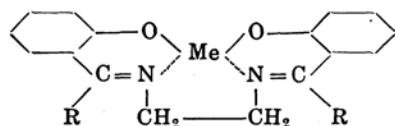


ÜBER EINIGE EISENVERBINDUNGEN MIT NEBENVALENZRINGEN.*

Von Tokuichi TSUMAKI.

Eingegangen am 3. Dezember, 1934. Ausgegeben am 28. Februar, 1935.

In einer Mitteilung von P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe und mir ist eine Untersuchung über die polycyclischen Nebenvalenzringverbindungen der nachstehenden allgemeinen Formel beschrieben⁽¹⁾.

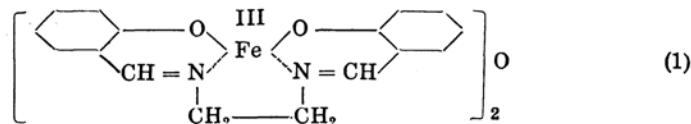


Die Verbindungen dieser Art entstehen entweder durch Einwirkung von Äthylendiamin auf die Metallsalze der *o*-Oxyaldehyde und *o*-Oxyketone oder aus den freien Oxyaldehyden und Oxyketonen mit Äthylendiamin und gewöhnlichen Metallsalzen.

Als Metalle, die die Stelle von Zentralatomen der Komplexe einnehmen, benutzten wir Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg und Cd.

Vor allem interessierten mich die Verbindungen des Eisens wegen ihrer nahen Beziehung zu dem Blutfarbstoffe. In vorliegender Mitteilung berichte ich über die experimentellen Resultate meiner weiteren Untersuchungen über die Eisen-komplexverbindungen verschiedener Arten.

Bei der Einwirkung von Ferrosulfat auf Salicylaldehyd und Äthylendiamin erhielten wir, wie schon mitgeteilt, eine Komplexverbindung des 3-wertigen Eisens, d.h. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrioxyd (1), welches in braunen Prismen krystallisiert.



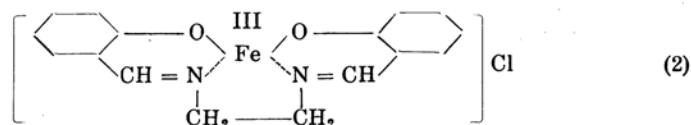
Die Verbindung hat Ähnlichkeit mit *Hämatin* in ihrer Konstitution und zwar in dem Bindungszustand des Eisens, welches die Stelle des

* Übersetzung einer Mitteilung, die in *J. Chem. Soc. Japan*, **55** (1934), 1245, auf Japanisch beschrieben.

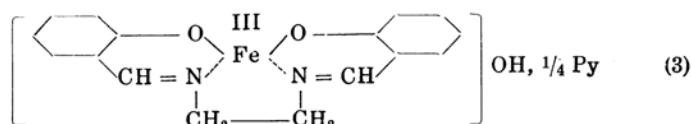
(1) *Ann.*, **503** (1933), 84-130.

Zentralatoms des Komplexes einnimmt, und folglich in ihren Eigen-
schaften. Während man aber Hämatin als Hydroxyd eines Eisenkomplexes
(C₃₄H₃₂O₄N₄Fe)OH betrachtet, ist die Verbindung ein *Oxyd*.

Mit Säuren geht das Oxyd in Salze der allgemeinen Formel
(C₁₆H₁₄O₂N₂Fe)X über, von denen wir das Acetat, Benzoat, *d*-Campher- β -
sulfonat und das mandelsaure Salz, vor allem aber aus dem Campher-
sulfonat durch doppelten Umsatz mit Chlorammonium das *Chlorid*
(C₁₆H₁₄O₂N₂Fe)Cl (2) dargestellt haben. Das Chlorid ist dem *Hämin* an die
Seite zu stellen.



Nun habe ich Ferrosulfat auf Salicylaldehyd und Äthylendiamin in Pyridin wirken lassen, um das Oxyd zu erhalten. Da habe ich im Gegen-
satz zu meiner Erwartung statt brauner Krystalle des Oxyds schwarz-
violette Krystalle erhalten. Die Krystalle sind wenig löslich in Wasser mit
rotvioletter Farbe, während das Oxyd in Wasser ganz unlöslich ist. Das
Eisenatom in der Verbindung ist 3-wertig. Bei der Bildung dieser Ver-
bindung findet also durch den Luftsauerstoff auch eine Oxydation des 2-
wertigen Eisens zum 3-wertigen statt. Nach der Analyse und den Eigen-
schaften ist wahrscheinlich die Verbindung Salicylaldehyd-äthylendiimin-
ferrihydroxyd mit 1/4 Mol. Pyridin (3), welches selbst bei 130° nicht abge-
geben wird.



Löst man die Verbindung in heissem Pyridin und gibt man Alkohol
und Äther dazu, so erhält man das Oxyd als braune Krystalle. Das
Hydroxyd geht also in Pyridinlösung leicht in das Oxyd über. Nicht nur
durch Pyridin sondern auch durch andere basische Substanzen z. B. Am-
moniak, Natriumhydroxyd und Natriumbicarbonat wird das Hydroxyd in
wässriger Lösung leicht in das Oxyd übergeführt.

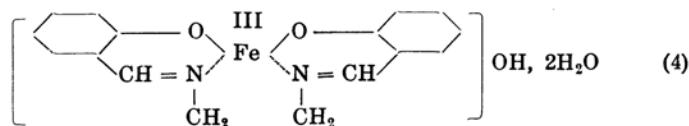
Löst man das Hydroxyd oder das Oxyd in verdünnter Schwefelsäure
oder Essigsäure, so erhält man eine dunkelviolette Lösung wegen der
Bildung von einem komplexen Sulfat oder Acetat⁽²⁾. Beim Zusatz von ver-

(2) *Ann.*, **503** (1933), 121.

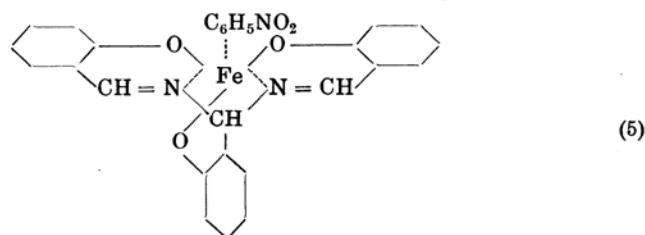
dünnter Schwefelsäure tritt bald Entfärbung ein, weil das komplexe Sulfat weiter durch die Schwefelsäure zerfällt. Suspendiert man die Krystalle des Oxyds in Wasser und leitet man in die Lösung Kohlendioxydgas ein, so färbt sich die Lösung allmählich rotviolett wegen des Übergehens des Oxyds ins Hydroxyd.

Die Ursache, dass das komplexe *Hydroxyd* bei der Einwirkung von Ferrosulfat auf Salicylaldehyd und Äthylendiamin in *Pyridin*-lösung dargestellt wurden, erblicke ich darin, dass die Pyridinlösung infolge der Schwefelsäure, welche durch Umsatzreaktion aus Ferrosulfat entstand, schwach sauer reagierte.

Um das Hydroxyd einmal umzukrystallisieren, löst man es in heissem Aceton, gibt dazu mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser und leitet Kohlendioxydgas ein. So erhält man violettblaue Krystalle des Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrihydroxyds, das 2 Mol. Wasser enthält, welche bei 140° nicht abgegeben werden (4).

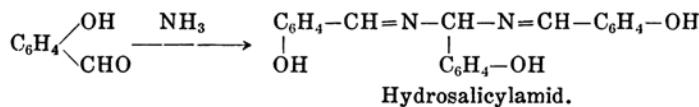


Lässt man nun auf eine Mischung von Salicylaldehyd und 25-proz. Ammoniak bei Wasserbadtemperatur Ferrosulfat einwirken, so erhält man uneinheitliche Krystalle, aus denen ich, wie weiter unten im experimentellen Teil angegeben, durch Behandlung mit Pyridin und Nitrobenzol fast schwarze Krystalle des Trisalicylaldehyd-diimin-eisens, welches 1 Mol. Nitrobenzol enthält (5), isolieren konnte.

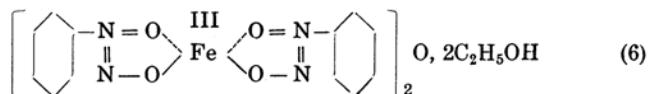


Die Verbindung enthält ein 3-wertiges Eisenatom ; bei der Bildung der Verbindung findet also auch eine Oxydation des 2-wertigen Eisens zum 3-wertigen statt. Beim Erhitzen der Verbindung auf 150° wird 1 Mol. Nitrobenzol abgegeben ; der Erhitzungsrückstand ist auch schwarzes Pulver.

Für die Entstehung des Trisalicylaldehyd-diimin-eisens aus Salicylaldehyd, Ammoniak und Ferrosalz findet man die einfache Erklärung in der Tatsache, dass die aromatischen Aldehyde mit Ammoniak die Hydrobenzamid-derivate bilden. Salicylaldehyd bildet also mit Ammoniak Hydro-salicylamid; das Trisalicylaldehyd-diimin-eisen ist das komplexe Eisensalz des Hydrosalicylamids⁽³⁾.



Weiter habe ich eine Reaktion zwischen Kupferron und Ferrosulfat in wässriger Lösung versucht. Bei der Mischung der beiden Verbindungen erhält man sofort einen rotbrauen Niederschlag, der in Chloroform gelöst und mit Alkohol und Wasser ausgefällt wird. So erhält man dunkelbraunrote Krystalle des Phenylnitrohydroxylamin-ferrioxyds, welches 2 Mol. Äthylalkohol enthält (6). Die Verbindung gibt beim Erhitzen auf 110° leicht 2 Mol. Äthylalkohol ab und das alkoholfreie Oxyd zersetzt sich auch dabei gleichzeitig.



Die Verbindung eignet sich aber nicht zu weiteren Umsatzreaktionen.

Aus dem oben-erhaltenen Filtrat, aus dem die Krystalle des Phenylnitrohydroxylamin-ferrioxyds gesondert wurden, habe ich nach Stehenlassen rotbraune Krystalle des schon bekannten Phenylnitrohydroxylamin-eisens (7) erhalten⁽⁴⁾.



Bei den Darstellungen der oben-angegebenen Verbindungen habe ich in allen Fällen als Ausgangsmaterial Ferrosulfat gebraucht und das Eisen in den erhaltenen Substanzen ist immer 3-wertig. Bei der Bildung der

(3) Vgl. Ettling, *Ann.*, **35**, 261; Delépine, Rivals, *Bull. soc. chim.*, (3) **21**, 943. Durch Fällung einer alkoholischen, mit Ammoniak versetzten Lösung von Hydrosalicylamid mit Ferrichlorid, dem vorher Ammoniak und Weinsäure zugesetzt sind, erhielt Ettling das Eisensalz des Salicylaldehydimids.

(4) O. Baudisch, *Chem. Zeit.*, **33** (1909), 1298; E. Bamberger und O. Baudisch, *Ber.*, **42** (1909), 3568.

Verbindungen findet also, weil sie an der Luft behandelt werden, eine Oxydation durch den Luftsauerstoff statt. Bei diesen Reaktionen erhalten wir 2 Typen der komplexen Ferri-verbindungen, d. h. ($>$)₃Fe und ($>$ Fe $<$)₂O. Die Hydroxyd-form ($>$ Fe $<$)OH wird auch erhalten, welche in alkalischer Lösung unbeständig ist und in die Oxyd-form ($>$ Fe $<$)₂O leicht übergeht.

Während man Hämatin als Hydroxyd eines Eisenkomplexes betrachtet und die Oxyd-form nicht bekannt ist, werden bei unseren einfachen komplexen Verbindungen 2 Formen, Hydroxyd-form und beständige Oxyd-form, erhalten. Es gibt natürlich in der Konstitution einen grossen Unterschied zwischen unseren Komplexsalzen und den Verbindungen der Blutfarbstoff-reihe, nämlich das Eisenatom in unseren Komplexsalzen knüpft sich an die 2 Stickstoffatome und 2 Sauerstoffatome, während das Eisen im Blutfarbstoffe an die 4 Stickstoffatome gebunden ist. Es ist aber merkwürdig, dass der Bindungszustand des Eisens, welches als das Zentralatom des Komplexes 2 Hauptvalenzen und 2 Nebenvalenzen hat, in beiden Verbindungsreihen ganz gleich ist und dass bei unseren Komplexverbindungen das hämin-artige Chlorid und das hämatin-artige Oxyd bzw. Hydroxyd erhalten wurden.

Beschreibung der Versuche.

(1) *Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrihydroxyd* + 2H₂O. Ein Gemisch von 6 g. Salicylaldehyd und einer Lösung von 6 g. Ferrosulfat in 30 c.c. Wasser wird mit einer Lösung von 2 g. 50-proz. Äthylendiamin in 8 g. Pyridin verrührt. So erhält man eine schwarzbraune Lösung. Aus der Lösung scheiden sich allmählich schwarzviolette Krystalle aus, die abfiltriert und im Vakuum-exsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet werden. Ausbeute 5 g.

Die Krystalle sind löslich in verdünnter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe, die bald in Folge von Zersetzung verschwindet. Die Lösung gibt mit Rhodankalium eine blutrote Färbung. Das Eisenatom in dieser Verbindung ist 3-wertig. Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz stimmt auf die Formel C₁₆H₁₄O₂N₂Fe-OH · 1/4C₅H₅N (Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrihydroxyd + 1/4 Pyridin). (Gefunden: N, 8.58, 8.82; Fe, 15.47. Berechnet für C₁₆H₁₄O₂N₂Fe-OH · 1/4C₅H₅N: N, 8.79; Fe, 15.57%).

Man löst die Verbindung in heissem Pyridin, filtriert und gibt zum Filtrat viel Alkohol und Äther hinzu. Nach Stehenlassen erhält man braune Krystalle, die abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden.

Beim Erhitzen der Verbindung auf 130° trat kein Gewichtsverlust ein.

Die erhaltene Substanz war nicht das Hydroxyd, sondern Salicylaldehydäthylendiimin-ferrioxyd. Das Hydroxyd geht also in Pyridinlösung leicht in das Oxyd über. (Gefunden: N, 8.65; Fe, 16.78. Berechnet für $(C_{16}H_{14}O_2N_2Fe)_2O$: N, 8.49; Fe, 16.92%).

Die Krystalle des Hydroxyds sind löslich in Äethylalkohol, Chloroform, Pyridin und heissem Nitrobenzol, sehr wenig löslich in Benzol und fast unlöslich in Äther. Die Krystalle sind wenig löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe. Gibt man zu dieser wässrigen Lösung eine basische Substanz, z. B. Natronlauge, Ammoniak, Pyridin oder Natriumbicarbonat, so verschwindet augenblicklich die rotviolette Farbe und fällt das Oxyd als gelbbrauner Niederschlag aus. Gibt man zu der Lösung verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure, so erhält man eine dunkelviolette Lösung wegen der Bildung von einem komplexen Sulfat oder Acetat. Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure tritt bald Entfärbung ein, weil das komplexe Sulfat weiter durch die Schwefelsäure zersetzt wird.

Das Oxyd ist unlöslich in Wasser. Suspendiert man die Krystalle des Oxyds in Wasser und leitet man in die Lösung Kohlendioxydgas ein, so färbt sich die Lösung allmählich rotviolett, indem das Oxyd ins Hydroxyd übergeht.

Um das Hydroxyd einmal umzukristallisieren löst man es in heissem Aceton, filtriert schnell die Lösung ab, gibt zum Filtrat viel mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser und leitet Kohlendioxydgas ein. Man filtriert die entstandenen Krystalle ab, die mit dem mit Kohlendioxyd gesättigten Wasser gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden. Violettbraune Krystalle.

Beim Erhitzen der Verbindung auf 140° trat kein Gewichtsverlust ein.

Bei der Zersetzung der Verbindung mit Schwefelsäure, entsteht kein Kohlendioxyd; die Verbindung ist nicht das Carbonat. Rhodankalium färbt die Lösung blutrot; das Eisenatom in der Verbindung ist 3-wertig. Zersetzt man die Substanz mit rauchender Salpetersäure und gibt dazu Bariumchloridlösung, so erhält man keinen Niederschlag des Bariumsulfats; die Substanz enthält also kein Sulfat.

Die Verbindung zeigt die oben-beschriebenen Eigenschaften des Hydroxyds und nicht des Oxyds. Sie ist pyridinfrei. (Gefunden: N, 7.66, 7.70; Fe, 14.94, 14.92. Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2Fe \cdot OH \cdot 2H_2O$: N, 7.47; Fe, 14.89%).

(2) *Trisalicylaldehyd-diimin-eisen* + $C_6H_5NO_2$. Man erwärmt 4.9 g. Salicylaldehyd mit 13.6 g. 25-proz. Ammoniak und 200 c.c. Alkohol auf

dem Wasserbad und fügt eine Lösung von 5.6 g. Ferrosulfat in 100 c.c. Wasser hinzu. Es scheidet sich sofort ein rotbrauner Niederschlag aus, der nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet wird. Man erwärmt den Niederschlag mit Pyridin und filtriert die dabei hinterbleibende mikrokristalline schwarze Substanz ab. Aus dem Filtrat erhält man nach Zusatz von viel Alkohol, nach einem Stehenlassen, auch etwas von derselben schwarzen Substanz. Die Substanz wird aus heissem Nitrobenzol umkristallisiert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Fast schwarze Krystalle (Blättchen). Ausbeute 3 g.

Die Krystalle sind löslich in heissem Nitrobenzol mit schwarzbrauner Farbe, wenig löslich in Äthylalkohol, Chloroform und Pyridin und unlöslich in Äther. In Eisessig sind sie löslich; nach einem Stehen aber zersetzt sich die Substanz.

Beim Erwärmen der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure zerstetzt sie sich; die Lösung riecht nach Salicylaldehyd und Nitrobenzol. Die Lösung gibt mit Rhodankalium eine blutrote Färbung. Es ist also das Eisenatom in dieser Verbindung dreiwertig. Beim Erwärmen der Lösung nach dem Zusatz von Natronlauge riecht sie nach Ammoniak. Die Verbindung enthält 1 Mol. Nitrobenzol. (0.1003 g. Subst. gab bei 150° einen Gewichtsverlust von 0.0231 g. Gefunden: $C_6H_5NO_2$, 23.03. Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N_2Fe \cdot C_6H_5NO_2$: $C_6H_5NO_2$, 23.57%. Gefunden: N, 8.55, 8.53; Fe, 10.92. Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N_2Fe \cdot C_6H_5NO_2$: N, 8.05; Fe, 10.70%).

Der Erhitzungsrückstand (Nitrobenzolfreies Salz) ist auch schwarzes Pulver. Die Analyse stimmt gut auf die Formel des Trisalicylaldehyddiimin-eisen-komplexsalzes (Gefunden: N, 7.06; Fe, 14.23. Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N_2Fe$: N, 7.02; Fe, 14.00%).

(3) *Phenylnitrosohydroxylamin-ferrioxyd* + $2C_2H_5OH$. Man gibt zu einer Lösung von 10 g. Ferrosulfat in 100 c.c. Wasser eine Lösung von 10 g. Kupferron in 400 c.c. Wasser. So erhält man sofort einen braunroten Niederschlag, der abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet wird. Man löst das erhaltene braune Pulver in wenig Chloroform, filtriert und gibt zum Filtrat Alkohol und Wasser. Es scheiden sich dann allmählich dunkelbraunrote Krystalle aus, die abfiltriert, zweimal aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert (in heissem Chloroform gelöst, mit Alkohol ausgefällt), mit Alkohol und dann Äther gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Glänzende dunkelbraune Krystalle. Ausbeute 1.2 g.

Die Krystalle sind leicht löslich in Chloroform, löslich in Pyridin, weniger löslich in Benzol und Eisessig, sehr wenig löslich in Äther und unlöslich in Äthylalkohol, Petroleumbenzin und Wasser. Beim Erhitzen

der Verbindung auf 110° ist keine Gewichtskonstanz zu erzielen; die Substanz zersetzt sich.

Die Analyse stimmt gut auf die Formel des Phenylnitrosohydroxylamin-ferrioxyds mit 2 Mol. Äthylalkohol. (Gefunden: C, 44.09, 43.82; H, 3.97, 4.18; N, 14.77, 14.71; Fe, 14.43, 14.52. Berechnet für $C_{24}H_{20}O_9N_8Fe \cdot 2C_2H_5OH$: C, 43.75; H, 4.20; N, 14.59; Fe, 14.54%).

Bei der Zersetzung durch Erhitzen auf 110° geben die Krystalle leicht den Krystall-alkohol ab, der in kaltes Wasser geleitet und durch Jodoformreaktion nachgewiesen wurde.

(4) *Phenylnitrosohydroxylamin-eisen*. Aus dem oben-erhaltenen Filtrat, das Chloroform, Alkohol und Wasser enthält, scheiden sich nach dem Stehen nach einigen Tagen glänzende rotbraune Tafeln aus, die zweimal aus heissem Alkohol umkristallisiert und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Ausbeute 1.5 g. Die Krystalle sind leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Benzol und Äther, löslich in Eisessig, wenig löslich in Äthylalkohol und Petroleumbenzin und unlöslich in Wasser. (Gefunden: C, 45.80, 45.68; H, 3.60, 3.61; N, 17.61, 17.70; Fe, 12.06. Berechnet für $(C_6H_5O_2N_2)_3Fe$: C, 46.25; H, 3.24; N, 18.00; Fe, 11.96%).

Man pulverisiert 1.5 g. von oben erhaltenem Phenylnitrosohydroxylamin-ferrioxyd und löst das Pulver in wenig heissem Eisessig. So erhält man eine weinrote Lösung. Wenn man die Lösung einige Minuten stehen lässt, verschwindet die Farbe der Lösung infolge der Zersetzung. Deshalb ist es nötig, sofort zu der Lösung viel Wasser zu geben, um die Zersetzung der entstandenen Substanz zu vermeiden. So erhält man einen braunen flockigen Niederschlag. Nach einem Tage filtriert man den Niederschlag ab und löst ihn in wenig heissem Alkohol. Man filtriert die alkoholische Lösung ab, und zum Filtrat gibt man wenig Wasser und lässt die Lösung stehen. Man erhält rotbraune Tafeln, die noch einmal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum-exsikkator über Chlorcalcium getrocknet werden. Ausbeute 0.65 g. Die Eigenschaften der Krystalle stimmen mit den bekannten Eigenschaften des Phenylnitrosohydroxylamineisens überein. (Gefunden: C, 45.84, 46.16; H, 3.64, 3.56; N, 17.86, 17.79; Fe, 12.31. Berechnet für $(C_6H_5O_2N_2)_3Fe$: C, 46.25; H, 3.24; N, 18.00; Fe, 11.96%).