

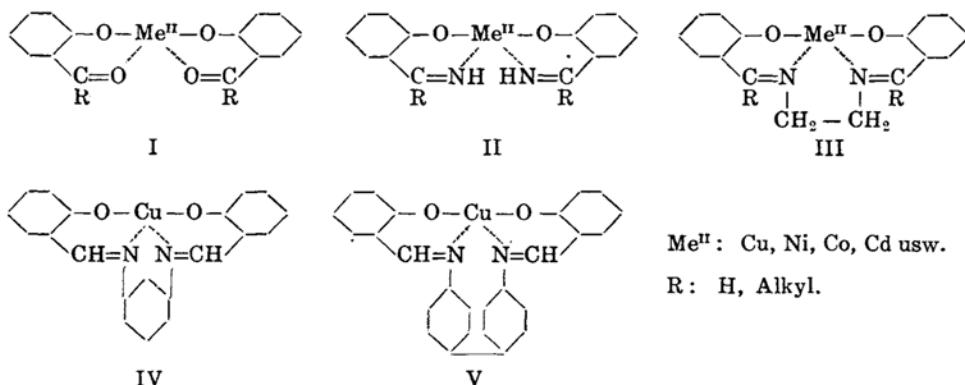
BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER KOMPLEXCHEMISCHEN  
RINGSYSTEME MIT PARA-BINDUNG.

I. *p*-OXYBENZALDEHYD-*o*-PHENYLENDIIMIN- UND  
VANILLIN-*o*-PHENYLENDIIMIN-KUPFER.<sup>(1)</sup>

Von Yuichi NAKATSUKA und Hirosi IINUMA.

Eingegangen am 16. Dezember 1935. Ausgegeben am 28. Mai 1936.

Komplexchemische Fünfer- und Sechsringe, die durch Verknüpfen von *o*-Disubstitutionsprodukten des Benzols mit einem Metallatom gebildet werden, sind vielerlei bekannt. Einige mit der vorliegenden Arbeit in Zusammenhang stehende Verbindungstypen<sup>(2)</sup> seien im folgenden angegeben:



*Me<sup>II</sup>*: Cu, Ni, Co, Cd usw.

*R*: H, Alkyl.

Verbindung IV ist gleichzeitig ein Beispiel einer komplexchemischen Verbindung mit Meta-Bindung. Es scheint noch keine Verbindung sicher bekannt zu sein, die einen durch Verknüpfung von *p*-Stellungen des Benzols mit einem Metallatom gebildeten Ring enthält. Wenn die eben angegebene Verbindung V sich überhaupt als solche betrachten lässt, so dürfte sie wohl als die bisher einzige ihrer Art angenommen werden. In Anbetracht des Valenzwinkels kann man sich vorstellen, dass solche Verbindungen sehr schwer darstellbar sein müssen. Wenn man jedoch die entsprechenden *p*-Derivate des Benzols anstatt der an das Metallatom leicht komplexcyclisch verknüpfbaren *o*-Derivate anwendet, ist die Darstellungsmöglichkeit solcher Verbindungen anscheinend doch nicht ganz ausgeschlossen.

(1) Vorgetragen am 4. April 1935 auf der Hauptversammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft.

(2) Pfeiffer und Mitarbeiter, *J. prak. Chem.*, [2], **129** (1931), 163; *Ann.*, **503** (1933), 84.

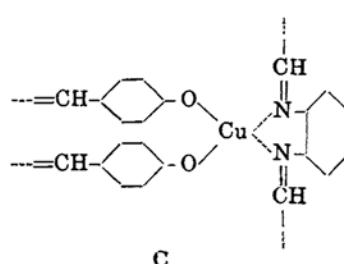
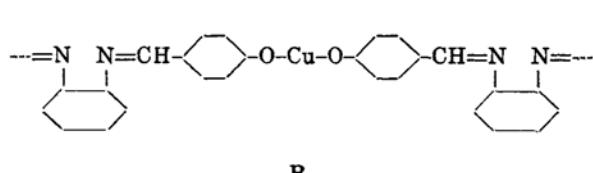
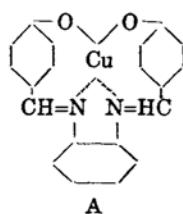
Wie eben erwähnt, verknüpfen sich nach Pfeiffer und Mitarbeitern *o*-Oxyaldehyde bzw. *o*-Oxyketone komplexcyclisch sehr leicht mit dem zweiwertigen Metallatom, und die so erhaltenen Verbindungen kondensieren primäre Amine auch sehr leicht. Um daher komplexcyclische Verbindungen mit Para-Bindung zu gewinnen, haben wir die entsprechenden *p*-Derivate und zwar *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin, und zum komplexchemischen Ringschluss als Metall Kupfer angewandt.

Wir konnten aber weder *p*-Oxybenzaldehyd- bzw. *p*-Oxybenzaldimin-kupfer, noch die entsprechenden Vanillinverbindungen irgendwie darstellen. Aus dem Modell ist es freilich auch leicht zu ersehen, dass in diesen Fällen die Carbonyl- bzw. Iminogruppe vom Zentralkupferatom zu weit entfernt ist um eine Verbindung miteinander zu gestatten.

Bildet *p*-Oxybenzaldehyd-*o*-phenylenimin mit Kupfer überhaupt ein inneres Komplexsalz, so kommen zwei Stickstoffatome davon, wie ersichtlich, sehr nahe an das Kupferatom, und daher ist es möglich, eine erwünschte Verbindung mit Para-Bindung zu gewinnen. Es gelang uns tatsächlich das Komplexsalz, *p*-Oxybenzaldehyd-*o*-phenylenimin-kupfer, darzustellen, obwohl dieses *p,o*-Salz selbstverständlich ungleich schwerer zu erhalten ist als das entsprechende *o,o*-Salz.

Das Salz enthält zwei Mole Kristallwasser, löst sich sehr wenig in Methanol und praktisch in fast allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Aus einer grossen Menge Methanol umkristallisiert lässt sich das Salz in Nadeln wasserfrei gewinnen.

Das Molekulargewicht des Salzes konnte nicht bestimmt werden, da es kein geeignetes Lösungsmittel gibt. In Bezug auf die Konstitutionsfrage kommen demnach folgende drei Formeln in Betracht:

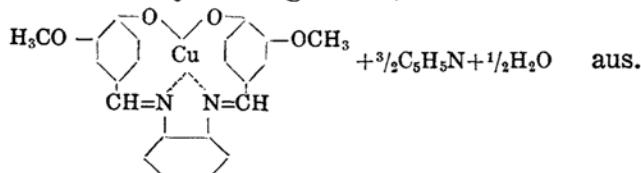


Zuerst ist zu bemerken, dass aus der *p*-Oxybenzaldehyd-imin-kupferreihe nur das *p*-Oxybenzaldehyd-*o*-phenylendiimin-kupfer dargestellt wurde. Alle Versuche, *p*-Oxybenzalimin-kupfer (a), *p*-Oxybenzaldehyd-phenylimin-kupfer (b), -*m*-phenylendiimin-kupfer (c) und -*p*-phenylendiimin-kupfer (d) zu gewinnen, verliefen dagegen negativ.

Wenn die Konstitution B richtig wäre, könnten die Salze a, b, c und d ebenfalls alle dargestellt werden; wäre die Formel C richtig, so müssten die Salze a und b auch darstellbar sein.

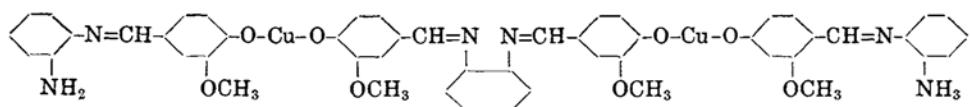
Überdies wird das betreffende Salz, wie oben beschrieben, in gut ausgebildeten Kristallen erhalten; dies lässt den Schluss zu, dass das Molekül des Salzes nicht so sehr gross sein dürfte. Hätte das Salz die Formel B oder C, so müsste das Molekulargewicht sehr gross sein. Mithin kommt die Formel B bzw. C nicht in Frage, und als die einzige richtige bleibt demnach die Formel A mit Para-Bindung.

Die der oben beschriebenen entsprechende Vanillinverbindung, Vanillin-*o*-phenylendiimin-kupfer, konnte auch erst nach mehrmaligen erfolglosen Versuchen erhalten werden. Das Salz ist noch schwerer herstellbar als das oben erwähnte *p,o*-Salz; dies kommt vermutlich daher, dass das Sauerstoffatom des zur Hydroxylgruppe *o*-ständigen Methoxyls des Vanillins durch Ausübung einer Nebervalenzkraft störend wirkt. Bei der Herstellung dieses Salzes wird Pyridin angewandt, und das Salz kristallisiert als

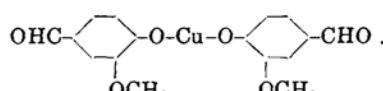


Ausser diesen zwei Para-Bindungen enthaltenden Verbindungen haben wir noch folgende hergestellt:

(1) Vanillin-*o*-phenylendiimin-di-[vanillin-*o*-aminophenylimin]-dikupfer,



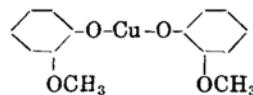
(2) Divanillinkupfer,



Zwei Verbindungen derselben Zusammensetzung wurden gewonnen, die eine in rotorangenen Tafeln und die andere in gelben Nadeln kristallisiert. Ob diese Erscheinung einer Isomerie oder Polymerie zugeschrieben werden muss,

ist nicht klar, da es bisher keine geeigneten Lösungsmittel gibt, womit die Molekülgrösse ermittelt werden kann.

(3) Diguajakolkupfer,



### Experimenteller Teil.

**p-Oxybenzaldehyd-o-phenylenimin-kupfer.** Fügt man zu einer warmen Lösung von 0.8 g. Kupferacetathydrat und 1.0 g. *p*-Oxybenzaldehyd in 30 c.c. Wasser 0.6 g. *o*-Phenyldiamin, so entsteht eine gelbgrüne Trübung. Beim vorsichtigen Erwärmen scheiden sich feine orangefarbene Kriställchen in reichlichen Mengen aus, die noch warm abfiltriert und mit warmem Wasser und Alkohol nachgewaschen werden. (Gef.: Cu, 15.48; N, 6.88; H<sub>2</sub>O, 8.56. Ber. für CuC<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O: Cu, 15.37; N, 6.77; H<sub>2</sub>O, 8.70%). Aus Methanol umkristallisiert erhält man das Salz ohne Kristallwasser in orangefarbenen Säulen. (Gef.: N, 7.49. Ber. für CuC<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: N, 7.41%).

**Vanillin-*o*-phenylenimin-kupfer.** Man löst 1.0 g. Vanillin und 0.4 g. *o*-Phenyldiamin in 20 c.c. 50%igem Alkohol. Fügt man zu dieser einige Zeit erwärmten Lösung eine Lösung von 0.6 g. Kupferacetathydrat und 2 g. Pyridin in 30 c.c. Wasser, so scheiden sich feine nadelförmige orangefarbene Kriställchen aus, die nach gelindem Erwärmen abfiltriert werden. Das Salz löst sich kaum in gewöhnlichen Lösungsmitteln. (Gef.: Cu, 11.28; N, 8.51; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>O, 15.58. Ber. für CuC<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> · 3/2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N · 1/2H<sub>2</sub>O: Cu, 11.25; N, 8.68; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>O, 15.60%).

**Vanillin-*o*-phenylenimin-di-[vanillin-*o*-aminophenylimin]-dikupfer.** Man fügt zu einer Lösung von 0.6 g. Phenylendiamin in 30 c.c. 50%igem Alkohol 0.8 g. Vanillin und erwärmt gelinde. Versetzt man mit einer Lösung von 1.0 g. Kupferacetathydrat und 3.6 c.c. 5%igem Ammoniak in 30 c.c. Wasser, so entsteht eine dunkelgrüne Trübung. Beim vorsichtigen Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man einen gelbbrauen Niederschlag, der abfiltriert und mit warmem Wasser und Alkohol nachgewaschen wird. Feine körnige Kriställchen, gut löslich in Pyridin, aber kaum löslich in sonstigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. (Gef.: Cu, 11.68; N, 7.70; H<sub>2</sub>O, 8.43. Ber. für Cu<sub>2</sub>C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub> · 5H<sub>2</sub>O: Cu, 11.82; N, 7.82; H<sub>2</sub>O, 8.43%).)

**Divanillin-kupfer.** Man löst 1.0 g. Kupferacetathydrat in 40 c.c. Wasser, und fügt nach dem Erwärmen über 90° 1.6 g. Vanillin hinzu. Wenn man 3.0 c.c. 5%iges Ammoniak unter Umrühren hineinfliessen lässt, so scheiden sich sofort rotorange gefärbte viereckige Tafeln ab, die rasch abfiltriert und mit warmem Wasser und Alkohol nachgewaschen werden. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich gut löslich in Pyridin; leicht zersetbar durch verdünnte Säuren oder Alkalien. (Gef.: Cu, 17.47. Ber. für CuC<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>: Cu, 17.50%).) Obwohl zur Darstellung Ammoniak verwendet wird, enthält das Salz nach der Analyse keinen Stickstoff.

Wenn man die oben geschilderte Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen lässt, so erhält man gelbe Nadeln der gleichen Zusammensetzung (Gef.: Cu, 17.63). Dieselben erhält man auch aus der oben beschriebenen rotbraunen Verbindung. In

Methanol löst sich die rotbraune Verbindung ziemlich gut, aber daraus scheidet sich sofort die gelbe Verbindung ab. (Gef.: Cu, 17.45.) Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Methanol.

**Diguajakol-kupfer.** Man löst 0.7 g. Kupferacetathydrat in wenig Wasser, trägt 1.0 g. Guajakol ein und erwärmt auf dem Wasserbade. Wenn man 2.7 c c. 5%iges Ammoniak hineinfliessen lässt, so fällt ein in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver in reichlichen Mengen aus. (Gef.: Cu, 20.47. Ber. für  $CuC_{14}H_{14}O_4$ : Cu, 20.54%).) Die Verbindung enthält nach der Analyse keinen Stickstoff.

Herrn S. Murayama sprechen wir unsren wärmsten Dank für seine Hilfe aus.

*Chemisches Laboratorium der  
Universität, Taihoku.*

---