

## DIETRICH WAGLER und EBERHARD HOYER

Komplexchemische Untersuchungen  
an *N*-substituierten 1.2-Diamino-äthanen, V<sup>1)</sup>

**Schwermetallkomplexe isomerer  
*N*-[2-(Pyridyl-(2) bzw. -(3))-äthyl]-1.2-diamino-äthane**

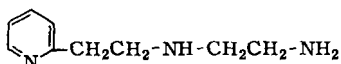
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 3. Oktober 1964)

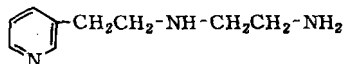
Es werden *N*-[2-(Pyridyl-(2))-äthyl]-1.2-diamino-äthan und *N*-[2-(Pyridyl-(3))-äthyl]-1.2-diamino-äthan dargestellt. Feste Komplexe dieser Amine mit Cu<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup> werden isoliert und ihre Eigenschaften erörtert.

Veranlaßt durch eine Arbeit von R. G. LACOSTE und A. E. MARTELL<sup>2)</sup> über die komplexchemischen Eigenschaften von *N*-[2-(Pyridyl-(2))-äthyl]-1.2-diamino-äthan (I) berichten wir von eigenen Untersuchungen dieses Liganden sowie über die erstmalige Darstellung und die Ligandeneigenschaften des isomeren *N*-[2-(Pyridyl-(3))-äthyl]-1.2-diamino-äthans (II), das interessante Vergleiche gestattet.

I wurde nach 2 Methoden synthetisiert. Die PROFFTSche Synthese<sup>3)</sup> aus 2-Vinylpyridin und Äthylendiamin konnte durch Vorgabe der Ausgangsstoffe Äthylendiamin: Vinylpyridin: Eisessig im Molverhältnis 10:4:1 auf eine Ausbeute



I



II

von 60% verbessert werden. Als zweiten Weg wählten wir die Darstellung aus 2-[2-Chlor-äthyl]-pyridin-hydrochlorid und Äthylendiamin, um Modellmaterial für die Analogdarstellung von Amin II in Händen zu haben, da dessen Synthese nach PROFFT infolge starker Polymerisationsneigung von 3-Vinyl-pyridin ausscheidet.

II erhielten wir aus Nicotinsäurehydrazid über Pyridin-aldehyd-(3)<sup>4)</sup>, β-[Pyridyl-(3)]-acrylsäure<sup>5)</sup>, β-[Pyridyl-(3)]-propionsäure<sup>6)</sup>, 3-[2-Amino-äthyl]-pyridin<sup>7)</sup>, 3-[2-Hydroxy-äthyl]-pyridin und 3-[2-Chlor-äthyl]-pyridin-hydrochlorid, das analog zu Weg 2 für Amin I umgesetzt wurde. Von beiden Aminen wurden mit Cu<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> und Zn<sup>II</sup> Chelate als Chloride hergestellt (aus I und Cu<sup>II</sup> auch ein Nitrat-Komplex), die sich im allgemeinen als 1:1-Komplexe erwiesen. Bei dem Versuch, einen 1:1-Komplex von Cu<sup>II</sup> mit Amin I als Chlorid darzustellen, wurde jedoch sowohl aus wäßriger als auch aus äthanolischer Lösung ein 2:1-Komplex erhalten, der selbst bei doppeltem Amin-

1) IV. Mittell.: E. HOYER, Z. anorg. allg. Chem. **312**, 282 [1961].

2) Inorg. Chemistry **3**, 881 [1964].

3) S. LOJACK und E. PROFFT, Rev. Chim. [Bucarest] **VII**, 405 [1962], C. A. **59**, 8696 [1963].

4) H. N. WINGFIELD, W. R. HARLAN und H. R. HANMER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5796 [1952].

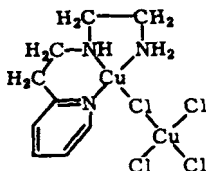
5) L. PANNIZON, Helv. chim. Acta **24 E**, 24 [1941].

6) K. W. MERZ und H. STOLTE, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **292**, 496 [1959].

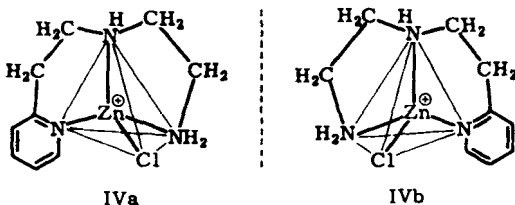
7) A. DORNOW und W. SCHACHT, Chem. Ber. **80**, 508 [1947].

überschuß noch ausfällt. Die tiefgrüne Farbe des festen Komplexes steht im Gegensatz zu der rein blauen Farbe der wäßrigen Lösung und läßt auf eine direkte Koordination von  $\text{Cl}^\ominus$  an  $\text{Cu}^{\text{II}}$  schließen. Unter Annahme einer planaren  $\text{CuCl}_4$ -Gruppierung, wie sie nach A. F. WELLS<sup>8)</sup> in  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CsCuCl}_3$  vorliegt, kommt dem Komplex die Struktur III zu. Das anomale Auftreten des 2:1-Komplexes in konzentrierter Lösung und im festen Zustand ist eindeutig auf die Gegenwart von  $\text{Cl}^\ominus$  zurückzuführen, da bei Vorgabe von Nitrat als Anion leicht der 1:1-Komplex erhalten wird.

Mit  $\text{Zn}^{\text{II}}$  konnte aus Äthanol ein 1:1-Komplex isoliert werden. Infolge der  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung wird beim  $\text{Zn}^{\text{II}}$  die tetraedrische Anordnung der Liganden bevorzugt. Die Asymmetrie von Amin I müßte am Tetraeder zu optischen Isomeren führen (IVa und b), die aber nicht getrennt isoliert wurden.



III



IVa

IVb

Beim Kobalt wurde aus I neben dem 1:1-Komplex von  $\text{Co}^{\text{II}}$  ein 1:2-Komplex von  $\text{Co}^{\text{III}}$  dargestellt. Die tiefrote Farbe der wäßrigen Lösung nach der Oxydation schlägt beim Einengen zunächst in der Hitze nach Grün um, das bei weiterem Einengen auch in der Kälte erhalten bleibt. Die grüne Farbe des aus der viskosen Masse auskristallisierenden Komplexes kann durch eine Verdrängung des Pyridinstickstoffes aus zwei Koordinationsstellen und Koordinieren von 2  $\text{Cl}^\ominus$  erklärt werden, wenn man mit den analogen Komplexen  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ <sup>9)</sup> und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{HSO}_4$ <sup>10)</sup> vergleicht, die ebenfalls tiefgrün sind.

Die relativ schwache Bindung des Pyridinstickstoffs zu  $\text{Co}^{\text{III}}$  kann bei hoher  $\text{Cl}^\ominus$ -Konzentration — noch leichter in der Hitze — aufgebrochen werden, wobei das  $\text{Cl}^\ominus$  den Pyridinstickstoff als Ligand verdrängt ( $\text{V} \rightarrow \text{VI}$ ).

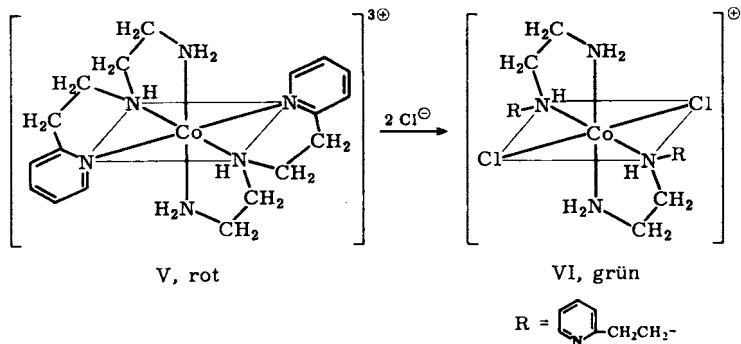
Bei der Darstellung des analogen Komplexes mit Nitrat als Anion trat erwartungsgemäß die Farbänderung von Rot nach Grün nicht auf. Der Komplex konnte allerdings

<sup>8)</sup> „Structural Inorganic Chemistry“, Clarendon Press, Oxford 1950; J. chem. Soc. [London] 1947, 1662.

<sup>9)</sup> W. C. FERNELIUS, Inorganic Syntheses II, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York 1946.

<sup>10)</sup> A. WERNER und A. KLEIN, Z. anorg. allg. Chem. 14, 29 [1897].

nicht analysenrein isoliert werden. Die grüne Farbe des komplexen Chlorides ist also auf eine direkte Koordination von  $\text{Cl}^-$  zurückzuführen. Aus Vergleichen mit grünen Chloro-ammin-Komplexen wird *trans*-Konfiguration angenommen. Die analogen *cis*-Verbindungen sind violett, z. B.  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}]\text{Cl}^{(11)}$ .



Mit II als Ligand konnten von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  die 1:1-Komplexe und von  $\text{Co}^{\text{II}}$  ein 1:2-Komplex als Chloride dargestellt werden. Der Versuch, 1:1-Komplexe von  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}$  durch Vorgabe des entsprechenden Molverhältnisses zu erhalten, scheiterte, da in beiden Fällen Mehrkernkomplexe erhalten wurden, die auf Grund der Analyse die wahrscheinliche Zusammensetzung von 4:3 besitzen.

Ein Koordinieren des Pyridinstickstoffs beim Amin II am gleichen Zentralatom würde zu einem 7-Ring führen, in den ein Teil des Pyridinringes eingeschlossen ist. Die Ringspannung ist dabei so groß, daß mit Sicherheit eine Koordination am gleichen Zentralatom ausgeschlossen werden kann. Eine Koordination ist nur an einem anderen Zentralatom möglich, was gleichbedeutend mit Mehrkernkomplexbildung ist. Beim Kobalt ist die Mehrkernkomplexbildung noch dadurch begünstigt, daß in alkoholischer Lösung relativ wenig Liganden vorhanden sind, die zur Koordination herangezogen werden können, um die Koordinationszahl 6 zu erreichen. Deshalb ist das Bestreben vorhanden, auch den Pyridinstickstoff mit in die Koordination einzubeziehen, und es werden Mehrkernkomplexe gebildet.

Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL, dem Direktor des Institutes, danken wir für förderndes Interesse und die Überlassung von Institutsmitteln.

Die Firma Dr. F. RASCHIG GMBH, CHEMISCHE FABRIK LUDWIGSHAFEN A. RH., stellte uns in dankenswerter Weise Pyridin-3-aldehyd zur Verfügung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*3-[2-Chlor-äthyl]-pyridin-hydrochlorid*: Zu 17.7 g (150 mMol)  $\text{SOCl}_2$  werden unter Kühlen und Rühren 6.2 g (50 mMol) *3-[2-Hydroxy-äthyl]-pyridin* in 15 ccm Chloroform unter Wasserausschluß getropft (40 Min.). Man erwärmt anschließend 1 Stde. im Wasserbad, dessen Temperatur dabei von 45 auf 75° gesteigert wird, destilliert dann  $\text{CHCl}_3$  und überschüss.  $\text{SOCl}_2$  i. Vak. ab und löst den gelbbraunen Rückstand in 30 ccm Äthanol. Beim

<sup>11)</sup> A. WERNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3279 [1911].

Kühlen im Eisbad scheiden sich blaßgelbe, nadelförmige Kristalle ab, die mit 30 ccm absol. Benzol und 10 ccm absol. Äther gewaschen werden. Aus der Mutterlauge kann man durch Einengen und Fällen mit Äther weiteres Produkt gewinnen. Schmp. 154°, Aush. 7.5 g (85%).

*N*-[2-(Pyridyl-(3))-äthyl]-1,2-diamino-äthan (II): Man tropft zu 52 g (0.88 Mol) Äthylen-diamin bei guter Kühlung (<20°) 19 g (0.107 Mol) 3-[2-Chlor-äthyl]-pyridin-hydrochlorid in 80 ccm Methanol. Dann wird noch 1.5 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Überschüss. Äthylendiamin und Methanol werden i. Vak. abdestilliert. Den teilweise kristallin erstarrten Rückstand löst man in 200 ccm Äthanol in der Wärme, versetzt mit der dem Cl<sup>-</sup>-Gehalt äquivalenten Menge äthanol. Kalilauge (12.1 g) und erhitzt noch 1.5 Stdn. auf dem Wasserbad. Zur Vervollständigung der KCl-Fällung läßt man über Nacht im Eisschrank stehen. Die Fraktionierung der filtrierten Lösung ergibt II als gelbliches, viskoses Öl, löslich in Wasser, Äthanol, Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Ausb. 10.6 g (60%), Sdp.<sub>0.06</sub> 107–109°,  $n_D^{25}$  1.5356,  $d_4^{20}$  1.0381.

$C_9H_{15}N_3$  (165.2) Ber. N 25.43 Gef. N 25.59

*Trihydrochlorid*: 2.0 g Amin löst man in 75 ccm Äthanol und versetzt die erwärmte Lösung mit äthanol. Salzsäure. Zunächst fällt das Dihydrochlorid in seidenglänzenden Blättchen aus, die sich mit überschüss. äthanol. Salzsäure wieder lösen. Beim Umschlag von Methyloorange fällt schließlich das Trihydrochlorid aus. Man kristallisiert aus Methanol/Äthanol (1 : 4) um und trocknet bei 100°. Schmp. 183–185°, Ausb. 3.2 g (97%).

$C_9H_{18}N_3Cl$  (274.6) Ber. Cl 38.69 Gef. Cl 38.71

*Kupferkomplex*  $[Cu(C_9H_{15}N_3)]Cl_2 \cdot H_2O$ : 275 mg (1.0 mMol) II  $\cdot 3HCl$  in 80 ccm Wasser werden mit 20 ccm 0.05 *m*  $CuCl_2$  versetzt. Man neutralisiert genau durch Zugabe von 6 ccm 0.5 *m* KOH und sättigt mit KCl. Der zunächst flockig fallende *Cu*-Komplex wird bei weiterem Rühren kristallin. Blaues Kristallpulver, Schmp. 175–176° (Zers.).

$C_9H_{15}Cl_2CuN_3 \cdot H_2O$  (317.7) Ber. Cu 20.00 Gef. Cu 19.82

*Nickelkomplex*  $[Ni(C_9H_{15}N_3)]Cl_2 \cdot 3H_2O$ : Zu 740 mg (5.7 mMol) wasserfreiem  $NiCl_2$  in 50 ccm heißem Äthanol werden tropfenweise 950 mg (5.7 mMol) II in 70 ccm wäbr. Äthanol gegeben. Anfangs löst sich der sich an der Eintropfstelle bildende Niederschlag immer wieder auf, bleibt aber am Ende erhalten. Das hellblaue Kristallpulver wird mit Äthanol gewaschen. Ab 205° tritt ohne Schmelzen Zersetzung ein.

$C_9H_{15}Cl_2Ni \cdot 3H_2O$  (348.9) Ber. Ni 16.76 Gef. Ni 15.87

*Kobaltkomplex*  $[Co(C_9H_{15}N_3)_2]Cl_2$ :  $CoCl_2$  und II werden im Molverhältnis 1 : 2 in äthanol. Lösung wie oben zusammengegeben. Nach starkem Einengen fällt der Komplex als rotvioletter kristalliner Niederschlag. Schmp. 170° (Zers.).

$C_{18}H_{30}Cl_2CoN_6$  (460.3) Ber. Co 12.81 Gef. Co 13.34

*Kobaltmehrkernkomplex*  $[Co_4(C_9H_{15}N_3)_3]Cl_8 \cdot 5H_2O$ : Bei Vorgabe des Molverhältnisses 1 : 1 erhält man auf analoge Weise den Komplex als blaugrünes Kristallpulver, unlöslich in Äther, Methanol, Äthanol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, löslich in Wasser, heißem Dimethylformamid. Schmp. 272° (Zers.).

$C_{27}H_{45}Cl_8Co_4N_9 \cdot 5H_2O$  (1105.2) Ber. Cl 25.68 Co 21.33 Gef. Cl 25.91 Co 21.41

*Zinkmehrkernkomplex*  $[Zn_4(C_9H_{15}N_3)_3]Cl_8 \cdot 3H_2O$ : Bei der Darstellung wie oben ist sehr oft mit dem Glasstab zu reiben, da der Komplex sonst schmierig ausfällt. Farbloses Kristallpulver, Schmp. 243° (Zers.).

$C_{27}H_{45}Cl_8Zn_4 \cdot 3H_2O$  (1094.9) Ber. Cl 25.89 Zn 23.88 Gef. Cl 25.71 Zn 24.18

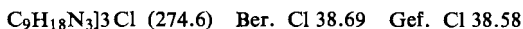
*2-[2-Chlor-äthyl]-pyridin hydrochlorid*: Darstellung wie unter Amin II beschrieben; gelbliche bis braune Nadeln, stark hygroskopisch, Ausb. 39%.

*N-[2-(Pyridyl-(2))-äthyl]-1.2-diamino-äthan (I)*

a) Analog zu PROFFT<sup>3)</sup> werden 40 g Äthylendiamin (0.66 Mol), 28 g 2-Vinyl-pyridin (0.266 Mol) und 4 g Eisessig (0.066 Mol) umgesetzt. Ausb. 26 g (60%), Sdp.<sub>0.09</sub> 98°,  $n_D^{20}$  1.5382.

b) Nach Umsetzung, wie bei II beschrieben, Sdp.<sub>0.13</sub> 102–104°,  $n_D^{20}$  1.5379, Ausb. 41%.

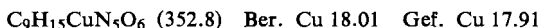
*Trihydrochlorid*: Schmp. 162–163°.



*Kupferkomplex [Cu(C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)] [CuCl<sub>4</sub>]*: 1.65 g I (10 mMol) werden in 50 ccm 0.2 m CuCl<sub>2</sub> gelöst. Ein in geringen Mengen ausfallender Niederschlag wird abfiltriert. Man engt das Filtrat auf dem Dampfbad ein, wobei der Komplex in tief dunkelgrünen Prismen kristallisiert, wäscht mit Aceton und trocknet auf Ton, Schmp. 199° (Zers.).



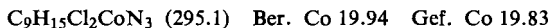
*Kupferkomplex [Cu(C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*: Zu einer heißen Lösung von 1.65 g I (10 mMol) in 60 ccm Äthanol tropft man 2.413 g (10 mMol) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in 60 ccm Äthanol. Kurz vor Ende der Zugabe kristallisiert der Komplex nahezu quantitativ in blauen, seidenglänzenden, quadratischen Blättchen aus. Ab 220° Zersetzung ohne Schmelzen.



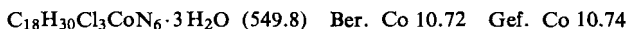
*Nickelkomplex [Ni(C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O*: Darstellung wie vorstehend. Da der Komplex leichter löslich ist, muß man die Lösung einengen. Türkisfarbendes Kristallpulver, Schmp. 254° (Zers.).



*Kobaltkomplex [Co(C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)]Cl<sub>2</sub>*: Dunkelgrünes Kristallpulver, Schmp. 171–172°.



*Kobalt(III)-Komplex [Co(C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O*: Man löst 1.66 g I (10 mMol) in 100 ccm 0.05 m CoCl<sub>2</sub> und saugt eine halbe Stde. lang Luft durch die Lösung. Zur Neutralisation der bei der Oxydation entstehenden Hydroxyl-Ionen gibt man 100 ccm 0.1 n HCl zu. Man engt auf dem Dampfbad ein, bis eine dunkelrotbraune, viskose Masse zurückbleibt, gibt noch 15 ccm 2 n HCl zu und dampft soweit ein, bis die Farbe nach Tiefgrün umschlägt. Sollte die Farbe beim Abkühlen wieder rotbraun werden, dampft man weiter ein, bis die viskose Masse auch in der Kälte die grüne Farbe behält. Nach Anrühren mit wenig Aceton und wiederholtem Reiben mit dem Glasstab kristallisiert der Komplex beim Stehenlassen im Kühlschrank nach einigen Tagen aus. Der dunkelgrüne Kristallbrei wird scharf abgesaugt und mit wenig 2 n HCl und Äthanol gewaschen. Dunkelgrüne Nadeln, Schmp. 214°.



*Zinkkomplex [Zn(C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)]Cl<sub>2</sub>*: Darstellung aus äthanol. Lösung wie oben. Einige Tropfen Wasser im Alkohol begünstigen die Kristallisation, da sonst leicht schmierige Produkte ausfallen. Farbloses Kristallpulver, Schmp. 170°.

