

## Über Komplexverbindungen des Thoriums. I **Komplexverbindungen des Thoriums mit 1,3-Diketonen<sup>1)</sup>**

Von LEOPOLD WOLF und HANS-JOACHIM JAHN

Mit 1 Abbildung

### Inhaltsübersicht

Mit dem Ziel der Ausarbeitung eines einfachen Verfahrens zur kontinuierlichen Trennung des Thoriums von den Seltenen Erden auf der Basis einer „Komplex-Extraktion“ im präparativen bis halotechnischen Maßstab wurde die Untersuchung neuer Thorium-Komplexverbindungen in Angriff genommen. Für die Auswahl spezieller Liganden zur Bildung innerer Metallkomplexe erschienen 1,3-Diketone besonders geeignet. In dieser 1. Mitteilung wird über die Darstellung und die Löslichkeitsverhältnisse folgender Thorium-Chelate berichtet:

1. Thorium-tetrakis-(dibenzoylmethan)
2. Thorium-tetrakis-(benzoylazeton)
3. Thorium-tetrakis-(furoylbenzoylmethan)
4. Thorium-tetrakis-(anisoylbenzoylmethan)
5. Thorium-tetrakis-(anisoylazeton)
6. Thorium-tetrakis-(2-benzoylindanon-1)
7. Thorium-tetrakis-(2-azetyltetralon-1)
8. Thorium-tetrakis-(2-azetylzyklopentanon-1)
9. Thorium-tetrakis-(2-azetylzyklohexanon-1)
10. Thorium-tetrakis-(phenazetylbenzoylmethan)
11. Thorium-tetrakis-(d,1-3-benzoylcampher)
12. Thorium-tetrakis-(d,1-3-oxymethylenampher)
13. Thorium-tetrakis-(m-nitrobenzoyl-benzoylmethan)
14. Thorium-tetrakis-(p-nitrobenzoyl-benzoylmethan)
15. Thorium-tetrakis-(m-bromanisoyl-benzoylmethan)
16. Thorium-tetrakis-(m-nitroanisoyl-benzoylmethan).

Besonderer Wert wurde auf die Veränderung der Löslichkeit der Chelate in organischen Lösungsmitteln mit der Variation der Reste R und R' im  $\beta$ -Diketongerüst R-CO-CH<sub>2</sub>-CO-R' gelegt. Die zur Darstellung der Komplexe 15) und 16) verwendeten  $\beta$ -Diketone wurden (zum Teil mit Vorstufen) ( $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Ketone und deren Dibromide) von uns erstmalig dargestellt. Außerdem konnte auf gleiche Art das Anisoyl-m-nitrobenzoyl-methan neu dargestellt werden, dessen Chelatbildungstendenz noch nicht untersucht wurde. Es gelang ferner, ein Phthalocyanin des Thoriums darzustellen.

<sup>1)</sup> Ein Teil der Ergebnisse dieser Mitteilung wurde zur Chemie-Dozenten-Tagung am 21. 5. 1954 in Dresden vorgetragen; vgl. Chem. Technik **6**, 517 (1954); Angew. Chem. **66**, 754 (1954).

1,3-Diketone werden in verschiedenen Arbeiten der letzten Jahre in zunehmendem Maße für Trennungen herangezogen. E. H. HUFFMAN und L. J. BEAUFIT<sup>2)</sup> benützen das Thenoyltrifluorazeton (TTA) zur fraktionierten Trennung von Zr und Hf durch Extraktion. B. G. SCHULTZ und E. M. LARSEN<sup>3)</sup> verwenden Trifluorazethylazeton, E. M. LARSEN und G. TERRY<sup>4)</sup> außerdem noch verschiedene andere fluorierte  $\beta$ -Diketone für den gleichen Zweck. W. W. MEINKE und R. E. ANDERSEN<sup>5)</sup> setzen das Prinzip der Komplex-Extraktion zur automatischen Trennung des Thoriums von höher radioaktiven Begleitern wie Ac, Ra usw. ein, wiederum unter Benutzung des TTA. H. GÖTTE<sup>6)</sup> bestrahlt eine Lösung von Uranyl-dibenzoylmethan direkt im Pile und schüttelt sie anschließend zur Abscheidung der Spaltprodukte mit Wasser aus. Uran und  $UX_1$ , ein Isotop des Thoriums, bleiben komplex in der organischen Phase, während die SE, Y, Sb, Mo usw. hydrolytisch in die wäßrige Schicht wandern.

Die vorliegende Arbeit wurde speziell zur kontinuierlichen und automatischen Abtrennung des Thoriums von den SE auf der Basis der Komplex-Extraktion unter Verwendung von einfachen  $\beta$ -Diketonen in Angriff genommen. Die für ähnliche Zwecke von amerikanischen Autoren eingesetzten fluorierten  $\beta$ -Diketone sind ohne die Methode der „electrofluorination“ präparativ schwer zugänglich. Es sollte deshalb systematisch untersucht werden, ob sich für eine Komplex-Extraktion für Th/SE nicht einfachere und präparativ auch in größeren Mengen leichter zugängliche Komplexbildner finden lassen würden, die bei einem bestimmten  $p_H$ -Wert noch mit Th-, nicht aber mehr mit SE-Ionen stabile Chelate bilden. In einer Apparatur, die im Prinzip die gleiche wie die von W. W. MEINKE und R. E. ANDERSEN<sup>5)</sup> angegebene ist, soll das Chelatmittel umlaufen. Neu ist dabei eine von uns vorgesehene automatische  $p_H$ -Regelung, die es gestattet, nach Absinken des  $p_H$ -Wertes unter eine bestimmte Grenze als Folge der Komplexbildungsreaktion so lange einen  $NH_3$ -Strom in die zu extrahierende Lösung einzuleiten, bis der  $p_H$ -Wert wieder auf den gewünschten Betrag gestiegen ist. Dazu werden die Elektroden über die Meßkette zu einem mV-Regler geführt, der über einen Manostaten den  $NH_3$ -Strom aus einem Gasometer ein- und ausschaltet.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden zunächst verschiedene Thorium-Chelate mit  $\beta$ -Diketonen dargestellt und charakterisiert.

<sup>2)</sup> E. H. HUFFMAN u. L. J. BEAUFIT, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3179–82 (1949).

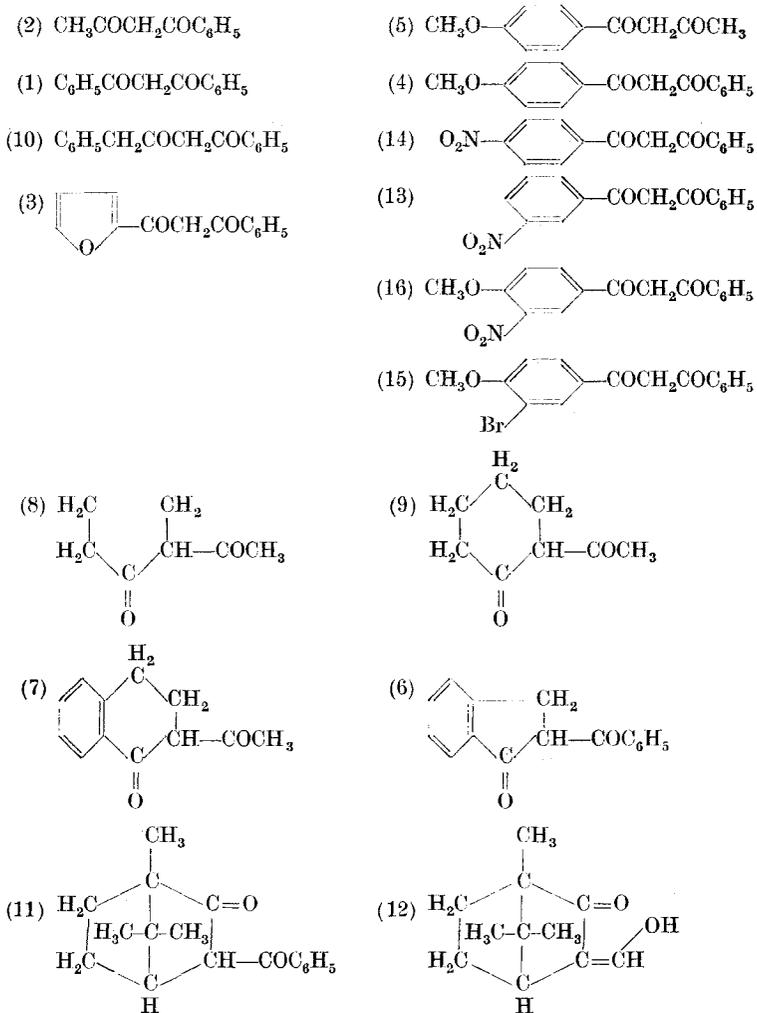
<sup>3)</sup> B. G. SCHULTZ u. E. M. LARSEN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3610–14 (1950).

<sup>4)</sup> E. M. LARSEN u. G. TERRY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1560–62 (1953).

<sup>5)</sup> W. W. MEINKE u. R. E. ANDERSEN, Analytic. Chem. **24**, 708–710 (1952).

<sup>6)</sup> H. GÖTTE, Z. Naturforschg. **1**, 377–382 (1946).

Bisher war nur das Azetylazonat des Thoriums genauer untersucht<sup>7)</sup>. Die Komplexbildung des Thoriums mit Dibenzoylmethan und Benzoylazonat findet man ohne nähere Angaben lediglich erwähnt<sup>8)9)</sup>. Wir haben von folgenden  $\beta$ -Diketonen mit Thorium definierte Komplexverbindungen erhalten:



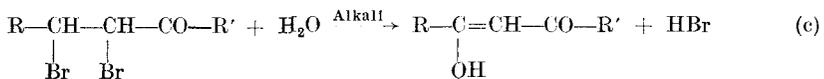
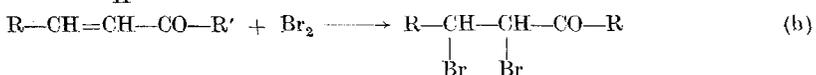
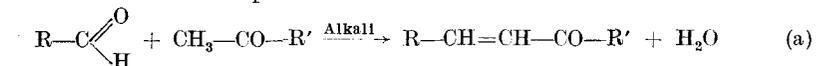
<sup>7)</sup> M. G. URBAIN, Bull. Soc. chim. France [3] **15**, 338, 347 (1896); Ann. Chim. Physique [7] **19**, 233 (1900); W. BILTZ, Liebigs Ann. Chem. **331**, 340 (1904); W. BILTZ u. J. A. CLINCH, Z. anorg. allg. Chem. **40**, 218 (1904); R. C. YOUNG u. J. KOVITZ, Inorg. Synth. II 123 (1946); R. C. YOUNG, C. GOODMAN u. J. KOVITZ, J. Amer. chem. Soc. **61**, 876 (1939); J. RYDBERG, Acta chem. scand. **4**, 1503–22 (1950).

<sup>8)</sup> H. REIS, Diss. 1922, Universität Zürich.

<sup>9)</sup> H. GÖTTE, Z. Naturforschg. **3b**, 149 (1948).

### Zur Darstellung der $\beta$ -Diketone

Die Darstellung der  $\beta$ -Diketone (2), (3), (5), (6), (10), (11), (12) erfolgte nach der bekannten Methode der CLAISEN-Kondensation unter Verwendung von Na,  $\text{NaNH}_2$  und  $\text{NaOCH}_3$  als Kondensationsmittel<sup>10</sup>. Bei Einsatz des nach J. T. ADAMS und CH. R. HAUSER<sup>11</sup>) durch Lösen von Na in flüssigen  $\text{NH}_3$  und Umsetzung zum Amid mittels  $\text{Fe(III)}$ -nitrat als Katalysator dargestellten  $\text{NaNH}_2$  konnten besonders hohe Ausbeuten erzielt werden. Die  $\beta$ -Diketone (7), (8) und (9) wurden durch Azetylierung der entsprechenden Ketone mit Azetanhydrid unter der Wirkung von  $\text{BF}_3$  als Kondensationsmittel gewonnen. Für die Darstellung der substituierten  $\beta$ -Diketone (1), (4), (13), (14), (15) und (16) wurde ein bisher weniger beachteter Weg über die aldolartige Kondensation eines Aldehyds mit einem Methylketon zu einem,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Keton (a) eingeschlagen<sup>12</sup>). Anschließend Bromierung (b) und Verseifung des Dibromids (c) mittels Alkali<sup>13</sup>) lieferte in relativ guten Ausbeuten das entsprechende Diketon.



Nach dieser Methode wurden die  $\beta$ -Diketone (15) und (16) sowie ein weiteres, und zwar Anisoyl-*m*-nitrobenzoylmethan, neu dargestellt, von denen auch die genannten Vorstufen (außer bei (10)) bisher nicht beschrieben waren.

### Zur Darstellung der Komplexe

Infolge der Hydrolysebeständigkeit der 1,3-Diketon-Chelate des Thoriums brauchte bei der Darstellung nicht wasserfrei gearbeitet zu werden. Ein Teil der in Tabelle 1 aufgeführten Komplexe bildet sich bereits aus Thoriumoxydhydrat und Komplexbildner in alkoholischer Lösung, allerdings unter geringen Ausbeuten. Am vorteilhaftesten erwies sich die Fällung aus einer methylalkoholischen Lösung der Komponenten (Komplexbildner und Thoriumnitrat<sup>14</sup>) im Molverhältnis 4:1)

<sup>10</sup>) Einzelne Literaturangaben siehe experimenteller Teil.

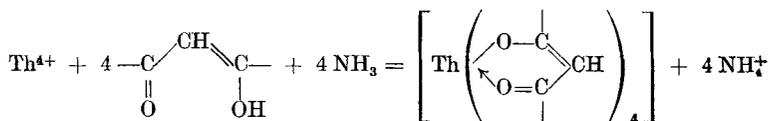
<sup>11</sup>) J. T. ADAMS u. CH. R. HAUSER, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1220 (1944).

<sup>12</sup>) R. B. BARNES u. Mitarb., *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 368 (1935); **62**, 1084 (1940); **64**, 2262 (1942).

<sup>13</sup>) Verseifung mittels  $\text{NaOCH}_3$  würde im Falle der nitrosubstituierten  $\beta$ -Diketone zur Reduktion der Nitrogruppe durch das Alkoholat führen.

<sup>14</sup>) Von SE befreit nach der ausgezeichneten Methode von R. BOCK u. E. BOCK, *Z. anorg. allg. Chem.* **263**, 146–148 (1950).

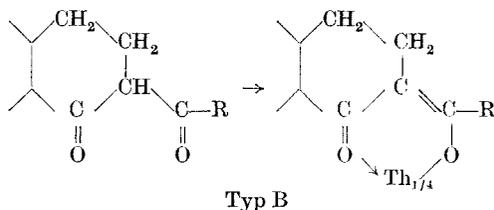
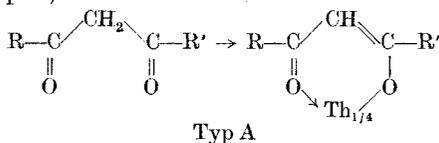
mit methylalkoholischem Ammoniak (A in Tabelle 1). Bei Unlöslichkeit des Diketons in Methanol (z. B. im Falle der nitrosubstituierten Dibenzoylmethane) wurde Azeton als Lösungsmittel eingesetzt (B). Kristallisierte der Komplex infolge gewisser Löslichkeit in dem betreffenden Lösungsmittel nicht oder nur zum Teil aus, wurde abgesaugt und das Filtrat bei 30–40° im Vakuum eingedampft, bis die Kristallisation begann (C). Zur Fällung des Th-d,l-oxymethylenamphers mußte Wasser zu der alkoholischen Lösung gesetzt werden (D). Zusatz von Ammoniak macht sich erforderlich, da Thoriumnitrat infolge Hydrolyse sauer reagiert und bei der Komplexbildungsreaktion



$\text{H}^+$ -Ionen in Freiheit gesetzt werden, die Thoriumchelate aber in starker saurer Lösung zerlegt werden. Andererseits soll der  $\text{pH}$ -Wert nicht über 9–10 steigen, da sonst Zersetzung zu Thoriumoxydhydrat und Alkali- bzw. Ammoniumsalz des Komplexbildners erfolgt. Nach der Fällung eines Th-1,3-Diketon-Komplexes, der in dem verwendeten Lösungsmittel unlöslich ist, erwies sich das Filtrat als frei von Thorium. Die analytische Auswertung dieses Befundes für Thoriumbestimmungen, neben Seltenen Erden ist inzwischen abgeschlossen\*).

### Eigenschaften und Konstitution der Komplexe

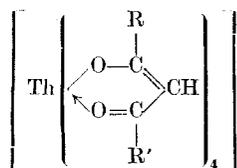
Je nach der Konstitution des komplexbildenden  $\beta$ -Diketons erscheint nach der Chelatbildung der Chelatring frei mit zwei Substituenten R und R' (Typ A) oder es wird — wenn eine der beiden Ketogruppen schon selbst Glied eines alizyklischen Ringes ist — der durch Chelation mit dem Thorium gebildete Sechsring an das Ringsystem gewissermaßen ankondensiert (Typ B).



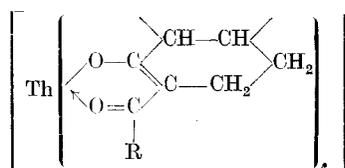
\*) Vgl. L. WOLF u. D. STATHER, Diplomarbeit, Leipzig 1955.

Sämtliche untersuchten Thoriumkomplexe mit 1,3-Diketonen verhalten sich wie typische innere Komplexe von Nichtelektrolytcharakter. Sie lösen sich leicht in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Xylol und auch in Chloroform, sie sind schwer bzw. unlöslich in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol und Äthanol. Die Chelate sind fast alle thermisch sehr stabil, verschiedene lassen sich bei Temperatur zwischen 150 und 250° C unzersetzt schmelzen und im Hochvakuum ( $5 \cdot 10^{-5}$  Torr) jeweils etwa 10° C unterhalb der Schmelztemperatur sublimieren. Die  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen des Thoriums mit aromatischen Resten sind im allgemeinen schwerer löslich als solche mit aliphatischen oder alyzyklischen Resten. Aus den Löslichkeitsangaben der Tabelle 1 ist z. B. zu ersehen, daß beim Übergang von Dibenzoylmethan zum Phenazetylbenzoylmethan, was lediglich mit Einschleiben einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe verbunden ist, die Löslichkeit der entsprechenden Chelate beträchtlich erhöht wird. Die in Tabelle 1 aufgeführten Komplexe der hydroaromatischen Reihe wie die des d,l-Oxymethylencamphers oder 2-Azetylcyclopentanons-1 sind ebenfalls in fast allen der 19 untersuchten Lösungsmittel löslich. Die Einführung von Substituenten in p-Stellung vermindert die Löslichkeit, erhöht aber die thermische Stabilität. Substitution in m-Stellung bringt unübersichtliche Verhältnisse. Von siedendem Dioxan und Tetrahydrofuran werden die meisten Komplexe unter Abscheidung eines weißen flockigen Niederschlages zersetzt oder unter auffälliger Farbvertiefung nach rotbraun gelöst. Auch heißer Benzoessäuremethylester zerlegt die weniger stabilen Komplexe, wahrscheinlich unter Bildung von Th-benzoat.

In allen genannten Th-Chelaten bestätigt Thorium als Zentralatom die Koordinationszahl 8. Analyse (C, H, Rückstand  $\text{ThO}_2$ ) und Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch in Benzol) führen zu folgenden Formelbildern.

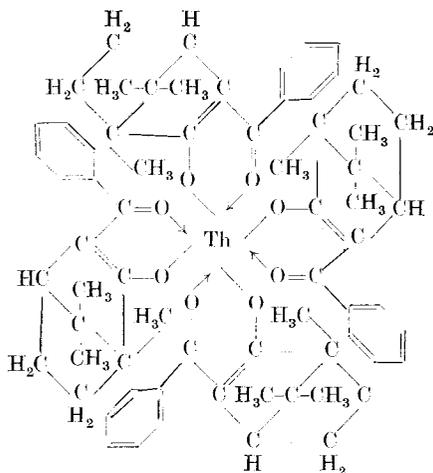


Typ A



Typ B

Sterische Hinderung bezüglich der Komplexbildung wurde bei den bisher verwendeten Diketonen nicht angetroffen, obwohl z. B. im d,1-3-Benzoylcampher bereits recht sperrige Liganden eingeführt sind.

Thorium-tetrakis-(d,1,3-benzoylcampher)  $[\text{Th}(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2)_4]$ 

Für den räumlichen Bau der beschriebenen achtzähligen Komplexe ziehen wir neben den von L. E. MARCHI<sup>15)</sup> diskutierten Anordnungen der acht Koordinationsstellen zwei weitere in Betracht: eine kubische Anordnung der Koordinationsstellen, wobei die Ligandenebenen in Richtung der Diagonalebenen des Würfels liegen und eine tetraedrische Anordnung der Ligandenschwerpunkte, in welcher dem Thorium als Zentralatom die Koordinationszahl 4 in bezug auf zweizählige Scheren zuzuordnen wäre (Abb. 1). Für beide Konfigurationen sind Stereoisomere zu erwarten, für deren Existenz allerdings bisher keinerlei Anzeichen gefunden werden konnten. Durch Röntgenstrukturanalyse war ebenfalls

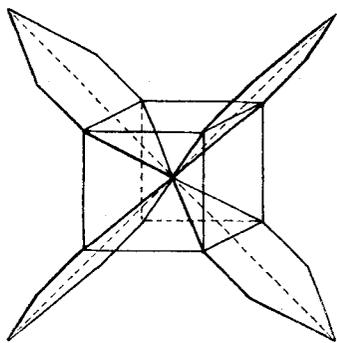
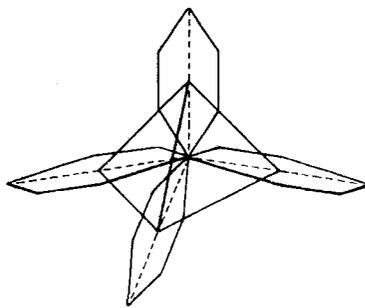
Kubische Anordnung der  
8 (2 x 4) KoordinationsstellenTetraedrische Anordnung der  
Ligandenschwerpunkte

Abb. 1

<sup>15)</sup> L. E. MARCHI, W. C. FERNELIUS u. J. P. McREYNOLDS, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 329–333 (1943).

Tabelle 1

Komplexverbindung	Darst. meth. Komplex	Ausbeute	Farbe d. Komplexes	Fp. des Komplexes
Thorium-tetrakis-				
–(dibenzoylmethan) . . . . .	A	98,3	hellgelb	202
–(benzoylazeton) . . . . .	A	92,4	weiß	216–217
–(fuoylbzoylmethan) . . . . .	A	100	orangegelb	215–217(Z)
–(anisoylbzoylmethan) . . . . .	A	100	tief gelb	242–244(Z)
–(anisoylazeton) . . . . .	A	88,3	hellgelb	208–210(Z ?)
–(2-benzoylindanon-1) . . . . .	A	94,0	gelb	210–214(Z)
–(2-azetyltetralon-1) . . . . .	A	91,7	gelblichweiß	207–210
–(2-azetylzyklopentanon-1) . . . . .	C	91,7	weiß	195–206(Z)
–(2-azetylzyklohexanon-1) . . . . .	C	96,0	weiß	193–194
–(phenazetyl-benzoylmethan) . . . . .	C	64,3	weiß	110
–(d,l-3-benzoylcampfer) . . . . .	C	100	weiß	196–197
–(d,l-3-oxymethylencampfer) . . . . .	D	90,6	weiß	192–198
–(m-nitrobenzoyl-benzoylmethan) . . . . .	B	80,0	weißgelb	222–224(Z)
–(p-nitrobenzoyl-benzoylmethan) . . . . .	B	94,3	zitronengelb	280–295(Z)
–(m-bromanisoyl-benzoylmethan) . . . . .	B	87,2	gelb	214–215
–(m-nitroanisoyl-benzoylmethan) . . . . .	B	86,7	hellgelb	135–145(Z)

ein Anhaltspunkt für den räumlichen Bau dieser Verbindungen nicht zu gewinnen, da die DEBYE-SCHERRER- und Drehkristallaufnahmen – wahrscheinlich auf Grund der Größe der Gitterbausteine – nicht in auswertbarer Form zu erhalten waren.

Da sich durch Untersuchung der Zusammensetzung eines Thorium-phthalocyanins von rein chemischer Seite interessante Aufschlüsse zu dem vorliegenden Strukturproblem erwarten lassen, wurde die Darstellung einer solchen Verbindung in Angriff genommen. Bei der Reaktion von wasserfreiem  $\text{ThCl}_4$  mit Phthalodinitril bei 260–280° entsteht ein intensiv grün gefärbtes Phthalocyanin des Thoriums, über dessen Struktur wir in anderem Zusammenhang berichten werden.

### Vorläufiges Ergebnis

Als vorläufiges Ergebnis unserer bisherigen Untersuchungen ersieht man aus den in Tabelle 1 zusammengefaßten Löslichkeitsverhältnissen, daß eine Reihe von  $\beta$ -Diketonen mit alizyklischen Ringen auf Grund der ausgezeichneten Löslichkeit ihrer Thorium-Chelate in organischen Lösungsmitteln für ein Extraktionsverfahren in erster Linie

Tabelle 1

		Löslichkeit in																
Petroläther	Äther	Methanol	Äthanol	Aceton	Isoam. alk. <sup>16)</sup>	Isohexanol	CS <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	Benzol	Toluol	Xylol	Tetrahydrofuran <sup>17)</sup>	Dioxan	Essigester	Benz. ester <sup>18)</sup>	Anisol	Pyridin
-	-	-	-	+	(-)	(-)	+	+	+	+	+	+	Z	+	+	+	+	+
-	-	-	-	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	+	+	+	Z	+	(-)	+	+	+
-	-	-	-	(-)	(-)	(-)	(+)	+	+	+	+	+	Z	+	(+)	+	+	+
-	-	-	-	(-)	(-)	(-)	+	+	+	+	+	+	Z	Z	(-)	Z	+	+
-	-	-	-	(+)	(+)	(+)	+	+	+	+	+	+	Z	+	(-)	Z	+	+
-	-	(+)	(+)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Z	Z	+	Z	+	+
-	-	(-)	(-)	(-)	+	+	+	+	+	+	+	+	Z	Z	+	Z	+	+
-	+	(-)	(-)	(-)	+	+	+	+	+	+	+	+	Z	+	+	Z	+	+
-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Z	+	+	+	+	+
-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	Z	+	+
-	-	-	-	(+)	-	-	-	-	(-)	(-)	(-)	(-)	+	+	(-)	+	(+)	+
-	-	-	-	+	(+)	(+)	+	(+)	+	+	+	+	Z	+	+	+	+	+
-	-	-	-	+	(+)	(+)	-	-	+	+	+	+	Z	+	+	+	+	+

+ gut löslich, (-) sehr schwer löslich }  
 (+) schwer löslich, - unlöslich } im siedenden Lösungsmittel  
 Z Zersetzung

in Frage kommen würden. Dem steht jedoch entgegen, daß sich solche Komplexe als wenig solvolysebeständig erweisen und die zugehörigen  $\beta$ -Diketone synthetisch relativ schwer zugänglich und kostspielig sind. Aus den gleichen Gründen scheiden auch die aromatisch substituierten Diketone aus, welche überdies in organischen Medien eine zu geringe Löslichkeit aufweisen.

Deshalb wurde zunächst das Dibenzoylmethan ausgewählt, das aus Benzaldehyd und Acetophenon auch in größeren Mengen leicht und billig zugänglich ist. Der entsprechende Thorium-Komplex ist in Benzol und Chloroform auch bei Zimmertemperatur sehr gut löslich und selbst in heißem Wasser hydrolysebeständig.

Wir sind damit beschäftigt, für die Verteilung von Thorium zwischen einer wäßrigen Phase von bestimmtem  $p_H$ -Wert und einer mit Wasser

<sup>16)</sup> Isoamylalkohol.

<sup>17)</sup> Tetrahydrofuran.

<sup>18)</sup> Benzoesäuremethylester.

nicht mischbaren organischen Phase, die Dibenzoylmethan gelöst enthält, die Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von den einzelnen Konzentrationen und vom  $p_H$ -Wert zu bestimmen.

Bei Abschluß des Manuskripts wurde eine Arbeit über Absorptionsspektren von Metallderivaten des d-Benzoylcamphers<sup>19)</sup> zugänglich, in welcher Darstellung und Eigenschaften des Thorium-d-3-benzoylcamphers beschrieben werden, während wir wegen Verwendung von d,l-Campher als Ausgangsmaterial die d,l-Verbindung erhalten haben. Die nachstehend zusammengestellten abweichenden Angaben erklären wir zunächst aus dem Vorliegen verschiedener optischer Isomere.

	Literaturangabe Th-d-3-benzoylcampher	Eigene Angabe Th-d,l-3-benzoylcampher
Schmelzpunkt	130–135°	196–197°
Farbe	blaß-lederfarben	farblos
Löslichkeit in Azeton	leicht löslich	schwer löslich

Ferner wurden wir durch den kürzlich erschienenen 2. Ergänzungsband des Chem. Zentralblattes 1949 auf eine Arbeit von L. SACCONI und E. ERCOLI<sup>20)</sup> über einige Komplexe der Seltenen Erden mit  $\beta$ -Diketonen aufmerksam, worin unter anderen die Komplexe des Thoriums mit Dibenzoylmethan und Benzoylazeton angegeben sind, welche wir ohne Kenntnis der zitierten Arbeit ebenfalls dargestellt haben. Die von uns gefundenen Schmelzpunkte liegen bei diesen beiden Verbindungen jedoch um 10° bzw. 1° höher, als von den genannten Autoren angegeben.

## Experimenteller Teil

### 1. Darstellung von Thorium-tetrakis-(dibenzoylmethan)

a) In Erwartung des folgenden Reaktionsverlaufes



wurden 5,72 g Thoriumnitrat-Hydrat (mit 46,3%  $\text{ThO}_2$ ) entsprechend 2,64 g  $\text{ThO}_2 = 0,01$  Mol in Methanol gelöst und mit methylalkoholischem  $\text{NH}_3$  im Sieden das Thoriumoxydhydrat gefällt. Nach dem Absaugen und Waschen mit heißem Methanol suspendiert man das Oxydhydrat in Methanol und gibt eine farblose Lösung<sup>21)</sup> von 9,0 g = 0,04 Mol Dibenzoylmethan in Methanol zu. Läßt man am Rückflußkühler sieden, so beginnt nach etwa einer halben Stunde die Abscheidung schwerer gelber Kriställchen, die sich rasch absetzen. Nach 24 Stunden Reaktionsdauer läßt man kurz absitzen und gießt heiß die milchige, über dem Kristallbrei stehende Suspension ab. Damit entfernt man den größten Teil von unumgesetztem Thoriumoxydhydrat und Dibenzoylmethan. Die Kristallmasse wird abgesaugt und mit heißem Methanol und Äther gewaschen. Zur Beseitigung von Resten überschüssigen Oxydhydrats löst man in heißem Benzol und filtriert durch eine

<sup>19)</sup> TH. M. LOWRY, H. BURGESS, J. J. FAULKNER u. R. C. TRAILL, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 387–397 (1931).

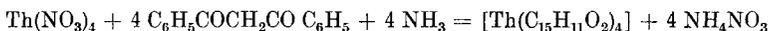
<sup>20)</sup> L. SACCONI u. R. ERCOLI, Gazz. chim. Ital. **79**, 731–738 (1949); C. 1949; E. 839.

<sup>21)</sup> Darstellung nach Org. Synth., Coll. Vol. I, 205 (1932). Reinigung nach C. WEYGAND, Organ.-chem. Exp.kunst, 2. Aufl., Leipzig 1948, S. 338.

G4-Glasfritte. Nach dem Abdampfen des Benzols erhält man hellgelbe Kristalle, die sich aus Toluol oder Xylol sehr gut umkristallisieren und mit Äther waschen lassen.

Ausbeute: 5,7 g = 50,8% der Theorie.

b) Die beste Ausbeute wird nach folgendem Verfahren (A in Tabelle 1) erhalten. Gemäß der Reaktionsgleichung



wurden 5,72 g Thoriumnitrat-Hydrat (ThO<sub>2</sub>-Gehalt wie oben) entsprechend 0,01 Mol in Methanol gelöst und dazu eine Lösung von 9,0 g Dibenzoylmethan = 0,04 Mol in Methanol gegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und unter Rühren etwa 8proz. methylalkoholische Ammoniaklösung zugetropft. An der Eintropfstelle bildet sich zunächst ein dichter weißer Niederschlag, der sich anfangs auflöst, da die Lösung noch stark sauer ist. Bei etwa p<sub>H</sub> = 3,5 wandelt sich die erste Fällung an der Eintropfstelle in einen gelben, kristallinen Niederschlag um, der in glitzernden Kristallen zu Boden fällt. In der Nähe des Neutralpunktes fällt bei weiterem NH<sub>3</sub>-Zusatz der Komplex in dichten Kristallmassen. Bei p<sub>H</sub> = 7,0 ist die Fällung beendet. Es wird abgesaugt, das Filtrat ist praktisch frei von Thorium. Waschen mit heißem Methanol und Äther.

Ausbeute: 11,0 g = 98,3% der Theorie (Rohprodukt).

Ausbeute nach viermaligem Umkristallisieren aus Xylol: 8,9 g = 79,5% d. Th. Aus den Mutterlaugen der Kristallisationen läßt sich der Komplex durch Petroläther in weniger reiner Form gewinnen.

Hellgelbe Kristalle. F = 201–202° C (unkorr.)<sup>22)</sup>.

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. [Th(C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] . . . . .	64,10	3,94	20,62	1125,07
gefunden . . . . .	64,12	4,34	20,54	1023

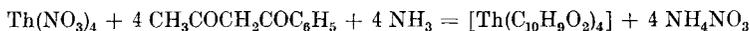
(ebull. i. Benzol)

Die Löslichkeitsangaben sind jeweils aus Tabelle 1 zu ersehen. Quantitativ wurde die Löslichkeit bei 24° C in Benzol zu 6,25%, in Chloroform zu 13,82% bestimmt (6,25 bzw. 13,82 g Komplex in 100 g Lösung).

Nach dem gleichen Verfahren (A) verlief analog die Darstellung von

## 2. Thorium-tetrakis-(benzoylazeton)

Gemäß der Gleichung



aus 5,7 g Thoriumnitrat-Hydrat (siehe 1) entsprechend 0,01 Mol und 6,5 g = 0,04 Mol Benzoylazeton<sup>23)</sup> durch Zutropfen von methylalkoholischem Ammoniak in siedendem Methanol. Ausbeute an Rohprodukt: 8,1 g = 92,4% d. Th. Umkristallisieren aus Xylol. Weiße Kristalle; F = 216–217°.

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. [Th(C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] . . . . .	54,79	4,14	26,47	876,81
gefunden . . . . .	55,12	4,27	26,94	891,0

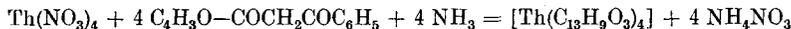
(ebull. i. Benzol)

<sup>22)</sup> Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert.

<sup>23)</sup> Darstellung a) L. CLAUSEN, Liebigs Ann. Chem. **291**, 51 (1986); b) H. MEERWEIN u. D. VOSSEN, J. prakt. Chem. **141**, 157 (1934).

### 3. Thorium-tetrakis-(furoylbenzoylmethan)

Gemäß der Gleichung



aus 1,43 g Th-nitrat-Hydrat (s. o.) entsprechend 0,0025 Mol und 2,14 g = 0,01 Mol Furoylbenzoylmethan<sup>24)</sup> durch Zutropfen von methylalkoholischem Ammoniak in siedendem Methanol. Rohausbeute quantitativ. Umkristallisieren aus Xylol.

Orangegelbes Pulver; F = 214° Sintern; 217° Schmelzen unter Zersetzung.

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. $[\text{Th}(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3)_4]$	57,56	3,34	21,39	1084,93
gefunden . . . . .	57,76	3,30	20,98	—

### 4. Thorium-tetrakis-(anisoylbzoylmethan)

Nach der Gleichung



aus 2,86 g Th-nitrat-Hydrat (s. o.) entsprechend 0,005 Mol und 5,08 g = 0,02 Mol Anisoylbzoylmethan<sup>25)</sup> durch Zutropfen von methylalkoholischem  $\text{NH}_3$  in siedendem Methanol. Rohausbeute quantitativ.

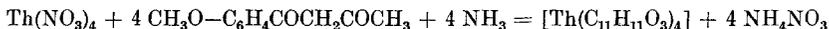
Umkristallisieren aus Xylol.

Tief gelbe Kristalle F = 242–244° bei langsamen Erhitzen (1°/20 sek) unter Zersetzung

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. $[\text{Th}(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3)_4]$ . . . . .	61,53	4,19	18,58	1249,18
gefunden . . . . .	61,23	4,02	18,71	—

### 5. Thorium-tetrakis-(anisoylazeton)

Nach der Gleichung



aus 2,86 g Th-nitrat-Hydrat (s. o.) = 0,005 Mol und 3,84 g = 0,02 Mol Anisoylazeton<sup>26)</sup> durch Zutropfen von methylalkoholischem  $\text{NH}_3$  in siedendem Methanol als harzartige gelbe Masse, die beim Abkühlen erstarrt. Rohausbeute: 4,4 g = 88,3% d. Th.

Umkristallisieren aus Xylol.

Hellgelbes Pulver; F = 208–210° (Zers.?)

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. $[\text{Th}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_4]$ . . . . .	53,01	4,45	23,28	996,91
gefunden . . . . .	51,79	4,63	24,03	—

<sup>24)</sup> Darst. nach S. R. HARRIS u. R. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1120 (1949).

<sup>25)</sup> E. J. POND u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **21**, 966 (1899); **22**, 666 (1900); E. P. KOHLER u. J. B. CONANT, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1702 (1917).

<sup>26)</sup> E. BESTHORN u. G. JAEGLI, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 910 (1894); Frdl. **4**, 1140 (1894); DRP. 79173.



wurden 5,72 g Th-nitrat-Hydrat (s. o.) entsprechend 0,01 Mol in Methanol gelöst und dazu eine Lösung von 5,1 g = 0,04 Mol 2-Azetylzyklopentanon<sup>28)</sup> in Methanol gegeben. Nun tropft man bei Zimmertemperatur so lange methylalkoholischen NH<sub>3</sub> zu, bis der pH-Wert etwa 7–8 erreicht ist. Durch Reiben an der Glaswand und längeres Stehen unter Eiskühlung erzielt man die Kristallisation von etwa der Hälfte der gebildeten Komplexverbindung. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther geht man das Filtrat bei 30 bis 40° im Vakuum etwa auf ein Drittel ein, wobei sich auf gleiche Art eine zweite Kristallfraktion erhalten läßt. Der Rest kann in weniger reiner Form durch Fällen mit Wasser gewonnen werden.

Ausbeute: 1. Fraktion 3,8 g = 51,9% d. Th.  
2. Fraktion 2,9 g = 39,7% d. Th.  
insgesamt 6,7 g = 91,7% d. Th.

Beim Umkristallisieren aus Xylol darf nicht sehr lange zum Sieden erhitzt werden, da sich der Komplex zunehmend unter Abscheidung einer Trübung zersetzt. Die trübe Lösung muß jedesmal heiß durch eine G4-Glasfritte filtriert werden, ehe man kristallisieren läßt. Weißes Kristallpulver.

Schmelzpunkt je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit verschieden.

Langsames Erhitzen (1°/25 sek) F = 192–198° (Zers.),

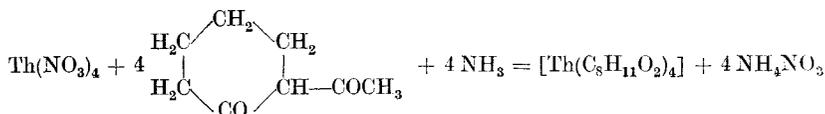
Schnelleres Erhitzen (1°/5 sek) F = 202–210° (Zers.)

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. [Th(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] . . . . .	45,89	4,95	31,68	732,69
gefunden . . . . .	46,21	4,70	31,95	—

Auf die gleiche Art (C) erfolgte die Darstellung von

### 9. Thorium-tetrakis-(2-zyklohexanon-1)

Nach der Gleichung



aus 1,43 g Th-nitrat-Hydrat = 0,0025 Mol, 1,4 g = 0,01 Mol 2-Azetylzyklohexanon-1<sup>28)</sup> und NH<sub>3</sub> in methylalkoholischer Lösung.

Gesamtausbeute an Rohprodukt: 1,9 g = 96% d. Th.

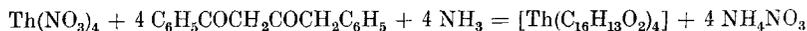
Umkristallisieren aus Xylol.

Weißes Kristallpulver; F = 193–194°.

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. [Th(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] . . . . .	48,72	5,62	29,43	788,79
gefunden . . . . .	48,82	5,30	29,88	—

### 10. Thorium-tetrakis-(phenazetylbenzoylmethan)

Nach der Gleichung



aus 5,72 g Thorium-nitrat-Hydrat (s. o.) = 0,01 Mol und 9,52 g = 0,04 Mol Phenazetylbenzoylmethan<sup>29)</sup> und NH<sub>3</sub> in neutraler methylalkoholischer Lösung. Umkristallisieren aus Methanol. Der Komplex hat in unreinem Zustand die Neigung, harzartig zu erweichen.

<sup>28)</sup> CH. R. HAUSER u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **75**, 5030–32 (1953).

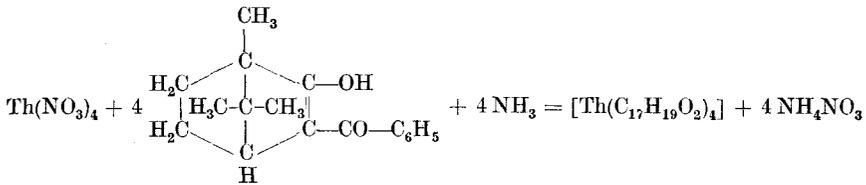
<sup>29)</sup> C. BÜLOW u. H. GROTOWSKY, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1483 (1901).

Ausbeute an Rohprodukt: 7,6 g = 64,3% d. Th.  
 Weiße perlmutterartig glänzende Blättchen; F = 110°.

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. [Th(C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] . . . . .	65,07	4,44 <sub>i</sub>	19,65	1181,21
gefunden . . . . .	64,60	4,41	20,04	—

**11. Thorium-tetrakis-(d,l-3-benzoylcampher)**

Gemäß der Gleichung



aus 0,72 g Th-nitrat-Hydrat (s. o.) = 0,00125 Mol und 1,28 g d, l-3 Benzoylcampher<sup>30</sup>) = 0,005 Mol und NH<sub>3</sub> aus neutraler methylalkoholischer Lösung. Rohausbeute fast quantitativ.

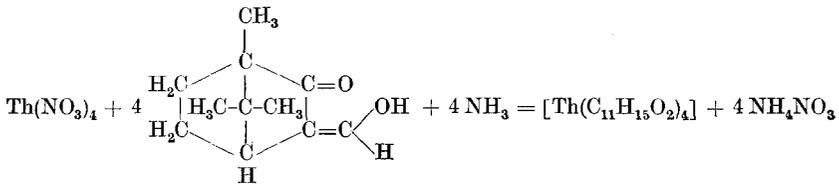
Umkristallisieren aus viel Äthanol, wobei der Komplex erst nach längerem Stehen als weißes Pulver auskristallisiert. Der Fp erhöhte sich nach der ersten Kristallisation um 60°; er lag beim Rohprodukt in der Nähe des in der oben zitierten Arbeit<sup>29</sup>) für den entsprechenden d-Komplex angegebenen Wertes.

Weißes Pulver; F = 196–197°.

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. [Th(C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] . . . . .	65,16	6,11	18,52	1253,41
gefunden . . . . .	64,80	6,03	18,85	—

**12. Thorium-tetrakis-(d,l-3-oxymethylenampher)**

Nach der Gleichung



wurden die Lösungen von 5,72 g Th-nitrat-Hydrat (s. o.) = 0,01 Mol und 7,2 g = 0,04 Mol d, l-3-Oxymethylenampher<sup>31</sup>) in Methanol vereinigt und mit methylalkoholischem NH<sub>3</sub> neutral gemacht. Da die entstehende Komplexverbindung in Methanol sehr gut löslich ist, konnte eine Kristallisation aus der alkoholischen Lösung nicht erzielt werden (D). Es mußte durch Zutropfen von Wasser unter Rühren gefällt werden. Dabei fällt jedoch auch überschüssiger Komplexbildner mit aus, der ebenfalls in Wasser unlöslich ist. Bei dem Versuch, diese Verunreinigungen an Oxymethylenampher durch Umkristallisieren zu beseitigen, blieb beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels der Komplex als zähe

<sup>30</sup>) M. O. FORSTER, J. chem. Soc. [London] **79**, 994 (1901); **83**, 98 (1905); T. M. LOWRY, CH. A. H. MCCONKEY u. H. BURGESS, J. chem. Soc. [London] **133**, 1336 (1928).

<sup>31</sup>) A. W. BISHOP, L. CLAISEN u. W. SINCLAIR, Liebigs Ann. Chem. **281**, 331 (1894).

honigartige Masse zurück, die schließlich kristallin erstarrte, sich also nicht durch Umkristallisieren reinigen ließ. Es mußte deshalb das mit Wasser gefällte Rohprodukt analysiert werden. Überraschenderweise liegen die gefundenen C- und H-Werte niedriger, die Th-Werte höher als die berechneten, also umgekehrt, als für ein mit Komplexbildner verunreinigtes Produkt zu erwarten ist. Ausbeute: 8,6 g = 90,6% d. Th.

Weißes Pulver; F = 192–198° (honigartiges Tröpfchen)

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. $[\text{Th}(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2)_4]$ . . . . .	55,68	6,37	24,46	949,04
gefunden . . . . .	53,09	6,11	27,77	—

Bei der Darstellung der folgenden aromatisch-substituierten Komplexe mußte Methanol als Lösungsmittel gegen Azeton ausgetauscht werden, da die zugehörigen  $\beta$ -Diketone in Methanol sehr schwer löslich sind. Gefällt wurde wie vorher mit methylalkoholischem  $\text{NH}_3$  (B).

### 13. Thorium-tetrakis-(m-nitrobenzoyl-benzolymethan)

Nach der Gleichung



wurden die Lösungen von 2,86 g Th-nitrat-Hydrat (s. o.) = 0,005 Mol und 5,38 g = 0,02 Mol m-Nitrobenzoyl-benzolymethan<sup>32)</sup> in Azeton vereinigt und durch Zutropfen von methylalkoholischem  $\text{NH}_3$  bei Zimmertemperatur der  $\text{pH}$ -Wert auf etwa 7 gebracht. Da der gebildete Komplex in Azeton löslich ist, fällt man ihn durch Zutropfen von Methanol unter Rühren aus. Nach Absaugen und Waschen mit heißem Methanol und Äther kristallisiert man aus Xylol oder Chloroform um.

Ausbeute an Rohprodukt: 5,2 g = 80% d. Th.

Gelblich-weißes Pulver; F = 222–224° (Zers.) bei langsamen Erhitzen (1°/15 sek).

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. $[\text{Th}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N})_4]$ . . . . .	55,21	3,09	17,78	1305,07
gefunden . . . . .	56,39	3,27	17,95	1285

(ebull. i. Benzol)

### 14. Thorium-tetrakis-(p-nitrobenzoylmethan)

Gleichung und Ansatz<sup>33)</sup> genauso wie bei der Darstellung des isomeren Komplexes (13). Es wurde in siedendem Azeton unter Rückfluß gearbeitet. Nach Zugabe von methylalkoholischem  $\text{NH}_3$  unter Rühren bis zur Erreichung eines  $\text{pH}$ -Wertes von 7–8 (auch höhere  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen schaden diesem sehr resistenten Komplex nicht) kristallisiert nach kurzer Zeit der Komplex in gelben Kristallen. Man läßt abkühlen, saugt ab und wäscht mit heißem Azeton und Äther. Das Rohprodukt ist bereits rein.

Ausbeute: 5,7 g = 87,6% d. Th.

Durch Einengen des Filtrats und Stehen unter Eiskühlung läßt sich eine weitere, weniger reine Kristallfraktion gewinnen, deren Menge etwa 0,7 g = 7,7% beträgt.

Umkristallisieren aus Anisol, Benzoesäureester oder viel Azeton. Schmelzpunkt (Schmelzblock) von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig:

Langsames Erhitzen (1°/15 sek) F = 280–285° (Zers.)

Schnelles Erhitzen (1°/5 sek) F = 290–295° (Zers.)

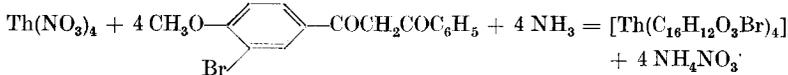
<sup>32)</sup> S. BODFORSS, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 2804 (1916).

<sup>33)</sup> Darst. des Diketons nach H. WIELAND, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1149 (1904); J. SORGE, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1068 (1902).

Analyse	C	H	Th	MG
ber. f. [Th(C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> ] . . . . .	55,21	3,09	17,78	1305,07
gefunden . . . . .	56,21	3,40	18,20	—

**15. Thorium-tetrakis-(m-bromanisoyl-benzoylmethan)**

Gemäß der Gleichung

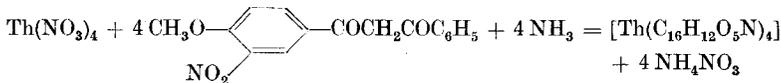


aus 2,86 g Th-nitrat-Hydrat (s. o.) = 0,005 Mol und 6,66 g m-Brom-anisoyl-benzoylmethan (Darst. siehe a) = 0,02 Mol aus siedendem Azeton durch Zutropfen von methylalkoholischem NH<sub>3</sub> bis p<sub>H</sub> = 7. Da der Komplex in Azeton löslich ist, fällt die Hauptmenge erst durch Zugabe von Methanol. Rohausbeute: 6,8 g = 87,2% d. Th. Umkristallisieren aus Azeton- oder Chloroform-Methanol-Gemischen. Gelbes Pulver; F = 214–215° (208–210° Sintern)

Analyse	C	H	Br	Th	MG
ber. f. [Th(C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> Br) <sub>4</sub> ] . . . . .	49,25	3,10	20,84	14,87	1560,80
gefunden . . . . .	49,62	3,26	19,98	15,71	—

**16. Thorium-tetrakis-(m-nitroanisoyl-benzoylmethan)**

Nach der Gleichung



aus 0,72 g Th-nitrat-Hydrat (s. o.) = 0,00125 Mol und 1,5 g m-Nitro-anisoyl-benzoylmethan<sup>34)</sup> = 0,005 Mol aus siedendem Azeton durch Zutropfen von methylalkoholischem NH<sub>3</sub> bis p<sub>H</sub> = 7–8. Da die entstandene Komplexverbindung in Azeton löslich ist, setzt man noch heiß bis zur beginnenden Trübung siedenden Methanol zu und läßt 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich der Komplex als gelbbraunes Pulver abgesetzt, das abgesaugt und mit heißem Methanol und Äther gewaschen wird.

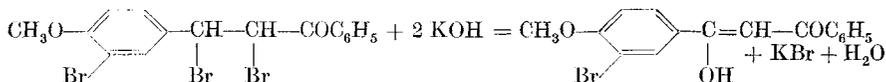
Rohausbeute: 1,5 g = 86,7% d. Th.

Umkristallisieren aus Toluol oder Isoamylalkohol. Besser reinigt man durch Lösen in siedendem Azeton und Fällen mit heißem Methanol, das dabei nur bis zur ersten Trübung zugesetzt werden darf. Man läßt etwa 2 Stunden unter Abkühlen stehen; bis dahin haben sich bei richtigen Konzentrationsverhältnissen die Verunreinigungen als dunkelbraune schmierige Masse abgeschieden, von der man abgießt. Gegebenenfalls muß dies wiederholt werden. Die Lösung bleibt anschließend 24 Stunden zur Abscheidung der reinen Komplexverbindung stehen. Hellgelbes Pulver; F = 135–145° (Zers.)

Analyse	C	H	N	Th	MG
ber. f. [Th(C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N) <sub>4</sub> ] . . . . .	53,93	3,39	3,93	16,28	1425,18
gefunden . . . . .	53,58	3,73	3,55	16,37	—

Die β-Diketone müssen in möglichst reiner Form zur Komplexbildung eingesetzt werden, da sonst — besonders bei den komplizierteren Komplexen — leicht harzige Produkte entstehen, die sich schwer reinigen lassen.

<sup>34)</sup> Darstellung siehe unter (b).

a) Darstellung von *m*-Bromanisoyl-benzoylmethan

24 g *m*-Bromanisal-azetophenondibromid<sup>35)</sup> (= 0,05 Mol) werden, in etwa 50 ml Methanol suspendiert, unter Rückfluß und Rühren auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nun tropft man eine Lösung von 6 g KOH (etwas über 0,1 Mol) in etwa 50 ml Methanol zu. Unter Gelbfärbung der Reaktionsmischung setzt die Verseifung ein. Nach Zugabe etwa der Hälfte der methylalkoholischen Kalilauge färbt sich die Lösung braunrot und alles Dibromid ist in Lösung gegangen. Ein weißer Niederschlag von KBr hat sich abgesetzt. Man läßt noch eine halbe Stunde sieden und tropft anschließend unter Rühren konz. HCl zu, bis die Lösung unter Farbumschlag nach gelb sauer reagiert. Ein gelber Niederschlag scheidet sich ab, dessen Menge sich bei Zugabe von etwa 150 ml Wasser so vermehrt, daß der Kolbeninhalt zu einer gelben Masse erstarrt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 80° getrocknet.

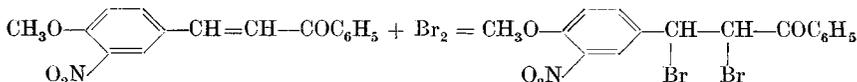
Ausbeute an Rohprodukt: 13,5 g = 81% d. Th.

Umkristallisieren aus Azeton oder Methanol oder Reinigen durch Lösen in  $\text{CHCl}_3$  und Fällen mittels Methanol.

Hellgelbe Nadeln.  $F = 135-136^\circ$ .

Löslich in Azeton,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol, schwer löslich in Methanol und Äthanol. Enolreaktion rubinrot.

Analyse	C	H	Br	MG
ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$ . . . . .	57,67	3,93	14,41	333,18
gefunden . . . . .	58,23	4,60	14,33	—

b) Darstellung von *m*-Nitroanisal-azetophenon-dibromid

28,3 g *m*-Nitroanisal-azetophenon<sup>36)</sup> (= 0,1 Mol) werden in möglichst wenig Chloroform gelöst und unter Eiskühlung und Rühren durch Zutropfen von 16 g Brom (= 0,1 Mol) bromiert. Das Brom wird unter Aufhellung der Lösung glatt aufgenommen. Nach vollendeter Bromierung entfernt man das gesamte Lösungsmittel auf dem Wasserbad im Vakuum bei 30–40°. Der gelbbraune Rückstand wird mit Äther gewaschen.

Ausbeute an Rohprodukt: 44 g = 100% d. Th.

Umkristallisieren aus Xylol oder besser reinigen durch Lösen in  $\text{CHCl}_3$  und Fällen durch Zugaben von Methanol.

Weißes Pulver.  $F = 181^\circ$  (Zers.)

Unlöslich in Äther, Methanol, Äthanol, löslich in Benzol, Xylol und Chloroform.

Analyse	Br
ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NBr}_2$	36,07
gefunden . . . . .	36,21

<sup>35)</sup> E. P. KOHLER u. J. B. CONANT, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1703 (1917).

<sup>36)</sup> Darst. nach P. PFEIFFER u. B. SEGALL, Liebigs Ann. Chem. **460**, 129 (1928).

c) Darstellung von *m*-Nitroanisoyl-benzoylmethan

22 g *m*-Nitroanisal-azetphenon-dibromid (= 0,05 Mol) wurden in etwa 50 ml Methanol suspendiert und unter Rückfluß und Rühren auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die Verseifung wird durch Zutropfen einer Lösung von 6 g KOH (0,1 Mol + Überschuß) in 50 ml Methanol vorgenommen. Unter Braunfärbung der Mischung geht alles in Lösung, KBr scheidet sich aus. Nach halbstündigem Sieden läßt man abkühlen und versetzt zur Hydrolyse des gebildeten Azetals mit 100 ml Wasser. Zur Zersetzung des Na-Enolats des Diketons gibt man zuletzt etwa 8 ml konz. HCl bis zur kongosauren Reaktion zu und kocht dann erneut so lange auf dem Wasserbad, bis eine gleichmäßig gelbe Fällung entstanden ist. Ölige Ausscheidungen erstarren schließlich. Nach Abkühlen wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute an Rohprodukt: 10,7 g = 71,6% d. Th.

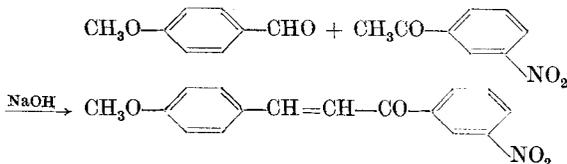
Umkristallisieren aus Benzol oder Äthanol.

Ockerfarbiges Pulver. F = 166–167°.

Löslich in Benzol, Xylol,  $\text{CHCl}_3$ , Azeton und Dioxan, unlöslich bzw. schwer löslich in Wasser, Methanol, Äthanol und Äther.

Enolreaktion rubinrot.

Analyse	C	H	MG
ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ . . .	64,21	4,38	299,25
gefunden . . . . .	64,05	4,30	—

d) Darstellung von Anisal-*m*-nitroazetophenon

8,25 g *m*-Nitroazetophenon<sup>37)</sup> (= 0,05 Mol) wurden unter Erwärmen in möglichst wenig Äthanol gelöst und dazu 6,8 g Anisaldehyd (= 0,05 Mol) gegeben. Unter Kühlen in Eiswasser versetzt man dann mit 7 g 10proz. NaOH. Es erfolgt Rotbraunfärbung, nach wenigen Sekunden Ausscheidung einer braunen Kristallmasse. Nach Stehen über Nacht saugt man ab und wäscht so lange mit Methanol, bis das Filtrat nur noch schwach gefärbt ist. Es resultiert ein ockerfarbiges Pulver als Rohprodukt.

Ausbeute: 13 g = 92% d. Th.

Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$  oder Azeton.

Zitronengelbes Kristallpulver; F = 170–171°.

Unlöslich in Methanol, Äthanol, Äther und Wasser, löslich in Benzol, Toluol,  $\text{CHCl}_3$  und Azeton.

<sup>37)</sup> H. RUPE, A. BRAUN u. K. v. ZEMBRUSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3522 (1901).

## e) Darstellung von Anisal-m-nitrophenon-dibromid

(Die Bromierung erfolgte wie bei b.)

Ausbeute an Rohprodukt: quantitativ.

Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$ .Weißes Pulver;  $F = 160-161^\circ$  (Zers.).

Analyse		Br
	ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NBr}_2$	36,07
	gefunden . . . . .	36,81

## f) Darstellung von Anisoyl-m-nitrobenzoylmethan

(Die Verseifung erfolgte wie bei c.)

Ausbeute an Rohprodukt: 2,1 g = 14% d. Th. Neben dem  $\beta$ -Diketon mit braunroter Enolreaktion wurde in größerer Menge ein Nebenprodukt erhalten, das keine Enolreaktion zeigte.

Umkristallisieren aus Benzol.

Gelbe Kristalle;  $F = 157-159^\circ$ .Löslich in  $\text{CHCl}_3$ , Benzol, schwer löslich in Methanol, Äthanol.

Analyse		C	H
	ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ . . .	64,21	4,38
	gefunden . . . . .	65,27	4,40

## Darstellung eines Phthalocyanins des Thoriums

Durch Umsetzung von wasserfreiem  $\text{ThCl}_4$  mit Phthalodinitril im Molverhältnis 1:1 und 1:2 bei  $260-280^\circ$  erhielten wir unter  $\text{HCl}$ -Entwicklung ein blaugrün gefärbtes Produkt. Der Schmelzkuchen wurde pulverisiert und mit heißem Äther, anschließend mit heißem Azeton extrahiert. Die letzten Reste an unumgesetzten Phthalodinitril wurden bei  $80^\circ$  im Hochvakuum (0,05 Torr) absublimiert. Durch Lösen in heißem Chinolin und Filtrieren durch eine G4-Glasfritte beseitigten wir etwa vorhandenes  $\text{ThO}_2$ . Die Verbindung wurde durch Fällen mit Äther aus Chinolinlösung zurückgewonnen. Es resultierte ein tiefblaugrünes, halogenhaltiges Produkt, über dessen Zusammensetzung wir noch berichten werden.

Herrn R. MARTIN vom Institut für organische Chemie sind wir für die Ausführung der Mikroanalysen zu besonderem Dank verpflichtet.

*Leipzig, Institut für anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1954.