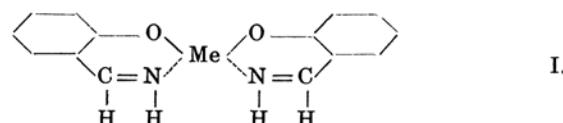


# Nebenvalenzringverbindungen. III. Über einige innerkomplexe Eisen- und Mangansalze der Oxyaldimine.\*

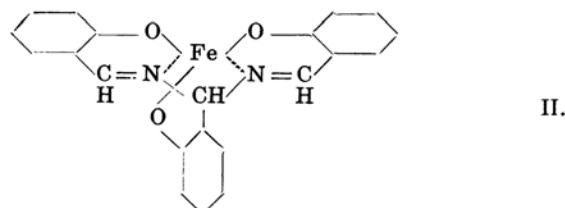
Von Tokuichi TSUMAKI.

(Eingegangen am 25. August 1938.)

In der I. und II. Mitteilungen<sup>(1)</sup> ist beschrieben, dass aus den Oxyaldehyden und Oxyketonen mit Äthylendiamin und gewöhnlichen Metallsalzen eine Reihe von typischen Innerkomplexsalzen entsteht. Die Verbindungen dieser Art entstehen auch aus den Oxyaldehyden und Oxyketonen mit Ammoniak und verschiedenen Metallsalzen<sup>(2)</sup> (Formel I).



Bei der Einwirkung von Ferrosulfat auf Salicylaldehyd und Ammoniak erhielt ich aber, wie in der zweiten Mitteilung erwähnt, ein innerkomplexes Ferrisalz von anderem Typus, d.h. Trisalicylaldehyd-diimin-eisen (Formel II).



Bei der Reaktion findet also durch den Luftsauerstoff eine Oxydation des zweiwertigen Eisens zum dreiwertigen statt.

Lässt man nun auf eine Mischung von Salicylaldehyd und Ammoniak Ferrisalz (Eisenalaun) einwirken, so erhält man ein rotbraunes Pulver, aus dem ich durch Extrahieren mit Nitrobenzol fast schwarze Krystalle

\* Übersetzung einer Mitteilung, die in *J. Chem. Soc. Japan*, **56** (1935), 1329, auf Japanisch beschrieben.

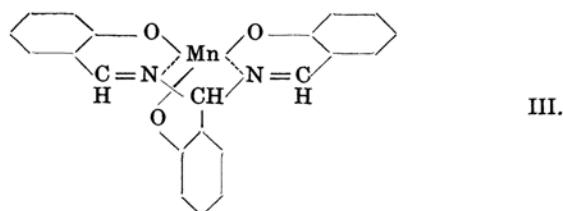
(1) I. Mitteilung: Pfeiffer, Breith, Lübbe und Tsumaki, *Ann.*, **503** (1933), 84; II. Mitteilung: Tsumaki, dies Bulletin, **10** (1935), 74.

(2) Pfeiffer, Buchholz und Bauer, *J. prakt. Chem.*, **129** (1931), 163; Pfeiffer, Breith, Lübbe und Tsumaki, *Ann.*, **503** (1933), 109.

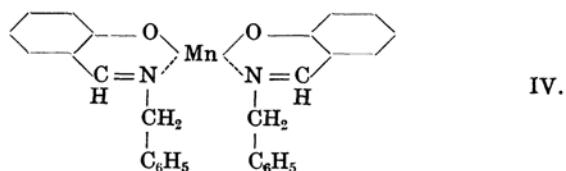
des oben erwähnten Trisalicylaldehyd-diimin-eisens, welches 1 Mol. Nitrobenzol enthält, isolieren konnte.

Eine Reaktion zwischen Hydrosalicylamid, Ammoniak und Ferri-chlorid, dem vorher Ammoniak und Weinsäure zugesetzt sind, ist schon im Jahre 1840 von Ettling<sup>(3)</sup> untersucht worden. Er erhielt das Eisen-salz des Salicylaldehydimids als ein gelbrotes Pulver und gab der Ver-bin-dung eine komplizierte Formel  $C_{42}H_{36}O_3N_6 + Fe_2O_3$ ; die später von Delépine<sup>(4)</sup> in  $(C_7H_6ON)_3Fe$  vereinfacht und weiter von Pfeiffer<sup>(5)</sup> als Inner-komplexsalz  $(C_7H_6ON>)_3Fe$  formuliert wurde. Die schwarzen Krystalle des Trisalicylaldehyd-diimin-eisens sind aber bei der Reaktion nicht isoliert worden.

Weiter habe ich Manganosalz auf Salicylaldehyd und Ammoniak wirken lassen. Da habe ich ein dunkelgelbes Pulver, welches wahrscheinlich ein Mangano-Komplexsalz ist, erhalten. Lässt man die Chloroform-lösung der Verbindung über Nacht stehen, so wird das Manganosalz durch den Luftsauerstoff oxydiert und es scheidet sich allmählich aus der Lösung glänzende, fast schwarze Krystalle des Trisalicylaldehyd-diimin-mangans (Formel III) aus, in welchem das Manganatom dreiwertig ist.



Bei der Reaktion zwischen Salicylaldehyd, Benzylamin und Manganacetat unter Luftabschluss erhält man rotgelbe Krystalle des Salicylaldehyd-benzylimin-mangans (Formel IV), die sich an der Luft durch Oxydation allmählich dunkelgelb färben.



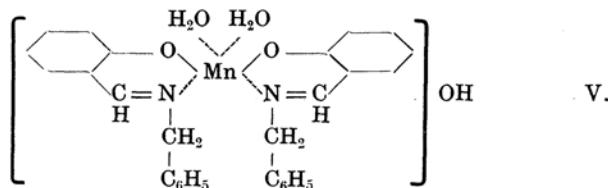
Lässt man Manganacetat auf Salicylaldehyd und Benzylamin in Alkohollösung an der Luft einwirken, filtriert die erhaltene schwarz-

(3) Ettling, *Ann.*, **35** (1840), 265.

(4) Delépine, *Bull. soc. chim.*, **21** (1899), 944.

(5) Pfeiffer, Buchholz und Bauer, *J. prakt. Chem.*, **129** (1931), 163.

braune Lösung ab und lässt das Filtrat an der Luft stehen, so scheiden sich glänzende, fast schwarze Krystalle aus. Beim Erwärmen der Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure tritt Geruch nach Salicylaldehyd, beim Erwärmen mit Natronlauge Geruch nach Benzylamin auf. Beim schwachen Erhitzen mit Oxalsäure in Gegenwart von Schwefelsäure, erfolgt CO<sub>2</sub>-Entwicklung. Das Manganatom in der Verbindung ist also dreiwertig. Nach der Analyse handelt es sich wahrscheinlich um die Verbindung: Salicylaldehyd-benzylimin-mangani-hydroxyd mit 2 Mol. Wasser (Formel V).



### Beschreibung der Versuche.

(1) **Trisalicylaldehyd-diimin-eisen.** Man erwärmt 4 g. Salicylaldehyd mit 10 g. 25-proz. Ammoniak und 150 c.c. Alkohol auf dem Wasserbad und fügt eine Lösung von 4.8 g. Eisenalaun in 80 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 viel Alkohol und filtriert die dabei hinterbleibende Substanz ab, welche mit heissem Nitrobenzol umkristallisiert wird. So erhält man fast schwarze Blättchen, die mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Chlortcalcium getrocknet werden. Ausbeute 1.5 g. Die Verbindung enthält 1 Mol. Nitrobenzol, das beim Erhitzen auf 150° abgegeben wird. Der Erhitzungsrückstand ist auch ein schwarzes Pulver. (Gefunden: Fe, 13.81; N, 6.98, 6.91. Berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Fe: Fe, 14.00; N, 7.02%.)

(2) **Trisalicylaldehyd-diimin-mangan.** Man erwärmt 6 g. Salicylaldehyd mit 20 g. 25-proz. Ammoniak und 250 g. Alkohol und fügt eine Lösung von 4.8 g. Mangansulfat in 160 c.c. Wasser hinzu. Es scheidet sich sofort ein dunkelgelber Niederschlag aus, der schnell abgesaugt und auf Ton im Vakuumexsikkator über Natronkalk getrocknet wird. Man erwärmt das dunkelgelbe Pulver mit Chloroform, filtriert und lässt das erhaltene schwarzbraune Filtrat an der Luft stehen. So scheiden sich glänzende schwarzbraune Krystalle aus, die abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet werden. Ausbeute 3.2 g. (Gefunden: Mn, 13.97; N, 6.90, 6.87. Berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Mn: Mn, 13.80; N, 7.04%).

Die Krystalle sind löslich in heissem Nitrobenzol und unlöslich in Alkohol und Chloroform.

(3) **Salicylaldehyd-benzylimin-mangan.** Man erwärmt ein Gemisch von 2.5 g. Salicylaldehyd, 5 g. Benzylamin und 100 g. Alkohol zum Sieden, fügt eine heisse Lösung

von 2 g. Manganacetat in 10 c.c. Wasser hinzu und evakuiert sofort die Luft in dem Reaktionskolben in einem Vakuumexsikkator. Aus der dunkelroten Lösung scheiden sich allmählich rotgelbe Prismen aus, die nach einem Tage abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet werden. Ausbeute 1.9 g.

Die Krystalle sind leicht löslich in Chloroform und Pyridin mit schwarzbrauner Farbe, wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Äther, Petroleumäther und Wasser.

Die Krystalle färben sich an der Luft allmählich dunkelbraun durch Oxydation.

Die Verbindung ist ziemlich beständig gegen Alkali. Erwärmst man aber die Verbindung mit Kalilauge, so tritt Zersetzung unter Bildung von freiem Benzylamin ein. Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie leicht unter Bildung von Salicylaldehyd zerstetzt. (Gefunden: Mn, 11.37; N, 5.74. Berechnet für  $C_{28}H_{25}O_3N_2Mn$ : Mn, 11.56; N, 5.90%.)

(4) **Salicylaldehyd-benzylimin-mangani-hydroxyd + 2H<sub>2</sub>O.** Man erhitzt ein Gemisch von 2.5 g. Salicylaldehyd, 5 g. Benzylamin und 100 g. Alkohol, fügt allmählich eine Lösung von 2.5 g. Manganacetat in 12 c.c. Wasser hinzu und filtriert die erhaltene braune Lösung. Es scheiden sich aus dem Filtrat nach einigem Stehenlassen glänzende, fast schwarze Krystalle aus, die abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet werden. (Gefunden: Mn, 10.08, 10.10; N, 5.48. Berechnet für  $C_{29}H_{25}O_3N_2Mn \cdot 2H_2O$ : Mn, 10.40; N, 5.30%).

Die Krystalle sind leicht löslich in Pyridin und Chloroform, löslich in Eisessig, wenig löslich in Äther und Alkohol und unlöslich in Wasser.

Erwärmst man die Verbindung mit Kalilauge, so tritt Zersetzung unter Bildung von freiem Benzylamin ein. Auch durch verdünnte Schwefelsäure wird sie unter Bildung von Salicylaldehyd zerstetzt. Beim schwachen Erhitzen mit Oxalsäure in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, erfolgt CO<sub>2</sub>-Entwicklung.

*Osaka-Hochschule, Osaka.*