

61. Muvaffak Seyhan: Über einige Urankomplexe der Azomethin- und der Formazyl-Reihe

[Aus der Organisch-Chemischen Abteilung der Universität Istanbul]

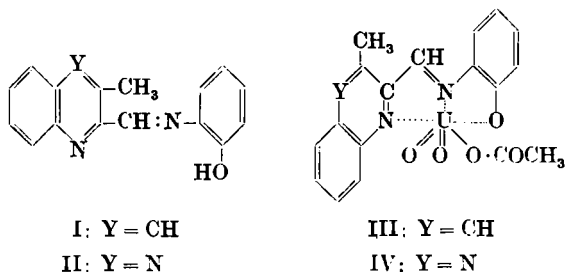
(Eingegangen am 18. Januar 1954)

Es werden einige heterocyclische *o*-Oxy-azomethine dargestellt, die mit Uranylacetat entsprechende Urankomplexe liefern. Während die Azomethine I und II in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen mit einem Azomethin-Anion und einem Uranyl, unter Haftenbleiben einer Acetoxy-Gruppe Komplexe bilden, entsteht aus dem Azomethin V ein Komplex, der unter Verdrängung beider Acetat-Anionen aus einem Uranyl und zwei Azomethin-Anionen zusammengesetzt ist.

Auch in der Formazyl-Reihe wurde ein Urankomplex beschrieben, bei dem das Uran statt sechs, nur mit fünf Liganden verknüpft und infolgedessen koordinativ ungesättigt ist.

Vor kurzem wurden einige *o*-Oxy-azomethine beschrieben, die mit Uranylacetat in alkoholischer Lösung Komplexe bilden, die am Uran-Atom noch eine Acetoxy-Gruppe tragen¹⁾. Das Haftenbleiben der Acetoxy-Gruppe am Uran-Atom konnte so erklärt werden, daß die Azomethine noch einen negativen Pol, nämlich den Ringstickstoff enthalten, der eine Koordinationsstelle am Uran-Atom besetzt, so daß dadurch bei Haftenbleiben einer Acetoxy-Gruppe die Koordinationszahl 6 am Uran ausgefüllt wird.

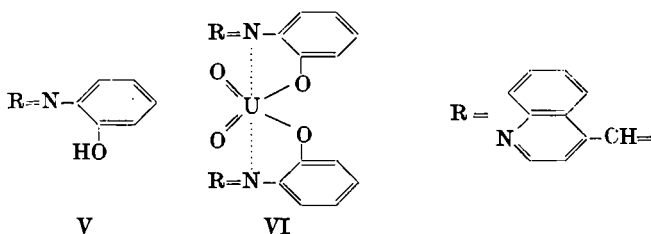
Diese Erklärungsweise konnte noch an zwei weiteren Beispielen der Chinolin- und der Chinoxalin-Reihe, nämlich am 3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil (I) und am 3-Methyl-chinoxalin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil (II) bestätigt werden, die mit Uranylacetat die Komplexe III und IV gaben, die am Uran-Atom ebenfalls eine Acetoxy-Gruppe tragen.



Daß der Ringstickstoff für das Haftenbleiben der Acetoxy-Gruppe am Uran-Atom verantwortlich ist, konnte am Chinolin-aldehyd-(4)-*o*-oxy-anil (V) nachgewiesen werden. Dieses Azomethin liefert mit Uranylacetat in alkoholischer Lösung, allerdings erst nach längerem Kochen unter Rückfluß einen dunkel-farbigem Komplex, bei dem aber der Ringstickstoff aus räumlichen Gründen

¹⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. 85, 436 [1952]; 86, 888 [1953].

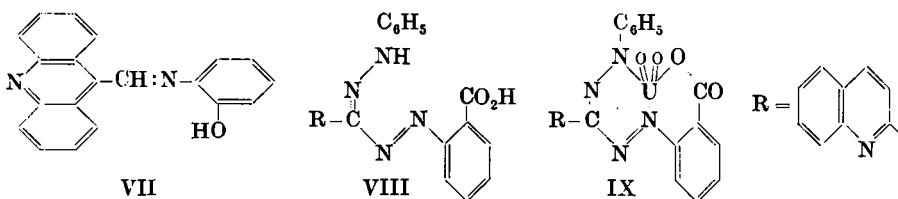
keine Koordinationsstelle am Uran-Atom besetzen kann. Diese Koordinationsstelle muß daher von einem zweiten Azomethin-Anion besetzt werden. Infolgedessen wird diesem Urankomplex die Formel VI zugeschrieben.



Den entsprechenden Urankomplex der Acridin-Reihe sollte das Acridin-aldehyd-(9)-*o*-anil (VII) mit Uranylacetat liefern.

Alle Anstrengungen, den Komplex zu erhalten, blieben aber erfolglos. Jedesmal wurde das Azomethin unverändert zurückgewonnen.

Die Azomethine I, II vom Schmp. 162–163°, V vom Schmp. 198–199° und VII vom Schmp. 204–205° lassen sich durch Kondensation der berechneten Mengen der entsprechenden Aldehyde mit *o*-Amino-phenol in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur darstellen. Die Urankomplexe III und IV fallen durch Zusammenbringen von berechneten Mengen Uranylacetat mit den betr. Azomethinen in warmer alkoholischer Lösung spontan aus, während der Komplex VI, wie bereits erwähnt, erst nach mehrstündigem Kochen der alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten auf dem Wasserbad unter Rückfluß entsteht.



Auch auf dem Gebiete der Formazyl-Reihe wurde ein neuer Urankomplex beschrieben, der zu den von R. Wizinger und V. Biro²⁾ gefundenen Formazylkomplexen in nächster Beziehung steht. Den beiden Forschern gelang unlängst die Darstellung der Kupfer- und Nickelkomplexe von *o*-Oxy- bzw. *o*-Carboxy-formazyl-benzol, bei denen das Kupfer bzw. das Nickel nur mit drei Liganden verknüpft, also koordinativ ungesättigt sind. Ein ganz ähnlicher Fall wurde bei einem Urankomplex der Formazyl-Reihe, nämlich beim *N*-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[chinolyl-(2)]-formazan (v III) festgestellt. Diese Verbindung liefert mit Uranylacetat einen roten Komplex, dem nach der Analyse die Formel IX zugeschrieben werden muß.

In diesem Komplexsalz ist das Uran statt sechs, nur mit fünf Liganden verknüpft und infolgedessen koordinativ ungesättigt.

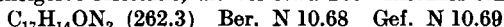
N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[chinolyl-(2)]-formazan (VIII) vom Schmp. 214° (Zers.) läßt sich durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit Chinolinaldehyd-(2)-

²⁾ Helv. chim. Acta **32**, 904 [1948].

phenylhydrazon in stark alkalischer Lösung darstellen. Der Urankomplex IX entsteht erst, wenn man die berechneten Mengen Uranylacetat mit der Formazylverbindung VIII in alkoholischer Lösung unter Rückfluß einige Zeit kocht und über Nacht stehen läßt. Er bildet dunkelrote Mikrokristalle und schmilzt bei 320° noch nicht.

Beschreibung der Versuche

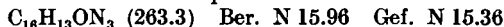
3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil (I): Die alkoholischen Lösungen von 60 mg 3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)³) und 40 mg *o*-Amino-phenol werden bei Wasserbadtemperatur während 1 Stde. kondensiert. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Anil I ab. Dunkelgelbe Kristalle, die bei etwa 240° unscharf schmelzen.



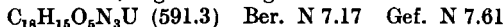
3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil-uranylacetat (III): Eine alkohol. Lösung von 50 mg 3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil wird mit einer alkohol. Lösung von 80 mg Uranylacetat bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Sofort fällt der Uran-Komplex aus. Man läßt langsam abkühlen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach; rote Mikrokristalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Pyridin mit roter Farbe, in den anderen üblichen organ. Lösungsmitteln sehr schwer bzw. fast unlöslich, in heißer konz. Schwefelsäure, Salzsäure und in Eisessig unter Aufspaltung des Komplexes löslich.



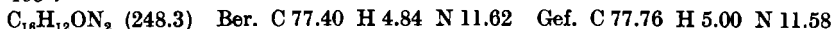
3-Methyl-chinoxalin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil (II): Die alkohol. Lösungen von 100 mg 3-Methyl-chinoxalin-aldehyd-(2)⁴) und 65 mg *o*-Amino-phenol werden während 1 Stde. bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Beim Erkalten scheidet sich das Anil II ab. Gelbe Kristalle vom Schmp. 162–163°.



3-Methyl-chinoxalin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil-uranylacetat (IV): Die Verbindung wurde analog III aus 90 mg 3-Methyl-chinoxalin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil und 70 mg Uranylacetat dargestellt. Dunkelrote Mikrokristalle. Der Komplex verhält sich gegenüber Wasser, organ. Lösungsmitteln und Säuren wie III.



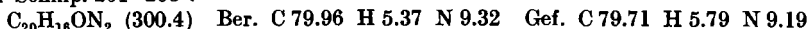
Chinolin-aldehyd-(4)-*o*-oxy-anil (V): Die alkohol. Lösungen von 420 mg Chinolin-aldehyd-(4)⁵) und 320 mg *o*-Amino-phenol werden bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach 1 Min. scheidet sich das Anil V ab. Gelbe Kristalle vom Schmp. 198 bis 199°.



Uranyl-bis-[chinolin-aldehyd-(4)-*o*-oxy-anil] (VI): Die alkohol. Lösungen von 50 mg Chinolin-aldehyd-(4)-*o*-oxy-anil und 40 mg Uranylacetat werden bei Wasserbadtemperatur unter Rückfluß 4 Stdn. gekocht. Das vom Ungelösten abfiltrierte dunkelrote Filtrat wird stark eingengt. Nach dem Abkühlen scheidet sich der Komplex VI ab. Braune Mikrokristalle.



Acridin-aldehyd-(9)-*o*-oxy-anil (VII): Die alkohol. Lösungen von 50 mg Acridin-aldehyd-(9)⁶) und 30 mg *o*-Amino-phenol werden bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach wenigen Sek. scheidet sich das Anil VII ab. Dunkelgelbe Kristalle vom Schmp. 204–205°.



³) M. Seyhan, Chem. Ber. 85, 425 [1952].

⁴) M. Seyhan, Chem. Ber. 84, 477 [1951]. Die Ausbeute an Aldehyd kann wesentlich gesteigert werden, wenn die Oxydation von 2,3-Dimethyl-chinoxalin mit Selendioxyd anstatt in *m*-Xylol, in Dioxan ausgeführt wird.

⁵) C. E. Kwartler u. H. G. Lindwall, J. Amer. chem. Soc. 59, 524 [1937].

⁶) L. Monti, C. 1937, 2777; M. Seyhan, Dissertat. Basel, 1949.

N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[chinolyl-(2)]-formazan(VIII): 550 mg Anthranilsäure werden in 2 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 340 mg Natriumnitrit bei -5° diazotiert. Der Diazoniumlösung wird eine solche von 770 mg Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon und 800 mg Natriumhydroxyd in 200 ccm Methanol bei 0° zugegeben. Das Gemisch wird sofort intensiv rotviolett. Nach 4 Stdn. wird von etwas abgeschiedenem Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon abfiltriert und mit Essigsäure angesäuert. Die Formazyilverbindung fällt aus. Aus Alkohol umkristallisiert, sehr schöne dunkelrote Kristalle vom Schmp. 214° (Zers.); Ausb. 800 mg.
 $C_{23}H_{17}O_2N_5$ (395.5) Ber. C 69.84 H 4.33 Gef. C 69.54 H 4.63

Uranyl-*[N*-phenyl-*N'*-(2-carboxy-phenyl)-*C*-(chinolyl-(2))-formazan(IX): Die alkohol. Lösungen von 50 mg der Verbindung VIII und 50 mg Uranylacetat werden auf dem Wasserbad unter Rückfluß 1 Stde. gekocht und über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen. Dunkelrote Mikrokristalle.

$C_{23}H_{16}O_4N_5U$ (663.5) Ber. N 10.56 Gef. N 10.76⁷⁾

62. Gerhard Geiseler: Kalorimetrische Messungen von Benetzungswärmen organischer Flüssigkeiten insbesondere aliphatischer Alkohole an Silicagel

[Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna-Merseburg]

(Eingegangen am 19. Januar 1954)

Die Benetzungswärmen einer größeren Anzahl aliphatischer Alkohole und einiger anderer organischer Flüssigkeiten an Silicagel wurden kalorimetrisch bestimmt und aus den bei der Adsorption der normalen Alkohole aus Gemischen mit Paraffinkohlenwasserstoffen ermittelten Sättigungswerten der Alkohole und den zugehörigen gemessenen Benetzungswärmen deren molare Benetzungswärmen berechnet. Mit zunehmender Kettenlänge erreichen diese einen maximalen Grenzwert von etwa 10 kcal/Mol.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die adsorptive Abtrennung von aliphatischen Alkoholen aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen, wie sie technisch durch die Synol-Synthese¹⁾ erhalten werden, interessierten die Benetzungswärmen der Alkohole an technischem Silicagel. Obwohl für einzelne Alkohole schon verschiedentlich Benetzungswärmen bestimmt worden sind²⁾, blieben bisher alle Untersuchungen auf niedrigsiedende beschränkt. Aus diesem Grunde wurden mittels eines üblichen Wasserkalorimeters erneut Messungen an einer größeren Zahl aliphatischer, vor allem aber höhermolekularer Alkohole und darüber hinaus auch an einigen anderen organischen Flüssigkeiten durchgeführt. Als Adsorbens diente ein weitporiges Gel*) der Korn-

⁷⁾ Die Analysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium von Frln. Dr. L. Loewe ausgeführt.

¹⁾ W. Wenzel, Angew. Chem., Ausg. B 20, 225 [1948].

²⁾ W. A. Patriok u. F. V. Grimm, J. Amer. chem. Soc. 43, 2144 [1921]; E. Berl u. H. Burckhardt, Z. anorg. allg. Chem. 171, 162 [1928]; H. G. Grimm, W. Raudenbusch u. H. Wolff, Z. angew. Chem. 41, 104 [1928]; E. Bosshard u. E. Jaag, Helv. chim. Acta 12, 105 [1929]; R. Duntze, Chemiker-Ztg. 66, 196 [1942].

*) Hersteller: Werk Oppau der früheren I. G. Farbenindustrie.