

95. Hisashi Tanaka und Osamu Yamauchi : Über die Synthese und die Chelatkomplexe von N-2-Pyrrolylmethylenaminen. (I).

(Pharmazeutische Fakultät, Universität Kyoto\*<sup>1</sup>)

Es ist schon bekannt, dass Salicylidenimine durch ihre Hydroxyl- und Imino-Gruppe mit verschiedenen Metallen stabile Chelate bilden, und ihre analytischen Verwendungen sind bisher oft bearbeitet.

Nun zeigt aber die Imino-Gruppe des Pyrrols einen schwach sauren Charakter ähnlich wie die Hydroxyl-Gruppe des Phenols, und des 2-Pyrrolcarboxaldehyd, wo die Carbonyl-Gruppe sich in einer *ortho*-Stellung befindet, hat dem Salicylaldehyd ähnliche Eigenschaften und somit ist zu erwarten, daß auch N-2-Pyrrolylmethylenamine mit Metallen Chelatringe bilden können. Die Reaktivität der Carbonyl-Gruppe von 2-Pyrrolcarboxaldehyd ist aber schwächer und charakteristischer als diejenige anderer Aldehyde,<sup>1)</sup> wodurch man nur wenige Imine<sup>2~4)</sup> in der Literatur finden kann.

Wir haben deshalb viele N-2-Pyrrolylmethylenamine dargestellt, um die Komplexbildungen sowie die Verwendungen für analytische Chemie zu untersuchen.

N-2-Pyrrolylmethylenamin wurde gewöhnlich bei langem Erhitzen von 2-Pyrrolcarboxaldehyd mit einem aromatischen Amin in Äthanol erhalten. Das Aldehyd ist löslich in Wasser, so dass die Reaktion auch in wässrigen Lösungen durchgeführt wurde, wenn Amine stark basisch und leicht löslich in Wasser waren. Wegen der schwachen Reaktivität des 2-Pyrrolcarboxaldehyds beanspruchte die Reaktion viele Stunden, aber Imine aus *p*-Toluidin, *p*-Anisidin und *p*-Phenetidin liessen sich in 30~60 Minuten erzeugen. *p*-Nitroanilin, *m*-Aminobenzolsulfonsäure, 2-Aminopyridin, 8-Aminochinolin und 1-Amino-8-naphthalinsulfonsäure reagierten mit 2-Pyrrolcarboxaldehyd bei unseren Versuchen nicht. Der Unterschied der Reaktivität der Amine ist vorwiegend auf den Grad der Dissoziation von Amin zurückzuführen, weil die stark reagierenden Amine, z.B. *p*-Anisidin, *p*-Phenetidin und *p*-Toluidin, eine verhältnismässig grössere Dissoziationskonstante als die schwach reagierenden Amine haben.

Die Reaktionen der oben beschriebenen N-2-Pyrrolylmethylenamine mit Metallen wurden durch Tüpfelreaktionen in den neutralen, sauren und alkalischen Medien untersucht. Sie reagierten im neutralen Medium mit Eisen(III), Kobalt(II), Kupfer(II), Palladium(II), Silber, Platin(IV), Gold(III) und einigen anderen Metallen, indem sie merkwürdig gefärbte Präzipitate gaben. Kupfer(II) erzeugte Präzipitate mit allen diesen Iminen. Die Resultate der Tüpfelreaktionen im neutralen Medium sind in Tabelle II zusammengefasst. In sauren Lösungen aber färbten sich die Imine etwas gelb, so daß die Reaktionen schwer erkennbar waren, obwohl Gold(III) dunkelrote Präzipitate mit N-2-Pyrrolylmethylen-*p*-anisidin (V) und N-2-Pyrrolylmethylen-*p*-phenetidin (VI), und Palladium(II) und Platin(IV) gelbe Präzipitate mit N-2-Pyrrolylmethylen-*p*-anisidin (V) erzeugten.

Die Präzipitate sind alle unlöslich in Wasser und löslich in Essigsäure Äthylester, was durch die klaren Farben auf die Bildung von Chelatkomplexen zu deuten scheint.

Es wurden auch die Grenzen der nachweisbaren Konzentrationen des Kupfers in neutralen Lösungen gemessen. Sie waren alle zwischen 1~1.5  $\gamma$ /0.05 ccm.

\*<sup>1</sup> Yoshidakonoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto (田中 久, 山内 脩).

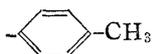
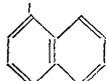
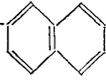
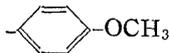
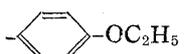
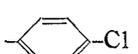
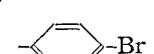
1) W. Herz, J. Brasch : J. Org. Chem., **23**, 1513 (1958).

2) P. Pfeiffer, *et al.* : J. prakt. Chem., **149**, 217 (1937).

3) M. Deželić, G. Dolibić : Bull. soc. chimistes rép. populaire Bosnie et Herzégovine, **6**, 11 (1957) (C. A., **52**, 10054 (1958)).

4) M. Deželić, B. Bobarević : *Ibid.*, **7**, 5 (1958) (C. A., **54**, 14227 (1960)).

TABELLE I. Synthese von N-2-Pyrrolylmethylenamin

Verbindung	R	Ausgangsmaterial Menge(g):		Reaktionszeit (Std.)	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	Aussehen	Formel	Analyse (%)		
		2-Pyrrolaldehyd	Amin						C	H	N
N-2-Pyrrolylmethylenanilin (I)		5.0	5.0	2.5	93.5~ 94.5	75	Farblos Pulver	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	Ber.: 77.62	5.92	16.46
N-2-Pyrrolylmethylen- <i>p</i> -toluidin (II)		3.6	4.0	0.5	101.5*	78	Rosa Nadeln	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	Ber.: 78.23	6.57	15.21
N-2-Pyrrolylmethylen-1-naphthylamin (III)		3.5	5.3	6.5	114~ 114.5	75	Blassbraun Prismen	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	Ber.: 81.79	5.49	12.72
N-2-Pyrrolylmethylen-2-naphthylamin (IV)		3.5	5.3	5.5	112	81	Farblos Blättchen	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	Ber.: 81.79	5.49	12.72
N-2-Pyrrolylmethylen- <i>p</i> -anisidin (V)		5.0	6.5	1	94~ 95*	68	Farblos Nadeln	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>	Ber.: 71.98	6.04	13.99
N-2-Pyrrolylmethylen- <i>p</i> -phenetidin (VI)		5.0	7.2	3	118~ 118.5	98	Hellgelb Schuppen	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>2</sub>	Ber.: 72.87	6.59	13.08
N-2-Pyrrolylmethylen- <i>p</i> -chloranilin (VII)		3.0	4.0	3	97~ 98	84	Farblos Prismen	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> Cl	Ber.: 64.55	4.43	13.69
N-2-Pyrrolylmethylen- <i>p</i> -bromanilin (VIII)		1.5	2.7	2	106~ 108	90	Blassbraun Nadeln	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> Br	Ber.: 53.03	3.64	11.25

\* Kürzlich wurden (II) und (V) von Deželić und Dolibić beschrieben.<sup>3)</sup> Die Schmelzpunkte von unseren Präparaten der beiden Verbindungen stimmten mit denen der Präparate von Deželić und Dolibić ungefähr überein.

TABELLE II. Tüpfelreaktionen in neutralen Lösungen

Verbind. Nr.	Farben
(I)	Cu <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> (braun)
(II)	Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> (braun), Pt <sup>4+</sup> (gelb)
(III)	Cu <sup>2+</sup> (braun), Fe <sup>3+</sup> (blau), Pd <sup>2+</sup> (orange), Au <sup>3+</sup> (dunkelrot)
(IV)	Cu <sup>2+</sup> (braun), Au <sup>3+</sup> (gelb)
(V)	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> (braun), Ag <sup>+</sup> (gelbbraun), Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>4+</sup> (gelb), Au <sup>3+</sup> (dunkelrot)
(VI)	Cu <sup>2+</sup> (braun), Co <sup>2+</sup> (gelbbraun), Pt <sup>4+</sup> (gelb), Fe <sup>3+</sup> , Au <sup>3+</sup> (dunkelrot)
(VII)	Cu <sup>2+</sup> (gelbbraun), Co <sup>2+</sup> (braun), Au <sup>3+</sup> (dunkelrot)
(VIII)	Cu <sup>2+</sup> (gelbbraun), Co <sup>2+</sup> (braun), Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> (gelb)

Aus der allgemeinen Struktur der N-2-Pyrrolylmethylenamine ist zu erwarten, daß Chelatbildung durch den exocyclischen Stickstoff stattfindet, wenn ein Metall sich mit dem Stickstoff des Pyrrolkerns verbindet. Wir haben daher die Kupferchelate von den erhaltenen Pyrrolylmethylenaminen hergestellt, um Erkenntnisse über ihre Eigenschaften und Strukturen zu gewinnen.

Die nach der gewöhnlichen Methode (Methode 1) erhaltenen Chelatkomplexe sind glänzende, tiefblaue bzw. schwarze Kristalle mit scharfem Zersetzungspunkt. Bis(N-2-pyrrolylmethylen-*p*-chloranilin)-Kupfer(II)-Chelat wurde nach der anderen Methode (Methode 2) erhalten. Bis(N-2-pyrrolylmethylen-1-naphthylamin)-Kupfer(II)-Chelat haben wir nach dieser Methode als dunkelbraune Pulver vom Zp. 196~197° und nach der Methode 1 als dunkelblaue Nadeln vom Zp. 173~174° erhalten. Diese scheinen aber leicht in jene überzugehen. Beide haben das gleiche Spektrum, wie in Fig. 1 gezeigt ist. Eine Mischprobe

der einen Form mit der anderen schmolz bei 196°. Pfeiffer und Glaser<sup>5)</sup> haben schon Bis(2-hydroxy-1-naphthylmethylamin)-Kupfer(II)-Chelat in zwei Formen erhalten, deren Lösungsfarben identisch waren. Dies ist vielleicht auch bei uns der Fall.

Die Kupferchelate sind unlöslich in Wasser und löslich in Essigsäure Äthylester Chloroform, Dichloräthan, Äthanol und Kohlenstoffdisulfid. Analytische Daten erwiesen, daß ein Kupferchelat aus 2 Molekülen N-2-Pyrrolylmethylamin und 1 Atom Kupfer besteht (Tabelle III).

TABELLE III. Kupferchelate

Ligand	Methode	Zp. (°C)	Aussehen	Formel	Analyse (%)				
					C	H	N	Cu	
(I)	1	194	Dunkelblau Prismen	$C_{22}H_{18}N_4Cu$	Ber.:	65.74	4.51	13.94	15.81
					Gef.:	65.62	4.61	13.75	16.07
(II)	1	203.5~204.5	Dunkelblau Prismen	$C_{24}H_{22}N_4Cu$	Ber.:	67.03	5.16	13.03	14.78
					Gef.:	67.30	5.30	13.21	14.93
(III)	1	173~174	Dunkelblau Nadeln	$C_{30}H_{22}N_4Cu$	Ber.:	71.77	4.42	11.16	12.65
					Gef.:	71.54	4.58	11.23	12.62
	2	196~197	Dunkelbraun Pulver	$C_{30}H_{22}N_4Cu$	Ber.:	71.77	4.42	11.16	12.65
					Gef.:	71.90	4.61	11.30	12.42
(IV)	1	213	Dunkelbraun Pulver	$C_{30}H_{22}N_4Cu$	Ber.:	71.77	4.58	11.16	12.65
					Gef.:	71.69	4.65	11.26	12.86
(V)	1	198.5~199	Schwarz Nadeln	$C_{24}H_{22}O_2N_4Cu$	Ber.:	62.39	4.80	12.13	13.75
					Gef.:	62.52	4.90	12.11	13.90
(VI)	1	188.5~189	Schwarz Nadeln	$C_{26}H_{26}O_2N_4Cu$	Ber.:	63.72	5.35	11.43	12.97
					Gef.:	63.98	5.47	11.64	13.27
(VII)	2	196~196.5	Dunkelviolet Prismen	$C_{22}H_{16}N_4Cl_2Cu$	Ber.:	55.88	3.41	11.85	13.44
					Gef.:	56.14	3.69	12.11	<sup>a)</sup>
(VIII)	1	202~203	Schwarz Prismen	$C_{22}H_{16}N_4Br_2Cu$	Ber.:	47.21	2.88	10.01	11.35
					Gef.:	47.14	3.01	9.78	<sup>a)</sup>

a) In diesen Fällen waren die Mikroanalysen von Kupfer unmöglich.

Um uns einen Einblick in die Struktur des Kupferchelats zu verschaffen, haben wir die Infrarot-Spektren von Liganden mit denen von Chelaten verglichen. Die starke Absorptionsbande bei  $3480\text{ cm}^{-1}$  ( $CS_2$ ), die der N-H Bande des Pyrrolkerns im freien Liganden entspricht, verschwand bei Eintreten von Kupfer ins Liganden, und die Bande in der Nähe  $1620\text{ cm}^{-1}$  ( $ClCH_2CH_2Cl$ ), die wahrscheinlich aus der C=N Schwingung stammt,<sup>6)</sup> verschob sich um  $10\sim 20\text{ cm}^{-1}$  nach wenigen Frequenzen, was möglicherweise auf die Entstehung des Chelatrings hindeutet.

Die Teilnahme der Imino-Gruppe des Pyrrols an der Verbindung mit Kupfer ist auch dadurch begründet, daß N-(1-Methyl-2-pyrrolylmethylen)-*p*-toluidin keine ähnliche Reaktion wie diejenige des unsubstituierten Imins (II) zeigte.

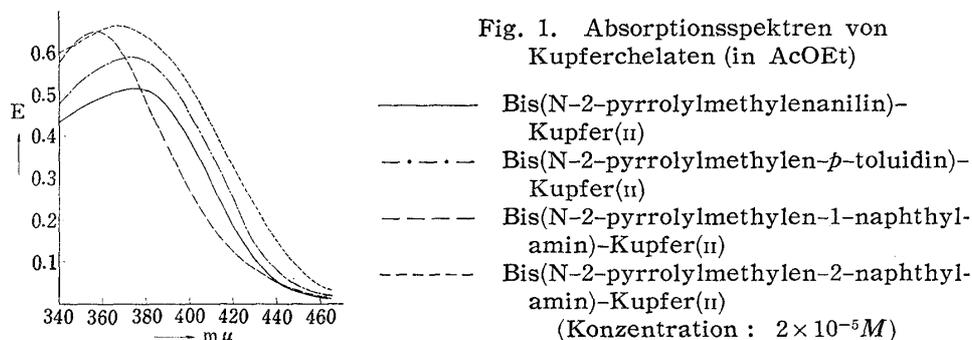


Fig. 1. Absorptionsspektren von Kupferchelaten (in AcOEt)

— Bis(N-2-pyrrolylmethylenanilin)-Kupfer(II)  
 - - - - Bis(N-2-pyrrolylmethylen-*p*-toluidin)-Kupfer(II)  
 - - - - Bis(N-2-pyrrolylmethylen-1-naphthylamin)-Kupfer(II)  
 - - - - Bis(N-2-pyrrolylmethylen-2-naphthylamin)-Kupfer(II)  
 (Konzentration:  $2 \times 10^{-5} M$ )

5) P. Pfeiffer, H. Glaser: J. prakt. Chem., **153**, 268 (1939).

6) L.E. Clougherty, et al.: J. Org. Chem., **22**, 462 (1957).

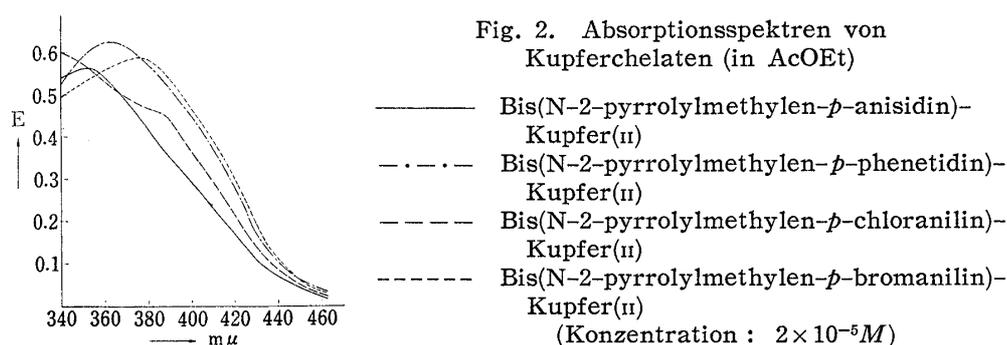
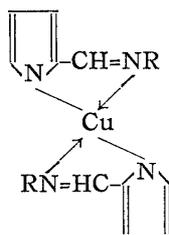


Fig. 2. Absorptionsspektren von Kupferchelaten (in AcOEt)

- Bis(N-2-pyrrolylmethylen-*p*-anisidin)-Kupfer(II)
  - · - · - Bis(N-2-pyrrolylmethylen-*p*-phenetidin)-Kupfer(II)
  - - - - Bis(N-2-pyrrolylmethylen-*p*-chloranilin)-Kupfer(II)
  - · · · · Bis(N-2-pyrrolylmethylen-*p*-bromanilin)-Kupfer(II)
- (Konzentration :  $2 \times 10^{-5} M$ )

Die Kupferchelate in Essigsäure Äthylester haben die Absorptionsmaxima bei 350~380  $m\mu$ , wo die Liganden keine Maxima haben (Fig. 1 und 2).

Aus den oben erwähnten Ergebnissen und der Koordinationszahl des Kupfers sowie der planen Struktur von Kupferkomplexen kann die Folgerung gezogen werden, daß die Reaktion die Gleichung folgt und die Kupferchelate von der folgenden Strukturformel gut ausgedrückt werden.



Es bleiben jedoch einige die Struktur betreffende Probleme. Insbesondere handelt es sich um die *cis-trans*-Isomerie, obwohl bis jetzt nur über die *trans*-Formen von Kupferkomplexen berichtet wurde, außer wenn sie sich durch die Brücke zwangsweise in den *cis*-Formen befinden.

### Experimentelles

**Allgemeine Methoden für Synthesen von N-2-Pyrrolylmethylenaminen**—Methode A : Eine Lösung von äquimolaren Mengen von 2-Pyrrolcarboxaldehyd und einem aromatischen Amin in 30 ccm EtOH wurde bis zur Entstehung der roten Farbe unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde EtOH abdestilliert. Nachdem der ölige Rückstand kristallinisch geworden war, wurde er mit EtOH gewaschen. Umkristallisieren aus EtOH gab reines Pyrrolylmethylenamin.

Methode B : Eine wässrige Lösung von 2-Pyrrolcarboxaldehyd und einem aromatischen Amin wurde auf dem Wasserbad erhitzt. Es fiel dann eine ölige Substanz aus, die beim Kühlen kristallisierte. Die Kristalle wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und aus EtOH umkristallisiert.

**N-(1-Methyl-2-pyrrolylmethylen)-*p*-toluidin (IX)**—Eine Lösung von 3.0 g 1-Methyl-2-pyrrolcarboxaldehyd und 3.0 g *p*-Toluidin in 30 ccm EtOH wurde 6 Std. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen von EtOH wurden die noch im rotbraunen öligen Rückstand bleibenden Ausgangsmaterialien unter vermindertem Druck abdestilliert. Umkristallisieren des Rückstands (4.1 g) aus EtOH gab weiße Kristalle vom Schmp. 42.5~43.5°.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ —Ber. : C, 78.75; H, 7.12. Gef. : C, 78.84; H, 7.28.

**Allgemeine Methoden für die Herstellung von Kupferchelaten**—Methode 1. Bis(N-2-pyrrolylmethylen-*p*-toluidin)-Kupfer(II)-Chelat : Zu 0.4 g Imin (II) in 6 ccm EtOH wurden 0.2 g  $(\text{AcO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 5 ccm heißem EtOH Umschüttelung langsam hinzugefügt. Die Lösung färbte sich sofort schwarz und beim Stehen bei Zimmertemperatur fielen dunkelblaue Kristalle aus. Durch Umkristallisieren aus AcOEt erhielt man ein reines Produkt.

Methode 2. Bis(N-2-pyrrolylmethylen-*p*-chloranilin)-Kupfer(II)-Chelat : Eine Mischung von 0.2 g Imin (VII) in 6 ccm EtOH und 0.1 g (AcO)<sub>2</sub>Cu·H<sub>2</sub>O in 10 ccm H<sub>2</sub>O wurden im Scheide-trichter durchgeschüttelt. Die organische Schicht wurde von der wässrigen abgetrennt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die dunkelvioletten Kristalle kristallisierte man aus AcOEt um.

Die Eigenschaften sowie die analytischen Daten sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Es sei besonders Herrn Prof. Toyozo Uno für seine Unterstützung dieser Arbeit gedankt. Die Autoren danken auch dem Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Kyoto für die Mikroanalysen und Herrn K. Machida und Fr. I. Uchida für die Messungen der Infrarot Spektren.

### Zusammenfassung

Es wurden N-2-Pyrrolylmethylen-anilin, -*p*-toluidin, -1-naphthylamin, -2-naphthylamin, -*p*-anisidin, -*p*-phenetidin, -*p*-chloranilin und -*p*-bromanilin dargestellt. Schwach basische Amine, z.B. *p*-Nitroanilin und *m*-Aminobenzolsulfonsäure, reagierten nicht mit 2-Pyrrolcarboxaldehyd. Die erhaltenen N-2-Pyrrolylmethylenamine erzeugten mit Eisen (III), Kobalt(II), Kupfer(II), Palladium(II), Silber, Platin(IV), Gold(III) und einigen anderen Metallen gefärbte Niederschläge, die in Essigsäure Äthylester löslich waren. N-(1-Methyl-2-pyrrolylmethylen)-*p*-toluidin verhielt sich anders als das unsubstituierte Imin (II). Die Kupferchelate sind tiefblaue bzw. schwarze Kristalle, die in Essigsäure Äthylester die Absorptionsmaxima bei 350~380 m $\mu$  haben, und enthalten Kupfer und Liganden im Verhältnis von 1:2. Bei der Komplexbildung verschob sich nach wenigen Frequenzen bei 10 bis 20 cm<sup>-1</sup> die C=N Bande in der Nähe 1620 cm<sup>-1</sup>.

(Eingegangen am 17. Oktober, 1960)

UDC 77.012 : 547.785.5 : 546.57

### 96. Kiyoshi Futaki : Influences of Benzazoles and Related Compounds on the Color of Developed Silver from Liquid Photographic Emulsion.

(Photographic Division, Mitsubishi Paper Mills Co., Ltd.\*1)

It is well known that certain compounds show marked effect on the color of developed silver images if they are added to photographic emulsions or developers. Previous papers<sup>1,2)</sup> of this series dealt with the influences of some active heterocyclic compounds on the color of developed silver with relation to the chain length of their alkyl substituents, and demonstrated the usefulness of the "liquid emulsion technique" for testing the effect of additions to emulsions.

The present paper deals with further application of the same technique for studying the influences of some benzazoles and related compounds on the color of developed silver. Names and structural formulae of the compounds tested (25 in all) are listed in Table I. Effect of heterocyclic rings, fused benzene ring, and some functional groups in the compounds on the color of developed silver is also discussed on the basis of properties of the compound such as dissociation constant or adsorbability on the surface of silver chloride.

\*1 Nagaoka-cho, Otokuni-gun, Kyoto (二木 清).

1) K. Futaki, Y. Ohyama, T. Iwasaki : Phot. Sci. & Eng., 4, 97 (1960).

2) K. Futaki : Nippon Shashin Gakkai Kaishi, 24, 8(1961).