

$\alpha$ -(Aminomethylen)- $\beta$ -dicarbonylverbindungen als Komplexliganden. I  
**Kupfer- und Nickelchelate von Diaminderivaten**

Von L. WOLF und E.-G. JÄGER

Mit 1 Abbildung

**Inhaltsübersicht**

Äthylendiamin- und ortho-Phenylendiaminderivate von Oxymethylen- $\beta$ -dicarbonylverbindungen bilden mit Nickel(II) und Kupfer(II) planare 1:1-Chelate mit cis-[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]-Koordination, die am Chelatring in Mesostellung eine freie Carbonylgruppe —CO—R (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) tragen. Die Esterderivate mit R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> lassen sich zu Carbonsäuren mit unveränderter Koordination am Zentralatom verseifen. Die Struktur der Metallchelate wird diskutiert und der Einfluß freier Carbonylgruppen auf das magnetische und spektrophotometrische Verhalten N—O-koordinierender Sechsringchelate wird erläutert.

**Summary**

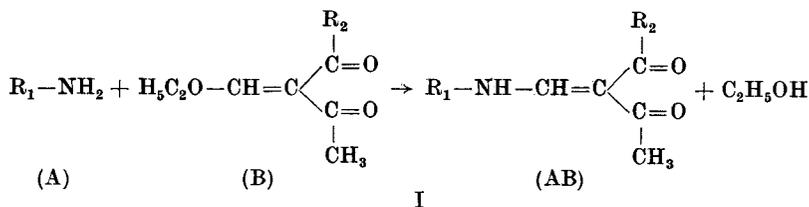
Ethylenediamine- and ortho-phenylenediamine derivatives of oxymethylene- $\beta$ -dicarbonyl compounds form with nickel(II) and copper(II) planar 1:1-chelate compounds with cis-[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]-coordination, containing in meso-position a free carbonyl group —CO—R (R = CH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). The chelates of the ester derivatives are saponifiable into free acids which have an unchanged coordination on the metal ion. The structure of the chelate compounds is discussed and the influence of the free carbonyl groups on the magnetical and spectral behaviour of the N—O-coordinated chelate compounds is explained.

---

Im Anschluß an Untersuchungen über innerkomplexe Metallchelate mit  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (O—O-Koordination) einerseits und deren Iminen (N—O-Koordination) andererseits interessierte das koordinative Verhalten organischer Molekeln, von denen sich formal sowohl O—O-koordinierende als auch N—O-koordinierende, innerkomplexe Sechsring-Metallchelate ableiten lassen. Als Modellverbindungen wurden die in ihren Grundkörpern schon von CLAISEN<sup>1)</sup> beschriebenen Aldimine von meso-formylsubstituierten  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen gewählt. Derartige Chelatbildner ent-

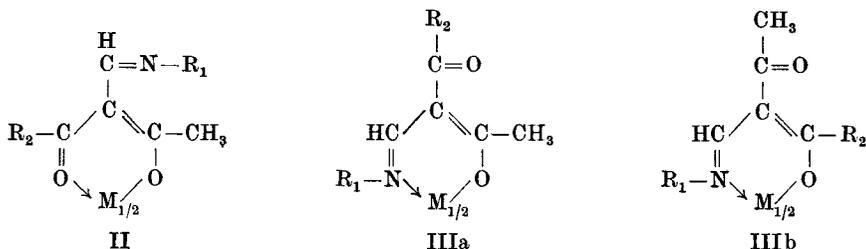
<sup>1)</sup> L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. **297**, 1 (1897).

stehen in glatter Reaktion, wenn primäre Amine (Komponente A) mit Äthoxymethylen- $\beta$ -dicarbonylverbindungen (Komponente B) zu Liganden AB kondensiert werden (I).



Die im einzelnen verwendeten Komponenten A und B und die hieraus entstehenden Liganden werden zur Vereinfachung durch obere Zahlenindizes gekennzeichnet ( $A^m$ ,  $B^n$ ,  $A^mB^n$ ).

Hinsichtlich der Komplexbildung lassen sich theoretisch Chelate folgender Strukturen erwägen,

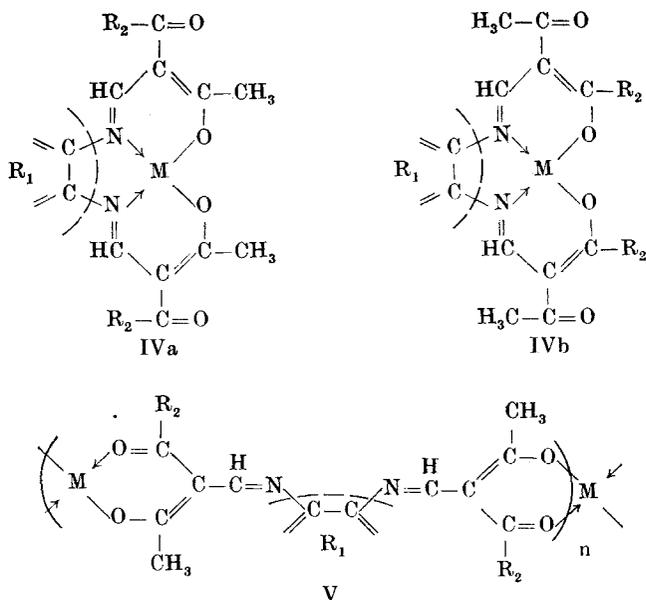


wobei es sich hier um Cu(II)- und Ni(II)-Verbindungen handelt. Struktur II würde zum Typ der lange bekannten und ausführlich untersuchten Bis-( $\beta$ -diketonato)-Komplexe gehören, Struktur III den Chelaten von  $\beta$ -Ketoaldehyden entsprechen, über deren Darstellung und Eigenschaften zum Teil bereits an anderer Stelle berichtet wurde<sup>2)</sup> und die im folgenden als Vergleichsverbindungen herangezogen werden.

Die nachfolgenden Untersuchungen sollten zunächst Auskunft darüber geben, welchen Einfluß eine freie, mesoständige Carbonylgruppe auf die Eigenschaften N—O-kordinierender Sechsringchelate ausübt, ferner inwieweit eine solche Carbonylgruppe, etwa über intermolekulare Bindungen, in die Koordination zum Zentralatom eingreift, und wie sich der Chelatring seinerseits auf ihre Frequenz im IR-Spektrum, ihre Reaktivität usw. auswirkt. Darüber hinaus sollten die Sauerstoffatome verschiedener Acylreste ( $R_2$  verschieden von  $\text{CH}_3$ ) hinsichtlich ihrer Koordinationstendenz gegenüber einem Zentralatom verglichen werden, das gleichzeitig an zwei Stickstoffdonatoren gebunden ist.

<sup>2)</sup> E. JÄGER, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 80 (1965).

Es wurden deshalb Ligandsysteme eingesetzt, die von vornherein eine Bevorzugung der N—O-koordinierenden Strukturen IIIa oder IIIb erwarten ließen, nämlich Derivate von o-Phenylendiamin (A<sup>1</sup>) und Äthylendiamin (A<sup>2</sup>). Im Falle der N—O-Koordination bildet sich hierbei unter cis-Fixierung der Donoratome ein zusätzlicher Chelatfünfring aus (IVa, IVb), der die Bildungswahrscheinlichkeit und Stabilität derartiger Chelate beträchtlich erhöht, während reine Sauerstoffkoordination nur bei polymeren Komplexstrukturen (V) möglich wäre.



Als Komponenten B (vgl. I) wurden die Äthoxymethylenderivate von

Acetessigester	(R <sub>2</sub> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	(B <sup>1</sup> )
Benzoylacetone	(R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(B <sup>2</sup> )
Acetylacetone	(R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> )	(B <sup>3</sup> )

ausgewählt. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die dargestellten Liganden.

Allein von der Struktur der Liganden her wäre die Bildung O—O-koordinierender Chelate vom Typ V nicht ausgeschlossen. Während für die bisher bekannten Aminderivate von  $\beta$ -Ketoaldehyden Enaminstruktur angenommen wird<sup>3)4)</sup>, weisen die IR-Spektren der hier eingesetzten Liganden auf kompliziertere Strukturverhältnisse hin. Das Spektrum des Äthylendiaminderivats mit R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> (A<sup>2</sup>B<sup>2</sup>) zeigt im Bereich der C=O- bzw. C=N-Valenzschwingungen nur zwei Banden, eine sehr starke bei 1625 cm<sup>-1</sup> und eine schwächere bei 1590 cm<sup>-1</sup>; sie könnten nach Lage und Intensität einer freien, konjugierten C=N-Dop-

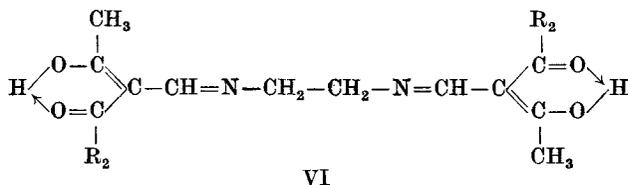
<sup>3)</sup> L. CLAUSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2729 (1893).

<sup>4)</sup> K. v. AUWERS u. W. SUSEMHL, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1072 (1930).

Tabelle 1  
Liganden vom Typ IV

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	F (°C)	Analyse		Symbol A <sup>m</sup> B <sup>n</sup>
			berechnet (%)	gefunden (%)	
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (ortho)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	133,2	C 61,8 N 7,21	H 6,18 7,24	A <sup>1</sup> B <sup>1</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	162,8	N 6,18	6,26	A <sup>1</sup> B <sup>2</sup>
	CH <sub>3</sub>	194,5	N 8,53	8,50	A <sup>1</sup> B <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	192,8	C 56,5 H 7,06	7,01	A <sup>2</sup> B <sup>1</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	136,5	C 71,2 H 5,93	5,98	A <sup>2</sup> B <sup>2</sup>
	CH <sub>3</sub>	293,5	C 60,0 N 10,0	C 59,8 H 7,29 N 9,86	A <sup>2</sup> B <sup>3</sup>

pelbindung und einer „Enolchelatebande“ zugeordnet werden. Eine freie Carbonylgruppe, wie sie im Spektrum der Metallchelate von A<sup>2</sup>B<sup>3</sup> bei 1662 cm<sup>-1</sup> erscheint (s. u.), wird nicht angezeigt. Eine sehr breite Bande bei 3220 cm<sup>-1</sup> deutet auf die Bildung von Wasserstoffbrücken hin, wie sie bei den Enolen der β-Diketone beobachtet werden. Für den Liganden A<sup>2</sup>B<sup>3</sup> dürfte demnach die Formulierung als O—O-koordinierendes Protonenchelate(VI), das strukturell dem hypothetischen Metallchelate V. entsprechen würde, am ehesten zutreffen:



Bei den anderen Liganden liegen die Verhältnisse weniger übersichtlich; jedoch tritt in keinem Fall eine Bande auf die einer freien Carbonylgruppe zugeordnet werden könnte.

### Eigenschaften und Struktur der Metallchelate

Bei der Umsetzung der in Tab. 1 aufgeführten Liganden mit Kupfer- oder Nickelsalzen entstehen anionenfreie 1:1-Chelate (vgl. Tab. 2).

Die Verbindungen sind in ihren Eigenschaften von O—O-koordinierenden Komplexen, beispielsweise von denen der β-Diketone, grundsätzlich verschieden, lehnen sich dagegen eng an die Chelate einfacher β-Ketoaldehyde an, für die nur N—O-Koordination in Frage kommt (VII):

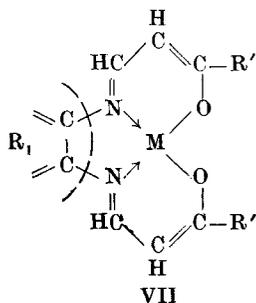


Tabelle 2  
Metallchelate vom Typ IV

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	F (°C)	Analyse		Symbol		
				ber. (%)	gef. (%)			
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (ortho)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cu	220	Cu 14,13	N 6,23	Cu 13,97	N 6,21	A <sup>2</sup> B <sup>1</sup> Cu
		Ni	218	Ni 13,20		Ni 13,24		A <sup>2</sup> B <sup>1</sup> Ni
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cu	291	Cu 12,37	N 5,45	Cu 12,61	N 5,62	A <sup>2</sup> B <sup>2</sup> Cu
		Ni	167	Ni 11,52	N 5,50	Ni 11,50	N 5,42	A <sup>2</sup> B <sup>2</sup> Ni
	CH <sub>3</sub>	Cu	296	Cu 16,30	N 7,18	Cu 16,12	N 7,21	A <sup>2</sup> B <sup>3</sup> Cu
		Ni	315	Ni 15,23	N 7,27	Ni 15,32	N 7,55	A <sup>2</sup> B <sup>3</sup> Ni
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cu	245	Cu 15,78		Cu 15,57		A <sup>2</sup> B <sup>1</sup> Cu
		Ni	279	Ni 14,80	N 7,06	Ni 14,82	N 7,17	A <sup>2</sup> B <sup>1</sup> Ni
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cu	—	Cu 13,67		Cu 13,63		A <sup>2</sup> B <sup>2</sup> Cu
		Ni	119	Ni 12,75	N 6,08	Ni 12,81	N 6,01	A <sup>2</sup> B <sup>2</sup> Ni
	CH <sub>3</sub>	Cu	253	Cu 18,61	N 8,21	Cu 18,72	N 8,37	A <sup>2</sup> B <sup>3</sup> Cu
		Ni	292	Ni 17,40	N 8,32	Ni 17,44	N 8,54	A <sup>2</sup> B <sup>3</sup> Ni

Die Nickelkomplexe sind im festen Zustand — ebenso wie die Vergleichskomplexe vom Typ VII — sämtlich diamagnetisch. Ihre orangegelbe Farbe bleibt in Lösung, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, nahezu unverändert erhalten. Die Verbindungen zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität aus, einige lassen sich im Vakuum unzersetzt sublimieren. Durch überschüssige Mineralsäuren werden die Komplexe zersetzt, gegenüber starken Alkalien erweist sich das Chelatgefüge als beständig.

Die Kupferchelate zeigen den für normale Cu(II)-Verbindungen charakteristischen Paramagnetismus von etwa 1,8 B. M. Beim Lösen der Substanzen treten deutliche Farbverschiebungen auf, die von der Art des Lösungsmittels abhängig sind. In Tab. 3 sind die Farben sowie die sichtbaren Absorptionsmaxima der festen Kupferchelate denen ihrer Lösungen in unterschiedlichen Solventien gegenübergestellt.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, treten solvensabhängige Farbänderungen auch bei den unsubstituierten Vergleichskomplexen auf. In gleichen Lösungsmitteln liegen die Absorptionsmaxima für substituierte Komplexe einerseits und Vergleichskomplexe (Typ VII) andererseits in demselben Wellenlängenbereich (Chloroform: 540 bis 546 m $\mu$ , Dioxan: 558 bis 562 m $\mu$ , Pyridin: 582 bis 590 m $\mu$ ). Die Farbänderungen der substituierten Chelate können demnach nicht auf einen Koordinationswechsel im oben dargestellten Sinne (IV und V) zurückgeführt werden.

Vielmehr ist anzunehmen, daß durch Anlagerung von Solvensmolekeln höhere Koordinationszahlen (5 oder 6) erreicht werden, was auch dadurch bestätigt wird, daß die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums mit steigender Koordinationstendenz des Lösungsmittels zunimmt. Aus den Pyridinlösungen einiger substituiertes Kupferchelate konnten Monoaddukte isoliert werden, so von den Verbindungen in Tab. 2



Tabelle 3

Farben und sichtbare Absorptionsmaxima ( $\lambda$  in m $\mu$ ) der Kupferchelate vom Typ IV und einiger Vergleichskomplexe vom Typ VII

R <sub>1</sub>	Solvens	Mesosubst. Komplexe Typ IV			Unsubst. Vergleichskomplexe VII	
		R <sub>2</sub> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (B <sup>1</sup> )	R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (B <sup>2</sup> )	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> (B <sup>3</sup> )	R' = CH <sub>3</sub>	R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (ortho) (A <sup>1</sup> )	fest	rotbraun 536	olivgrün 558	rotbraun 537	violett —	gelbbraun —
	Chloroform	rotbraun 542	rotbraun 543	rotbraun 542	violett 544	gelbbraun etwa 545 (Schulter)
	Dioxan	olivgrün 559	olivgrün 560	olivgrün 558	blauviolett —	braun —
	Pyridin	smaragdgrün 586	grün 588	smaragdgrün 586	blau —	braungrün 590
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (A <sup>2</sup> )	fest	violett 534	violett 536	violett 534	rotviolett —	braunviolett —
	Chloroform	violett 540	violett 541	violett 540	rotviolett 542	braunviolett 546
	Dioxan	blauviolett 558	blauviolett 558	blauviolett 558	blauviolett 560	braungrün 562
	Pyridin	blau —	blau 584	blau 582	blau 586	grün 588

Aus den genannten Eigenschaften der Nickel- und Kupferverbindungen ist zu entnehmen, daß in den substituierten Chelaten erwartungsgemäß stets N—O-Koordination (Formulierung IVa bzw. IVb) vorliegt. Die Löslichkeitsverhältnisse sprechen dafür, daß in den Chelating stets der Sauerstoff einer Acetylgruppe eingebaut wird, während Ester- bzw. Benzoylsauerstoff in den Chelaten mit R<sub>2</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> nicht unmittelbar an der Koordination teilnehmen, entsprechend der Formulierung IVa.

Die Löslichkeit in organischen Solvenzien steigt von den *o*-Phenyl- zu den Äthylen-diaminderivaten deutlich an. In Abhängigkeit vom Substituenten R<sub>2</sub> nimmt sie in der Reihenfolge CH<sub>3</sub> < OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> zu (eine Ausnahme macht das schwerlösliche Kupferchelate A<sup>1</sup>B<sup>2</sup>Cu, das auch in anderer Hinsicht abweichendes Verhalten zeigt). In heißem Wasser sind nur die Komplexe mit R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> etwas löslich, die Verbindungen A<sup>2</sup>B<sup>3</sup>Me können daraus umkristallisiert werden. Das läßt sich mit der Anwesenheit einer freien, zur Wechselwirkung mit dem Solvens verfügbaren Acetylgruppe, an deren Stelle in den übrigen Chelaten die stärker hydrophoben Benzoyl- oder Estergruppierungen treten, befriedigend erklären.

Die Gültigkeit der Formulierung IVa für alle hier beschriebenen Chelatverbindungen, insbesondere auch die Tatsache, daß die Koordinationskonkurrenz zwischen Acetylgruppen einerseits und Benzoyl- oder Estergruppen andererseits stets zugunsten der Acetylgruppen entschieden wird, findet in den IR-Spektren der Komplexe ihren eindeutigen Beweis. (Vgl. Tab. 4.) Im Gebiet zwischen  $1640\text{ cm}^{-1}$  und  $1712\text{ cm}^{-1}$  erscheint bei allen Chelaten die für die freie Carbonylgruppe charakteristische  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung, deren Lage durch den Substituenten  $\text{R}_2$  bestimmt wird. Die Esterbande in den  $\text{B}^1$ -Derivaten ( $\text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$ ) erscheint als Doppelmaximum etwa an der Stelle, an der sie auch in den Spektren von in Mesostellung carbäthoxy-substituierten Metallacetylacetonaten gefunden wird<sup>5)</sup> (etwa  $1710\text{ cm}^{-1}$ ). Dagegen liegt die Schwingung der freien Acetylgruppe in den  $\text{B}^3$ -Derivaten ( $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ ) mit  $1658\text{--}1662\text{ cm}^{-1}$  deutlich niedriger als bei den meso-acetylsubstituierten Chelaten der  $\beta$ -Diketone ( $1680\text{ cm}^{-1}$ )<sup>6)</sup>. Bei den  $\text{B}^2$ -Derivaten ( $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) wird durch eine weitere Rotverschiebung der  $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz nach etwa  $1640\text{ cm}^{-1}$  bewiesen, daß als Mesosubstituent die Benzoylgruppe fungiert, während die Acetylgruppe zur Bildung des Chelatrings beansprucht wird.

Außer den Banden der freien Carbonylgruppen ragen aus den Spektren drei bis vier dominierende Banden im Gebiet zwischen  $1200$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$  heraus. Dabei handelt es sich offenbar um die typischen „Chelatringbanden“, worauf besonders ihre ungewöhnlich hohe Intensität hindeutet. Die kurzwellige Bande bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  — bei den  $\text{B}^2$ -Derivaten durch Überlagerung mit Phenylschwingungen stark verbreitert — wird in ihrer Lage im wesentlichen durch den Substituenten am Stickstoff (o-Phenylendiaminderivate:  $1573$  bis  $1588\text{ cm}^{-1}$ , Äthylendiaminderivate:  $1600$  bis  $1622\text{ cm}^{-1}$ ), in geringerem Maße durch das Zentralatom und den Mesosubstituenten beeinflusst. Sie ist demnach mit großer Wahrscheinlichkeit einer chelatisierten  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung zuzuordnen. Die intensive Bande im mittleren Spektralbereich, die offenbar den  $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen des Chelatrings zuzuordnen ist, zeigt zwei bis drei Maxima oder Schultern, die wahrscheinlich auch durch Überlagerung mit  $\text{C}-\text{H}$ -Deformationsschwingungen zustande kommen. Auffällig ist ihre niedrige Lage ( $1380$  bis  $1430\text{ cm}^{-1}$ ), im Bereich über  $1440\text{ cm}^{-1}$  befinden sich keine Banden, die der  $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung zugeordnet werden könnten. Die Bande bei  $1268$  bis  $1288\text{ cm}^{-1}$  gehört wahrscheinlich der chelatisierten  $\text{C}-\text{O}$ -Einfachbindung an, ihre Lage wird hauptsächlich durch das Zentralatom, weniger durch den Mesosubstituenten beeinflusst.

In Tab. 4 sind die Banden der freien Carbonylgruppen sowie die dominierenden „Chelatringbanden“ durch Umrahmung kenntlich gemacht.

### Reaktivität der Mesosubstituenten; „Chelatecarbonsäuren“

Die Acetyl- bzw. Benzoylgruppen in den Chelaten mit  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$  oder  $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$  sind ausgesprochen reaktionsträge, was offenbar auf den Einfluß

<sup>5)</sup> E. UHLIG, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 89 (1963).

<sup>6)</sup> J. COLLMAN, R. MOSS, S. GOLDBY u. M. TRAKANOWSKY, Chem. and Ind. **1960**, 1231.

Tabelle 4  
IR-Spektren der Chelate von 1200—1800 cm<sup>-1</sup>  
(Angaben in cm<sup>-1</sup>)

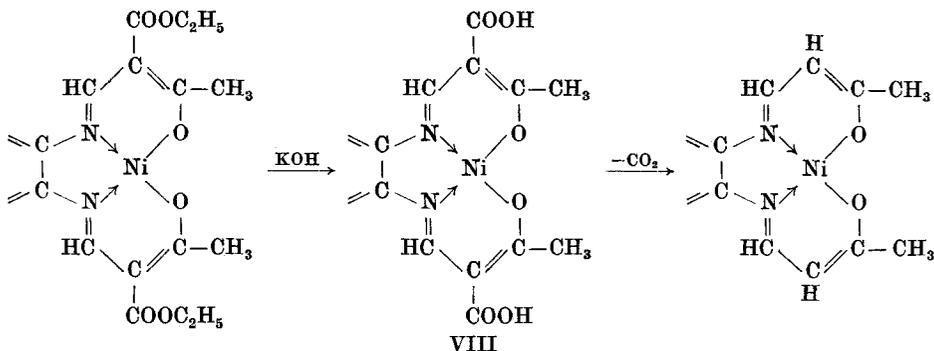
Komplex	A <sup>1</sup> B <sup>1</sup> Ni		A <sup>2</sup> B <sup>2</sup> Ni		A <sup>1</sup> B <sup>2</sup> Cu		A <sup>2</sup> B <sup>2</sup> Cu		A <sup>1</sup> B <sup>2</sup> Ni		A <sup>2</sup> B <sup>2</sup> Ni		A <sup>1</sup> B <sup>2</sup> Cu		A <sup>2</sup> B <sup>2</sup> Cu	
	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
R <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>															
R <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>															
Medium	KBr	Nujol	Nujol	Nujol	KBr	Nujol	Nujol	Nujol	Nujol	KBr	Nujol	Nujol	Nujol	KBr	Nujol	KBr
	1712 vs	1710 vs	1712 vs	1718 vs	1718 vs	1684 m	1642 s	1634 m	1642 m	1662 s	1662 s	1662 s	1662 s	1662 s	1658 s	1662 s
	1690 sh	1688 vs	1705 vs	1702 vs	1702 vs	1634 m	1642 s	1634 m	1642 m	1662 s	1662 s	1662 s	1662 s	1662 s	1658 s	1662 s
	1610 m	1603 s				1598 m	1600 m	1598 m	1600 m	1600 s	1600 s	1598 s	1598 s			
	1590 vs	1585 vs	1622 vs	1622 vs	1622 vs	1573 vs	1568 vs	1573 vs	1600 vs	1582 vs	1582 vs	1578 vs	1578 vs	1605 vs	1605 vs	1605 vs
	1505 w	1500 w				1555 sh	1555 sh	1555 sh	1555 sh	1500 m	1500 m	1492 w	1492 w			1460 s
	1475 m	(1470)	(1462)	1485 sh	1485 sh	1498 w	1498 w	1498 m	1580 sh	(1468)	(1468)	(1468)	(1468)	(1468)		
						1455 sh	1455 sh	1455 sh	1455 sh	1468 w	1468 w	1468 w	1468 w	1468 w		
	1440 vs	1430 vs	1410 sh	1453 vs	1453 vs	1420 m	1415 sh	1420 m	1420 sh	1422 sh	1422 sh	1420 sh	1420 sh	1420 vs	1420 vs	1412 vs
	1400 vs	1400 sh	1395 vs	1410 sh	1410 sh	1405 m	1400 w	1405 m	1400 m	1405 vs	1405 vs	1390 vs	1390 vs	1398 vs	1398 vs	1412 vs
		1388 vs		1398 vs	1398 vs	1380 vs	1380 vs	1380 vs	1382 vs	1385 sh	1385 sh	1380 sh	1380 sh	1385 sh	1385 sh	1395 vs
	1370 m	1368 m	1332 m	1368 s	1368 s	1370 s	1370 sh	1370 sh	1362 m	1362 m	1362 m	1360 m	1360 m	1360 m	1360 m	1362 s
			1332 m	1332 m	1332 m	1360 m	1340 sh	1340 sh	1320 w	1320 w	1320 w	1340 w	1340 w	1340 w	1340 w	1335 m
	1305 sh	1305 sh	1290 sh	1290 sh	1290 sh	1305 w	1305 w	1305 m	1320 w	1305 sh	1305 sh	1302 w	1302 w	1305 sh	1305 sh	1305 m
	1284 vs	1268 vs	1288 vs	1266 vs	1266 vs	1282 vs	1282 vs	1278 vs	1284 vs	1288 vs	1288 vs	1275 vs	1275 vs	1288 vs	1288 vs	1280 vs

vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark,  
w = schwach, sh = Schulter



des Chelatringes zurückzuführen ist. Es ist bisher nicht gelungen, charakteristische Kétonderivate — etwa Phenylhydrazone oder Semicarbazone — zu isolieren. Dagegen eröffnen die Chelatester mit  $R_2 = OC_2H_5$  den Weg zu weiteren Substitutionsprodukten. Insbesondere liefert die Verseifung der freien Estergruppierung und die anschließende Decarboxylierung der entstehenden Säuren einen rein chemischen Beweis für die Struktur der Chelate.

Wie oben bereits angedeutet wurde, ist das Chelatsystem der Nickelkomplexe gegen starke Alkalien resistent. Die Verbindungen  $A^1B^1Ni$  und  $A^2B^1Ni$  werden beim Kochen in alkoholisch-wäßrigem Alkali nur an der freien Estergruppe angegriffen und zu wasserlöslichen, orangeroten Alkalisalzen mit unveränderter Koordination am Zentralatom verseift. Beim Neutralisieren fallen die freien „Chelatcarbonsäuren“ als voluminöse, amorphe Niederschläge quantitativ aus. Die getrockneten Säuren zeigen die gleiche orangerote Farbe wie die Ester und sind wie diese diamagnetisch. Bemerkenswert ist ihre absolute Unlöslichkeit in Wasser und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Wahrscheinlich bestehen starke intermolekulare Wechselwirkungen, die zu hochpolymeren Strukturen führen. Diese Annahme wird durch die ungewöhnlich niedrige Lage der  $C=O$ -Valenzschwingung der freien Carboxylgruppen im IR-Spektrum der Säuren ( $1678\text{ cm}^{-1}$ ) gestützt. In wäßrigem Ammoniak oder Alkali gehen die Säuren unter Salzbildung glatt in Lösung. Beim Erhitzen auf etwa  $300^\circ\text{C}$  im Vakuum zersetzen sie sich unter Abspaltung von  $CO_2$ . Das auf diese Weise aus dem Komplex  $A^1B^1Ni$  erhaltene Decarboxylierungsprodukt ist mit dem unsubstituierten Vergleichskomplex vom Typ VII ( $R_1 = 1/2$  o-Phenylen-,  $R' = CH_3$ )<sup>2)</sup> identisch (VIII):



Die Existenz der „Chelatsäuren“ stellt ein treffendes Beispiel für die Stabilisierung im freien Zustand unbeständiger Molekeln durch Chelatisierung dar. Beim Versuch, die freien Liganden  $A^1B^1$  oder  $A^2B^1$  zu verseifen, tritt völlige Zersetzung ein. Auch die Kupferkomplexe  $A^1B^1Cu$  und  $A^2B^1Cu$  lassen sich zu wasserlöslichen, violett gefärbten Alkalisalzen verseifen.

Allerdings fallen die zugrunde liegenden Säuren beim Neutralisieren nicht aus. Beim Versuch, die neutralen Lösungen einzuengen, zersetzen sich die Komplexe unter Reduktion des Zentralatoms.

Dagegen lassen sich entsprechende Kobalt(II)-Verbindungen in unlösliche, orangerote Säuren überführen, die den Nickelverbindungen sehr ähnlich sind.

Aus den Nickelchelatsäuren lassen sich über die Säurechloride, die durch Umsetzung mit Thionylchlorid leicht zugänglich sind, weitere meso-substituierte Derivate der N—O-kordinierenden Chelate gewinnen.

Über die Reaktion der koordinierten Acetylgruppen im Chelat  $A^1B^2Ni$  mit 1,2-Diaminen, die zu allseitig geschlossenen Ringsystemen mit reiner Stickstoffkoordination führt, ist bereits an anderer Stelle berichtet worden<sup>7)</sup>.

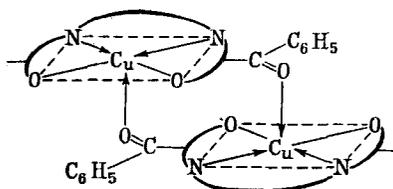
### Koordinationsvermögen der freien Carbonylgruppen

Obgleich die Sauerstoffatome freier Ketone und Ester allgemein keine ausgeprägte Koordinationsfreudigkeit aufweisen, muß doch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß die mesoständigen Carbonylsauerstoffatome in den hier beschriebenen Chelaten — besonders die der Acetyl- und Benzoylgruppen — infolge intermolekularer Wechselwirkungen im Kristallgitter in die Koordination zum Zentralatom eingreifen. (In Lösung sind derartige Wechselwirkungen auszuschließen, da die Verbindungen, wie ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform ergaben, monomer vorliegen.)

Bei den ebenen Kupferchelaten mit Koordinationszahl 4 müßte sich die Anlagerung weiterer Donoratome in einer Rotverschiebung der sichtbaren Absorptionsbande bemerkbar machen, wie sie auch beim Übergang von nichtkoordinierenden zu koordinierenden Lösungsmitteln beobachtet wird (vgl. Tab. 3). Ein Vergleich der Reflexionsspektren der festen Chelate mit den Lösungsspektren zeigt, daß im festen Zustand allgemein die gleiche Koordination am Zentralatom besteht, wie in nichtkoordinierenden Solvenzien. Lediglich beim Kupferchelate  $A^1B^2Cu$  ( $R_2 = C_6H_5$ ) läßt sich im festen Zustand eine Beteiligung der „freien“ Benzoylgruppen an der Koordination nachweisen. Das Reflexionsspektrum ( $\lambda_{\max} = 558 \text{ m}\mu$ ) zeigt hier weitgehende Analogie zu dem der Dioxanlösung ( $\lambda_{\max} = 560 \text{ m}\mu$ ), weicht dagegen deutlich von dem der Chloroformlösung ( $\lambda_{\max} = 543 \text{ m}\mu$ ) ab (s. Tab. 3). Offenbar findet im festen Zustand unter Einbeziehung der freien Benzoylgruppen eine Aufweitung der  $[N_2O_2]$ -Koordination zur  $[N_2O_3]$ - oder  $[N_2O_4]$ -

<sup>7)</sup> E. JÄGER, Z. Chem. 4, 437 (1964).

Koordination statt, ebenso wie in der Dioxanlösung durch Anlagerung des Äthersauerstoffs (IX):



IX

Für die polymere Struktur IX spricht auch die im Vergleich zu den anderen Chelaten mit  $R_2 = C_6H_5$  geringere Löslichkeit der Verbindung. Auch die Valenzschwingung der freien CO-Gruppe ist bei  $A^1B^2Cu$  gegenüber den anderen Chelaten mit freier Benzoylgruppierung ( $1642\text{ cm}^{-1}$ ) deutlich bathochrom verschoben ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ).

#### Einfluß der Mesosubstituenten auf den Charakter der Chelate

Von den Metallchelaten der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (O—O-Koordination) ist bekannt, daß die Einführung einer zusätzlichen, meso-ständigen Carbonylgruppe eine Abnahme der Stabilität zur Folge hat. Man führt das allgemein auf die elektronenanziehende Wirkung der Substituenten zurück. Einen ähnlichen Einfluß sollte die freie Carbonylgruppe auch in den hier beschriebenen, N—O-koordinierenden Chelaten ausüben.

Bei den Kupferkomplexen müßte eine Abnahme der Ligandenfeldstärke zur Rotverschiebung der Kristallfeldbande im sichtbaren Absorptionsspektrum führen. Wie oben bereits erwähnt, liegen die Kristallfeldbanden bei den carbonylsubstituierten Kupferchelaten vom Typ IVa und den Vergleichskomplexen vom Typ VII praktisch an derselben Stelle (vgl. Tab. 3). Das steht in Einklang mit Ergebnissen von HOLM<sup>8)</sup>, wonach die sichtbare Metallbande in *cis*-[ $N_2O_2$ ]-koordinierenden Sechsringchelaten des Kupfers durch unterschiedliche Substituenten am Kohlenstoffgerüst des Chelatringes nur unwesentlich verändert wird.

Dagegen macht sich bei den Nickelchelaten der Einfluß der Mesosubstituenten, insbesondere im magnetischen und spektralen Verhalten, deutlich bemerkbar.

Während die unsubstituierten Vergleichskomplexe auch in stark koordinierenden Lösungsmitteln praktisch diamagnetisch bleiben<sup>2)</sup>, zeigen die meso-carbonylsubstituierten Typen, soweit ihre Löslichkeit ausreichend genaue Messungen gestattete, in Pyridin reduzierten Paramagnetismus, der

<sup>8)</sup> R. HOLM, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5632 (1960).

bei den o-Phenylendiaminderivaten den für zwei ungepaarte Elektronen charakteristischen Wert erreicht:

Tabelle 5  
Lösungsmagnetismus der Nickelchelate

R <sub>1</sub>	Solvens	Nickelchelate Typ IV a		Vergleichskomplex Typ VII	
		R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R' = CH <sub>3</sub>	R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (ortho)	Chloroform	diamagn.	diamagn.	diamagn.	—
	Pyridin	3,22 B. M.	2,88 B. M.	0,4 B. M.	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Chloroform	diamagn.	diamagn.	diamagn.	diamagn.
	Pyridin	0,7 B. M.	0,6 B. M.	diamagn.	diamagn.

Demnach ist die Singulett-Triplett-Energiedifferenz — und damit auch die Stärke des in der Ebene auf das Zentralatom wirkenden Ligandenfeldes — bei den substituierten Chelaten der hier beschriebenen Reihe geringer als bei den Vergleichskomplexen.

Die Wirkung koordinierender Solvensmoleküle spiegelt sich auch in den Spektren der Pyridinlösungen wider. Die für die Benzol- oder Chloroform-

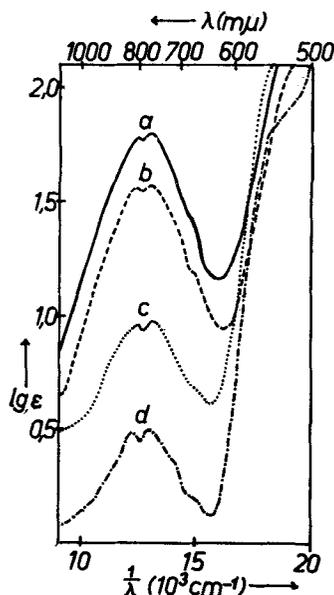


Abb. 1. Absorptionsspektren einiger Nickelchelate vom Typ IV a in Pyridin

- $A^1B^2Ni$ , R<sub>1</sub> = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ( $\mu$  = 3,22 B. M.)
- $A^1B^1Ni$ , R<sub>1</sub> = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $\mu$  = 2,88 B. M.)
- $A^2B^2Ni$ , R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ( $\mu$  = 0,7 B. M.)
- $A^2B^1Ni$ , R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $\mu$  = 0,6 B. M.)

lösungen charakteristische Kristallfeldbande bei etwa 535 m $\mu$  (Schulter am langwelligeren Ast der starken UV-Bande) ist in Pyridin wesentlich weniger ausgeprägt. Dafür treten in Pyridin bei 765 m $\mu$  und 805 m $\mu$  zwei neue Maxima auf, deren Intensität mit dem Paramagnetismus der Lösungen steigt (vgl. Abb. 1).

Aus dem Verlauf der Spektren ist zu entnehmen, daß der in Pyridin beobachtete Paramagnetismus auf die Bildung pseudooktaedrischer Addukte mit Koordinationszahl 6 am Zentralatom zurückzuführen ist, deren Isolierung allerdings nicht gelang.

Die Pyridinlösungen der unsubstituierten Vergleichskomplexe zeigen im Gebiet um 800 m $\mu$  keine vergleichbare Absorption.

## Experimenteller Teil

### 1. Darstellung der Liganden

a) Äthoxymethylen- $\beta$ -dicarbonylverbindungen. Äthoxymethylenacetessigester (B<sup>1</sup>) und Äthoxymethylenacetylaceton (B<sup>2</sup>) wurden nach CLAUSEN<sup>1)</sup> dargestellt.

Äthoxymethylenbenzoylaceton (B<sup>2</sup>): 162 g Benzoylaceton, 148 g Orthoameisensäureäthylester und 204 g Acetanhydrid werden 30 Minuten unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Mischung dunkelrot färbt. Die Nebenprodukte (Essigester und Essigsäure) werden unter Normaldruck abdestilliert, anschließend wird im Vakuum fraktioniert. Bis 150 °C (12 mm) geht die Hauptmenge des nichtumgesetzten Benzoylacetons über. Das Hauptprodukt destilliert bei 200–205 °C (12 mm). Die Fraktion 150–200 °C, die noch viel Benzoylaceton enthält, wird zur Ausbeuteerhöhung nochmals fraktioniert. Das reine Äthoxymethylenbenzoylaceton siedet bei 199–200 °C (12 mm) (schwach gelbliches, in der Kälte nicht erstarrendes Öl). Beim längeren Aufbewahren — schneller an der Luft — tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein. Ausbeute: 45–55 g.

Analyse: ber.: C 71,52%; H 6,47%; gef.: C 71,88%; H 6,62%.

b) Kondensationsprodukte mit Aminen. Zur siedenden Lösung des Amins (*o*-Phenylendiamin bzw. Äthylendiamin) in wenig Methanol wird unter Rühren die berechnete Menge der Äthoxymethylen- $\beta$ -dicarbonylverbindung, ebenfalls in wenig Methanol gelöst, zutropft. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Zur Darstellung der Benzoylacetonderivate A<sup>1</sup>B<sup>2</sup> und A<sup>2</sup>B<sup>2</sup> wird möglichst wenig Lösungsmittel verwendet, da die Kondensationsprodukte in Methanol ziemlich löslich sind. Umkristallisiert werden A<sup>2</sup>B<sup>3</sup> aus Wasser oder Dioxan, A<sup>1</sup>B<sup>2</sup> und A<sup>2</sup>B<sup>2</sup> aus wenig Methanol, A<sup>1</sup>B<sup>3</sup> und A<sup>2</sup>B<sup>1</sup> aus Dioxan, A<sup>1</sup>B<sup>1</sup> aus Äthanol.

### 2. Darstellung der Metallchelate

a) Solvatfreie Chelate. Die heißen, methanolischen Lösungen von Kupfer- bzw. Nickelacetat werden zur siedenden Lösung der berechneten Menge des Liganden in einem geeigneten Lösungsmittel (bei A<sup>1</sup>B<sup>2</sup> und A<sup>2</sup>B<sup>2</sup> wenig Methanol, bei den übrigen Liganden Äthanol oder Äthanol-Dioxan 1:1) langsam zugegeben. Die Komplexe, die größtenteils bereits in der Hitze, teilweise auch erst nach Erkalten der Lösungen ausfallen, werden abgesaugt, mit kaltem Methanol gewaschen und aus den nachstehenden Lösungsmitteln umkristallisiert: A<sup>1</sup>B<sup>1</sup>Me, A<sup>1</sup>B<sup>3</sup>Me, A<sup>2</sup>B<sup>1</sup>Me und A<sup>1</sup>B<sup>2</sup>Cu aus Dioxan oder Xylol, A<sup>2</sup>B<sup>3</sup>Me aus Dioxan-Wasser 1:1, A<sup>1</sup>B<sup>2</sup>Ni und A<sup>2</sup>B<sup>2</sup>Me aus wenig Methanol.

b) Pyridinaddukte. Die Pyridin-Monoaddukte der Kupferchelate  $A^2B^3Cu$ ,  $A^2B^3Cu$  und  $A^1B^3Cu$  fallen aus den bei Normaltemperatur gesättigten Pyridinlösungen der Komplexe beim Kühlen mit Eis-Kochsalzmischung nach längerem Stehen in schönen Kristallen aus. Bereits beim längeren Liegen an der Luft verwittern sie, bei 40–60 °C wird das addierte Pyridin vollständig abgebaut.

Metallanalysen und thermischer Abbau:

$A^2B^3Cu \cdot \text{Pyridin}$	ber.: Cu 15,10%; Pyridin 18,81%; gef.: Cu 15,42%; Pyridin 18,05%.
$A^2B^1Cu \cdot \text{Pyridin}$	ber.: Cu 13,21%; Pyridin 16,44%; gef.: Cu 13,32%; Pyridin 16,10%.
$A^1B^3Cu \cdot \text{Pyridin}$	ber.: Cu 13,52%; Pyridin 16,85%; gef.: Cu 14,05%; Pyridin 16,82%.

c) Chelatcarbonsäuren und Decarboxylierungsprodukte. Die Chelate  $A^1B^1Ni$  bzw.  $A^2B^1Ni$  werden in heißem Dioxan vollständig gelöst. Dann werden einige Milliliter konzentrierter Kalilauge und soviel Äthanol zugesetzt, daß eine homogene, klare Lösung entsteht. Nun wird solange unter Rückfluß gekocht, bis eine Probe der Lösung beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr zeigt. Die orangefarbene, klare Lösung wird sodann stark mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, wobei die Säuren als amorphe, sehr voluminöse Niederschläge quantitativ ausfallen. Sie werden durch Faltenfilter filtriert, mit heißem Wasser chloridfrei gewaschen und bei 110–120 °C getrocknet. Zur Reinigung kann in verdünntem Ammoniak gelöst, filtriert, erneut mit Salzsäure gefällt und mit Wasser gründlich gewaschen werden. Analysen:

$A^2B^1Ni$ -Säure:	ber.: Ni 17,22%; N 8,22%; C 42,28%; H 4,14%; gef.: Ni 17,36%; N 8,45%; C 42,61%; H 4,49%.
$A^1B^1Ni$ -Säure:	ber.: Ni 15,09%; N 7,20%; C 49,41%; H 3,63%; gef.: Ni 15,03%; N 7,28%; C 48,97%; H 4,12%.

Zur Decarboxylierung werden die Säuren in einer Sublimierapparatur im Vakuum auf etwa 300 °C erhitzt. Nach etwa 1 Stunde wird der dunkelrote, geschmolzene Rückstand zusammen mit dem Sublimat in Methanol gekocht und filtriert. (Der in seiner Zusammensetzung nicht einheitliche, rotbraune Rückstand besteht offenbar aus polymeren Zersetzungsprodukten, die nicht näher untersucht wurden.) Das Filtrat wird unter kräftigem Rühren mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Dabei scheidet sich ein orangefarbener Kristallbrei ab, der zur Reinigung getrocknet und mit Hexan kontinuierlich extrahiert wird. Nach kurzer Laufzeit scheiden sich die Decarboxylierungsprodukte in roten Würfeln aus.

Analysen:

$A^2B^1Ni$ -Decarb.:	ber.: Ni 23,21%; N 11,08%; gef.: Ni 22,87%; N 10,88%;
$A^1B^1Ni$ -Decarb.:	ber.: Ni 19,50%; N 9,31%; C 55,86%; H 4,69%; gef.: Ni 19,35%; N 9,20%; C 55,47%; H 4,78%.

### 3. Sichtbare Absorptionsspektren

Die Lösungsspektren wurden mit dem Gerät VSU-1 vom VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen. Zur Aufnahme der Reflexionsspektren wurde der Reflexionsansatz  $0/\tau$  verwendet. Die Proben wurden zur Verdünnung mit Bariumsulfat verrieben, als Standard wurde reines Bariumsulfat verwendet.

#### 4. IR-Spektren

Für die Anfertigung der IR-Spektren mit dem Gerät UR-10 sei den Herren Dr. BORS-DORF (Leipzig) und Dr. KÜHMSTEDT (Jena) herzlich gedankt.

#### 5. Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Komplexe wurden nach der Methode von GOUY bei jeweils vier Feldstärken gemessen, die Suszeptibilitäten der gelösten Komplexe nach einem bereits beschriebenen Verfahren<sup>2)</sup> bestimmt.

Herrn R. MARTIN vom Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig danken wir für die Durchführung zahlreicher Mikroanalysen sowie für Molekulargewichtsbestimmungen.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.  
Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1965.