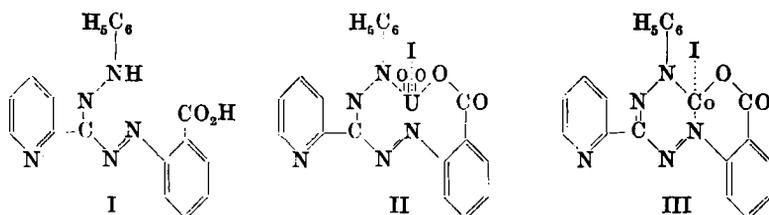


180. Muvaffak Seyhan: Notiz über Formazyllkomplexe der Pyridin-Reihe

[Aus der Organisch-chemischen Abteilung der Universität Istanbul]
(Eingegangen am 4. Juni 1954)

Es wird eine neue Formazyilverbindung beschrieben, welche an der Formazan-Kette mit einer Pyridyl-Gruppe substituiert ist und in *o*-Stellung zu dieser Kette eine Carboxy-Gruppe trägt. Die Verbindung liefert mit Uran- und Kobaltsalzen tieffarbige Komplexe, bei denen eine Koordinationsstelle am Metall-Atom durch den Ringstickstoff eines zweiten Formazylmoleküls besetzt ist.

Formazyilverbindungen mit einer Oxy- bzw. Carboxy-Gruppe in *o*-Stellung zur Formazan-Kette sind ausgesprochene Komplexbildner. Eine Reihe derartiger Komplexe wurden in letzter Zeit von R. Wizinger und Mitarbb. beschrieben¹⁾. Eine neue Formazyilverbindung, welche an der Formazan-Kette mit einer Pyridyl-Gruppe substituiert ist und in *o*-Stellung zu dieser Kette eine Carboxy-Gruppe trägt, nämlich das *N*-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[pyridyl-(2)]-formazan (I), liefert mit Uranylacetat bzw. mit Kobalt(II)-chlorid tieffarbige Komplexe, bei denen eine Koordinationsstelle am Metall-Atom wahrscheinlich durch den Ringstickstoff eines zweiten Formazylmoleküls besetzt ist; denn außer den Analysenergebnissen, die diesen Schluß bestätigen, ist noch zu berücksichtigen, daß das Uran in der Regel die Koordinationszahl 6 und das zweiwertige Kobalt in diesem Komplexsalz möglicherweise die Koordinationszahl 4 betätigt. Infolgedessen werden für diese Metallkomplexe die Konstitutionsformeln II und III vorgeschlagen.



Daß die Ringstickstoffe an den Metall-Atomen Koordinationsstellen besetzen, wurde an vielen Beispielen, wie z. B. bei den Urankomplexen verschiedener Azomethine festgestellt²⁾. Auch in der Formazyll-Reihe beschrieben R. Wizinger und V. Biro ein Nickelkomplex, bei dem eine Koordinationsstelle am Nickel-Atom durch den Pyridin-Stickstoff besetzt ist³⁾.

N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[pyridyl-(2)]-formazan (I) vom Schmp. 202° (Zers.) läßt sich durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit Pyridin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon in stark alkalischer Lösung darstellen. Der dunkelrote Urankomplex II ent-

¹⁾ R. Wizinger u. V. Biro, *Helv. chim. Acta* **32**, 901 [1949]; R. Wizinger u. H. Herzog, *Helv. chim. Acta* **36**, 531 [1953], s. a. H. R. v. Tobel, Dissertat. Basel, 1952 u. M. Seyhan, *Chem. Ber.* **87**, 396 [1954].

²⁾ M. Seyhan, *Chem. Ber.* **85**, 436 [1952]; **86**, 888 [1953]; **87**, 396 [1954].

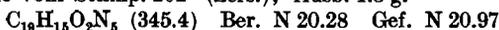
³⁾ *Helv. chim. Acta* **32**, 910 [1949].

steht erst, wenn man die berechneten Mengen Uranylacetat mit der Formazyilverbindung I in alkoholischer Lösung unter Rückfluß einige Zeit kocht und die heiße Lösung erkalten läßt, während der dunkelblaue Kobaltkomplex III beim Zusammenbringen von I mit Kobalt(II)-chlorid in warmer alkoholischer Lösung spontan entsteht.

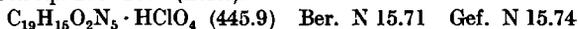
Beschreibung der Versuche

Pyridin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon⁴): Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 175°.

N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[pyridyl-(2)]-formazan (I): 2 g Anthranilsäure werden in 8 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 1.2 g Natriumnitrit in 2.5 ccm Wasser bei -5 bis 0° diazotiert. Der Diazonium-Lösung wird eine Lösung von 3 g Pyridin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon und 3 g Natriumhydroxyd in 125 ccm Methanol bei 0° zugegeben. Das Gemisch wird sofort tief rot. Nach 2 Stdn. wird die ausgeschiedene Formazyilverbindung I abgesaugt. Aus Alkohol dunkelrote Kristalle vom Schmp. 202° (Zers.); Ausb. 1.8 g.



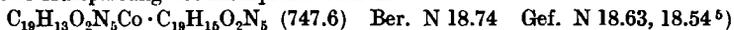
In konz. Schwefelsäure tritt tiefblaue Halochromie-Erscheinung auf. Auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure zur roten Eisessiglösung scheidet sich das Perchlorat ab; rote Kristalle vom Schmp. 206–207° (Zers.).



Additionsprodukt aus Urankomplex (II): Die alkohol. Lösungen von 200 mg der Verbindung I und 240 mg Uranylacetat werden bei Wasserbadtemperatur unter Rückfluß 20 Min. gekocht. Das vom Ungelösten abfiltrierte dunkelrote Filtrat wird eingeeengt; beim Abkühlen scheidet sich das Additionsprodukt II ab. Dunkelrote Kristalle vom Schmp. 215–216° (Zers.); Ausb. 160 mg. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Pyridin (Lösungsfarbe rot), in den anderen üblichen organ. Lösungsmitteln unlöslich, in konz. Schwefelsäure unter Aufspaltung des Komplexes löslich.



Additionsprodukt aus Kobaltkomplex (III): Die alkohol. Lösungen von 200 mg der Verbindung I und 130 mg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ werden bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Sofort fällt das Additionsprodukt III aus. Man läßt langsam abkühlen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach; dunkelblaue Kristalle vom Schmp. 225–226° (Zers.); Ausb. 100 mg. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Pyridin (Lösungsfarbe blaugrün), in den anderen üblichen organ. Lösungsmitteln fast unlöslich, in konz. Schwefelsäure unter Aufspaltung des Komplexes löslich.



⁴) G. Lénnart, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 809 [1914]; M. Henze, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 751 [1934].

⁵) Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium (Leitung: Dr. L. Loewe) von Frln. Dr. Lilly Kapuano ausgeführt.