

Über Metallkomplexe heterocyclisch substituierter Formazane und Azomethine

Von

Muvaffak Seyhan und Belkis Ocakcioglu¹

Aus dem Institut für Organische Chemie der Fen Fakultäsi
der Universität Istanbul

(Eingegangen am 26. November 1969)

Es wurden zwei neue Formazane, und zwar 1-Phenyl-5-(2-carboxyphenyl)-3-(3-methyl-2-chinoxalyl)-formazan und 1-Phenyl-5-(2-carboxyphenyl)-3-(3-methyl-2-chinolyl)-formazan synthetisiert. Diese Verbindungen bilden mit Uranyl-, Kobalt- und Nickelionen gut definierte Komplexe. Bei ihren Uran- und Kobaltkomplexen wurde ein Metall/Formazan-Verhältnis von 1 : 2, bei den Nickelkomplexen dagegen 1 : 1 festgestellt. Außerdem wurden Kobalt- und Nickelkomplexe des 3-Methyl-chinoxalin-2-aldehyd-o-hydroxy-anils mit einem Metall/Formazan-Verhältnis von 1 : 2 dargestellt.

Metal Complexes of Heterocyclic Substituted Formazans and Azomethines

Two new formazans, 1-phenyl-5-(2-carboxyphenyl)-3-(3-methyl-2-quinoxalyl)-formazan and 1-phenyl-5-(2-carboxyphenyl)-3-(3-methyl-2-quinolyl)-formazan have been synthesized. These compounds form well defined complexes with uranyl, cobalt and nickel ions. The ratio of metal/formazan in uranium and cobalt complexes is 1 : 2, in nickel complexes 1 : 1. Besides, cobalt and nickel complexes of 3-methyl-quinoxaline-aldehyde-o-hydroxy-anil were synthesized with a metal/azomethine ratio of 1 : 2.

Formazane der allgemeinen Formel 1, mit einem Stickstoffheterocyclus als Rest R, haben sich als besonders geeignet zur Darstellung von Metallkomplexen erwiesen. Das Verhältnis Metall/Formazan ist bei Urankomplexen in einigen Fällen 1 : 1², in einigen anderen Fällen dagegen 1 : 2³. Ob die Natur des Restes R dabei eine Rolle spielt, kann mit

¹ Teil der Dissertation *B. Ocakcioglu*, Univ. Istanbul 1969.

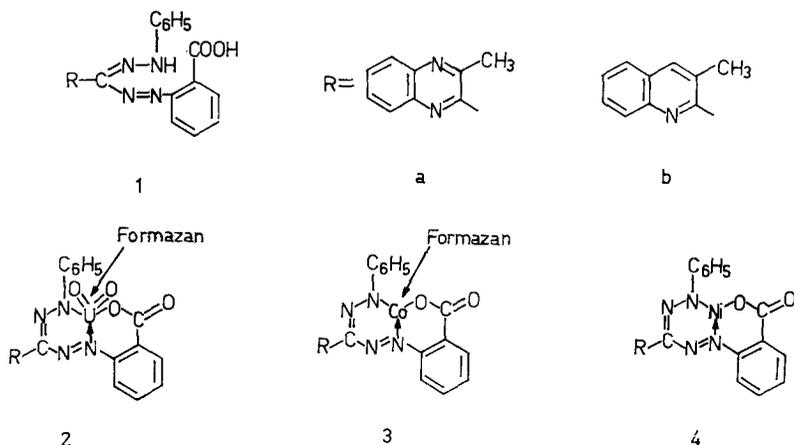
² *M. Seyhan*, Chem. Ber. **87**, 399 (1954), **88**, 215 (1955), **90**, 220 (1957); *M. Seyhan* und *N. Sargin*, Chem. Ber. **99**, 2073 (1966); *M. Seyhan* und *W. C. Fernelius*, J. org. Chem. **22**, 219 (1957).

³ *M. Seyhan*, Chem. Ber. **87**, 1124 (1954), **88**, 648 (1955), **90**, 220 (1957); *M. Seyhan* und *W. C. Fernelius*, J. org. Chem. **22**, 219 (1957).

Sicherheit nicht gesagt werden. Nach den bisherigen Ergebnissen konnte lediglich festgestellt werden, daß bei Kobaltkomplexen dieses Verhältnis stets 1 : 2⁴ und bei Nickelkomplexen 1 : 1⁵ ist.

In dieser Arbeit wurden die Formazane **1 a** und **1 b** neu dargestellt (**1 a**: R = 3-methyl-chinoxalyl; **1 b**: R = 3-methyl-chinolyl) und zu Komplexen umgesetzt. **1 a** und **1 b** liefern nach kurzem Erwärmen mit Uranylacetat die Urankomplexe **2 a** und **2 b** mit einem UO₂/Formazan-Verhältnis 1 : 2.

Mit Kobalt(II)chlorid-hexahydrat liefern **1 a** und **1 b** in warmer alkoholischer Lösung die tief farbigen Komplexe **3 a** und **3 b** mit einem Kobalt : Formazan-Verhältnis von 1 : 2, in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von *Seyhan*⁴ sowie *Schetty* und Mitarb.⁶ Ebenso liefern **1 a** und **1 b** mit Nickel(II)sulfat-dihydrat die Komplexe **4 a** und **4 b**, wie erwartet mit einem Nickel : Formazan-Verhältnis von 1 : 1.



Bekanntlich sind o-Hydroxyazoverbindungen und o-Hydroxyazomethine ausgesprochene Komplexbildner⁷. Eine Anzahl von Urankomplexen heterocyclisch substituierter Azomethine wurden in den letzten Jahren von *Seyhan* dargestellt. So wurden aus Chinolin-2-aldehyd, Benzthiazol-aldehyd, Benzselenazol-aldehyd, 3-Methyl-chinolin-2-aldehyd 3-Methyl-chinoxalin-2-aldehyd, Chinolin-4-aldehyd, Ben-

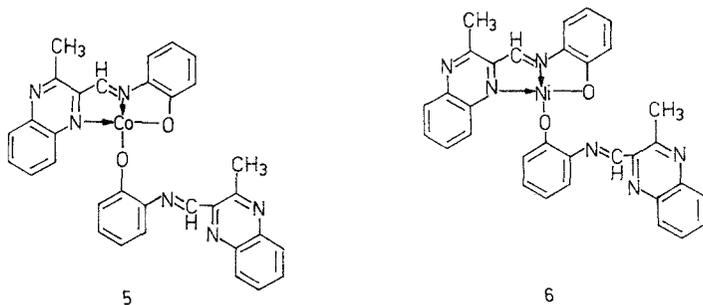
⁴ *M. Seyhan*, Chem. Ber. **87**, 1125 (1954); *M. Seyhan* und *N. Sargin*, Chem. Ber. **99**, 2073 (1966).

⁵ *M. Seyhan*, Chem. Ber. **88**, 1455 (1955), Mh. Chem. **86**, 547 (1955), **87**, 235 (1956); *M. Seyhan* und *W. C. Fernelius*, J. org. Chem. **22**, 219 (1957).

⁶ *F. Baffa*, *P. Lienhard*, *E. Steiner* und *G. Schetty*, Helv. chim. Acta **46**, 1375 (1963).

⁷ Unter zahlreichen Literaturquellen siehe z. B. *P. Pfeiffer*, *Th. Hesse*, *H. Pfützner*, *W. Scholl* und *H. Thielert*, J. prakt. Chem. [2] **149**, 217 (1937).

zo[*f*]chinolin-2-aldehyd und 4-Methyl-pyridin-2,6-dialdehyd durch Kondensation mit *o*-Aminophenol erhaltenen *Schiffschen* Basen in alkoholischer Lösung mit Uranylacetat umgesetzt, wobei die Uranylkomplexe ausfielen⁸. Als Fortsetzung dieser Versuchsreihe wurde 3-Methyl-chinoxalin-2-aldehyd-*o*-hydroxy-anil in alkoholischer Lösung mit Kobalt(II)chlorid-hexahydrat bzw. Nickel(II)sulfat-dihydrat umgesetzt und die tieffarbigten Komplexe **5 a** und **6 a** erhalten. Das analytisch gesicherte Verhältnis Metall : Azomethin bei diesen Komplexen ist 1 : 2.



Experimenteller Teil

3-Methylchinoxalin-2-aldehyd-phenylhydrazon

Gelbe Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 204°.

$C_{16}H_{14}N_4$. Ber. C 73,26, H 5,37, N 21,26%.
Gef. C 73,27, H 5,27, N 21,30.

1-Phenyl-5-(2-carboxyphenyl)-3-[3-methyl-2-chinoxalyl]-formazan (**1 a**)

340 mg Anthranilsäure werden in 1,3 ml konz. HCl mit einer konz. Lösung von 220 mg $NaNO_2$ bei -5° diazotiert. Dazu wird eine Lösung von 500 mg 3-Methylchinoxalin-2-aldehyd-phenylhydrazon und 450 mg NaOH in 250 ml Methanol bei 0° gegeben. Das Gemisch wird sofort tiefrot. Nach Stehenlassen in der Kälte über Nacht fällt **1 a** auf Zusatz von Wasser aus. Dunkelrote Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 199—200°; Ausb. 350 mg (44%).

$C_{23}H_{18}N_6O_2$. Ber. C 67,30, H 4,42. Gef. C 66,94, H 4,55.

Acetat, dunkelrote Kristalle, Schmp. 194—195° (Zers.).

Uranylkomplex (**2 a**)

Die äthanol. Lösungen von 50 mg **1 a**-Acetat und 50 mg Uranylacetat werden bei Wasserbadtemp. zusammengebracht und kurze Zeit erwärmt.

⁸ M. Seyhan, Chem. Ber. **85**, 436 (1952); **86**, 888 (1953); **87**, 396 (1954); **88**, 212 (1955); **90**, 218 (1957).

⁹ Die Mikroanalysen wurden von Alfred Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, Engelskirchen, West-Deutschland, ausgeführt.

Nach Erkalten wird abgesaugt und mehrmals mit Äthanol nachgewaschen. Dunkelrote Mikrokristalle, die bei 335° noch nicht geschmolzen waren.



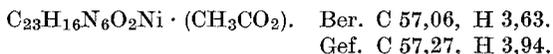
Kobaltkomplex (3a)

Die äthanol. Lösungen von 50 mg **1 a** und 50 mg Kobalt(II)chlorid-hexahydrat werden auf dem Wasserbad 2 Stdn. erwärmt und die grüne Lösung über Nacht stehengelassen. Dann werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Schwarzgrüne Mikrokristalle, die bei 335° noch nicht geschmolzen waren.



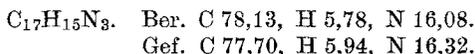
Nickelkomplex (4a)

Dargestellt analog **3 a** aus 50 mg **1 a**-Acetat und 50 mg Nickel(II)sulfat-dihydrat. Schwarzgrüne Mikrokristalle, die bei 335° noch nicht geschmolzen waren.



3-Methylchinolin-2-aldehyd-phenylhydrazon

Gelbe Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 156—157°.



1-Phenyl-5-(2-carboxyphenyl)-3-[3-methylchinolyl-(2)]-formazan (1b)

500 mg Anthranilsäure werden in 2 ml konz. HCl mit einer konz. Lösung von 340 mg NaNO₂ bei — 5° diazotiert. Dazu wird eine Lösung von 770 mg 3-Methylchinolin-2-aldehyd-phenylhydrazon und 800 mg NaOH in 350 ml Methanol bei 0° gegeben. Das Gemisch wird sofort tiefrot. Nach Stehenlassen über Nacht in der Kälte fällt **1 b** auf Zusatz von Wasser aus. Dunkelrote Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 199° (u. Zers.); Ausb. 400 mg (33% d. Th.).



Uranylkomplex (2b)

Dargestellt analog **2 a** aus 50 mg **1 b** und 50 mg Uranylacetat. Dunkelrote Mikrokristalle, Schmp. 227° (Zers.).



Kobaltkomplex (3b)

Dargestellt analog **3 a** aus 50 mg **1 b** und 50 mg Kobalt(II)chlorid-hexahydrat. Schwarzgrüne Mikrokristalle, die bei 335° noch nicht geschmolzen waren.



Nickelkomplex (4 b)

Dargestellt analog **4 a** aus 50 mg **1 b** und 50 mg Nickel(II)sulfat-dihydrat. Schwarzgrüne Mikrokristalle, die bei 335° noch nicht geschmolzen waren.

$C_{24}H_{17}N_5O_2Ni$. Ber. C 61,83, H 3,67. Gef. C 61,83, H 3,80.

Kobaltkomplex (5 a)

Die äthanol. Lösungen von 50 mg 3-Methylchinoxalin-2-aldehydo-hydroxy-anil¹⁰ und 50 mg Kobalt(II)chlorid-hexahydrat werden bei Wasserbadtemp. zusammengebracht und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man läßt die Lösung einige Tage bei Zimmertemp. stehen, saugt die ausgefallenen Kristalle ab. Schwarzgrüne Mikrokristalle, die bei 335° noch nicht geschmolzen waren.

$C_{32}H_{24}N_6O_2Co$. Ber. C 65,86, H 4,14, N 14,40.
Gef. C 65,03, H 4,36, N 14,37.

Nickelkomplex (6 a)

Dargestellt analog **5 a** aus 50 mg 3-Methylchinoxalin-2-aldehydo-hydroxy-anil und 50 mg Nickel(II)sulfat-dihydrat. Schwarzgrüne Mikrokristalle, die bei 335° noch nicht geschmolzen waren.

$C_{32}H_{24}N_6O_2Ni$. Ber. N 14,45. Gef. N 14,31.

¹⁰ M. Seyhan, Chem. Ber. **87**, 398 (1954).