

218. Tricyclische Cu^{II}- und Ni^{II}-Chelate aus 2,2'-Bis-(2-hydroxyarylo)-biphenyl bzw. -diphenylsulfid

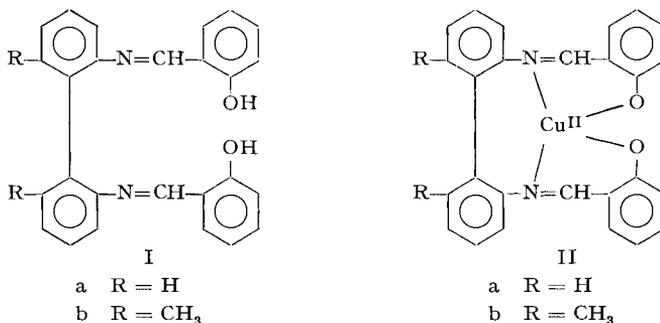
von G. Schetty und M. Eder

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG., Basel

(28. IX. 68)

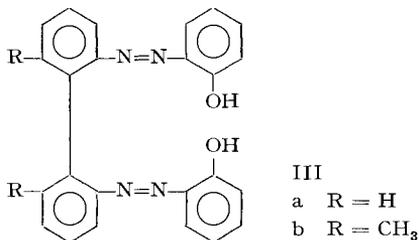
Summary. Tricyclic Cu^{II} and Ni^{II} chelates are produced from some 2,2'-bis-(2-hydroxyaryl)-biphenyls and -diphenyl sulphides. From their electron spectra it is concluded that in the Ni complexes of the azo-biphenyl dyestuffs the central atom is coordinated in a different way (probably planar) from that in the corresponding Cu complexes. On the other hand, the valences of both metals in the azo-diphenyl sulphide complexes seem to have the same steric arrangement. This arrangement is probably the same as that of the Cu^{II} ion in the azobiphenyl dyestuffs, which could be tetrahedral.

In den «Bisazomethinen» Ia und Ib haben LIONS & MARTIN [1] vierzählige Liganden gefunden, die mit Cu^{II}-Ionen die Chelate IIa und IIb zu bilden vermögen. Die entsprechenden Ni^{II}-Chelate konnten nicht beobachtet werden, jedoch liessen



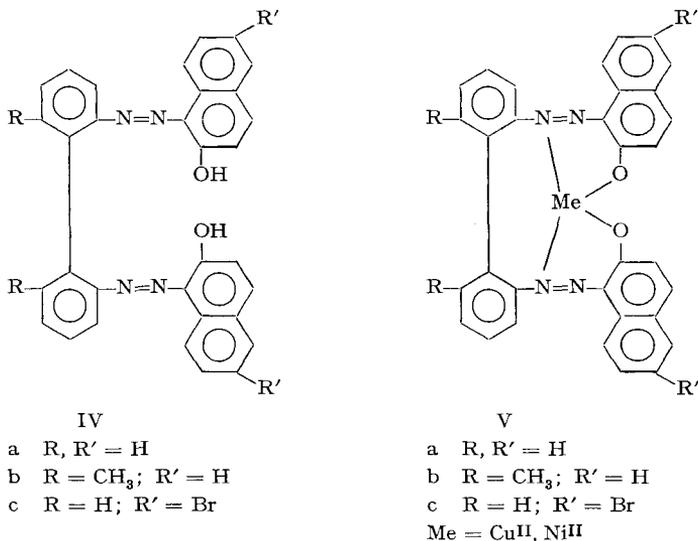
sich die Be^{II}-Komplexe darstellen, woraus die Autoren schlossen, dass dem Metallatom in II tetraedrische Valenzanordnung zugesprochen werden müsse. 4-bindige Ni^{II}-Komplexe sind mit wenigen Ausnahmen planar [2], Be^{II}-Komplexe tetraedrisch [3] angeordnet. Im Kalottenmodell soll ersichtlich werden, dass eine planare Anordnung der Ligandatome von I unmöglich sei [1].

Im Gegensatz zu dem koplanaren Azobenzol stehen die beiden Phenylreste des Benzalanilins senkrecht zueinander [4]. In den zu I isosteren Azoverbindungen III



können daher andere Lagen der koordinierenden Atome erwartet werden. Solche Bisazofarbstoffe sind bis jetzt nicht auf ihr komplexchemisches Verhalten untersucht worden.

Als erste Modelle wählten wir die in einfacher Weise durch Tetratzotieren von 2,2'-Diaminobiphenyl bzw. 6,6'-Dimethyl-2,2'-diaminobiphenyl und Kuppeln mit β -Naphtol herstellbaren Bisazofarbstoffe IV a und IV b, aus denen ohne weiteres sowohl die Cu^{II}- als auch die Ni^{II}-Komplexe Va und Vb dargestellt werden konnten. Diese ungeladenen Komplexe besitzen eine auffallend grosse Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen, ein Hinweis auf nicht-planare Konformation.



Im Modell nach DREIDING lassen sich die Liganden unter gegenseitiger Verdrillung der beiden Ringebenen des Biphenyls um ca. 55° und der Naphtalinebene je um ca. 75° (gegenüber der Ebene des an der entsprechenden Azogruppe sitzenden Phenylrestes) an die Metallatome in planarer Anordnung der Ligandatome koordinieren (Fig. 1). Im Modell wäre auch eine pyramidale Anordnung möglich. Eine tetraedrische Valenzanordnung liess sich dagegen mit dem starren DREIDING-Modell nicht, jedoch aber mit dem flexibleren Modell nach «FRAMEWORK MOLECULAR MODEL»¹⁾ herstellen, wobei eine wesentlich geringere Verdrillung der Biphenylebene resultierte, die Phenylazonaphtalin-Ebenen jedoch in ähnlicher Weise wie in der planaren Anordnung verdrillt erschienen. Die Elektronenspektren (Fig. 2) von IV a und IV b stimmen weitgehend miteinander überein. Ein sterischer Einfluss der beiden zur Biphenylbindung *o*-ständigen Methylgruppen (in IV b) ist nicht ersichtlich. In IV a sind die beiden Ringebenen des Biphenyls um den gleichen Betrag verdrillt wie in IV b.

Das Elektronenspektrum des Cu^{II}-Komplexes von Va ist mit jenem von Vb nahezu identisch (Fig. 2). Das Gleiche trifft auch für die beiden Nickelkomplexe zu. Dage-

1) Fabrikant: Firma PRENTICE-HALL Inc., USA.

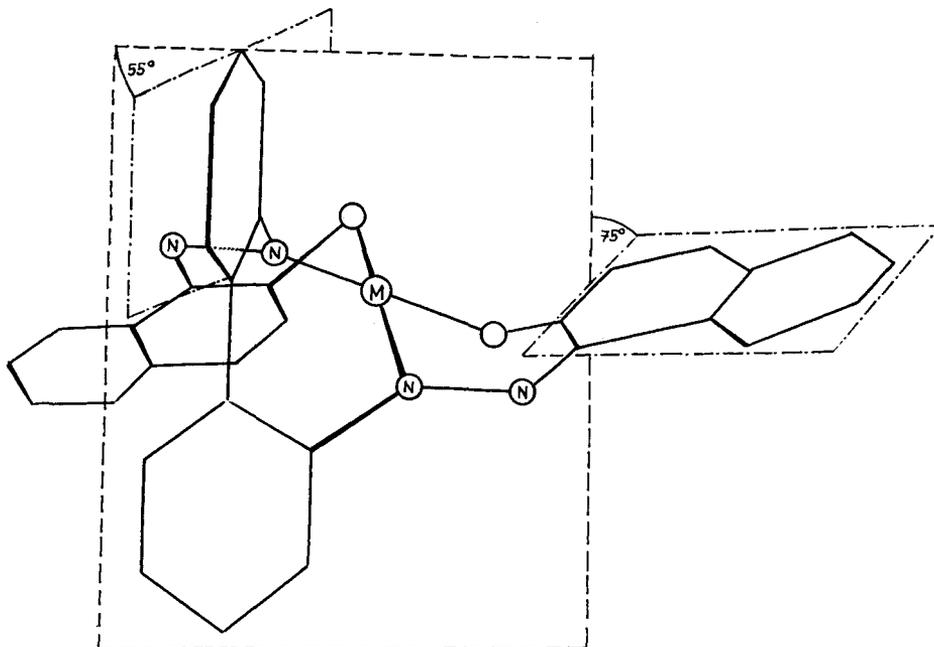


Fig. 1. Perspektivische Darstellung von Komplex Va mit planarer Anordnung des Metalls

gen unterscheiden sich die Spektren der Nickel- von jenen der Kupfer-Komplexe sehr stark.

Das zweifellos dem $\pi - \pi^*$ -Übergang entsprechende, bei 575 nm liegende Maximum des Ni-Komplexes Va mit einer molaren Extinktion von 6700 gegenüber ϵ_{max} von 28700 bei 483 nm des metallfreien Farbstoffs IVa lässt mit Hilfe der von HASELBACH & HEILBRONNER [4] ermittelten Approximationsmethode einen Verdrehungswinkel φ der Naphthalin- gegenüber der Benzol-Ebene von $\sim 62^\circ$ errechnen. Wahrscheinlich sind die Phenylazonaphthalin-Ebenen im Farbstoff IVa noch nicht verdreht. Das ϵ_{max} des Farbstoffs Anilin $\rightarrow \beta$ -Naphthol ist nämlich nur 4% höher als $\epsilon_{max}/2$ von IVa.

Zudem ist der Kurvenverlauf seines Absorptionsspektrums bei einer Hypsochromverschiebung von nur 5 nm nahezu identisch mit jenem von IVa, was darauf hindeutet, dass die Ebenen der beiden Phenylringe des Biphenyls im Bisazofarbstoff stark gegeneinander verdreht sind. Dieser Verdrehungswinkel dürfte um 90° schwanken, denn wäre er wesentlich kleiner, müsste sich die dabei zustandekommende Resonanz zwischen den beiden Farbstoffhälften im Spektrum deutlich bemerkbar machen. Die Annahme, der durch die Rechnung erhaltene zu niedere Verdrehungswinkel sei auf einen Resonanzgewinn zurückzuführen, welcher beim Zurückdrehen der beiden Ringebenen des Biphenyls gegen 50° durch die Metallisierung zu erwarten wäre, scheint uns daher gut vertretbar zu sein.

Aus den Extinktionen der längstwelligen Übergänge lassen sich dagegen bei den Kupferkomplexen Verdrehungen der Naphthalin- gegenüber den Benzol-Ringen von

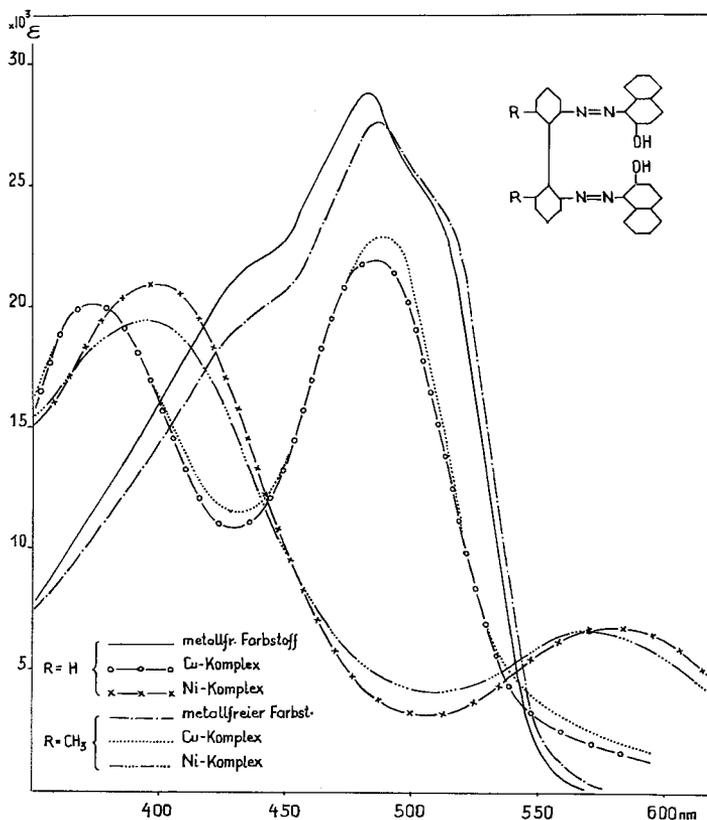


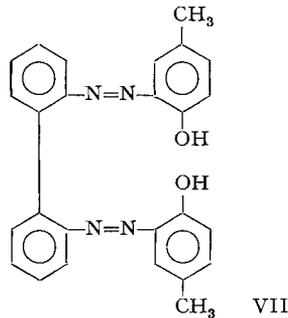
Fig. 2. Elektronenspektren in Methylcellosolve

nur $\sim 30^\circ$ approximieren, was ein Hinweis dafür ist, dass hier eine andere, möglicherweise tetraedrische Koordinationsweise vorliegt. Und da im Modell die beiden Phenylringe des Biphenyls bei tetraedrischer Anordnung nahezu in planare Lage kommen, müsste mit einem grossen Resonanzgewinn gerechnet werden, der sich in einer erhöhten Extinktion ausdrücken und damit einen wesentlich zu niedrigeren Verdrillungswinkel der Phenylazonaphthalin-Ebenen vortäuschen würde. Nur eine RÖNTGEN-Strukturanalyse könnte schliesslich Klarheit in die tatsächlichen sterischen Verhältnisse bringen²⁾.

Um mindestens die beobachteten Phänomene sicherzustellen, haben wir noch zwei weitere Beispiele, das Brom-Analoge IVc und den Farbstoff 2,2'-Diaminobiphenyl \rightarrow *p*-Kresol (VII) untersucht. – Der Nickelkomplex Vc bildet sich nur ausserordentlich langsam. Ein entsprechender Cu^{II} -Komplex konnte nicht dargestellt werden. Zudem erwies sich Vc (Me = Ni) qualitativ wesentlich instabiler als die Ni-Komplexe Va und Vb: Schon nach kurzem Erhitzen in Chlorbenzol kann im Dünnschichtchromatogramm metallfreier Farbstoff IVc festgestellt werden. Das Elektronenspektrum von Vc ist jenem von Va sehr ähnlich. Auf eine quantitative Auswer-

²⁾ Messungen der magnetischen Suszeptibilität sind vorgesehen.

tung musste wegen zu geringer Löslichkeit des metallfreien Farbstoffs verzichtet werden.



Aus dem Farbstoff VII liess sich ohne weiteres sowohl der Ni^{II}- als auch der Cu^{II}-Komplex darstellen. Ihre Spektren (Fig.3) sind mit jenen von Va und Vb gut vergleichbar (verständliche Hypsochromverschiebung beim Ersetzen des Naphtolrestes

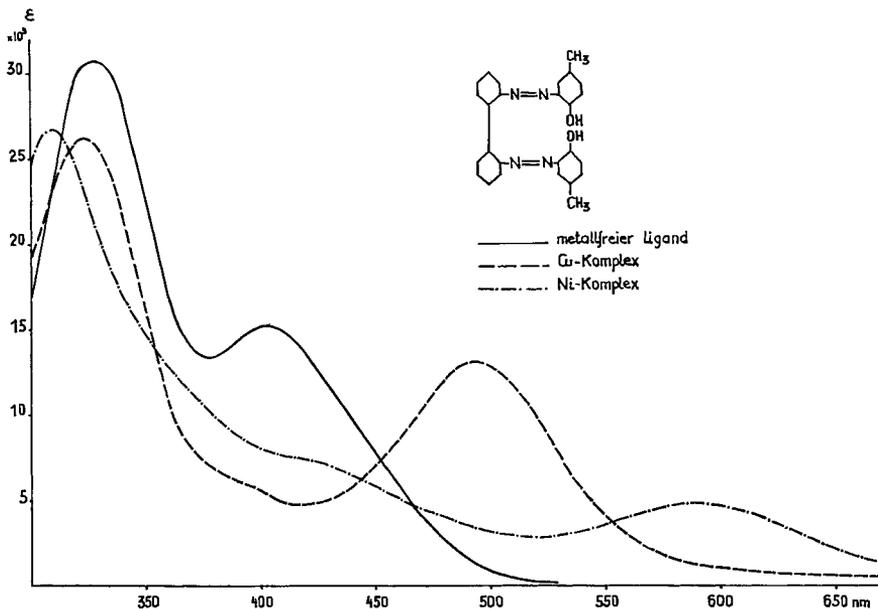


Fig. 3. Elektronenspektren in Methylcellosolve

durch den Kresolrest). Aus den kritischen Extinktionen ergab sich eine um 6° bzw. 8° geringere Verdrillung beim Ni^{II}- bzw. Cu^{II}-Komplex gegenüber den entsprechenden β -Naphtholfarbstoffen.

Es lag auf der Hand, diese Untersuchungen auch auf Bisazofarbstoffe auszudehnen, in denen die Biphenylbindung durch ein Brückenatom unterbrochen ist, wodurch der Chelat-Siebenring zum Achtring erweitert wird. Bereits MUR [5] hat aus dem Farbstoff VIIIa den Cu^{II}-Komplex IXa (Me = Cu) dargestellt.

Es blieb nun noch zu untersuchen, ob sich ein entsprechender Ni^{II}-Komplex bildet. Wir wählten für diese Abklärung den in 4- und in 4'-Stellung mit Chlor substituierten Bisazofarbstoff VIIIb, da die entsprechende Tetrazokomponente bereits in unserer Sammlung vorhanden war. Die Elektronenspektren (Fig.4) der daraus darge-

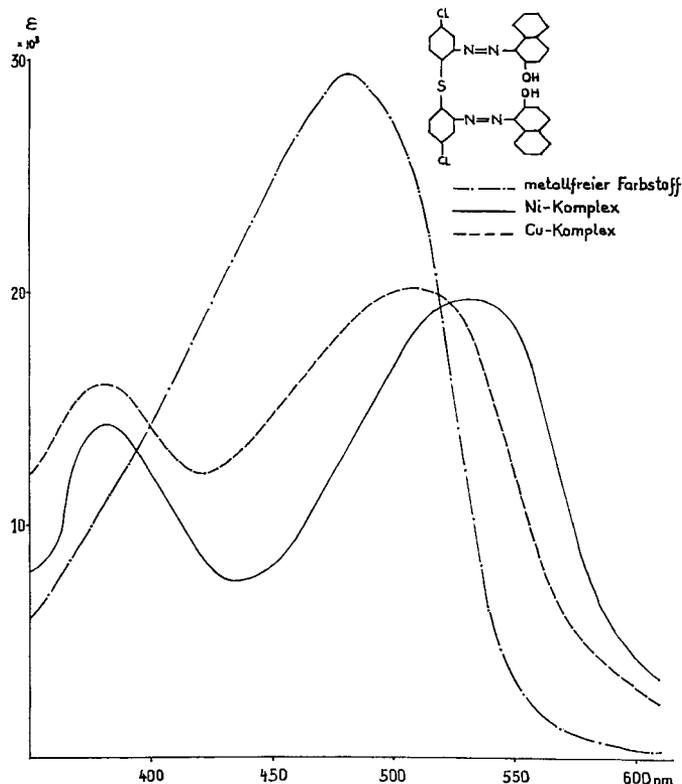
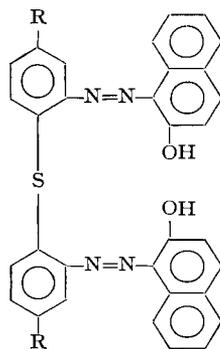
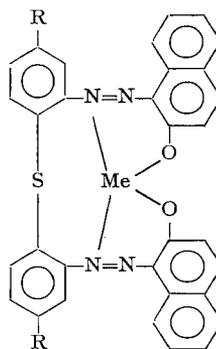


Fig.4. Elektronenspektren in Methylcellosolve



VIII

- a R = H
- b R = Cl



IX

- a R = H
- b R = Cl

stellten Cu^{II}- und Ni^{II}-Komplexe (IXb) sind einander im Gegensatz zu jenen oben diskutierten Komplex-Paaren sehr ähnlich. Das spricht für gleiche Koordinationsweise. Der Verlauf der Elektronenspektren – erstes Maximum im unsichtbaren Spektralbereich, gefolgt von einem Hauptmaximum um 550 nm – ähnelt stark jenem der Kupferkomplexe Va und Vb, zudem ist ihr Extinktionsverlust gegenüber dem metallfreien Farbstoff und damit ihre relative Verdrillung um die –N=N–Achse ($\sim 35^\circ$) in der gleichen Grössenordnung. Die Vermutung liegt daher nahe, dass die Kupfer- und Nickel-Komplexe IX gleich koordiniert sind wie die Kupferkomplexe V.

Experimenteller Teil

Bisazofarbstoffe. – Durch Kuppeln der entsprechenden Tetrazoverbindungen in Eisessig.

Farbstoff	Smp.	umkrist. aus	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysen		
IVa	242–243°	MCS	C ₃₂ H ₂₂ N ₄ O ₂	494,6	Ber. C 77,72	H 4,48	N 11,33%
					Gef. „ 77,20	„ 4,53	„ 11,30%
IVb	267°	MCS	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₂	522,6	Ber. C 78,14	H 5,01	N 10,72%
					Gef. „ 77,40	„ 5,09	„ 10,64%
IVc	285–286°	MCS	C ₃₂ H ₂₀ Br ₂ N ₄ O ₂	652,4	Ber. C 58,91	H 3,09	Br 24,50
					N 8,59%	Gef. „ 58,74	„ 3,15
					„ 24,67	„ 8,53%	„ 13,16%
VII	143–145°	Eg	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂	422,5	Ber. C 73,91	H 5,25	N 13,26%
					Gef. „ 73,02	„ 5,27	„ 13,16%
VIIIb	315°	Nb	C ₃₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂ S	595,5	Ber. Cl 11,91	N 9,41%	
					Gef. „ 12,13	„ 9,41%	

Eg = Eisessig; MCS = Methylcellosolve; Nb = Nitrobenzol

Kupfer(II)-Komplexe. – Va. 10,0 g Farbstoff IVa (0,02 Mol) wurden in 100 ml Dimethylformamid nach Zugabe von 0,021 Mol [Cu(NH₃)₄]SO₄-Lösung (erhalten aus 5,25 g CuSO₄, 5 H₂O und 10 ml konz. Ammoniak) 24 Std. auf 80° erwärmt. Dabei bildete sich ein dunkelbrauner Niederschlag, der nacheinander mit 200 ml Äthanol, 400 ml konz. Ammoniak und 1 l heissem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 130° getrocknet wurde: 6,6 g (54% d. Th.) braunes Pulver, das sich bei ca. 340° unter Schäumen zersetzt. Mit rotbrauner Farbe leicht löslich in Benzol, Chlorbenzol und Methylcellosolve. Nach Umkristallisieren aus Chlorbenzol war das Material rein.

C₃₂H₂₀CuN₄O₂ Ber. C 69,10 H 3,63 Cu 11,43 N 10,08% Mol.-Gew. 556
Gef. „ 69,00 „ 3,81 „ 11,2 „ 10,26% „ 561³⁾

Vb. Analog Va. Smp. 327–328° (aus Benzol/Petroläther). Ausbeute (roh) = 85%.

C₃₄H₂₄CuN₄O₂ Ber. C 69,91 H 4,14 Cu 10,8 N 9,59%
Gef. „ 69,28 „ 4,14 „ 10,6 „ 9,58%

Vc. 9,8 g (0,015 Mol) Farbstoff IVc wurden in 200 ml Dioxan nach Zugabe von 0,025 Mol [Cu(NH₃)₄]SO₄-Lösung (aus 5,6 g CuSO₄, 5 H₂O und 10,5 ml konz. Ammoniak) 18 Std. bei 80–83° gerührt. Dann wurde die gebildete Suspension brauner Kriställchen heiss abfiltriert, mit 500 ml konz. Ammoniak und anschliessend mit 250 ml Äthanol gewaschen: 8,0 g (75%) braunes Pulver vom Zersetzungspunkt 337–338°.

C₃₂H₁₈Br₂CuN₄O₂ Ber. C 53,84 H 2,54 Cu 8,90 N 7,85%
Gef. „ 53,89 „ 2,55 „ 8,63 „ 7,95%

³⁾ Evapometrisch in Dioxan.

Cu^{II}-Komplex von VII. Bei der wie für Va durchgeführten Metallisierung wurde eine mit einem braunen Niederschlag durchsetzte rotbraune Lösung erhalten, die mit 100 ml Wasser versetzt wurde. Der dabei ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet: 8,9 g (92%) kupferrotes Pulver, das jedoch noch metallfreien Farbstoff enthielt (Nachweis im Dünnschichtchromatogramm an Alox mit Tetrachlorkohlenstoff als Entwickler). Durch Umkristallisieren aus Chlorbenzol/Petroläther wurden schwarz-violett glänzende Kriställchen vom Smp. 180–183° (Zers.) erhalten, die chromatographisch einheitlich waren.

$C_{26}H_{20}CuN_4O_2$	Ber. C 64,52	H 4,17	Cu 13,1	N 11,58%
	Gef. „ 64,62	„ 4,30	„ 12,8	„ 11,06%

IXb. Analog Va. Ausbeute: 63% Rohprodukt, das im Dünnschichtchromatogramm noch uneinheitlich war. Durch Behandlung erst mit warmer Methylcellosolve, dann mit Benzol wurde ein chromatographisch einheitliches Präparat erhalten. Smp. ca. 240° (Zers.). Dunkles Pulver, schwer löslich in Methylcellosolve und Benzol, löslich in Dimethylformamid.

$C_{32}H_{18}ClCuN_4O_2S$	Ber. Cu 9,70	N 8,53	S 4,89%	Gef. Cu 10,0	N 8,28	S 4,78%
---------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

Nickel(II)-Komplexe. – *Va.* 5,0 g Farbstoff IVa (0,01 Mol), 1,6 g Natriumacetat und 2,9 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (0,011 Mol) wurden in 100 ml Dimethylformamid 20 Std. bei 100° gerührt, wobei sich das Ganze in eine braune, mit schwarzen Kriställchen durchsetzte Lösung umwandelte. Nach Erkalten wurde filtriert und der Niederschlag mit Alkohol und schliesslich mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet: 4,7 g (85%) schwarzes Kristallmehl. Eine Probe wurde aus Chlorbenzol umkristallisiert: Smp. 340° (Zers.). Va löst sich mit olive-grüner Farbe in aromatischen Kohlenwasserstoffen.

$C_{32}H_{20}N_4NiO_2$	Ber. C 69,72	H 3,66	N 10,16	Ni 10,65%
	Gef. „ 69,51	„ 3,72	„ 10,04	„ 10,2%

Vb. Analog Va. Ausbeute an Rohprodukt 80%. Umkristallisiert aus Benzol/Petroläther. Schwarzes Pulver, Smp. ~360° (Zers.).

$C_{34}H_{24}N_4NiO_2$	Ber. C 70,50	H 4,17	N 9,67	Ni 10,1%
	Gef. „ 70,65	„ 4,20	„ 9,80	„ 10,1%

Vc. 9,8 g Farbstoff IVc (0,015 Mol) wurden in 200 ml Dioxan mit 2,3 g krist. Natriumacetat und 4,35 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (0,0165 Mol) 166 Std. bei 80° gerührt. Erst nach dieser Zeit hatte sich die ursprünglich rote Suspension vollständig in eine Suspension schwarzer Kriställchen umgewandelt. Es wurde noch heiss abfiltriert, zuerst mit Dioxan und dann mit heissem Wasser gewaschen: 8,9 g (83,5%) schwarze Kriställchen. Analysenrein wurde Vc durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhalten (Waschen mit Nitrobenzol, dann mit Äthanol). Schwarzes Kristallmehl vom Smp. ca. 360°.

$C_{32}H_{18}Br_2N_4NiO_2$	Ber. C 54,20	H 2,56	N 7,90	Ni 8,28%
	Gef. „ 54,43	„ 2,51	„ 8,19	„ 8,16%

Ni^{II}-Komplex von VII. Entsprechend Va metallisiert, anschliessend mit 100 ml Wasser versetzt, ausgefallener Niederschlag abfiltriert, mit 2 l warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 95%; olivefarbenedes Pulver, noch uneinheitlich. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther und anschliessend aus Chlorbenzol schwarze, derbe Kristalle vom Smp. 293–297° (Zers.).

$C_{28}H_{20}N_4NiO_2$	Ber. C 65,17	H 4,20	N 11,69	Ni 12,3%
	Gef. „ 65,45	„ 4,21	„ 11,68	„ 12,4%

IXb. Metallisierung analog Va, jedoch während 24 Std. bei 100°. Die dabei erhaltene bordeauxrote Lösung wurde heiss filtriert. Das Filtrat wurde mit zwei Volumina Äthanol und dem halben Volumen Wasser versetzt. Beim Erkalten kristallisierte der Komplex in schwarzen Kriställchen aus, die abfiltriert, mit Alkohol und mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 130° getrocknet wurden: violett-schwarzes Pulver (Ausbeute 58%) vom Smp. 270–275° (Zers.). Chromatographisch einheitlich.

$C_{32}H_{18}Cl_2N_4NiO_2S$	Ber. N 8,60	Cl 10,88	Ni 9,00%	Gef. N 8,60	Cl 11,00	Ni 8,19%
-----------------------------	-------------	----------	----------	-------------	----------	----------

Nach Umkristallisieren aus Chlorbenzol/Petroläther wurde ein schwarzes Kristallmehl vom unscharfen Smp. 290° erhalten, dessen Nickelgehalt jedoch immer noch zu niedrig war.

$C_{32}H_{18}Cl_2N_4NiO_2S$	Ber. N 8,60	Ni 9,00%	Gef. N 8,81	Ni 8,35%
-----------------------------	-------------	----------	-------------	----------

Die Mikroanalysen und Molekulargewichtsbestimmungen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Metallanalysen Herrn Dr. M. STÖERI unseres allgemeinen Analytischen Laboratoriums, und die Spektren Herrn K.O. ALT unseres Physikalisch-chemischen Laboratoriums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. LIONS & K. V. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. *79*, 1273 (1957).
 [2] D. P. CRAIG & D. P. MELLOR, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales *74*, 475 (1940).
 [3] W. H. MILLS & R. A. GOTT, J. chem. Soc. *1926*, 3121.
 [4] E. HASELBACH & E. HEILBRONNER, Helv. *51*, 16 (1968).
 [5] V. I. MUR, Ž. obšč. Chim. *26*, 3577 (1956).

219. Spektroskopische Untersuchung einiger α,β -ungesättigter cyclischer Ketone

von **Grace Marsh, D. R. Kearns** und **K. Schaffner**¹⁾

Department of Chemistry, University of California, Riverside, California

(4. X. 68)

Summary. The results of the spectroscopic investigation of the steroidal enones **1–6** can be summarized as follows:

1. Direct absorption and phosphorescence excitation techniques have been used to locate the $^3(n,\pi^*)$ states, and in each case it has been found to be the second triplet state.
2. The lowest excited state in each case is assigned as $^3(\pi,\pi^*)$ state.
3. The diffuseness in the phosphorescence emission from the $^3(\pi,\pi^*)$ states is attributed to a large change in the molecular geometry upon excitation (probably to a non-planar configuration).
4. The diffuseness in the $S \rightarrow T_{n,\pi^*}$ absorption is correspondingly attributed to interaction between the $^3(n,\pi^*)$ and $^3(\pi,\pi^*)$ states. A summary of the energy levels for these compounds is given in Fig. 4.

In den letzten Jahren ist die Photoreaktivität α,β -ungesättigter cyclischer Ketone von verschiedenen Arbeitsgruppen intensiv untersucht worden. Die in der Literatur dokumentierten Resultate vermitteln eine vorwiegend phänomenologisch breit fundierte Kenntnis verschiedenster Reaktionstypen angeregter Cycloalkenone. In jüngerer Zeit verlagerte sich daher der Schwerpunkt des Interesses vermehrt auf die Charakterisierung der an bestimmten Reaktionen beteiligten Enon-Anregungszustände. Solche Untersuchungen waren bisher praktisch ausschliesslich auf die kinetische Erfassung der reaktiven Spezies beschränkt, da emissionsspektroskopische Studien an angeregten Cycloalkenonen nicht oder in nur mangelhaftem Umfang zur Verfügung standen.

Im folgenden berichten wir über die spektroskopische Untersuchung verschiedener α,β -ungesättigter Steroidketone (Formelschema: **1–7**), die darauf abzielten, die spektroskopischen Triplettzustände dieser Verbindungen zu lokalisieren und zu identifizieren²⁾, um sie in einer nachfolgenden Arbeit [2] mit gewissen Photoreaktionen der betreffenden Substrate zu korrelieren.

¹⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

²⁾ Eine Kurzmitteilung der Resultate mit O-Acetyl-4-bromotestosteron (**6**) ist bereits veröffentlicht worden [1].