

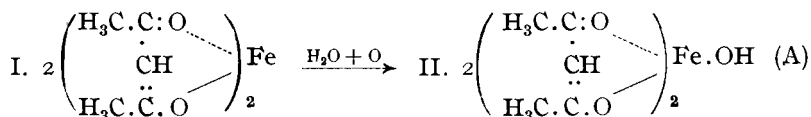
55. Bruno Emmert und Eugen Jacob: Über Alkoholate innerkomplex gebundenen dreiwertigen Eisens.

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

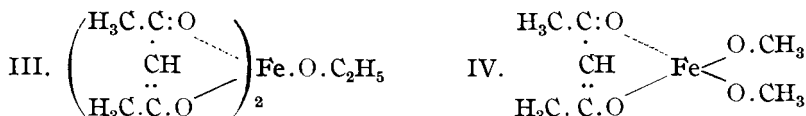
(Eingegangen am 10. Januar 1934.)

Bei der Beschreibung des Acetyl-aceton-Eisens(II) (Formel I) resp. seiner Additionsprodukte¹⁾ wurde erwähnt, daß diese Substanzen in äthylalkoholischer Lösung durch gasförmigen Sauerstoff oxydiert werden, wobei mehr als ein Äquivalent des Gases aufgenommen wird. Als derartige Oxydationsversuche — zunächst gemeinsam mit Hrn. Amrhein — wiederholt wurden, zeigte sich, daß beim Eindunsten der alkohol. Lösung statt des erwarteten roten Acetyl-aceton-Eisens(III) (Formel V) eine neuartige orangefarbige Substanz zurückblieb, die wir in vorliegender Arbeit nach präparativen Gesichtspunkten herstellten und als Di-[acetyl-aceton]-Ferriäthylat (Formel III) erkannten. Der Alkohol hatte also an der Reaktion teilgenommen.

Für die Oxydation kann zunächst folgendes Schema in Betracht gezogen werden:



worauf sich das Di-[acetyl-aceton]-Ferrihydroxyd unter Wasser-Austritt zum Äthylat (Formel III) umsetzt.



Die Reaktion kann eventuell auch so aufgefaßt werden, daß der Alkohol durch aktivierten Sauerstoff zum Radikal $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ oxydiert wird und dieses sich mit dem Acetyl-aceton-Eisen(II) (Formel I) zusammenlagert.

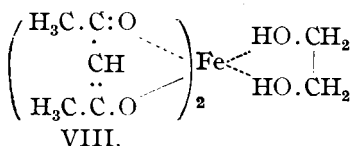
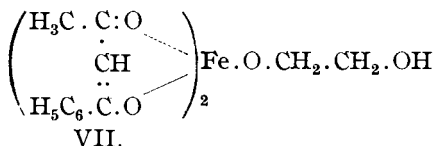
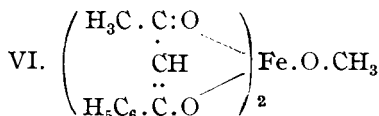
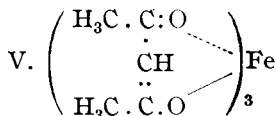
Wegen der leichteren Zugänglichkeit nahmen wir übrigens als Ausgangsmaterial nicht das Acetyl-aceton-Eisen(II) selbst, sondern dessen Additionsprodukt mit 2 Pyridin-Molekülen.

Wurde Methylalkohol statt Äthylalkohol als Lösungsmittel angewendet, so bildete sich unter Eintritt von zwei Molekülen des Alkohols und Verdrängung eines Moleküls Acetyl-aceton das gelbe Mono-[acetyl-aceton]-Ferridimethylat (Formel IV). Wieder anders verlief der Versuch im Butylalkohol. Wir erhielten hier nicht das erwartete Acetyl-aceton-Ferributylat, sondern Acetyl-aceton-Eisen(III) (Formel V). Dieses Resultat läßt sich so erklären, daß das erwartete Butylat oder auch das in Schema A als Zwischenprodukt angenommene Di-[acetyl-aceton]-Ferrihydroxyd durch Verschiebung von Acetyl-aceton-Gruppen zwischen den Molekülen sich disproportioniert. Auch in Phenol (gelöst in Benzol) verlief die Reaktion in diesem Sinne. Es entstand allerdings nicht das Acetyl-aceton-Eisen(III) selbst, sondern eine Additionsverbindung desselben mit

¹⁾ Emmert u. Jarczyński, B. 64, 1072 [1931].

zwei Molekülen Phenol, die auch aus den Komponenten gewonnen werden kann.

Während also die Reaktion beim Acetyl-aceton-Eisen(II) — wenigstens bei den angewandten Versuchs-Bedingungen — nicht immer in der gleichen Richtung verläuft, waren die Resultate beim Benzoyl-aceton-Eisen(II) viel einfacher. Wir erhielten hier immer die gewünschten Alkoholate nämlich: Di-[benzoyl-aceton]-Ferrimethylat (Formel VI), Di-[benzoyl-aceton]-Ferriäthylat, Di-[benzoyl-aceton]-Ferributylat, Di-[benzoyl-aceton]-Ferriphenolat. Versuche mit zweiwertigen



Alkoholen verliefen bisher wenig einheitlich; nur bei der Oxydation von Benzoyl-aceton-Eisen(II) + 2 Pyridin in Glykol konnten wir ein Glykolat, und zwar von der Formel VII, isolieren. Das Glykol hat also nur mit einer Alkohol-Gruppe reagiert. Nebenher konnten wir beobachten, daß Acetyl-aceton-Eisen(II) auch ein Molekül Glykol addieren kann (VIII). Solche Versuche müssen, um die Oxydation des Eisens zu verhindern, im Gegensatz zu den vorhergehenden, unter Luft-Abschluß durchgeführt werden.

Die oben genannten Alkoholate sind viel beständiger als das schon lange bekannte Eisen(III)-äthylat, $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Sie können im Präparatenglas Monate lang aufgehoben werden; durch Behandeln mit einem Gemisch von Wasser und Alkohol werden sie aber unter Abscheidung von Ferrihydroxyd hydrolysiert oder werden auch, wie wir das beim Di-[acetyl-aceton]-Ferriäthylat beobachten konnten, zu Acetyl-aceton-Eisen(III) umgelagert.

Beschreibung der Versuche.

Di-[acetyl-aceton]-Ferriäthylat: 5 g Acetyl-aceton-Eisen(II) + 2 Pyridin, gelöst in 75 ccm 98.8-proz. Alkohol, wurden bei 35–40° mehrere Stunden durch einen Sauerstoff-Strom oxydiert. Dann wurde die Lösung bei 35–40° unter vermindertem Druck eingengt. Beim Erkalten fiel ein oranger Niederschlag (1.2–1.4 g), der aus absol. Alkohol umkrystallisiert wurde. Orange, stark abgestumpfte, vierkantige Pyramiden vom Schmp. 159.5°.

0.0405 g Sbst.: 0.0714 g CO_2 , 0.0228 g H_2O . — 0.2818 g Sbst.: 0.0762 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Fe}$. Ber. C 48.16, H 6.40, Fe 18.68.

Gef. „ 48.08, „ 6.30, „ 18.92.

Mono-[acetyl-aceton]-Ferridimethylat: 3 g Acetyl-aceton-Eisen(II) + 2 Pyridin wurden in 75 ccm Methylalkohol bei 40–45° gelöst und 2 Stdn. Sauerstoff durchgeleitet, wobei man die Lösung zuletzt erkalten läßt. Nach dem Eindunsten im Vakuum auf 20–30 ccm läßt man

12 Stdn. stehen. Gelber, krystallinischer Niederschlag (Rauten). Die Substanz färbt sich beim Erhitzen im Röhrchen schwarz.

0.0334 g Sbst.: 0.0478 g CO₂, 0.0177 g H₂O. — 0.4271 g Sbst.: 0.1555 g Fe₂O₃.

C₇H₁₃O₄Fe. Ber. C 38.72, H 6.04, Fe 25.74.

Gef. „ 39.04, „ 5.93, „ 25.46.

[Acetyl-aceton]-Eisen(III) + 2 Phenol: Eine Lösung von 4 g der Ferro-Verbindung und 5 g Phenol in 150 ccm Benzol wurde in der gewohnten Weise oxydiert. Nach dem Einengen auf etwa 10 ccm hatte sich eine dunkelrote Substanz abgeschieden, die zur Reinigung in möglichst wenig warmem Benzol gelöst und durch Zusatz von viel Petroläther gefällt wurde. Es schieden sich rote, langgestreckte Prismen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 108.5° zeigten. Durch weiteres 4-maliges Umkrystallisieren stieg dieser auf 109°, ohne daß die Substanz ihre Zusammensetzung änderte.

0.0441 g Sbst.: 0.0969 g CO₂, 0.0236 g H₂O.

C₂₇H₃₃O₈Fe. Ber. C 59.88, H 6.15. Gef. C 59.93, H 6.04.

Die gleiche Substanz erhält man aus den Komponenten in benzolischer Lösung.

Di-[benzoyl-aceton]-Ferrimethylat: 3 g Benzoyl-aceton-Eisen(II) + 2 Pyridin wurden in 150 ccm Methylalkohol bei 40–45° oxydiert. Es fällt ein klein-krystallinischer Niederschlag (Prismen) von stechend gelbroter Farbe. Schmp. 209.5°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.0400 g Sbst.: 0.0897 g CO₂, 0.0181 g H₂O. — Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel: 0.2630 g Sbst.: 0.1414 g AgJ.

C₂₁H₂₁O₅Fe. Ber. C 61.60, H 5.20, OCH₃ 7.58.

Gef. „ 61.16, „ 5.08, „ 7.10.

Di-[benzoyl-aceton]-Ferriäthylat: Das Ausgangsmaterial wurde in der 500-fachen Menge warmem 98.8-proz. Äthylalkohol gelöst. Die neue Substanz fällt während des Einleitens des Sauerstoffs in äußerst kleinen, rauten-förmigen, gelbroten Krystallen vom Schmp. 222–223.5° aus. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit konnte die Substanz nicht umkrystallisiert werden.

0.0466 g Sbst.: 0.1078 g CO₂, 0.0225 g H₂O.

C₂₂H₂₃O₅Fe. Ber. C 62.42, H 5.48. Gef. C 63.09, H 5.40.

Di-[benzoyl-aceton]-Ferri-*n*-butylat: Gelbrote, kurze Prismen. Schmp. 200–201°.

0.0415 g Sbst.: 0.0969 g CO₂, 0.0233 g H₂O.

C₂₄H₂₇O₅Fe. Ber. C 63.84, H 6.03. Gef. C 63.68, H 6.28.

Di-[benzoyl-aceton]-Ferriphenolat: 2.5 g des Ausgangsmaterials und 2.5 g Phenol in 75 ccm Benzol wurden oxydiert. Dann wurde der größte Teil des Lösungsmittels im Vakuum bei 30–40°, der Rest durch Stehen an der Luft verdunstet. Nach dem Waschen mit etwas Benzol und Petroläther wird in wenig Benzol gelöst und mit viel Petroläther versetzt. Nach längerem Stehen schied sich eine braune, krystallinische Verbindung vom Schmp. 219° aus. Löslich in Pyridin und Benzol, schwerer löslich in Chloroform.

0.0310 g Sbst.: 0.0753 g CO₂, 0.0137 g H₂O.

C₂₆H₂₃O₅Fe. Ber. C 66.25, H 4.92. Gef. C 66.25, H 4.95.

Di-[benzoyl-aceton]-Ferriglykolat: Eine konz. Lösung von 2 g Benzoyl-aceton-Eisen(II) + 2 Pyridin in Pyridin wurde in 50 g wasser-

freies Glykol gegeben und mehrere Stdn. ein lebhafter Sauerstoff-Strom durchgeleitet. Es wurde mit Wasser verdünnt, worauf zunächst ein dunkelbrauner Niederschlag ausfiel, der abfiltriert wurde. Aus der Mutterlauge krystallisierten dann äußerst kleine, rhombische Tafeln von lachsroter Farbe. Schmp. $212-213^{\circ}$.

0.0336 g Subst.: 0.0741 g CO_2 , 0.0146 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Fe}$. Ber. C 60.14, H 5.28. Gef. C 60.15, H 4.86.

Acetyl-aceton-Eisen(II) + Glykol: Übergießt man Acetyl-aceton-Eisen(II) mit entwässertem Glykol, in dem es unlöslich ist, so geht seine braunrote Farbe allmählich in dunkles Braun über. Es wurde nun mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz ist schwer löslich in Benzol, leichter löslich in Chloroform und Alkohol. Die Lösungen oxydieren sich rasch, während die trockne Substanz ziemlich beständig ist. Mikroskopische, kurze Prismen.

0.0420 g Subst.: 0.0695 g CO_2 , 0.0235 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Fe} \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$. Ber. C 45.57, H 6.38. Gef. C 45.13, H 6.26.

56. G. Menschikoff, A. Grigorovitch und A. Orechhoff: Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla*, VII. Mitteil.¹⁾: Aminierung des Anabasins und *N*-Methyl-anabasins mit Natrium-amid.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazent. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 15. Januar 1934.)

Bei der Fortführung der von uns begonnenen allseitigen Untersuchung der Anabasin-Derivate haben wir auch die Tschitschibabin-Seidesche Aminierungs-Methode mit Natrium-amid auf dieses Alkaloid angewandt. Es zeigte sich dabei, daß die Reaktion in siedender Xylol-Lösung zwar leicht eintritt, aber wenig glatt verläuft und von reichlicher Harzbildung begleitet wird. Immerhin gelang es uns, aus der Reaktionsmasse das gesuchte Amino-anabasin, wenn auch mit geringer Ausbeute (etwa 5 %), in reiner Form zu isolieren. Dieses Amino-anabasin, dem man aus Analogie-Gründen die Konstitution I zusprechen darf, stellt einen schön krystallisierten Stoff vom Schmp. 111° dar.

Wahrscheinlich ist es die sekundäre Aminogruppe des Anabasins, die diese starke Verharzung hervorruft, da im Falle des *N*-Methyl-anabasins²⁾ die Verhältnisse sich viel günstiger gestalten. Man erhält in diesem Falle, mit einer Gesamtausbeute von 45–50 %, ein Gemisch von zwei Amino-*N*-methyl-anabasinen, von denen das eine schön krystallisiert, das andere aber ein dickes Öl ist.

Für das krystallisierte Amino-*N*-methyl-anabasin (Schmp. 95°) konnte die Konstitution II dadurch einwandfrei bewiesen werden, daß bei der Diazotierung desselben in stark salzsaurer Lösung ein Chlor-*N*-methyl-anabasin (III) entstand, das bei der Oxydation die bekannte α -Chlor-nicotinsäure (V)³⁾ vom Schmp. 192° ergab.

¹⁾ VI. Mitteil.: B. **66**, 466 [1933].

²⁾ Orechhoff u. Norkina, B. **65**, 726 [1932].

³⁾ Karrer, Helv. chim. Acta **9**, 458 [1926].