriebenen Weise behandelt. Schwarzviolette Prismen.

0.0430 g Sbst.: 0.1109 g CO₂, 0.0197 g H₂O. — 0.1230 g Sbst.: 8.80 ccm N (22.5°, 739 mm).

C₃₀H₂₂O₄Fe, 2C₆H₆N₂. Ber. C 70.18, H 5.33, N 7.80.

Gef. ,, 70.34, ,, 5.13, ,, 8.04.

Die Verbindung läßt sich in gleicher Weise auch aus Di-[dibenzoylmethan]-ferriäthylat und -ferribenzylat herstellen.

Dibenzoylmethan - ferridiphenolat: 3 g DibenzoylmethaneisenII + 2 Pyridin und 3 g Phenol wurden in Benzol mit Sauerstoff oxydiert. Nach dem Einengen wurden die ausfallenden Krystalle in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Rotbraune vierkantige Prismen, die bei 250° schwarz werden und gegen 274° schmelzen.

0.0245 g Sbst.: 0.0630 g CO₂, 0.0096 g H₂O. — 0.3003 g Sbst.: 0.0498 g Fe₂O₃.

C₂₇H₂₁O₄Fe. Ber. C 69.68, H 4.55, Fe 12.01. Gef. C 70.13, H 4.38, Fe 11.60.

Acetessigester-ferridimethylat: 4 g Acetessigester-eisenII + 2 Pyridin wurden in 200 ccm absol. reinen Methylalkohol in üblicher Weise oxydiert. Dann wurde auf 100 ccm bei vermindertem Druck eingengt und nach mehreren Stdn. abgesaugt. Mikroskopische, gelbbraune Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 135°.

0.0322 g Sbst.: 0.0457 g CO₂, 0.0162 g H₂O.

C₈H₁₆O₅Fe. Ber. C 38.87, H 6.12. Gef. C 38.71, H 5.63.

Salicylaldehyd-ferridimethylat wurde dargestellt durch Oxydation von 3 g Salicylaldehyd-eisenII + 2 Pyridin in 250 ccm absol. Methylalkohol und Einengen der Lösung. Vierkantige gelborange Prismen vom Schmp. 185°, gut löslich in Pyridin, schwer löslich in Benzol und Methylalkohol.

0.0493 g Sbst.: 0.0824 g CO₂, 0.0199 g H₂O.

C₉H₁₁O₄Fe. Ber. C 45.20, H 4.64. Gef. C 45.58, H 4.52.

Di-[salicylaldehyd]-ferriäthylat wird analog dargestellt. In Büscheln vereinigte dunkel-purpurrote Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Einigermaßen löslich in Pyridin, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther.

0.0432 g Subst.: 0.0882 g CO₂, 0.0160 g H₂O.

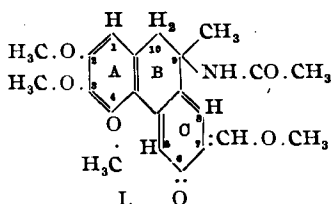
C₁₆H₁₅O₈Fe. Ber. C 55.98, H 4.41. Gef. C 55.68, H 4.15.

40. Konstantin Bursian: Über das Colchicin.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

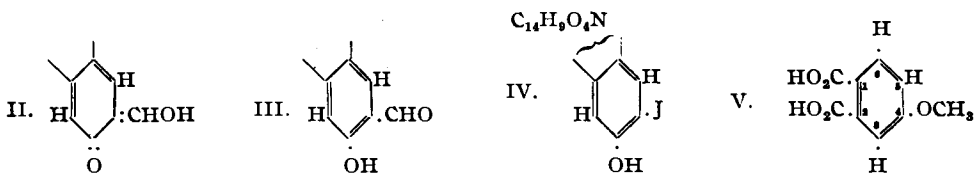
(Eingegangen am 16. Dezember 1937.)

Auf Grund seiner Untersuchungen stellte Windaus¹⁾ im Jahre 1924 für das Colchicin, das Alkaloid der Herbstzeitlose, folgende Formel (I) auf:



Demnach ist das Colchicin ein Derivat eines partiell hydrierten 9-Methylphenanthrens. Die Art und Stellung der Substituenten an den Ringen A und B stehen einwandfrei fest, unsicher ist hingegen noch die Konstitution des Ringes C.

Wird Colchicin mit angesäuertem Wasser gekocht, so wird Methylalkohol abgespalten, und es entsteht das Colchicein, das die Eigenschaften eines Enols hat; es müßte also am Ring C die Konstitution II haben. Von dieser Verbindung könnte man erwarten, daß sie sich in die isomere Oxyaldehydform (III) umlagert; daß dies in der Tat unter gewissen Bedingungen der Fall ist, zeigt einmal die Reaktion mit Brom in Eisessig²⁾, wobei unter gleichzeitiger Bromierung Oxydation zu einer echten Carbonsäure erfolgt. Eine zweite Reaktion, die auch von aromatischen *o*-Oxy-aldehyden gegeben wird, ist die mit Jod und Kalilauge³⁾; hierbei wird die Aldehydgruppe durch Jod ersetzt, und es entsteht das *N*-Acetyl-jod-colchicol, das sicher ein Phenol ist, und dem also Formel IV zukommen müßte.



¹⁾ A. 439, 59 [1924].

²⁾ Windaus, Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1919, 16. Abhandl., S. 4:

³⁾ Windaus, Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1914, 18. Abhandl., S. 7.