

Das Hydrazon wurde nach KRATZL und BILLEK<sup>5)</sup> zum freien Aldehyd gespalten (Rohausbeute 96% d. Th.), welcher ohne weitere Reinigung zur anschließenden Kondensation verwendet wurde.

4.4'.6'-Trihydroxy-chalkon-4'-glucosid: 360 mg *Resacetophenon-4-tetraacetylglucosid*<sup>3)</sup> wurden nach ZEMPLÉN und BOGNÁR<sup>4)</sup> mit 110 mg *p-Hydroxy-benzaldehyd* kondensiert. Ausb. 180 mg (58% d. Th.), Schmp. 217–218°\*) (aus Wasser).

$C_{21}H_{22}O_9$  (418.4) Ber. C 60.28 H 5.30 Gef. C 59.82 H 5.63

$R_F$ -Werte: 0.46 (Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:1), 0.84 (Essigester/Ameisensäure/Wasser 10:2:3), 0.61 (Propanol-(2)/Wasser 3:7). Absteigend auf Papier Schleicher & Schüll 2043 b.

In gleicher Weise wurde aus 19 mg *p-Hydroxy-benzaldehyd*-[carbonyl- $^{14}C$ ] das  $^{14}C$ -markierte Chalkonglucosid dargestellt. Ausb. 27 mg (40% d. Th.). Zur weiteren Reinigung wurde das Chalkon auf Papierbögen (Schleicher & Schüll 2043 b) 2 mal absteigend mit Propanol-(2)/Wasser (3:7) chromatographiert. Das Chromatogramm der so gereinigten Substanz zeigte im Radiopapierchromatographen\*\*) keine radioaktiven Verbindungen außer dem Chalkon.

Gewinnung von Isoflavon-[ $^{14}C$ ]: 25 Kleeblätter erhielten die wäßrige Lösung von 2 mg Chalkon (spezif. Aktivität 2  $\mu C/mg$ ). Im übrigen wurde wie früher<sup>2)</sup> verfahren.

\*) Schmelzpunkt nicht korrigiert.

\*\*) Friescke & Hoepfner FH 452.

## REINHARD NAST und HELMUT RÜCKEMANN

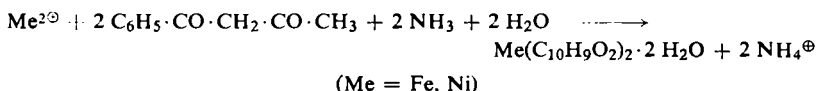
### Benzoylacetone zweiwertiger Übergangsmetalle

Aus der II. Abteilung des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 30. Juni 1960)

Durch Umsetzung wäßriger Salzlösungen von Chrom(II), Eisen(II), Nickel(II) und Zink(II) mit einer Lösung von Benzoylacetone in Aceton bei Gegenwart von wäßrigem Ammoniak bzw. Pyridin werden die Benzoylacetone  $Cr(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 C_5H_5N$ ,  $Fe(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 H_2O$ ,  $Ni(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 H_2O$ ,  $Ni(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 C_5H_5N$  und  $Zn(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 C_5H_5N$  rein dargestellt. Die Verbindungen sind Nicht-elektrolyte und in organischen Solvenzen monomer löslich. Sie besitzen die magnetischen Momente der freien Metallionen, nur die Chrom(II)-Verbindung zeigt den reduzierten Paramagnetismus eines inneren Durchdringungskomplexes. Die IR-Spektren dieser Komplexe sind praktisch identisch, unabhängig von der Art des Zentralatoms.

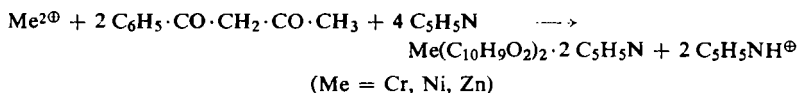
In der älteren Literatur sind eine große Zahl von Benzoylacetonen der Übergangsmetalle beschrieben worden. Im Rahmen von Untersuchungen über Chelatkomplexe wurden einige noch unbekannte Dihydrate und Bispyridin-Addukte von Benzoylacetonen erhalten, deren Darstellung und Eigenschaften im folgenden kurz beschrieben werden.

Die Dihydrate von Eisen(II)- und Nickel(II)-benzoylacetonat werden durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von  $\text{FeSO}_4$  bzw.  $\text{NiSO}_4$  mit einer Lösung von Benzoylaceton in Aceton auf Zusatz von Ammoniak nach der allgemeinen Gleichung



als schwerlösliche Niederschläge erhalten.

Beim Zusatz von Pyridin als Base entstehen nach dem gleichen Verfahren, ausgehend vom Chrom(II)-acetat,  $\text{NiSO}_4$  bzw.  $\text{ZnSO}_4$ , nach der Gleichung

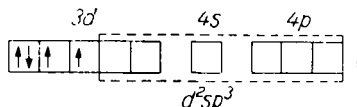


die Bispyridin-Addukte der Benzoylacetonate dieser Metalle.

Kryoskopische Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol bzw. 1.2-Dibrom-äthan lassen erkennen, daß alle diese Verbindungen in Lösung als monomere Nicht-elektrolyte vorliegen. Die grünen Nickelbenzoylacetonate,  $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , sowie das farblose  $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  sind luftbeständig, während das violette Bis(benzoylacetonato)-eisen(II)-dihydrat,  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , und besonders das schwarze Bis(benzoylacetonato)-chrom(II)-bispyridin,  $\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , selbst im trockenen Zustand durch Luft-sauerstoff innerhalb weniger Minuten bzw. Sekunden unter Verfärbung oxydiert werden.

Magnetische Messungen ergaben für die Eisen(II)-Verbindung und das  $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  den normalen Paramagnetismus sechsfach koordinierter Eisen(II)- bzw. Nickel(II)-Ionen von 5.24 BM bzw. 3.12 BM. Somit sind diese Verbindungen als Anlagerungskomplexe bzw. äußere Durchdringungskomplexe mit annähernd oktaedrischen  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -Bindungen anzusprechen.

Das  $\text{Cr}^{2+}$ -Ion der Konfiguration  $d^4$  zeigt im Chrom(II)-chlorid und in seinen Komplexen mit Äthylendiamin den zu erwartenden Paramagnetismus von 4 ungepaarten Elektronen. Unter dem Einfluß stärkerer Ligandfelder z. B. im  $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  oder im Bis(cyclopentadienyl)-chrom(II),  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , erfolgt eine Umgruppierung der Elektronen gemäß



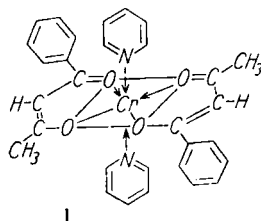
so daß diese Verbindungen nur mehr den Paramagnetismus zweier ungepaarter Elektronen zeigen. Das magnetische Moment von 3.20 BM des  $\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  beweist, daß auch diese Verbindung zur letztgenannten Kategorie gehört und wahrscheinlich als innerer Durchdringungskomplex mit annähernd oktaedrischen  $d^2\text{sp}^3$ -Bindungen zu formulieren ist.

Von den 3 möglichen Stereoisomeren zeigt Formel I die energetisch wahrscheinlichste *trans-trans*-Struktur.

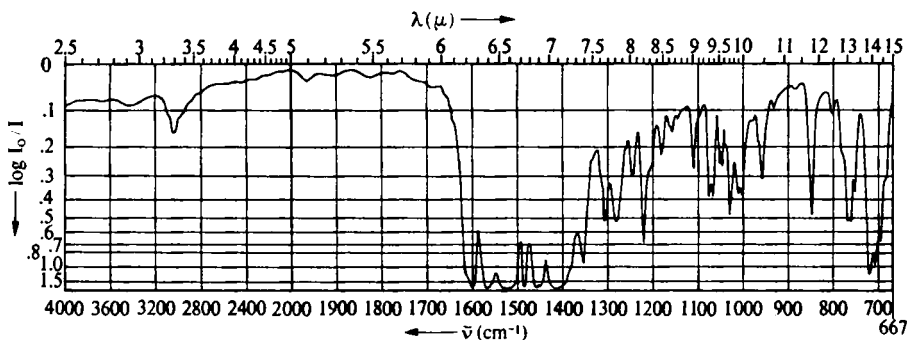
Sie wird auch durch die röntgenographisch gesicherte Struktur des Bis(acetylacetonato)-kobalt(II)-dihydrats<sup>1)</sup> nahegelegt.

Die IR-Spektren der Pyridin-Addukte

$\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  und  $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  sind hinsichtlich Zahl und Lagen der Banden praktisch identisch.



Als Beispiel sei das IR-Spektrum des  $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  wiedergegeben.



IR-Spektrum des Bis(benzoylacetato)-zink-bispyridins,  $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , gepreßt in KBr, aufgenommen mit Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenz bei  $1598/\text{cm}$ , die keine erkennbare Abhängigkeit von der Art des zentralen Metallatoms zeigt, während diese Bande in den Acetylacetonaten mit steigender Elektronegativität des Zentralatoms nach niedrigeren Frequenzen verschoben wird<sup>2)</sup>.

Für die Förderung dieser Arbeit sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE zu größtem Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die sehr luftempfindlichen Benzoylacetone von Chrom(II) und Eisen(II) müssen unter sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre in einer Carbonylbirne gefällt, filtriert und gewaschen werden. Die luftbeständigen Benzoylacetone des Nickels und Zinks können im offenen Becherglas gefällt werden. Zur Analyse der Chromverbindung wird diese mit einem Gemisch von NaOH/Perhydrol aufgeschlossen und das gebildete Chromat jodometrisch titriert. Die übrigen Verbindungen werden mit einem Gemisch von Perhydrol und konz. Schwefelsäure zerstört und die gebildeten Metallsalzlösungen komplexometrisch titriert. Der Gehalt an C, H und N wurde durch Elementaranalyse ermittelt.

<sup>1)</sup> G. J. BULLEN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **12**, 703 [1959].

<sup>2)</sup> R. WEST und R. RILEY, J. inorg. nucl. Chem. **5**, 295 [1958].

*Bis(benzoylacetonoato)-chrom(II)-bispyridin:* 314 mg (1.52 mMol) des nach den Literaturangaben<sup>3)</sup> dargestellten  $Cr(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$  werden in 75 ccm ausgekochtem, mit Stickstoff gesättigtem Wasser unter Erwärmen auf 50° gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur läßt man langsam eine Lösung von 500 mg (3.08 mMol) *Benzoylacetone* in einem Gemisch von 9 ccm Aceton und 4 ccm *Pyridin* zutropfen. Die hellrote Farbe der Chrom(II)-Salzlösung schlägt hierbei nach Dunkelrot um und nach 4 stdg. Stehenlassen setzen sich reichliche Mengen eines schwarzen Niederschlages ab. Dieser wird über eine G2-Fritte vom schwach grünen Filtrat getrennt, fünfmal mit je 30 ccm  $N_2$ -gesättigtem Wasser und anschließend zweimal mit je 20 ccm ausgekochtem Methanol gewaschen. Nach 5stdg. Trocknen an der Hochvakuumpumpe bei Raumtemperatur erhält man den schwarzen kristallinen Komplex in einer Ausb. von etwa 70% d. Th.

Der Komplex ist mit schwarzbrauner Farbe leicht löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und warmem Äther, in Wasser ist er praktisch unlöslich. Selbst im trockenen Zustand färbt sich die Verbindung an der Luft innerhalb weniger Sekunden gelbgrün.

$Cr(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 C_5H_5N$  (532.5) Ber. Cr 9.76 C 67.65 H 5.29 N 5.26  
 Gef. Cr 9.7 C 65.55 H 5.49 N 4.02  
 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol unter  $N_2$ ) 525.2

Infolge der außerordentlichen Luftempfindlichkeit der Verbindung fielen die Werte für C und N stets zu niedrig aus.

*Bis(benzoylacetonoato)-eisen(II)-dihydrat:* 800 mg (2.87 mMol)  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ , gelöst in 100 ccm ausgekochtem, mit  $N_2$  gesättigtem Wasser, werden tropfenweise mit einer Lösung von 1 g (6.16 mMol) *Benzoylacetone* in 100 ccm Aceton versetzt. Zu der hierbei gebildeten rotbraunen Lösung wird 10-proz. wäßriges Ammoniak bis zur völligen Fällung eines violetten, flockigen Niederschlages gegeben. Dieser wird nach 10 Min. über eine G2-Fritte vom schwach rotbraunen Filtrat getrennt und zehnmal mit je 40 ccm  $N_2$ -gesättigtem Wasser neutral und sulfatfrei gewaschen. Nach dreimaligem Waschen mit je 30 ccm Aceton und 5stdg. Trocknen bei Raumtemperatur an der Hochvakuumpumpe erhält man die Verbindung als hellviolette Blättchen in einer Ausbeute von 70–75% d. Th.

Der Komplex ist mit rotbrauner Farbe leicht löslich in Aceton, Benzol, Xylol und Äthylendibromid, in Pyridin mit tiefvioletter Farbe unter Bildung des schon lange bekannten<sup>4)</sup>  $Fe(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 C_5H_5N$ . In Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydrofuran, Methanol, Äthanol und Äther ist die Verbindung mäßig, in Petroläther und Wasser schwer löslich.

$Fe(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 H_2O$  (414.2) Ber. Fe 13.48 C 57.98 H 5.35  
 Gef. Fe 13.5 C 56.33 H 5.51  
 Mol.-Gew. (kryoskop. in 1,2-Dibrom-äthan unter  $N_2$ ) 426.0

Wegen der Oxydationsempfindlichkeit der Substanz fällt auch hier der Kohlenstoffwert etwas zu niedrig aus.

*Bis(benzoylacetonoato)-nickel(II)-dihydrat:* Durch Umsetzung einer Lösung von 800 mg (2.84 mMol)  $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$  in 10 ccm Wasser mit einer Lösung von 1 g (6.16 mMol) *Benzoylacetone* in 15 ccm Aceton wird nach Zugabe von 10-proz. Ammoniak ein grüner, flockiger Niederschlag ausgefällt und dieser nach 10 Min. abgesaugt. Durch zehnmaliges Extrahieren mit je 40 ccm Wasser wird er neutral gewaschen und anschließend durch dreimaliges Waschen

<sup>3)</sup> E. ZINTL und G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. **161**, 378 [1927].

<sup>4)</sup> B. EMMERT und R. JARCZYNSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1072 [1931].

mit je 20 ccm Aceton von überschüss. Benzoylacetone befreit. Nach Umkristallisieren aus heißem Äthylenbromid und eintägigem Trocknen im Vakuumexsikkator über  $P_2O_5$  erhält man den Komplex als hellgrünes, luftbeständiges Pulver.

Er ist mäßig löslich in Methanol, Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, Toluol und Äthylenbromid, schwer löslich in Aceton und Äthanol, praktisch unlöslich in Wasser.

$Ni(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 H_2O$  (417.1) Ber. Ni 14.07 C 57.59 H 5.31

Gef. Ni 14.0 C 57.00 H 6.00

Mol.-Gew. (kryoskop. in Äthylenbromid) 467.8

*Bis(benzoylacetato)-nickel(II)-bispyridin*: Durch Umsetzung der oben verwendeten Nickel(II)-Salzlösung mit einer Lösung von 1 g (6.16 mMol) Benzoylacetone in einem Gemisch von 15 ccm Aceton und 5 ccm Pyridin entsteht zunächst eine grüne, flockige Fällung, die sich rasch mit blaugrüner Farbe löst. Aus dieser Lösung werden im Verlaufe von 6 Stdn. dunkelgrüne Kristalle abgeschieden, die nach dem Absaugen fünfmal mit je 30 ccm Wasser und zweimal mit je 20 ccm Aceton gewaschen werden. Nach Umkristallisieren aus heißem Benzol und 12stdg. Trocknen an der Ölpumpe bei Raumtemperatur erhält man den Komplex in dunkelgrünen, luftbeständigen Kristallen in einer Ausbeute von etwa 85 % d. Th.

Er ist leicht löslich in Methanol, Aceton, Methylenchlorid, Pyridin, in warmem Äthanol, Benzol und Äthylenbromid, mäßig löslich in Äther, praktisch unlöslich in Petroläther und Wasser.

$Ni(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 C_5H_5N$  (539.2) Ber. Ni 10.88 C 66.81 H 5.23 N 5.19

Gef. Ni 11.0 C 66.92 H 5.51 N 5.20

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 553.6

*Bis(benzoylacetato)-zink-bispyridin*: Durch Umsetzung einer Lösung von 700 mg (2.43 mMol)  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$  in 8 ccm Wasser mit einer Lösung von 800 mg (4.93 mMol) Benzoylacetone in einem Gemisch von 5 ccm Aceton und 8 ccm Pyridin entsteht eine schwach gelb gefärbte Lösung, aus der sich nach 24 Stdn. reichliche Mengen langer, farbloser Nadeln ausscheiden. Diese werden nach Absaugen dreimal mit je 40 ccm Wasser und zweimal mit je 20 ccm Aceton gewaschen und über  $CaCl_2$  2 Tage i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisieren aus heißem Pyridin erhält man den farblosen, luftbeständigen, gut kristallisierten Komplex in einer Ausbeute von 65 % d. Th.

Er ist gut löslich in Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aceton, Acetylacetone, Äthylenbromid sowie in warmem Pyridin, mäßig löslich in Methanol und Äthanol, praktisch unlöslich in Äther und Wasser.

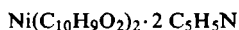
$Zn(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 C_5H_5N$  (545.9) Ber. Zn 11.97 C 65.99 H 5.16

Gef. Zn 11.9 C 65.25 H 5.31

Mol.-Gew. (kryoskop. in Äthylenbromid) 558.1

Die magnetischen Messungen wurden an den frisch dargestellten reinen Substanzen i. Hochvak. nach der Zylindermethode durchgeführt. Die bei drei verschiedenen Temperaturen

	$Cr(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 C_5H_5N$			$Fe(C_{10}H_9O_2)_2 \cdot 2 H_2O$		
$T^\circ K$	295	195	90	295	195	90
$\chi_{Mol}^{korr.} \cdot 10^6$	4215	6235	13145	12130	19010	40610
Diamagnet. Korr.	$-145 \cdot 10^{-6}$			$-210 \cdot 10^{-6}$		
$\Theta$	$-7$			$+16$		
$\mu_{eff.}$	3.20	3.19	3.20	5.25	5.24	4.92



$T^\circ\text{K}$	298	195	90
$\chi_{\text{Mol}}^{\text{korr.}} \cdot 10^6$	4066	6181	13351
Diamagnet. Korr.	$-147 \cdot 10^{-6}$		
$\Theta$	0		
$\mu_{\text{eff.}}$	3.13	3.12	3.12

und unter Variierung der Feldstärken von 4000 bis 6000 Gauß gefundenen Suszeptibilitäten sind unabhängig von der Feldstärke und gehorchen im untersuchten Temperaturbereich dem Gesetz von CURIE-WEISS.

FRIEDRICH WEYGAND \*) und GERHARD ADERMANN

*N*-Trifluoracetyl-aminosäuren, XVII<sup>1)</sup>

### ***N*-TFA-*L*-Asparagyl- $\alpha$ -peptide aus *N*-TFA-*L*-Asparaginsäure-anhydrid**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 27. Juni 1960)

Nach Umsetzung von *N*-TFA-*L*-Asparaginsäure-anhydrid mit Aminosäureestern lassen sich in mäßiger Ausbeute über die Dicyclohexylaminsalze *N*-TFA-*L*-Asparagyl- $\alpha$ -peptidester isolieren.

Es wurde darüber berichtet, daß *N*-TFA-*L*-Asparaginsäure-anhydrid mit Äthanol, Ammoniak oder Anilin den Anhydridring vorzugsweise zu  $\alpha$ -Verbindungen öffnet<sup>2)</sup>. Wir haben nun untersucht, ob dies auch für Aminosäureester gilt.

*N*-TFA-*L*-Asparaginsäure-anhydrid wurde mit neun Aminosäureestern meist in Tetrahydrofuranlösung bei Raumtemperatur kondensiert. Die entstandenen Halbester wurden zunächst als kristallisierte Dicyclohexylammoniumsalze isoliert, aus denen sie mit Hilfe eines sauren Ionenaustauschers wieder in Freiheit gesetzt wurden. In allen Fällen waren die Ausbeuten mäßig (vgl. die Tabelle auf S. 2336).

Der Konstitutionsbeweis für den *N*-TFA-*L*-Asparaginsäure- $\alpha$ -glycin-äthylester wurde durch Überführung in das bekannte *L*-Asparagyl- $\alpha$ -glycin geführt. Schmelzpunkt und optische Drehung stimmen mit den Angaben der Literatur<sup>3,4)</sup> überein.

\*) Neue Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München.

1) XVI. Mitteil.: F. WEYGAND und W. SWODENK, Chem. Ber. **93**, 1693 [1960].

2) F. WEYGAND, P. KLINKE und I. EIGEN, Chem. Ber. **90**, 1896 [1957].

3) W. GRASSMANN und F. SCHNEIDER, Biochem. Z. **273**, 452 [1934].

4) W. J. LE QUESNE und G. T. YOUNG, J. chem. Soc. [London] **1952**, 24.