

Anhydrozeorinin (IV): a) In die Lösung von 0.08 g *epi-Zeorin* in 10 ccm Eisessig wird bei 20° während 30 Min. ein lebhafter Strom trockenen *Chlorwasserstoffs* eingeleitet. Nach 10 Min. scheiden sich Kristalle aus, die abgesaugt und zweimal aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert werden. Das *Anhydrozeorinin* (IV) resultiert in glitzernden Blättchen vom Schmp. 153–154°. $[\alpha]_D^{20}$: +55.3° (c = 0.85, in Chlf.). Ausb. 0.016 g.

b) 0.1 g *epi-Zeorin* werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer Mischung aus 1.3 ccm konz. *Schwefelsäure* und 2 ccm Eisessig versetzt. Nach wenigen Minuten scheiden sich Kristalle aus, die nach 5 stdg. Stehenlassen des Ansatzes bei 20° abgesaugt und aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert werden. Schmp. 152–153°. Ausb. 0.035 g.



Umsetzung von Zeorinon mit Natriumdiäthylenglykolat: Zu einer Lösung von 2.5 g Na in 120 ccm Diäthylenglykol werden 0.3 g Zeorinon gefügt und das Gemisch 18 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und verdampft. Der dabei hinterbleibende Rückstand wird in Petroläther vom Siedebereich 30–50° gelöst und an 15 g Al_2O_3 chromatographiert. 250 ccm Petroläther/Benzol (9:1) eluieren 0.007 g Substanz, die nach dreimaliger Kristallisation aus Methanol in Nadelchen vom Schmp. 217–220° und $[\alpha]_D^{20}$: ±0° (c = 0.47, in Chlf.) resultiert. Das Produkt gibt mit Tetranitromethan in Chloroform eine Gelbfärbung und einen positiven LIEBERMANN-BURKHARD-Test (rosa). 2 l Benzol/Petroläther (1:1) eluieren Zeorinon vom Schmp. 243° und $[\alpha]_D^{20}$: +22.1° (c = 1.13, in Chlf.).

GERALDO VICENTINI, MADELEINE PERRIER
und ERNESTO GIESBRECHT

Notiz über die Reaktion von Dioxan mit Perchlorathydraten einiger Übergangselemente

Aus dem Departamento de Química da Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras der Universität S~o Paulo (Brasilien)

(Eingegangen am 17. November 1960)

Wir fanden, daß eine Reihe von Perchlorathydraten, besonders der Übergangselemente, schon bei innigem Verreiben mit Dioxan leicht reagieren. Bei der Behandlung der festen Perchlorhydrate oder ihrer konzentrierten wäßrigen Lösungen mit überschüssigem Dioxan setzt eine schwach exotherme Reaktion ein unter Bildung von in kaltem Dioxan unlöslichen Kristallen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

C. SMEETS¹⁾ hat 1937 Verbindungen der Formel $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \cdot 12 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) beschrieben. Wir haben in einer früheren Mitteilung²⁾ über Verbindungen von Dioxan mit Titanyl- und Uranylperchlorathydraten berichtet. Komplexe von wasserfreien

¹⁾ Naturwetensch. Tijdschr. 19, 12 [1937]; C. A. 31, 1815 [1937].

²⁾ G. VICENTINI, M. PERRIER, W. G. R. DE CAMARGO und J. M. V. COUTINHO, Chem. Ber. 94, 1063 [1961].

Perchloraten mit Dioxan stellte G. MONIER³⁾ 1957 dar; diese hatten folgende Zusammensetzung: $MClO_4 \cdot 2 C_4H_8O_2$ ($M = Li, Ag$), $M'ClO_4 \cdot C_4H_8O_2$ ($M' = Mn, Fe, Co$) und $M''ClO_4 \cdot 2 C_4H_8O_2$ ($M'' = Ca, Mg, Ni, Cu, Zn, Cd$)

Sie wurden durch Reaktion der entsprechenden wasserfreien Perchlorate in ätherischer Lösung mit Dioxan hergestellt.

Im folgenden beschreiben wir die Ergebnisse unserer Versuche mit Perchlorathydraten, und zwar besonders die mit den Übergangselementen erhaltenen Verbindungen.

Wir fanden, daß die Substanzen von SMEETS¹⁾ die Zusammensetzung $M(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O \cdot 5 C_4H_8O_2$ haben und daß das Eisen(II)-perchlorathydrat mit Dioxan eine Verbindung mit der analogen Formel bildet.

Auch die Perchlorathydrate der Seltenen Erden, des Yttriums und des Lanthans reagieren mit Dioxan; die Analysen der erhaltenen Verbindungen führten zu den Formeln $M(ClO_4)_3 \cdot 9 H_2O \cdot 4 C_4H_8O_2$ ($M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er$).

Alle Substanzen sind beständig, hygroskopisch und können ohne Wasserverlust aus heißem Dioxan umkristallisiert werden. Bei trocknem Erhitzen zersetzen sich die Dioxanate explosiv.

Wir danken der ROCKEFELLER FOUNDATION und dem CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS (Rio de Janeiro) für die bei dieser Arbeit geleistete materielle Hilfe. Ferner danken wir bestens Herrn Prof. THERALD MOELLER (University of Illinois, Urbana, Ill. USA), der uns die Oxyde des Yttriums, Lanthans, Praseodyms, Neodyms, Samariums und Gadoliniums, und Herrn Dr. P. KRUMHOLZ (Orquima S. A.), der uns die Oxyde des Europiums und Erbiums zur Verfügung stellte.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Dioxan* wurde nach A. I. VOGEL⁴⁾ gereinigt.

2. *Mangan-, Kobalt- und Nickelperchlorat-6-Wasser-5-Dioxan* sowie *Cer(III)-perchlorat-9-Wasser-4-Dioxan*: Die Perchlorathydrate wurden durch Reaktion der entsprechenden Carbonate mit der berechneten Menge 70-proz. Perchlorsäure hergestellt. Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft und der erkaltete Rückstand mit überschüss. Dioxan innig verrieben. Der Kristallbrei wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Dioxan gewaschen und einmal aus Dioxan umkristallisiert. Die gut abgepreßten Kristalle wurden bei 5 Torr über Calciumchlorid 1–2 Stdn. getrocknet.

3. *Eisenperchlorat-6-Wasser-5-Dioxan*: Die durch Umsetzung von Eisen mit verd. Perchlorsäure erhaltene Lösung von Eisen(II)-perchlorat wurde (immer in Gegenwart von überschüssigem Eisen) bis zum Beginn der Kristallisation konzentriert, heiß filtriert und die konzentrierte Lösung mit einem Überschuß von Dioxan innig verrieben. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Dioxan wieder verrieben, abfiltriert, aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert und über Calciumchlorid i. Vak. getrocknet.

4. *Yttrium-, Lanthan-, Praseodym-, Neodym-, Samarium-, Europium-, Gadolinium- und Erbiumperchlorat-9-Wasser-4-Dioxan*: Die entsprechenden Perchlorate wurden durch Reaktion einer wäßrigen Suspension der Oxyde (mit einigen Tropfen Perhydrol) mit der berechneten Menge 70-proz. Perchlorsäure hergestellt. Die Lösungen wurden konzentriert und der Rückstand wie bei 2. aufgearbeitet.

5. *Analysen*: *Mangan* wurde als *Manganpyrophosphat* gewogen, *Eisen* durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Die Bestimmungen von *Kobalt* und *Nickel* wurden elektrolytisch ausgeführt.

³⁾ Ann. Chimie [13] 2, 14 [1957].

⁴⁾ A. I. VOGEL, A Text-Book of Practical Organic Chemistry, S. 175, 2 nd. Ed., Longmans, Green and Co., London 1951.

Yttrium, Lanthan und seltene Erden wurden als Oxalate gefällt und nach dem Glühen als Oxide gewogen.

Die Perchloratanalysen wurden in allen Fällen nach der in der vorhergehenden Arbeit²⁾ beschriebenen Methode ausgeführt.

Die Wasserbestimmungen wurden mit dem KARL-FISCHER-Reagenz⁵⁾ ausgeführt. Die Ergebnisse der Analysen und das Aussehen der dargestellten Verbindungen beschreibt die Tabelle.

6. Löslichkeit: Alle Substanzen sind leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton und Äthylacetat, praktisch unlöslich in Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff. Sie sind schwerlöslich in Äther und in kaltem Dioxan. Es ist interessant, zu beobachten, daß die Hitzelöslichkeit der Verbindungen der seltenen Erden in Dioxan mit zunehmender Atomnummer des Elementes abnimmt. Alle Verbindungen lösen sich in der Kälte leicht in Tetrahydrofuran.

| Verbindung | Farbe der Kristalle | Mol.-Gew. | Metall | | Analysen | | | |
|--|---------------------|-----------|--------|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | | ber. | gef. | ClO ₄ ber. | ClO ₄ gef. | H ₂ O ber. | H ₂ O gef. |
| Mn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O · 5 C ₄ H ₈ O ₂ | blaßrosa | 802.5 | 6.84 | 6.59 | 24.78 | 24.52 | 13.46 | 13.83 |
| Fe(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O · 5 C ₄ H ₈ O ₂ | gelblich | 803.4 | 6.95 | 7.10 | 24.75 | 24.35 | 13.45 | 13.88 |
| Co(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O · 5 C ₄ H ₈ O ₂ | rosa | 806.5 | 7.30 | 7.39 | 24.66 | 24.50 | 13.40 | 13.45 |
| Ni(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O · 5 C ₄ H ₈ O ₂ | blaßgelb | 806.2 | 7.28 | 7.20 | 24.67 | 24.75 | 13.40 | 13.88 |
| Y(ClO ₄) ₃ · 9 H ₂ O · 4 C ₄ H ₈ O ₂ | farblos | 901.9 | 9.85 | 9.76 | 33.08 | 33.45 | 17.97 | 18.03 |
| La(ClO ₄) ₃ · 9 H ₂ O · 4 C ₄ H ₈ O ₂ | farblos | 951.9 | 14.59 | 14.61 | 31.34 | 31.10 | 17.03 | 16.89 |
| Ce(ClO ₄) ₃ · 9 H ₂ O · 4 C ₄ H ₈ O ₂ | blaßrosa | 953.1 | 14.70 | 14.40 | 31.30 | 31.23 | 17.01 | 16.76 |
| Pr(ClO ₄) ₃ · 9 H ₂ O · 4 C ₄ H ₈ O ₂ | blaßgelb | 953.9 | 14.77 | 15.20 | 31.27 | 31.29 | 16.99 | 17.12 |
| Nd(ClO ₄) ₃ · 9 H ₂ O · 4 C ₄ H ₈ O ₂ | rosa-violett | 957.3 | 15.07 | 15.17 | 31.16 | 31.06 | 16.93 | 16.80 |
| Sm(ClO ₄) ₃ · 9 H ₂ O · 4 C ₄ H ₈ O ₂ | gelblich | 963.3 | 15.60 | 15.62 | 30.97 | 30.87 | 16.83 | 16.71 |
| Eu(ClO ₄) ₃ · 9 H ₂ O · 4 C ₄ H ₈ O ₂ | farblos | 965.0 | 15.75 | 15.95 | 30.91 | 31.21 | 16.80 | 16.85 |
| Gd(ClO ₄) ₃ · 9 H ₂ O · 4 C ₄ H ₈ O ₂ | farblos | 970.2 | 16.20 | 16.46 | 30.75 | 30.76 | 16.71 | 17.00 |
| Er(ClO ₄) ₃ · 9 H ₂ O · 4 C ₄ H ₈ O ₂ | blaßrosa | 980.2 | 17.06 | 17.13 | 30.43 | 30.72 | 16.54 | 16.62 |

⁵⁾ A. I. VOGEL, A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, S. 698, 2nd. Ed., Longmans, Green and Co., London 1955.