

Georg Manecke und Jürgen Gauger

Notiz über chelatbildende Kondensationsprodukte aus cyclischen 1.2-Dionen und 2-Amino-phenol

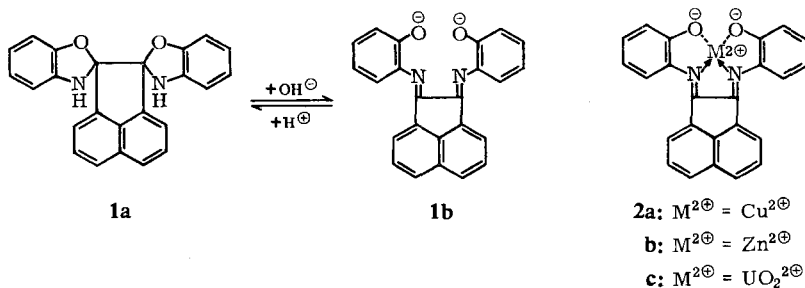
Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 26. Februar 1968)

Im Gegensatz zum chelatbildenden Bibenzoxazoliny[(2.2')/Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-System¹⁻³⁾ waren mit den entsprechenden Kondensationsprodukten aus substituiertem Glyoxal und 2-Amino-phenol keine Chelate erhältlich. Großräumige Substituenten der zur Kondensation verwendeten 1.2-Dione verhindern die Anordnung der chelatbildenden Gruppen in einer Ebene⁴⁾.

Durch Kondensation von cyclischen 1.2-Dionen mit 2-Amino-phenol vermieden wir diese sterische Hinderung durch Ringschluß und gelangten zu neuartigen Chelatbildnern mit Hydroxyanil-Gruppierungen. Aus Acenaphthenchinon und 2-Amino-phenol in siedendem Benzol erhielten wir das 2.2'-[Naphthylen-(1.8)]-bibenzoxazoliny[(2.2')] (**1a**).

Im IR-Spektrum von **1a** tritt die Bande der NH-Deformationsschwingung bei 1635, die der NH-Valenzschwingung bei 3400 und die Anilinbande bei 1600/cm auf, während die C=O-Valenzschwingung nicht mehr erscheint. Fügt man zur gelben Lösung von **1a** Alkali, so entsteht das tiefrote Dianion der Schiffischen Base **1b**; Ansäuern liefert **1a** zurück.



Das Gleichgewicht $\text{1a} \rightleftharpoons \text{1b}$ ist bereits in neutraler oder schwach saurer Lösung durch Zugabe von solchen Metallionen zu verschieben, die mit der Bis-hydroxyanil-Gruppierung besonders wenig dissoziierte Chelate bilden. Aus alkoholischer Lösung von **1a** unter Zusatz der entsprechenden Metallacetate und Acetatpuffer wurden die Chelate **2a**, **2b** und **2c** isoliert. Diese fallen als violett-schwarze, feinkristalline Pulver aus und sind in Alkoholen wenig, in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid besser löslich. Die Lösungen der Chelate sind tiefviolett (Cu-Chelat), braunviolett (Uranylchelate) bzw. tiefrot (Zn-Chelat). In den IR-Spektren tritt die C=N-Valenzschwingungsbande bei den Chelaten **2a—c** bei 1575—1580 auf, während

1) E. Bayer und G. Schenk, Chem. Ber. 93, 1184 (1960).

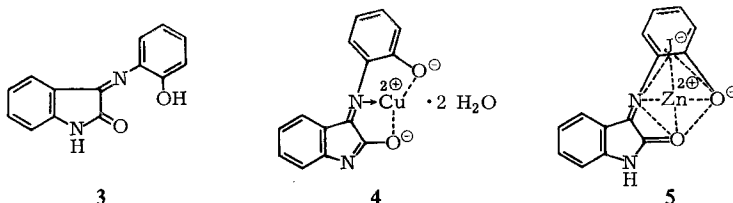
2) E. Bayer, Angew. Chem. 76, 76 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 325 (1964).

3) I. Murase, Bull. chem. Soc. Japan 32, 827 (1959).

4) E. Bayer, Chem. Ber. 90, 2325 (1957).

der durch graphische Mittelungsverfahren erhaltene Mittelwert einer normalen C=N-Absorption bei 1625/cm liegt⁵⁾. Die Verschiebung um 45–50/cm von diesem Mittelwert nach einer kleineren Wellenzahl kann auf die Ausbildung eines mesomeriestabilisierten heterocyclischen Chelatringes zurückgeführt werden. Nach *Bayer* und *Häfelinger* kann aus der Abweichung vom statistischen Mittelwert der C=N-Valenzschwingung auf die π -Bindungsordnung p der CN-Doppelbindung geschlossen werden⁵⁾; der hier ermittelte p -Wert liegt bei 0.75. Dies entspricht etwa den Werten, die auch bei den Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-Chelaten gefunden wurden.

Bei der Kondensation von Isatin mit 2-Amino-phenol in siedendem Benzol wurde das Isatin-3-[2-hydroxy-anil] (**3**) erhalten. Die α -ständige C=O-Gruppe des Isatins kondensiert unter diesen Bedingungen nicht, da ihre Carbonyl-Reaktivität als Säureamid abgeschwächt ist. Im IR-Spektrum von **3** tritt bei 1675/cm die C=N-Valenzschwingungsbande und bei 1725/cm die C=O-Bande auf.



Die gelborangefarbene Lösung von **3** in Äthanol oder Aceton färbt sich bei Zusatz von Hydroxyionen intensiv rot, was auf die Bildung des mesomeren Anions hinweist. Durch Umsetzung mit Kationen unterschiedlicher Chelatbildungstendenz entstehen in neutraler oder schwach saurer Lösung verschiedene Chelate.

1. Mit Kupferacetat in Aceton/Wasser entsteht fast quantitativ das tiefviolette Isatin-3-[2-hydroxy-anil]-kupfer(II), das als Dihydrat **4** ausfällt. (Ob die beiden Wassermoleküle in der Lage sind, zwei Koordinationsstellen des Kupferkations zu besetzen, so daß dem Cu^{2+} hier die Koordinationszahl 5 zukommt^{6–8)}, kann hier nicht entschieden werden.) Das Fehlen der C=O- und der NH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum bestätigt die Struktur.

2. Mit ZnJ_2 in wasserfreiem Methanol wird ein Chelat erhalten, dem man die Struktur **5** zuordnen könnte. Im IR-Spektrum von **5** tritt im Gegensatz zum Chelat **4** die C=O-Valenzschwingung bei 1700/cm und die NH-Valenzschwingung bei 3320/cm auf. Im Zinkchelate **5** müßte demnach der Ligand in der Lactamstruktur vorliegen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt. Sämtliche IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen, Modell 237, der mit einem Polystyrol-Film geeicht war, aufgenommen.

2.2'-[Naphthylen-(1,8)]-bibenzoxazolinyll-(2,2') (**1a**): 9.1 g (0.05 Mol) *Acenaphthenchinon* werden mit 11.0 g (0.10 Mol) *2-Amino-phenol* in 1000 ccm Benzol $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die auf 40° abgekühlte Reaktionslösung wird schnell durch ein Faltenfilter gegossen und der dunkle Filtrückstand verworfen. Über Nacht läßt man im Kühlschrank erkalten, nutsch danach die durch 2-Amino-phenol und rotbraune Nebenprodukte verunreinigte gelbe Sub-

⁵⁾ *E. Bayer* und *G. Häfelinger*, Chem. Ber. **99**, 1689 (1966).

⁶⁾ *H. A. Liebhafsky*, J. chem. Educat. **23**, 341 (1946).

⁷⁾ *H. Diehl*, Chem. Reviews **21**, 39 (1937).

⁸⁾ *G. Gattow*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **11**, 377 (1958).

stanz ab und trocknet bei 50° i. Vak. Dann wird dreimal mit wenig Aceton digeriert, jedesmal abgesaugt und erneut bei 50° i. Vak. getrocknet. Ausb. 15.0 g (82%). Schmp. (aus Äther) 172–173°.

$C_{24}H_{16}N_2O_2$ (364.4) Ber. C 79.11 H 4.43 N 7.69 Gef. C 79.17 H 4.57 N 7.62

Acenaphthenchinon-bis-[2-hydroxy-anil]-kupfer(II) (2a): Zu einer heißen Lösung von 0.50 g **1a** in 150 ccm Methanol fügt man einen Überschuß an $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ hinzu und erhitzt 30 Min. unter Rückfluß. Das Chelat wird abgesaugt und erschöpfend mit Methanol extrahiert. Ausb. 0.50 g (85%). Ab ~300° allmähliche Erweichung, bei 350° noch nicht völlig geschmolzen.

$CuC_{24}H_{14}N_2O_2$ (425.9) Ber. C 67.68 H 3.31 N 6.59 Gef. C 67.45 H 3.33 N 6.58

Acenaphthenchinon-bis-[2-hydroxy-anil]-zink(II) (2b): Darstellung analog **2a**. Ausb. 0.52 g (89%). Schmp. > 350°.

$ZnC_{24}H_{14}N_2O_2$ (427.8) Ber. C 67.41 H 3.30 N 6.55 Gef. C 67.47 H 3.45 N 6.55

Acenaphthenchinon-bis-[2-hydroxy-anil]-uranyl (2c): Die heißen Lösungen von 0.50 g **1a** in 150 ccm Äthanol und etwas mehr als der berechneten Menge $UO_2(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ in 400 ccm siedendem Äthanol werden vereinigt. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. wird das Chelat abgesaugt und erschöpfend mit Methanol extrahiert: 0.43 g (68%). Schmp. > 350°.

$UC_{24}H_{14}N_2O_4$ (632.4) Ber. C 45.58 H 2.23 N 4.43 Gef. C 45.45 H 2.26 N 4.29

Isatin-3-[2-hydroxy-anil] (3): 9.0 g *Isatin* und 6.6 g *2-Amino-phenol* werden in 700 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die auf 50° abgekühlte Reaktionslösung wird schnell durch ein Faltenfilter gegossen, der dunkle Rückstand im Filter wird verworfen. Die benzol. Lösung läßt man im Kühlschrank erkalten; die Kristalle werden abgesaugt und bei 50° i. Vak. getrocknet. Durch Sublimation (30 Min. bei 140–150°) wird die rotorangefarbene Substanz von dem bei dieser Temp. flüchtigen *2-Amino-phenol* befreit. Ausb. 11.5 g (79%), Schmp. (aus Äthanol) 193°.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.2) Ber. C 70.56 H 4.32 N 11.80 Gef. C 70.59 H 4.13 N 11.52

Isatin-3-[2-hydroxy-anil]-kupfer(II)-dihydrat (4): Die Lösung von 4.0 g **3** in 100 ccm Aceton wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit überschüss. gesättigter wäbr. *Kupferacetat*-Lösung versetzt; nach 2 Stdn. saugt man ab. Das sehr feinkristalline, schwer zu reinigende Chelat wird zunächst bei 50° i. Vak. getrocknet und im Mörser zerrieben. Anschließend läßt sich die Substanz mit Methanol erschöpfend extrahieren. Ausb. 5.5 g (97%). Schmp. > 350°.

$CuC_{14}H_8N_2O_2 \cdot 2H_2O$ (335.8) Ber. C 50.08 H 3.60 N 8.38 Gef. C 50.77 H 3.62 N 7.84 (Die im Gegensatz zu den Chelaten **2a–c** hier etwas größeren Abweichungen von den berechneten Werten lassen sich dadurch erklären, daß die Bildung von Chelathydraten nicht immer völlig stöchiometrisch erfolgt, da ein Teil der mit dem Fremdliganden H_2O zu besetzenden Koordinationsstellen unbesetzt bleiben kann.)

Isatin-3-[2-hydroxy-anil]-zink(II)-jodid (5): 2.0 g **3** in 100 ccm Methanol werden mit einem Überschuß einer Lösung von ZnJ_2 in Methanol versetzt. Über Nacht scheiden sich dunkelrote Kristalle aus, die abgesaugt, 5 mal mit Methanol, 10 mal mit ca. 50° heißem Wasser und noch einmal mit Methanol gewaschen werden: 2.5–2.9 g (70–80%). Schmp. > 350°.

$ZnC_{14}H_9N_2O_2J$ (429.5) Ber. C 39.15 H 2.11 N 6.55 Gef. C 39.60 H 2.24 N 6.43