

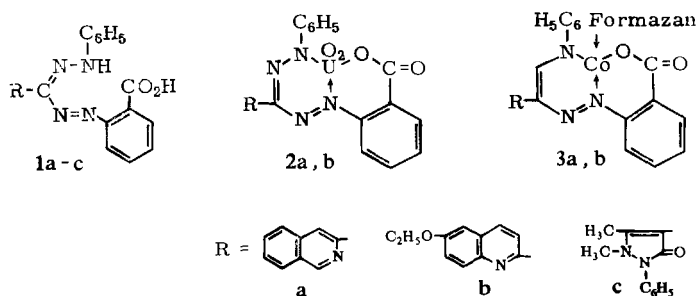
Muvaffak Seyhan und Neclâ Sargin¹⁾

Notiz über Uran- und Kobaltkomplexe heterocyclisch substituierter Formazane

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Istanbul

(Eingegangen am 7. Januar 1966)

Formazane **1** mit einem Stickstoffheterocyclus als Rest **R** erwiesen sich zur Darstellung von Urankomplexen als besonders geeignet. Bei **R** = Chinolyl-(2)²⁾, 5,6-Benzo-chinolyl-(2)³⁾, 4-Methyl-pyridyl⁴⁾ und Chinolyl-(8)⁵⁾ wurde ein UO_2 : Formazan-Verhältnis von 1 : 1 gefunden; mit Resten **R** = Benzthiazolyl-(2)⁶⁾, 6-Methyl-pyridyl-(2)⁴⁾ und 6-Methyl-chinolyl-(2)⁵⁾ dagegen 1 : 2.



In dieser Arbeit wurden die Formazane **1a** – **c** dargestellt und zu Komplexen umgesetzt. **1a** und **1b** liefern in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen²⁻⁵⁾ durch kurzes Erwärmen mit Uranylacetat Urankomplexe (**2a, b**) mit einem UO_2 /Formazan-Verhältnis 1 : 1. Hier ist die Koordinationszahl von Uran 5, die sechste Koordinationsstelle dürfte vom Elektronenpaar am Stickstoff besetzt werden.

Mit Kobaltchlorid-hexahydrat liefern **1a** und **1b** in warmer alkoholischer Lösung die tiefenfarbigen Komplexe **3a** und **3b** mit einem Co:Formazan-Verhältnis von 1 : 2, in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von Seyhan⁷⁾ sowie Schetty und Mitarbb.⁸⁾

Versuche, Nickel- und Kupferkomplexe vom Antipyryl-Derivat **1c** darzustellen, führten nicht zu einheitlichen Verbindungen und wurden zunächst zurückgestellt.

Den zur Darstellung von **1a** benötigten Isochinolin-aldehyd-(3) stellten wir durch Oxydation von 3-Methyl-isochinolin mit Selendioxyd dar.

¹⁾ Teil der Dissertat. N. Sargin, Univ. Istanbul 1964.

²⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. **87**, 399 (1954).

³⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. **88**, 215 (1955).

⁴⁾ M. Seyhan und W. C. Fernelius, Chem. Ber. **90**, 220 (1957).

⁵⁾ M. Seyhan und W. C. Fernelius, J. org. Chemistry **22**, 219 (1957).

⁶⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. **88**, 648 (1955).

⁷⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. **87**, 1125 (1954).

⁸⁾ F. Baffà, P. Lienhard, E. Steiner und G. Schetty, Helv. chim. Acta **46**, 1375 (1963).

Beschreibung der Versuche

Isochinolin-aldehyd-(3): Die klare Lösung von 3 g *3-Methyl-isochinolin* in 60 ccm frisch dest. Nitrobenzol wurde unter allmählichem Zusatz von frisch dargestelltem und *unsublimiertem Selendioxid* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die heiß abfiltrierte klare Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei nur Nitrobenzol überging, der Rückstand mit Äther ausgezogen, die Ätherschicht mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Aus 50-proz. Äthanol 1.25 g (38%) *Aldehyd* in hellgelben Kristallen vom Schmp. 41–42°.

$C_{10}H_7NO$ (157.2) Ber. N 8.91 Gef. N 8.72

Isochinolin-aldehyd-(3)-phenylhydrazon: Gelbe Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 172–173°.

$C_{16}H_{13}N_3$ (247.3) Ber. N 16.99 Gef. N 17.30

Isochinolin-aldehyd-(3)-[4-nitro-phenylhydrazon]: Dunkelbraune Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 233–234°.

$C_{16}H_{12}N_4O_2$ (292.3) Ber. N 19.17 Gef. N 19.25

Isochinolin-aldehyd-(3)-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]: Dunkelrote Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 248–249°.

$C_{16}H_{11}N_5O_4$ (337.3) Ber. N 20.76 Gef. N 20.51

N-Phenyl-N'-(2-carboxy-phenyl)-C-[isochinolyl-(3)]-formazan (1a): 300 mg *Anthranilsäure* werden in 1.3 ccm konz. *Salzsäure* mit einer konz. Lösung von 220 mg *Natriumnitrit* bei -5° diazotiert. Dazu wird eine Lösung von 500 mg *Isochinolin-aldehyd-(3)-phenylhydrazon* und 450 mg *Natriumhydroxid* in 250 ccm Methanol bei 0° gegeben. Das Gemisch wird sofort tiefrot. Nach 2stdg. Aufbewahren in der Kälte fällt **1a** auf Zusatz von Wasser aus. Rote Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 231–232° (Zers.); Ausb. 200 mg (40%).

$C_{23}H_{17}N_5O_2$ (395.4) Ber. C 69.85 H 4.84 N 17.71 Gef. C 69.27 H 4.58 N 17.00

Uranylkomplex 2a: Die äthanol. Lösungen von 50 mg **1a** und 50 mg *Uranylacetat* werden bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht und kurze Zeit erwärmt. Nach Erkalten wird abgesaugt und mehrmals mit Äthanol nachgewaschen. Dunkelrote Mikrokristalle, die bei 320° noch nicht geschmolzen waren. Ausb. 50 mg (62%).

$C_{23}H_{15}N_5O_4U$ (663.5) Ber. N 10.55 Gef. N 10.70

Kobaltkomplex 3a: Die äthanol. Lösungen von 100 mg **1a** und 70 mg *Kobaltchlorid-hexahydrat* werden bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Die grüne Lösung wird noch 2 Stdn. erwärmt und über Nacht stehengelassen. Dann werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit kaltem Äthanol vorsichtig nachgewaschen. Schwarzgrüne Mikrokristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 316–318°. Ausb. 50 mg (47%).

$C_{46}H_{32}N_{10}O_4Co$ (846.7) Ber. N 16.52 Gef. N 16.60

6-Äthoxy-chinolin-aldehyd-(2)⁹⁾: Dargestellt durch Oxydation von 2.5 g *6-Äthoxy-2-methyl-chinolin* mit 3 g frisch dargestelltem und *unsublimiertem Selendioxid*. Farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 106–107°. Ausb. 700 mg.

6-Äthoxy-chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon: Gelbe Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 155–156°.

$C_{18}H_{17}N_3O$ (291.4) Ber. N 14.43 Gef. N 14.10

⁹⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. **92**, 1481 (1959).

N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[6-äthoxy-chinolyl-(2)]-formazan (**1b**): Dargestellt analog **1a** durch Kupplung von 275 mg diazotierter *Anthranilsäure* mit 450 mg 6-Äthoxy-chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydraxon und 400 mg *Natriumhydroxid* in 180 ccm Methanol. Rote Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 215–216° (Zers.). Ausb. 350 mg (24%).

$C_{25}H_{21}N_5O_3$ (439.5) Ber. N 15.93 Gef. N 15.77

Uranylkomplex 2b: Dargestellt analog **2a** aus je 50 mg **1b** und *Uranylacetat*. Dunkelrote Mikrokristalle, die bei 320° noch nicht geschmolzen waren. Ausb. 60 mg (74%).

$C_{25}H_{19}N_5O_5U$ (707.5) Ber. N 9.89 Gef. N 9.31

Kobaltkomplex 3b: Dargestellt analog **3a** aus 200 mg **1b** und 120 mg *Kobaltchlorid-hexahydrat*. Grüngraue Mikrokristalle vom Schmp. 224–225° (Zers.). Ausb. 50 mg.

$C_{50}H_{40}N_{10}O_6Co$ (935.9) Ber. N 14.89 Gef. N 14.90

N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[antipyryl-(4)]-formazan (**1c**): 550 mg *Anthranilsäure* werden in 2.2 ccm konz. *Salzsäure* mit einer konz. Lösung von 340 mg *Natriumnitrit* bei –5° diazotiert. Der Diazoniumlösung wird eine Lösung von 950 mg *Antipyrin-aldehyd-(4)-phenylhydraxon*¹⁰ und 950 mg *Natriumhydroxid* in 250 ccm Methanol bei 0° zugegeben. Das Gemisch wird sofort tiefrot. Nach 2 Stdn. fällt auf Zusatz von Wasser zur kalten Lösung **1c** aus. Ziegelrote Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 203–204°. Ausb. 400 mg (31%).

$C_{25}H_{22}N_6O_3$ (454.5) Ber. C 66.08 H 4.89 N 18.50 Gef. C 66.59 H 5.46 N 18.73

¹⁰ K. Bodendorf, J. Mildner und T. Lehmann, Liebigs Ann. Chem. **563**, 6 (1949).

[5/66]

© Verlag Chemie, GmbH. 1966 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 – Fernsprecher Sammelnummer 3635 – Fernschreiber 465516 vchwh d – Telegrammadresse: Chemie Verlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. – Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 260. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 23. – Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. – Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.