

1-p-Tolyl-2-oxo-oktahydroindol (11d): 0.3 g *1d* (Schmp. 116°) in 40 ccm Essigester wurden mit 0.07 g Platinoxid hydriert. Nach 2 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Es wurden 72 ccm verbraucht (0°, 760 Torr). Für eine Doppelbindung berechnen sich 29.3 ccm. Bei der üblichen Aufarbeitung blieb ein farbloses Öl zurück, das alsbald durchkristallisierte. Ausb. 0.3 g (93.8% d. Th.). Schmp. 86.5°.

$C_{15}H_{19}ON$ (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.10 Gef. C 78.61 H 8.20 N 5.85

Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-p-xylidid wurde erhalten, als 3 g *Cyclohexanoneessigsäure*, 3 g *p-Xylidinhydrochlorid* und 15 g *p-Xylidin* 8 Stdn. im Ölbad in einer mit Stickstoff gefüllten Apparatur auf 170° erhitzt wurden. Bei der Aufarbeitung mit verd. Salzsäure hinterblieb ein grauer schmieriger Rückstand, der sich mit 120 ccm Äther ausschütteln ließ. Die Ätherlösung ergab nach Trocknung 4.2 g eines gelben, nicht kristallisierenden Öles. Man nahm dieses in Aceton auf, filtrierte und engte ein. Hierbei kristallisierte eine Substanz vom Schmp. 160° in Nadeln aus. Mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton steigerte den Schmp. auf 169–170°. Ausb. 2.2 g (44.9% d. Th.).

$C_{16}H_{21}O_2N$ (259.3) Ber. C 74.10 H 8.14 N 5.40
Gef. C 74.16, 73.86, 73.87 H 7.84, 8.14, 8.22 N 5.60, 5.51, 5.36

ERNST BAYER

METALLKOMPLEXE SCHIFFSCHER BASEN AUS *o*-AMINO-PHENOL UND DICARBONYLVERBINDUNGEN *)

Aus dem Forschungs-Institut für Rebenzüchtung, Abteilung Biochemie und Physiologie,
Geilweilerhof über Landau (Pfalz)

(Eingegangen am 11. Juli 1957)

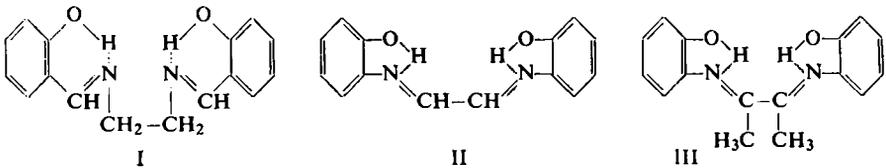
Darstellung sowie Eigenschaften der Schiffscherschen Basen aus *o*-Amino-phenol und Glyoxal bzw. Diacetyl sowie deren Eignung zur komplexen Bindung von Schwermetallen werden beschrieben. Die relativen Stabilitäten der koordinativ 6-wertigen Kupfer-, Uran-, Kobalt-, Nickel-, Zink-, Mangan- und Cadmiumkomplexe von Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] werden durch Austauschversuche ermittelt und die Metalle in eine Reihe der Komplexbildungsaffinität eingeordnet. Die tiefenfarbigen Koordinationsverbindungen des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils] sind weniger stabil als die farbschwächeren Komplexe der Disalicylal-alkylendiamine. Die tiefe Farbe der zuerst genannten Komplexe wird auf einen heterocyclischen Ring zurückgeführt, der bei Aufrichtung der Metall-Stickstoff-Bindung entsteht. Aus sterischen Gründen ist hier keine kovalente Bindung von den phenolischen Sauerstoffatomen zum Metall möglich. Die Methylgruppen im Diacetyl-bis-[2-hydroxy-anil] hindern einen Einbau von Metallen.

*) Vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung in Karlsruhe, am 20. Oktober 1956, ref. *Angew. Chem.* **69**, 107 [1957], und im Kolloquium des Forschungs-Instituts für Rebenzüchtung, Geilweilerhof, am 5. 12. 1955, ref. *Experientia [Basel]* **12**, 365 [1956].

Die Innerkomplexe der Schiffschen Basen aus aromatischen oder heterocyclischen *o*-Hydroxyaldehyden und Diaminen sind seit den grundlegenden Arbeiten von P. PFEIFFER und Mitarbb.¹⁾ sowohl in theoretischer wie auch in praktischer Hinsicht intensiv bearbeitet worden.

Aus der Fülle des über diese Verbindungen vorliegenden Materials sei hier auf einige Arbeiten hingewiesen: Ausgehend von dem beim Kupferkomplex der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und optisch aktivem Propylendiamin beobachteten Cottoneseffekt, haben P. PFEIFFER und W. CRISTELEIT²⁾ eine Methode zur relativen Konfigurationsbestimmung natürlicher α -Aminosäuren angegeben; M. v. STACKELBERG³⁾ hat durch Röntgenstrukturuntersuchungen den planen Bau für eine Reihe von Kupfer-*o*-hydroxyaldehyd-alkylendiimin-Komplexen wahrscheinlich gemacht; T. TSUMAKI⁴⁾ entdeckt die reversible Sauerstoffaufnahme des Kobaltkomplexes des Disalicylal-äthylendiamins, der von M. CALVIN und Mitarbb.⁵⁾ eingehend untersucht wird und unter dem Namen Salcomin in Regenerativheiten zur Gewinnung von Sauerstoff aus Luft verwendet wurde; P. PFEIFFER, H. THIELERT und H. GLASER⁶⁾ weisen auf die Austauschbarkeit des Eisens und Magnesiums der Disalicylal-alkylendiimin-Komplexe gegen Vanadium und die mögliche, modellmäßige Beziehung zur Entstehung der Vanadiumporphyrin-Komplexe⁷⁾ im Erdöl hin; Salicylaldehyde werden zur Verhinderung der durch Vanadiumverbindungen verursachten Autoxydation von Benzin vorgeschlagen⁸⁾; die Koordinationsverbindungen des Disalicylal-äthylendiamins mit 3- und 4-wertigem Vanadium sind als Modellsbstanz für den vanadiumhaltigen Blutfarbstoff der Tunikaten, das Hämovanadin, herangezogen worden⁹⁾.

Im Zusammenhang mit der Synthese von makromolekularen Komplexbildnern¹⁰⁾, welche zu einer reversiblen, selektiven Trennung von Metallen geeignet sind, sollte eine Verbindung zur Verfügung stehen, bei der eine Wiedergewinnung komplex gebundener Metalle ohne Zerstörung des Liganden leicht möglich ist und die selektiv nur einige Schwermetalle der Nebengruppen des periodischen Systems der Elemente bindet. Da die Metallverbindungen der Schiffschen Basen aus Salicylaldehyden und Diaminen (z. B. Disalicylal-äthylendiamin (I)) wegen ihrer großen Stabilität gegenüber Säuren zu einer reversiblen Metallbindung nicht verwendet werden können, wurde ein neuer komplexbildender Verbindungstyp aus *o*-Amino-phenolen und Di-



carbonylverbindungen synthetisiert. Aus dieser Verbindungsreihe sollte z. B. die aus Glyoxal und *o*-Amino-phenol darstellbare Schiffsche Base *Glyoxal-bis-[2-hydroxy-*

1) P. PFEIFFER, E. BREITH, E. LÜBBE und T. TSUMAKI, Liebigs Ann. Chem. **503**, 84 [1933]; P. PFEIFFER, TH. HESSE, H. PFITZNER, W. SCHOLL und H. THIELERT, J. prakt. Chem., N. F. **149**, 217 [1937]. 2) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **245**, 197 [1937].

3) Z. anorg. allg. Chem. **253**, 136 [1947]. 4) Bull. chem. Soc. Japan **13**, 252 [1938].

5) J. Amer. chem. Soc. **68**, 2254 [1946]. 6) J. prakt. Chem., N. F. **152**, 145 [1939].

7) A. TREIBS, Angew. Chem. **49**, 682 [1936].

8) Amer. Pat. 2284267; zit. nach C. A. **36**, 7294 [1942].

9) H.-J. BIELIG und E. BAYER, Liebigs Ann. Chem. **580**, 135 [1953].

10) Vgl. E. BAYER, Experientia [Basel] **12**, 365 [1956]; Angew. Chem. **69**, 240 [1957].

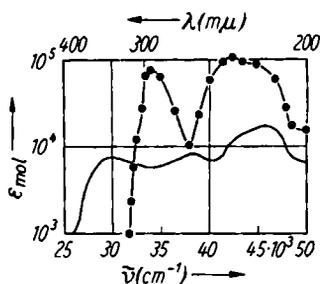
anil] (II, im folgenden GBHA genannt) auf Grund sterischer Beobachtungen weniger stabile Metallkoordinationsverbindungen bilden als das Disalicylal-äthylendiamin (I).

1. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DER SCHIFFSCHEN BASEN AUS *o*-AMINO-PHENOLEN UND DICARBONYLVERBINDUNGEN

Schiffsche Basen aus Aminophenolen und Glyoxal oder anderen Dicarbonylverbindungen waren bisher noch nicht dargestellt worden. F. KEHRMANN¹¹⁾ beschreibt zwar ein Kondensationsprodukt aus *o*-Amino-phenol und Diacetyl, für welches er aber auf Grund der Löslichkeitseigenschaften die Struktur eines an die Benzolkerne ankondensierten, sauerstoffhaltigen 8-Rings formuliert.

Erst nach der Zusammenstellung des vorliegenden Beitrages ist dem Verfasser eine Patentanmeldung von W. SCHÄFER, R. WEGLER und G. DOMAGK¹²⁾ bekanntgeworden, in der unabhängig von den hier durchgeführten Versuchen ebenfalls die Synthese Schiffischer Basen aus *o*-Amino-phenolen und Dialdehyden beschrieben ist, die Metallbindung dieser Schiffischen Basen aber nicht untersucht wird. Diese Autoren finden eine sehr gute tuberkulostatische Wirkung des leicht verträglichen GBHA, insbesondere gegen Tuberkelbazillen, welche gegen Isonicotinsäurehydrazid resistent sind. Die nach den im Versuchsteil wiedergegebenen Vorschriften durch Erhitzen der wäßrigen oder alkoholischen Lösungen der *o*-Aminophenol- und Dicarbonyl-Komponente leicht zugänglichen Schiffischen Basen haben nach gemeinsam mit H. HAHN¹³⁾ durchgeführten Untersuchungen in vitro auch fungizide Wirkung gegen *Pseudopeziza tracheiphila* und *Plasmopara viticola*. Da nach L. MÜSLIN, W. ROTH und H. ERLNMEYER¹⁴⁾ die tuberkulostatische Wirkung Schiffischer Basen aus *o*-Amino-phenol und Monoaldehyden mit der Komplexsalzbildung zusammenhängt, dürfte auch die Wirkung von GBHA gegen Mikroorganismen auf dessen Komplexbildungsvermögen zurückzuführen sein.

Da schon Disalicylal-äthylendiamin (I) gelb ist, ließe sich wegen der fortlaufenden Konjugation für II und III eine noch tiefere Farbe voraussagen. Überraschenderweise ist dies jedoch nicht der Fall. Vielmehr sind II und III vollkommen farblose Verbindungen (vgl. Absorptionsspektren in Abbild. 1).



Abbild. 1. Lichtabsorptionsspektren von Disalicylal-äthylendiamin (I) (—) und von Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] (II) (•—•) in Methanol

11) Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 343 [1895].

12) Dtsch. Bundes-Pat., angem. Auslegeschrift 1 007 769 vom 9. 5. 1957.

13) E. BAYER und H. HAHN, unveröffentlichte Versuche.

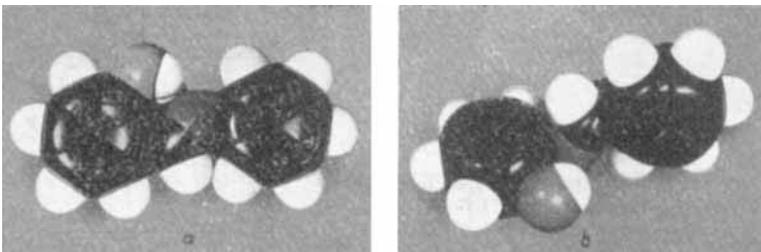
14) Helv. chim. Acta **36**, 886 [1953].

Zur Deutung dieser Farberscheinungen wurden nun einfache Benzal-aniline synthetisiert, die in *o*-Stellung Hydroxylgruppen enthalten. Alle Schiffischen Basen, die Wasserstoffbrücken von der OH-Gruppe zum Iminostickstoff unter Ausbildung eines 6-gliedrigen Ringes ergeben, sind gelb, während die mögliche Ausbildung von 5-gliedrigen Ringen immer zu farblosen Verbindungen führt. Diese Unterschiede kommen auch in den Lichtabsorptionsmaxima zum Vorschein, die für einige dieser Verbindungen in Tab. 1 aufgeführt sind. Zwanglos lassen sich die Spektren bei einer

Tab. 1. Lichtabsorptionsmaxima einiger Schiffischer Basen

Schiffsche Base	Struktur	Lichtabsorptionsmaxima $m\mu$			
2-Benzalamino-phenol		212	240	345	—
Salicylal-anilin		220	260	337	430
2-Salicylal-amino-phenol		215	260	346	446
Disalicylal-äthylendiamin	I	217	255	315	403
Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]	II	217	235	294	--

Betrachtung der Modelle deuten. So ist die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung beim Salicylal-anilin möglich, wenn Benzolkerne und Azomethinbrücke in einer Ebene liegen (vgl. Modell in Abbild. 2 a). Dies kann zu einer maximalen Resonanz

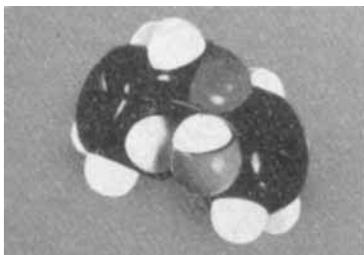


Abbild. 2. Kalottenmodelle des Salicylal-anilins (a) und des 2-Benzalamino-phenols (*trans*-Form) (b)

und damit auch zu einer tieferen Farbe führen. Gleiches gilt für 2-Salicylal-amino-phenol und Disalicylal-äthylendiamin. Es sei vermerkt, daß gemeinsam mit H.-J. BIE-

LIG und K. H. HAUSER¹⁵⁾ schon früher ein Inkrement im Diamagnetismus bei Schiffischen Basen vom Typ des Disalicylal-äthylendiamins aufgefunden wurde, welches auf die Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen ist.

Bei Schiffischen Basen vom Typ des 2-Benzal-amino-phenols muß der Benzolkern aus der Ebene der Azomethingruppe herausgedreht werden, um Wasserstoffbrücken bilden zu können (vgl. Abbild. 2b). Die Resonanzmöglichkeiten zwischen Benzol-



Abbild. 3. Kalottenmodell
des 2-Benzal-amino-phenols
(*cis*-Form)

kernen und Azomethingruppen werden dadurch vermindert. Beim 2-Benzal-amino-phenol ist es darüber hinaus nicht auszuschließen, daß an Stelle der bisher betrachteten *trans*-Form (bezogen auf C=N-Doppelbindung) die in Abbild. 3 dargestellte *cis*-Form vorliegt, welche zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt ist.

2. METALLKOMPLEXE DER SCHIFFSCHEN BASEN AUS *o*-AMINO-PHENOL UND DICARBONYLVERBINDUNGEN

Die Schwermetallkomplexe der Schiffischen Basen aus Aminophenol und Dicarbonylverbindungen werden nach der Beschreibung im Versuchsteil durch Erhitzen der Schiffischen Basen und der entsprechenden Metallacetate in siedendem Methanol gebildet. Auf diese Weise wurden die Koordinationsverbindungen des Nickels, Kobalts, Cadmiums, Kupfers, Urans und des Mangans mit GBHA präparativ dargestellt.

Diese Komplexe kristallisieren in dunkel- bis violettroten Nadeln. Obgleich der Komplexbildner GBHA weniger farbig ist als Disalicylal-äthylendiamin, sind die Metallkomplexe der erstgenannten Schiffischen Base wesentlich farbstärker als die Metallverbindungen des Salicylaldehyd-äthylendiimins. Dies wird aus der Gegenüberstellung der Nickelkomplexe dieser beiden Schiffischen Basen in Abbild. 4 deutlich. Nach den Befunden von H. A. MCKENZIE, D. P. MELLOR, J. E. MILLS und L. N. SHORT¹⁶⁾ ist bei Komplexen mit kovalent gebundenem Zentralatom das Absorptionsspektrum gegenüber dem Komplexbildner sehr stark verändert. Da schon Salicylaldehyd-äthylendiimin-nickel(II) ein Durchdringungskomplex ist, sollte bei einer allgemeinen Gültigkeit der Theorie von MCKENZIE und Mitarbb.¹⁶⁾ GBHA-Nickel(II) ebenfalls kovalent gebundenes Nickel enthalten. Wie stark die Spektrenunterschiede zwischen GBHA und seinen Metallverbindungen sein können, wird in Abbild. 5 am Beispiel des Zinkkomplexes gezeigt.

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **584**, 116 [1953]. ¹⁶⁾ J. Proc. Roy. Soc. New South Wales **78**, 70 [1944].

Da dieser Befund im Widerspruch zu der eingangs erwähnten, aus sterischen Gründen zu fordernden geringeren Stabilität der Komplexe von GBHA stand, wurde durch magnetische Messungen nachgeprüft, ob diese Komplexe die Metalle in kovalenter Bindung enthalten. Es läßt sich hierbei eindeutig entscheiden, daß GBHA-Kobalt(II)

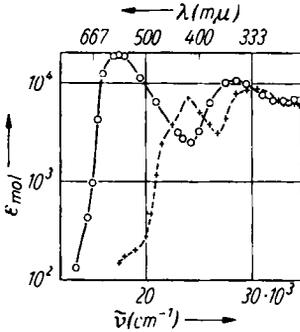


Abbildung 4. Lichtabsorptionsspektren von Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-nickel(II) (---o---) und Disalicylal-äthylendiamin-nickel(II) (---+---) in Methanol

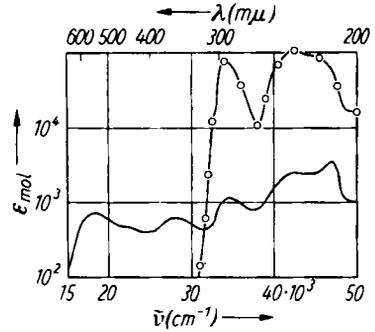


Abbildung 5. Lichtabsorptionsspektren von GBHA (---o---) und GBHA-Zn (—) in Methanol

ein magnetisches Moment von $\mu_B = 4.55$ und GBHA-Nickel(II) ein effektives Spinmoment von $\mu_B = 2.97$ Bohrschen Magnetonen besitzt; das sind die magnetischen Eigenschaften, die für Normalkomplexe erwartet werden müssen (vgl. Tab. 2). Die gegenüber den theoretischen Zahlen etwas zu hoch gefundenen Werte lassen sich

Tab. 2. Effektive Spinmomente von Innerkomplexen des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils]

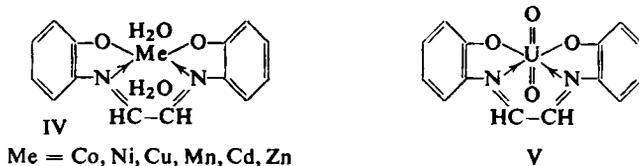
GBHA-Komplex	Bohrsche Magnetonen				
	gef. 295°K	gef. 200°K	gef. 77°K	ber. Normal-komplex	ber. Durchdringungskomplex
Nickel(II)	2.97	2.93	2.82	2.83	0
Kobalt(II)	4.55	4.52	3.92	3.92	1.73
Kupfer(II)	1.88	1.92	1.81	1.73	1.73

auf nicht vollständig unterdrückte Bahnmomente zurückführen. Es ist interessant, daß die Werte bei 77°K mit dem theoretischen Spinmoment innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen.

Die tiefe Farbe kann also nicht auf die kovalente, feste Bindung zurückgeführt werden. Vielmehr müssen andere Eigenschaften dafür verantwortlich sein.

Nach den analytischen Daten kommt den Metallkomplexen die Struktur IV zu. Alle diese Verbindungen enthalten an der 5. und 6. Koordinationsstelle je 1 Mol. Wasser fest gebunden, welches sich erst bei 110° i. Vak. abspalten läßt. Lediglich beim Kupferkomplex kann das koordinativ gebundene Wasser auf diese Weise nicht entfernt werden, da diese Verbindung schon bei 110° zerstört wird. Es ergibt sich hier die interessante Beobachtung, daß nur koordinativ 6-wertiges Kupfer beständig ist, während üblicherweise Kupfer(II) nur 4 Liganden anlagert. Zumindest in diesem

Fall trifft die Feststellung von J. BJERRUM¹⁷⁾ nicht zu, daß Kupfer eine starke Abneigung zeige, mehr als 4 Liganden anzulagern. Da nach S. KIRSCHNER¹⁸⁾ die Existenz koordinativ 6-wertigen Kupfers bislang noch nicht sichergestellt war, dürfte mit dem GBHA-Kupfer(II) erstmals ein Kupferkomplex mit 6 Liganden hergestellt worden sein.



Der violettrote Urankomplex (V), der durch die beiden Sauerstoffatome des Uranylions seine 5. und 6. Liganden schon beim Einbau des Urans erhält, nimmt mit seiner Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und Wasser eine Sonderstellung unter den anderen, unlöslichen Metallkomplexen ein. Daher kann Uran neben anderen Metallen durch Messung der Extinktion seiner blauvioletten Lösungen spezifisch bestimmt werden¹⁹⁾. Durch Zugabe verdünnter Mineralsäuren wird die komplexe Bindung des Urans gelöst, ohne daß der Komplexbildner zerstört wird, der somit zur erneuten Urananlagerung regeneriert ist.

Die leichte Regenerierbarkeit der metallfreien Schiffischen Basen aus den Metallkomplexen ist nicht auf den Urankomplex beschränkt, vielmehr lassen sich die Metalle aus allen hergestellten Koordinationsverbindungen von GBHA durch Behandeln mit verdünnten Säuren wiedergewinnen. Die hier beschriebene, komplexbildende Gruppierung ist in dem erwarteten und erwünschten Sinn zur reversiblen Bindung von Metallen geeignet.

Stabile Metallverbindungen des GBHA wurden mit Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, UO₂^{II}, Zn^{II}, Mn^{II}, Cd^{II}-Salzen dargestellt. Die Vanadium- und Eisenkomplexe sind so instabil, daß sie nicht mehr analysenrein gewonnen werden können, und Erdalkalien werden nicht komplex gebunden. Die Metallbindung an GBHA ist danach wesentlich selektiver als diejenige des Disalicylal-äthylendiamins, welches sowohl mit Erdalkalien¹⁾, z. B. Magnesium, als auch mit Vanadium⁹⁾ und Eisen¹⁾ stabile Komplexe ergibt.

Durch Austauschversuche, die im Versuchsteil näher beschrieben sind, lassen sich die relativen Stabilitäten der einzelnen GBHA-Komplexe bestimmen. Werden die Metalle nach der sinkenden Stabilität ihrer komplexen Bindung geordnet, erhält man folgende Reihe der *Komplexbildungsaffinität*:



In dieser Reihe wird immer das nachfolgende Metall durch das voranstehende aus seiner komplexen Bindung mehr oder weniger vollständig verdrängt. Je weiter vorne ein Metall in dieser Reihe steht, desto stärkere Säuren werden zur Spaltung der komplexen Bindung benötigt. So lassen sich die Kupfer- und Urankomplexe nur durch

17) Chem. Reviews **46**, 381 [1950].

18) J. Amer. chem. Soc. **78**, 2372 [1956].

19) E. BAYER und H. MÖLLINGER, in Vorbereitung.

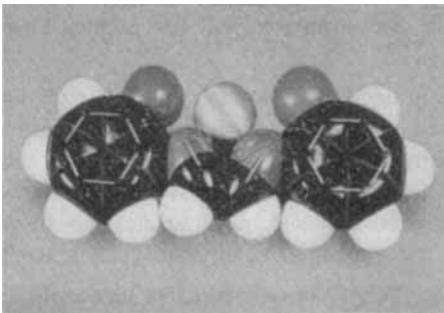
verdünnte Mineralsäuren spalten, während der Kobaltkomplex schon durch Acetatt-puffer zerlegt wird. Wenn die gleichen Eigenschaften auch bei einem makromolekularen Komplexbildner zuträfen, wären Trennungen der genannten Metalle durch Ausnutzung dieser Stabilitätsunterschiede denkbar.

Die Stellung von Cu, Co, Ni, Zn und Cd in obiger Reihe der Komplexbildungsaffinität stimmt mit der von D. P. MELLOR und L. MALEY²⁰⁾ sowie H. IRVING und R. J. P. WILLIAMS²¹⁾ nach den Stabilitätskonstanten einiger Innerkomplexe aufgestellten Reihe zweiwertiger Metalle überein. Auch die von H. LEY²²⁾ an Hand von Leitfähigkeitsmessungen an Glycinkomplexen sowie die von P. PFEIFFER, H. THIELERT und H. GLASER⁶⁾ mittels Austauschversuchen bei Disalicylal-äthylendiamin-Komplexen ermittelten relativen Stabilitäten passen sich gut in diese Reihe ein. Während aber nach MELLOR und MALEY²⁰⁾ das zweiwertige Mangan weniger stabile Komplexe bildet als Zink und Cadmium, ist bei unserem Beispiel der Mangan-komplex weitaus stabiler als die Zink- und Cadmiumverbindungen.

Unerwartet war die Stellung des Uranylions, welches nach dem Kupfer die stabilsten Komplexe bildet. Nach weiteren Untersuchungen über Urankomplexe von Hydroxamsäuren²³⁾, neigt das Uranylion allgemein zur Ausbildung sehr stabiler Komplexe. Nach Austauschversuchen sind auch die Urankomplexe der Salicylaldehyd-äthylendiamine entgegen den Ergebnissen von P. PFEIFFER und Mitarbb.^{1,6)} äußerst stabil.

3. STRUKTUR DER GBHA-KOMPLEXE

Es ist nun noch zu klären, warum die Metallkomplexe so tiefartig sind, obgleich sie nach den magnetischen Messungen (vgl. Tab. 2) keine Durchdringungskomplexe sind.



Abbild. 6
Kalottenmodell von
GBHA-Nickel(II)

Nach Betrachtungen an Atommodellen (vgl. Abbild. 6) können sich beim GBHA-Nickel(II) die Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen sterisch dem Metallatom nicht genügend annähern, um kovalente Bindungen auszubilden, während die Stickstoffatome zu einer kovalenten Bindung sterisch in der Lage sind. Bei der Bildung einer Stickstoff-Metall-Bindung nach dem Formelschema VI entsteht nun ein heterocyclischer 5-Ring mit 2 Stickstoffatomen und 1 Metall als Heteroatomen. Eine fortlaufende Konjugation wird durch die beiden C=N-Doppelbindungen in dem

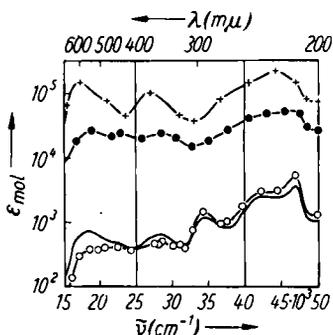
²⁰⁾ Nature [London] **159**, 370 [1947]; **161**, 436 [1948]. ²¹⁾ Nature [London] **162**, 746 [1948].
²²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 354 [1908]. ²³⁾ E. BAYER, unveröffentlichte Versuche.

Heteroring gewährleistet. Außerdem liegen die beiden Benzolkerne in einer Ebene mit diesem 5-Ring und wirken somit farbvertiefend durch die verstärkten Mesomeriemöglichkeiten.

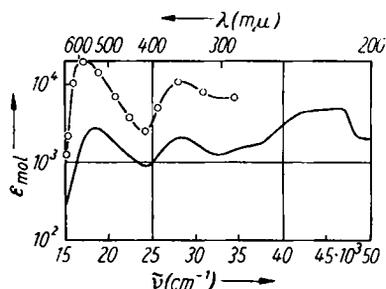


Es wäre hier erstmals mit einiger Sicherheit nahegelegt, daß ein Teil der Bindungen vom Metall zum Komplexbildner kovalent, ein anderer Teil elektrostatischer Natur sein kann. Es ist denkbar, daß ganz allgemein eine Gemeinsamkeit der stickstoffhaltigen Innerkomplexe darauf beruht, daß vom Stickstoff zum Metall immer eine echte kovalente, koordinative Bindung eintritt, während die anderen Bindungen je nach Polarität oder sterischem Bau des Liganden kovalent oder heteropolar sind. Wenn solches zuträfe, wäre auch die Formulierung VII von Innerkomplexen, wie sie z. B. PFEIFFER angewandt hat, berechtigt. Denn zweifellos würde eine allen Innerkomplexen zum Teil gemeinsame Bindungsart den vielen übereinstimmenden Eigenschaften dieser Verbindungsklasse mehr gerecht als die aus magnetochemischen Untersuchungen insbesondere von L. PAULING²⁴⁾ abgeleitete Alternative zwischen Durchdringungskomplex und Normalkomplex. Es ist z. B. nach den gleichartigen chemischen Eigenschaften des Salicylaldehyd-äthylendiimin-nickels(II) und des Salicylaldehyd-trimethylen-diimin-nickels(II) nicht zu begreifen, daß die erstgenannte Verbindung ein Durchdringungskomplex ist, während die andere Substanz nach den magnetischen Messungen von CALVIN und Mitarbb.²⁵⁾ ein Normalkomplex sein soll. Diese Erscheinungen werden verständlicher, wenn man bei beiden Komplexverbindungen eine kovalente Stickstoff-Metall-Bindung annimmt, welche sich theoretisch im magnetischen Moment nicht von den Normalkomplexen unterscheidet. Ein chemischer Nachweis dieser Bindung müßte bei einem geeigneten Komplexbildner mit drei verschiedenen Substituenten am Stickstoff durch Trennung der bei dem entsprechenden Metallkomplex zu erwartenden optischen Antipoden zu führen sein.

Die tiefe Farbe der GBHA-Komplexe läßt sich nur auf Grund von kovalenten Stickstoff-Metall-Bindungen erklären. In Abbild. 7 sind die Lichtabsorptionskurven



Abbild. 7. Lichtabsorptionsspektren der GBHA-Komplexe von Zn (—), Cd (○—○), UVI (---+) und Co (-·-·) in Methanol



Abbild. 8. Lichtabsorptionsspektren von GBHA-Nickel(II) in Pyridin (○—○) und in Methanol (—)

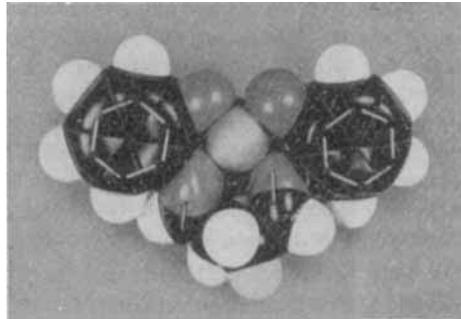
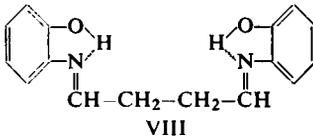
²⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **53**, 1391 [1931].

²⁵⁾ Chemistry of Metal Chelate Compounds, Prentice Hall, New York 1953, S. 216.

einiger dieser Metallverbindungen aufgezeichnet. Das längstwellige Lichtabsorptionsmaximum der Nickel-, Kobalt-, Zink- und Cadmium-Verbindungen liegt, unabhängig vom jeweiligen Zentralatom, bei ca. 540m μ . In Pyridin als Lösungsmittel verschiebt sich diese langwellige Absorptionsbande nach größeren Wellenlängen (vgl. Nickelkomplex in Abbild. 8).

Wenn nun die Stickstoff-Metall-Bindung sterisch behindert wird, sollten keine tieffarbigen Metallkomplexe mehr entstehen können, sondern lediglich noch schwach farbige Metallsalze. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Das Diacetyl-bis-[2-hydroxy-anil] (III) kann mit Metallsalzen keine Komplexverbindungen mehr bilden, da die Methylgruppen eine Stickstoff-Metall-Bindung verhindern.

Durch Unterbrechung der Konjugation in dem bei der Aufrichtung der kovalenten Bindung Stickstoff-Metall entstehenden Ringsystem sollten die Metallkomplexe ihre tiefe Farbe verlieren. Dies würde z. B. für die Metallkomplexe der Schiffischen Base aus Succindialdehyd und *o*-Amino-phenol, des Succindialdehyd-bis-[2-hydroxy-anils] (VIII), zutreffen:



Abbild. 9. Kalottenmodell eines Metallkomplexes des Succindialdehyd-bis-[2-hydroxy-anils] (VIII)

Bei den Metallverbindungen von VIII ist gleichzeitig nach Modellbetrachtungen (vgl. Abbild. 9) zu erwarten, daß das (im Vergleich zu dem heterocyclischen 5-Ringsystem der GBHA-Komplexe leichter deformierbare) 7-Ringsystem eine kovalente Bindung des Metalles an die Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen erlaubt. Als Folge davon sollten die Komplexe wiederum stabiler werden, wodurch eine Wiedergewinnung der Metalle erschwert würde.

Nach orientierenden Versuchen trifft dies zu. Jedoch ist bei der direkten Umsetzung von Succindialdehyd und *o*-Amino-phenol die Ausbeute an Schiffischer Base zu gering, so daß endgültige Ergebnisse mit der geringen Menge zur Verfügung stehender Substanz noch nicht erhalten werden konnten.

Den Herren H. STEINER und K. H. REUTHER danke ich bestens für die Durchführung einiger Experimente. Herrn F. BORN verdanke ich die Aufnahme der Spektren und Herrn Dr. K. H. HAUSSER, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, die magnetischen Messungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] (II): 4.4 g frisch sublimiertes *o*-Amino-phenol werden in 1 l Wasser von 80° gelöst, 2.95 g 40-proz. wäßr. *Glyoxal*-Lösung hinzugegeben und 30 Min. bei 80° gehalten. Nach 12stdg. Aufbewahren im Kühlschrank werden die gebildeten farblosen Nadeln von *II* filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 4.4 g (91 % d. Th.). Schmp. 204° (nach 12stdg. Trocknen bei 60° im Wasserstrahlvakuum über P₂O₅).

C₁₄H₁₂O₂N₂ (240.3) Ber. C 69.98 H 5.04 N 11.66 Gef. C 70.00 H 5.11 N 11.62

Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] ist leicht löslich in Methanol, Alkohol, Dimethylformamid, Pyridin und Aceton, mäßig löslich in Wasser und Chloroform. Gegen Säure und Alkali im *p*_H-Bereich von 1.5–11 ist es stabil.

Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-kupfer(II)-dihydrat (IV, Me=Cu): 1.2 g *II* werden in 100 ccm Methanol gelöst und mit 1.0 g *Kupferacetat* in 150 ccm Methanol 15 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zunächst entsteht eine violettblaue Lösung aus der sich nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur 1.5 g (90 % d. Th.) schwarzblaue Nadeln des Dihydrats abscheiden, die nach dem Filtrieren und Waschen mit Methanol bei 60° im Wasserstrahlvakuum über P₂O₅ zur Analyse getrocknet werden.

C₁₄H₁₀O₂N₂Cu·2H₂O (337.8) Ber. C 49.77 H 4.18 N 8.30 Cu 18.79
Gef. C 49.96 H 4.51 N 8.13 Cu 19.01

Der Komplex ist in Pyridin mit violetter Farbe löslich, schwer hingegen in Alkoholen, Chloroform, Benzol, Dimethylformamid, Äther, Wasser und Aceton.

Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-uranyl (V): Die Lösung von 1.2 g *II* in 150 ccm Methanol wird mit 1.8 g *Uranylacetat-dihydrat* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man bewahrt die gebildete violette Lösung über Nacht im Kühlschrank auf, filtriert die entstandenen blauen Kristalle von *V* ab und kristallisiert aus Butanol um. Ausb. 1.6 g (80 % d. Th.). Zur Analyse wird bei 60° im Wasserstrahlvakuum über P₂O₅ getrocknet.

C₁₄H₁₀O₄N₂U (508.3) Ber. C 33.08 H 1.98 N 5.51 U 46.84
Gef. C 33.13 H 2.26 N 5.70 U 46.32

Der Urankomplex ist in Pyridin mit tiefblauer Farbe leicht löslich, löslich in Essigester, Wasser, Alkoholen, Chloroform und mäßig löslich in Diäthyläther. Die Verbindung ist gegen Säure und Alkali im Bereich von *p*_H 2.0–11 stabil.

Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-nickel(II)-dihydrat (IV, Me=Ni): Man kocht die Lösungen von 1.2 g *II* mit 1 g *Nickelacetat* in je 100 ccm Methanol 4 Stdn. unter Rückfluß, stellt die violette Lösung über Nacht in den Kühlschrank, filtriert die dunkelroten Kristalle des Dihydrats ab und trocknet bei 50° im Wasserstrahlvakuum über P₂O₅. Ausb. 1.6 g (97 % d. Th.).

C₁₄H₁₀O₂N₂Ni·2H₂O (332.9) Ber. C 50.51 H 4.24 N 8.42 Ni 17.63
Gef. C 50.37 H 4.20 N 8.54 Ni 17.26

Das *Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-nickel(II)-dihydrat* ist in Pyridin mit rotvioletter Farbe gut löslich, in allen anderen geprüften, organischen Lösungsmitteln unlöslich. Das an die 5. und 6. Koordinationsstelle angelagerte Wasser läßt sich durch 12stdg. Erhitzen bei 120°/2 Torr über P₂O₅ entfernen.

C₁₄H₁₀O₂N₂Ni (296.9) Ber. C 56.63 H 3.40 N 9.46 Ni 19.77
Gef. C 56.49 H 3.78 N 9.29 Ni 19.26

Der wasserfreie Komplex ist in Methanol, Äthanol und Butanol mäßig löslich, scheidet sich jedoch bei Wasserzugabe sofort wieder in Form des unlöslichen Dihydrats aus.

Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil)-kobalt(II)-dihydrat (IV, Me=Co): Eine Lösung von 1.2 g *II* in 200 ccm Methanol kocht man 2 Stdn. mit 1.25 g *Kobaltacetat* unter Rückfluß, stellt die rote Lösung über Nacht in den Kühlschrank, filtriert die roten Nadeln des Dihydrats ab, wäscht mit Methanol und trocknet bei 60° im Wasserstrahlvakuum über P₂O₅. Ausb. 1.5 g (89 % d. Th.).

$C_{14}H_{10}O_2N_2Co \cdot 2H_2O$ (333.2) Ber. C 50.46 H 4.23 N 8.41 Co 17.68
Gef. C 51.53 H 4.32 N 8.89 Co 17.74

Die Verbindung ist in Pyridin mit rotvioletter Farbe leicht löslich, in anderen organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich. Das koordinativ gebundene Wasser läßt sich durch 24stdg. Erhitzen auf 120°/2 Torr über P₂O₅ entfernen.

$C_{14}H_{10}O_2N_2Co$ (297.2) Ber. C 56.57 H 3.38 N 9.43 Co 19.83
Gef. C 56.29 H 3.84 N 9.43 Co 19.94

Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil)-zink(II)-dihydrat (IV, Me=Zn): Zur Darstellung wird wie bei IV, Me=Co, verfahren, wobei 1.1 g *Zinkacetat-dihydrat* verwendet werden. Ausb. 1.4 g (84 % d. Th.).

$C_{14}H_{10}O_2N_2Zn \cdot 2H_2O$ (339.7) Ber. C 49.50 H 4.15 N 8.25 Zn 19.25
Gef. C 49.32 H 4.02 N 8.31 Zn 19.97

Die dunkelroten Nadeln des Dihydrats sind lediglich in Pyridin mit violetter Farbe löslich.

Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil)-cadmium(II)-dihydrat (IV, Me=Cd) wurde mit 1.3 g *Cadmiumacetat* analog IV, Me=Co, dargestellt. Ausb. 80 % d. Th.

$C_{14}H_{10}O_2N_2Cd \cdot 2H_2O$ (386.7) Ber. C 43.48 H 3.67 N 7.25 Cd 29.06
Gef. C 43.44 H 3.13 N 6.87 Cd 29.45

Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil)-mangan(II)-dihydrat (IV, Me=Mn): 1.2 g *II* in 100 ccm Methanol und 1.25 g *Manganacetat-4H₂O* in 150 ccm Methanol werden in einem 500-ccm-Kolben, durch den Stickstoff geleitet wird, 2 Stdn. unter Sauerstoffausschluß am Rückflußkühler erhitzt. Nach 5stdg. Aufbewahren im Kühlschrank unter Stickstoff werden die dunkelroten Nadeln des Dihydrats abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 60°/2 Torr über P₂O₅ getrocknet.

$C_{14}H_{10}O_2N_2Mn \cdot 2H_2O$ (329.2) Ber. C 51.08 H 4.28 N 8.51 Mn 16.69
Gef. C 50.92 H 4.03 N 8.07 Mn 16.86

In Pyridin löst sich der Mangankomplex mit violetter Farbe, in allen anderen organischen Lösungsmitteln ist er schwer löslich.

Diacetyl-bis-(2-hydroxy-anil) (III): 22 g frisch sublimiertes *o-Amino-phenol* (0.2 Mol) werden in 200 ccm Methanol gelöst und 8.6 g *Diacetyl* (0.1 Mol) in 30 ccm Methanol hinzugefügt. Nach 1/2stdg. Kochen unter Rückfluß stellt man den Ansatz 12 Stdn. in den Kühlschrank, saugt dann die weißen Kristalle ab und kristallisiert aus ca. 1000 ccm Benzol um. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man 14.5 g (55 % d. Th.) weiße Nadeln, welche bei 60°/2 Torr getrocknet werden. Schmp. 227°.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44 Gef. C 71.31 H 5.89 N 10.52

Versuche zur Darstellung von Metallkomplexen des Diacetyl-bis-(2-hydroxy-anils): Je 1.3 g *III* (0.005 Mol), gelöst in 200 ccm Methanol, werden mit jeweils 0.005 Mol *Kupfer-*, *Kobalt-*, *Nickel-* oder *Uranylacetat* versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die klaren Lösungen zeigen bräunliche Verfärbungen, sind jedoch nicht durch definierte Lichtabsorptionsmaxima

im sichtbaren Spektralbereich charakterisiert, wie dies bei den meist tieffarbigem Innerkomplexen der Fall ist. Dementsprechend lassen sich auch keine metallhaltigen Komplexverbindungen isolieren. Die zurückgewonnene Substanz ist nach Elementaranalyse, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit III identisch (s. folg. Tabelle).

Umgesetztes Metall	Ausbeute an zurückgewonnenem Diacetyl-bis-[2-hydroxy-anil]
Co	523.0 mg = 52.3 %
Ni	614 mg = 61.4 %
UO ₂	612.1 mg = 61.2 %
Cu	614.2 mg = 61.4 %

Metallaustauschversuche und Ermittlung der relativen Stabilitäten der Komplexverbindungen des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils]: Die Lichtabsorptionsspektren der Metallverbindungen von I und II unterscheiden sich generell durch die wesentlich kürzerwelligen Absorptionsmaxima der erstgenannten Metallkomplexe (vgl. Abbild. 4). Das Entstehen oder Verschwinden eines Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-Komplexes läßt sich deshalb leicht durch Messung der Absorptionsspektren erkennen. Tab. 3 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

a) *Austausch der Metalle von Komplexen des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils] (II) auf Disalicylal-äthylendiamin (I):* Je 5 mg analysenreiner II-Komplex mit den in Tab. 3 in der ersten Spalte aufgeführten Zentralatomen werden in 100 ccm Pyridin gelöst und zu 5 ccm dieser Lösung 5 ccm I-Lösung in Pyridin (5 ccm enthalten 8.5 mg I, entspr. einem ca. 2fachen molaren Überschuß gegenüber den eingesetzten II-Komplexen) gegeben und 18 Stdn. bei Raumtemperatur zum Metallaustausch stengelassen. Danach wird bei den in Tab. 3 aufgeführten optischen Schwerpunkten das Spektrum durchgemessen und so festgestellt, ob die ursprüng-

Tab. 3. Tausch des Metallatoms von Komplexen des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils] (II) auf Disalicylal-äthylendiamin (I) bzw. von Komplexen des Disalicylal-äthylendiamins (I) auf Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] (II)

Metall	II		I		Austausch II + I			Austausch I + II		nicht ausgetauscht
	λ_{\max}	ϵ_{mol}	λ_{\max}	ϵ_{mol}	λ_{\max}	ϵ_{mol}	% ausgetauscht	λ_{\max}	ϵ_{mol}	
Co	556	11336	384	7813	384	7650	98	384	6415	
Ni	563	19629	417	7059	417	4770	68	417	8760	
Zn	570	2269	364	9942	—	—	—	364	10130	
UO ₂	606	12656	342	7231	606	6750	47	342	8840	
Cd	635	10719	—	—	635	6150	42	—	—	
Cu	—	—	371	11880	—	—	—	371	12790	

lich eingesetzte Komplexverbindung noch vorhanden ist, also kein Metallaustausch stattgefunden hat, oder ob das Absorptionsmaximum des Metallkomplexes von dem zugesetzten Komplexbildner auftritt. Da das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist, lassen sich aus den gemessenen Extinktionen auch halbquantitativ die Austauschgrade angeben (in % entstandener Komplexverbindung).

Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß die Bindung der Metalle an I stabiler ist als an II. Denn bei Zugabe von II zu den Metallkomplexen von I findet kein Metallaustausch statt, während die Metalle von den II-Verbindungen ohne weiteres an I geknüpft werden.

b) Tausch von Zentralatomen bei Zugabe von Metallacetaten zu verschiedenen Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-Komplexen: Den Lösungen von je 250 γ der in der ersten Spalte von Tab. 4 genannten II-Komplexe in 5 ccm Pyridin werden äquivalente Mengen des in Spalte 4 genannten Metallacetates in 5 ccm Pyridin zugefügt und 18 Stdn. bei Raumtemperatur zum

Tab. 4. Spektralphotometrische Verfolgung des Austausches von Metallatomen bei Zugabe von Metallacetaten zu verschiedenen Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-Komplexen

II-Komplex ein- gesetzt	rein		Zugabe von Metall- acetat	Zugabe- Komplex		erhaltener Komplex		
	λ_{\max}	ϵ_{mol}		λ_{\max}	ϵ_{mol}	λ_{\max}	ϵ_{mol}	ausgetauscht %
Cd	635	10719	Zn	570	2269	635	6150	ausgetauscht (42 %)
			Cu	—	—	—	—	ausgetauscht (100 %)
			Co	555	11336	555	3700	ausgetauscht (32 %)
			Ni	563	19297	563	6420	ausgetauscht (34 %)
			UO ₂	608	12656	608	7540	ausgetauscht (60 %)
			Mn	597	6580	597	4590	ausgetauscht (69 %)
Co	555	11336	Cd	635	10719	—	—	—
			Zn	570	2269	555	8920	nicht ausgetauscht
			Cu	—	—	555	5860	ausgetauscht (48 %)
			Ni	563	19297	563	8970	ausgetauscht (46 %)
			UO ₂	608	12656	608	9540	ausgetauscht (75 %)
			Mn	597	6580	**)	—	—
Ni	563	19297	Cd	635	10719	563	17520	nicht ausgetauscht
			Zn	570	2269	563	16440	nicht ausgetauscht
			Cu	—	—	563	16020	ausgetauscht (17 %)
			Cu *)	—	—	563	3470	ausgetauscht (82 %)
			Co	555	11336	563	15770	nicht ausgetauscht
			UO ₂	608	12656	563	14980	ausgetauscht (22 %)
			UO ₂ *)	608	12656	608	7320	ausgetauscht (59 %)
			Mn	597	6580	563	17100	nicht ausgetauscht
UO ₂	608	12656	Cd	635	10719	608	8480	nicht ausgetauscht
			Zn	570	2269	608	8390	nicht ausgetauscht
			Cu	—	—	608	9210	ausgetauscht (27 %)
			Cu *)	—	—	608	2290	ausgetauscht (88 %)
			Co	555	11336	608	8000	nicht ausgetauscht
			Ni	563	19297	608	8220	nicht ausgetauscht
			Ni *)	563	19297	608	2960	nicht ausgetauscht
			Mn	297	6580	608	7920	nicht ausgetauscht

*) 10-fache Zugabe an Metallacetat gegenüber voranstehendem Versuch.

**) Kein Maximum, nur Haltepunkt bei 435 m μ .

Austausch stengelassen. Danach wird das Spektrum gemessen und an den Lichtabsorptionsmaxima (Spalte 5 und 7) festgestellt, ob die ursprünglich eingesetzte Verbindung noch vorliegt oder ob ein Austausch der Zentralatome stattgefunden hat. An Hand der gemessenen Extinktionen lassen sich wiederum die Austauschgrade in % angeben.