

## Organische Metallkomplexe. VIII.\* Notiz über die Kupfer(II)- und Nickel(II)chelate der *N,N'*-Bis(2-phenylhydrazono-1-methyläthyliden)- $\alpha,\omega$ -alkandiamine

Hiroshi OHTA, Yasushi KODERA, Fumie MORI, Mitsue KOYAMA, und Sumie ISHIBASHI

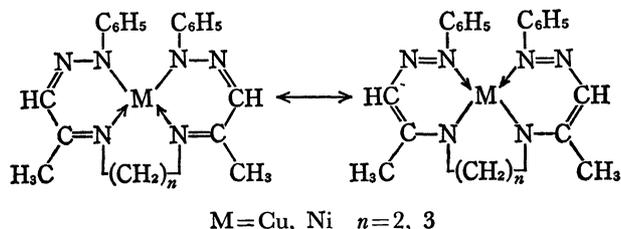
Chemisches Institut der Fukuoka Universität, 814 Fukuoka, Nishi-ku, Nakaduma 11

(Eingegangen am 6. Mai 1974)

**Synopsis.** Es wurden die Synthesen der neuen Chelatbildner, *N,N'*-Bis(2-phenylhydrazono-1-methyläthyliden)-1,2-äthandiamin und -1,3-propandiamin sowie ihrer Kupfer(II)- und Nickel(II) chelate beschrieben.

Glyoxal-, Methylglyoxal-(Pyruvaldehyd-) und Dimethylglyoxal (Biacetyl)phenylhydrazone wurden schon früher dargestellt und charakterisiert.<sup>1-3)</sup> Aus den Molekularmodellen erscheinen sie als N.O-Chelatbildner mit den Schwermetallionen Chelate zu bilden. In Wirklichkeit jedoch, trotz verschiedener Versuche konnten wir aus ihnen keine Metallchelate erhalten. Die schwache Acidität der am Benzolkerne haftenden NH-Gruppe im Phenylhydrazon-Reste und die stärkere Elektronegativität des Sauerstoffatoms der C=O-Gruppe erscheinen die Ursache dafür zu sein.

In Rücksicht auf die Tatsache, daß die Formazane mit den Schwermetallionen beständige Metallchelate liefern, haben wir versucht, die anderen Carbonylgruppen in die Azomethine überzuführen. Als Carbonylverbindungen lieferten sie alle mit den Carbonylreagenzien normale Kondensationsprodukte. So konnten wir aus ihnen die Phenylhydrazone (Phenylsazone), Oxime, Semicarbazone, und die Schiffischen Basen mit Alkanaminen und Alkandiaminen erhalten. Die Versuche, aus diesen Metallchelate darzustellen, ergaben, daß nur die Schiffischen Basen mit Alkandiaminen Metallchelate liefern, und zwar *N,N'*-Bis(2-phenylhydrazono-1-methyläthyliden)-1,2-äthandiamin und -1,3-propandiamin beständige Kupfer(II)- und Nickel(II)chelate geben. Ferner haben wir gefunden, daß mit der Zunahme der Methylengruppe die Metallchelate schwerer zugänglich werden. Aus diesen Resultaten konnten wir einen Schluß ziehen, daß in diesen beiden Schiffischen Basen zwei NH-Gruppen und zwei C=N-Gruppen eine begünstigte Lage für die eintretenden Metallione nehmen und so daß diese Basen als 4N-Chelatbildner fungieren.



Aus den Betrachtungen der Molekularmodelle ist die tetraedrische Anordnung der Liganden um das zentrale Kupfer- bzw. Nickelatom schwierig; dagegen ist die plane Anordnung spannungsfrei. Die magne-

tischen Momente der Nickel(II)chelate haben darauf hingedeutet, daß in ihnen eine ebene oder fast ebene Struktur vorliegt. Man könnte daher annehmen, daß auch den Kupfer(II)chelaten die gleiche Anordnung der Liganden zukommt.

Aus dem Vergleich der Stabilität und der Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich der ebenen (oder fast ebenen) Kupfer(II)chelate haben Nakahara *et al.*<sup>4)</sup> festgestellt, daß innerhalb einer bestimmten Reihe von den orthokondensierten tricyclischen Kupfer(II)chelaten, das 6-5-6-Chelatingsystem stabiler als 6-6-6-System ist, und die stabileren Chelate stets im kürzeren Wellenbereich die Absorptionsmaxima haben als die instabileren und umgekehrt. Wir haben gefunden, daß die Nakahara-sche Regel auch für unsere Kupfer(II)chelate gilt.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich wurden mit dem Hitachi-Gerät, Modell 124 aufgenommen. Die magnetischen Messungen wurden mit der Gouy-schen Waage im pulverisierten Zustand bei Zimmertemperatur ausgeführt.

#### Darstellung der Chelatbildner.

*N,N'*-Bis(2-phenylhydrazono-1-methyläthyliden)-1,2-äthandiamin (PMÄ-H<sub>2</sub>). Man fügt zur warmen Lösung von 3.2 g Methylglyoxal-phenylhydrazon in 10 ml Äthanol 0.9 ml 1,2-Äthandiamin zu, und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade etwa 20 Min unter Rückfluß. Nach dem Erkalten kristallisiert man die erhaltene kristallinische Masse aus Äthanol um. Gelbe Kristalle, Schmp. 193—94 °C. Zur Analyse und Darstellung der Metallchelate wurde eine Substanzprobe verwendet, die durch einstündiges Erhitzen unter vermindertem Druck über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 90 °C getrocknet wurde.

Gef.: C, 68.74; H, 6.91; N, 24.36%. Ber. (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>): C, 68.95; H, 6.92; N, 24.12%.

*N,N'*-Bis(2-phenylhydrazono-1-methyläthyliden)-1,3-propandiamin (PMP-H<sub>2</sub>). Man stellt die Verbindung in derselben Weise wie beim PMÄ-H<sub>2</sub> aus 3.2 g Methylglyoxal-phenylhydrazon gelöst in 10 ml warmem Äthanol und 1 ml 1,3-Propandiamin dar. Gelbe Kristalle, Schmp. 145—46 °C. Zur Analyse und Darstellung der Metallchelate wurde eine Substanzprobe verwendet, die durch mehrstündiges Erhitzen unter vermindertem Druck über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 110—30 °C getrocknet wurde.

Gef.: C, 69.46; H, 7.19; N, 23.04%. Ber. (C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>): C, 69.59; H, 7.23; N, 23.18%.

*Kupfer(II)chelate.* PMÄ-Cu(II): Man fügt zur warmen Lösung von 350 mg PMÄ-H<sub>2</sub> in 35 ml Äthanol eine Lösung von 220 mg Kupfer(II)acetat(Monohydrat) in 10 ml Äthanol zu. Die Farbe der Lösung schlägt sofort nach schwärzlichem Purpur um, und die glänzenden purpurroten Platte scheiden sich ab. Man kristallisiert sie aus Äthanol um.

\* VII. Mitteilung: H. Ohta *et al.*, Dieses Bulletin, **42**, 3019 (1969).

Gef.: C, 58.59; H, 5.41; N, 20.52; Cu, 15.52%. Ber. (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Cu): C, 58.59; H, 5.41; N, 20.50; Cu, 15.50%.

*PMP-Cu(II)*: Durch das obige Verfahren ist das Chelat aus 365 mg PMP-H<sub>2</sub> in 15 ml warmen Äthanol und 220 mg Kupfer(II)acetat (Monohydrat) in 10 ml Äthanol darstellbar. Aus Äthanol kristallisiert es in schwarzen Säulen.

Gef.: C, 59.35; H, 5.71; N, 19.51; Cu, 14.94%. Ber. (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>Cu): C, 59.49; H, 5.71; N, 19.82; Cu, 14.99%.

*Nickel(II)chelate. PMÄ-Ni(II)*: Man fügt zur Lösung von 350 mg PMÄ-H<sub>2</sub> in 35 ml warmem Äthanol eine Lösung von 250 mg Nickel(II)acetat (Tetrahydrat) in 10 ml Äthanol zu. Die Farbe der Lösung schlägt sofort zum Purpurrot um, und aus der Lösung beim Stehenlassen scheiden sich die glänzenden purpurroten Platte aus, die aus Äthylenglykolmonoäthyläther umkristallisiert werden können.  $\mu_{\text{eff}} \approx 0$  (291 K).

Gef.: N, 20.73; Ni, 14.42%. Ber. (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Ni): N, 20.74; Ni, 14.49%.

*PMP-Ni(II)*: Durch das obige Verfahren ist das Chelat aus 365 mg PMP-H<sub>2</sub> in 15 ml warmem Äthanol und 250 mg Nickel(II)acetat (Tetrahydrat) in 10 ml Äthanol darstellbar. Glänzende grünlich-braune Platte, die aus Äthanol umkristallisiert werden können.  $\mu_{\text{eff}} \approx 0$  B. M. (291 K).

Gef.: N, 19.77; Ni, 13.91%. Ber. (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>Ni): N,

20.05; Ni, 14.01%.

Spektroskopische Daten des PMÄ-Cu(II) und des PMP-Cu(II). (Lösungsmittel: 1,4-Dioxan)

|                          | $\lambda_{\text{max}}$ (nm) | log $\epsilon$ |
|--------------------------|-----------------------------|----------------|
| PMÄ-Cu(II)(6-5-6-System) | 414                         | 4.61           |
| PMP-Cu(II)(6-6-6-System) | 433                         | 4.65           |

Herrn Prof. Dr. Shigeo Kida der Kyushu Universität (Institut für Komplexchemie) und Herrn M. Sc. Isao Ando unseres Instituts (Anorganisch-chemisches Laboratorium) danken wir herzlichst für die magnetischen Messungen.

#### Literatur

- 1) H. O. L. Fischer und C. Taube, *Ber.*, **59**, 851 (1926).
- 2) G. A. Reynolds und J. A. VanAllan, "Organic Syntheses," Coll. Vol. IV, p. 633 (1963).
- 3) P. Petrenko-Kritschenko und E. Eltschaninoff, *Ber.*, **34**, 1699 (1901).
- 4) A. Nakahara, H. Yamamoto, und H. Matsumoto, *Dieses Bulletin*, **37**, 1137 (1964); Y. Nakao, K. Sakurai, und A. Nakahara, *ebenda*, **39**, 1471 (1966).