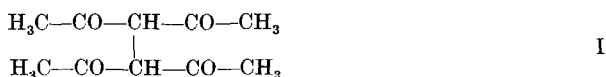


Über polymere Kupferchelate von Bis-(1,3-diketonen)

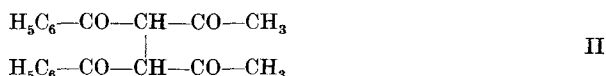
Von L. WOLF und CHR. TRÖLTZSCH¹⁾

Inhaltsübersicht

Es wird über die Kupferchelate von 3,4-Diacetyl-hexandion-(2,5)



und von 3,4-Dibenzoyl-hexandion-(2,5)



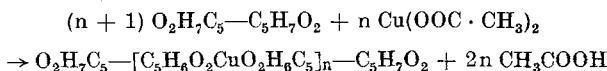
berichtet. Die feinkristallinen, in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Kupferverbindungen erweisen sich auf Grund ihrer Zusammensetzung als polymere Chelate von geringem Polymerisationsgrad.

Die Infrarotspektren werden diskutiert. Auf das Verhalten weiterer Bis-(1,3-diketone) wird hingewiesen.

Eine vor einiger Zeit von R. G. CHARLES veröffentlichte Untersuchung²⁾ über ein polymeres Kupferchelate von 3,4-Diacetyl-hexandion-(2,5) I veranlaßt uns zur Mitteilung ähnlicher und über die Befunde des genannten Autors hinausgehender Beobachtungen.

Wir erhielten das Kupferchelate von I durch Zutropfen einer Lösung von Kupferacetat in Methanol zu einer Lösung der äquimolaren Menge des Bis (1,3-diketons) in siedendes absolutes Äthanol als graugrünes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches feinkristallines Pulver.

Nach der Bildungsgleichung



erwartet man zunächst die Bildung von Chelaten der allgemeinen Struktur $\text{Cu}_n(\text{Chel})_{n-1}(\text{ChelH})_2$, wenn man unter (Chel) den die Metallionen verknüpfenden Bis-(β -diketonato)-Rest $-\text{O}_2\text{H}_6\text{C}_5-\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2^-$ und unter (ChelH) die

¹⁾ CHR. TRÖLTZSCH, Inaugural-Dissertation, Leipzig 1960.

endständigen Reste $-O_2H_6C_5-C_5H_7O_2$ versteht. Für $n = 1$ ergäbe sich hier-nach ein 1:2-Hydrogenkomplex, falls man die endständige Gruppe $-C_5H_7O_2$ als Wasserstoffchelat der cis-Enol-Form annehmen darf, und für stärker anwachsendes n mit zunehmender Annäherung ein hochpolymeres 1:1-Chelat.

Bei der obigen Umsetzung beobachtet man, daß ein merklicher Teil des Kupfers in Lösung bleibt, so daß das entstehende unlösliche Produkt offenbar nicht den Charakter eines hochpolymeren 1:1-Chelats haben kann. Die von uns bei mehrfachen Präparationen beobachteten Schwankungen der analytischen Zusammensetzung liegen in den Grenzen der von R. G. CHARLES²⁾ mitgeteilten Werte, schließen andererseits aber auch die oben diskutierte Annahme eines 1:2-Chelats aus.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

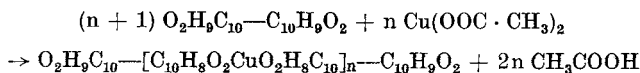
Tabelle 1

n	Berechnet für $Cu_n(Chel)_{n-1}(ChelH)_2$				Gefunden von:	
	1	3	5	∞	1)	2)
Cu (%)	13,87	19,51	21,22	24,44	20,4—21,2	20,72
C (%)	52,45	49,15	48,14	46,25	47,2—47,8	47,40
H (%)	5,72	5,16	4,98	4,66	4,6—5,4	5,15

Nach Tab. 1 stimmen unsere Ergebnisse mit denen von R. C. CHARLES²⁾ im Grundsätzlichen überein, und wir schließen uns der Meinung an, daß $n = 5$ als mittlerer Polymerisationsgrad vermutet werden darf, obgleich im anderen Fall das Chelat aus einer wäßrigen Lösung von Kupferacetat und einer Lösung des Bis-(1,3-diketons) in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur erhalten worden war. Völlige Übereinstimmung besteht auch, wie hier nur vermerkt werden darf, hinsichtlich der Lage der Infrarotabsorptionen. Für die Beurteilung der IR-Spektren scheint uns indessen folgendes bemerkenswert: Die Absorption der gestörten C—O-Valenzschwingung liegt bei der freien Verbindung I bei 1615 cm^{-1} . Im Chelat hingegen fehlt zwischen 1590 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} jede merkliche Absorption. Es wird hierdurch offenbar, daß die bei einem mittleren Polymerisationsgrad von $n = 5$ in hinlänglicher Zahl vorhandenen freien 1,3-Dicarbonylreste in der cis-Enol-Form vorliegen, deren intensive Absorption (der C—O-Valenzschwingung), abermals nach längeren Wellen verschoben, von der Absorption des Chelats bei 1575 cm^{-1} überlagert wird.

²⁾ R. G. CHARLES, J. physic. Chem. **64**, 1747 (1960).

In völlig analoger Weise erhielten wir ein Kupferchelat auch von 3,4-Dibenzoyl-hexandion-(2,5) II, von dem bisher keinerlei Chelat bekannt war, als grünliches, ebenfalls in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliches, feinkristallines Pulver³⁾. Die in diesem Fall nach der Bildungsgleichung:



zu erwartenden theoretischen Werte zeigt Tab. 2; die experimentell im Wege verschiedener Präparationen gefundenen Werte Tab. 3.

Tabelle 2

n	1	5	∞
Cu (%)	9,00	14,18	16,56
C (%)	68,02	64,28	62,57
H (%)	4,85	4,41	4,20

Tabelle 3

Gefunden:						Mittel
Cu (%)	16,29	16,50	—	16,20	15,88	16,22
C (%)	61,49	61,35	61,65	61,45	61,43	61,47
H (%)	4,29	4,38	4,59	4,38	4,37	4,40

Daß die experimentellen Daten für Kohlenstoff merklich unter dem niedrigsten der theoretischen Werte liegen, läßt sich damit erklären, daß zum Teil auch die endständigen 1,3-Dicarbonylreste in *cis*-Enol-Form mit Kupfer besetzt sind, wobei die Absättigung der zweiten Kupfervalenz mit Acetat- oder Hydroxyionen möglich ist.

Zwar konnten wir im neutralisierten Filtrat einer wäßrigen natronalkalischen Suspension mittels der Probe nach D. KRÜGER und E. TSCHIRCH⁴⁾ Essigsäure nicht nachweisen, möchten aber deren Abwesenheit im Hinblick auf das hohe Molekulargewicht nicht als bewiesen ansehen. Dennoch wird die Annahme endständiger Hydroxyionen den analytischen Befunden am besten gerecht (Tab. 4), wonach wir einen mittleren Polymerisationsgrad von $n = 1$ bis $n = 2$ annehmen. In diesem Sinne wäre auch

³⁾ Anm.: Während der Abfassung erhielten wir Kenntnis von einer diesbezüglichen Untersuchung von J. S. OH u. J. C. BAILAR jr., J. inorg. nucl. Chem. **24**, 1225 (1962).

⁴⁾ D. KRÜGER u. E. TSCHIRCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2776 (1929).

die koordinative Absättigung des nur einem der beiden endständigen Chelatringe angehörenden Kupferions durch Funktion der Hydroxylgruppe als Brückenligand unter Dimmerisierung des Systems denkbar.

Tabelle 4
Berechnet für
 $O_2H_9C_{10}-[C_{10}H_8O_2CuO_2H_8C_{10}]_n-C_{10}H_8O_2CuOH$

n	1	2	3
Cu (%)	16,18	16,31	16,37
C (%)	61,13	61,61	61,84
H (%)	4,36	4,31	4,28

Das Kupferchelat von II zeigt, wie dasjenige von I, im Infrarot keinerlei Absorption zwischen 1600 cm^{-1} und 1760 cm^{-1} . Der freie Dicarboxylrest liegt demnach in Form des Wasserstoffchelats vor, obwohl das Bis-(1,3-diketone) II selbst keinen Gehalt an Wasserstoffchelat im Infrarotspektrum erkennen läßt. Diese Tatsache, verknüpft mit der oben erwähnten Beobachtung, daß die Kupferchelatformung eines 1,3-Dicarboxylrestes von I die Absorption der C—O-Valenzschwingung des zweiten, als Wasserstoffchelat vorliegenden 1,3-Dicarboxylrestes nach längeren Wellen verschiebt, läßt vermuten, daß die Kupferchelatformung eines 1,3-Dicarboxylrestes dieser Bis-(1,3-diketone) I und II die Wasserstoffchelatformung des zweiten 1,3-Dicarboxylrestes begünstigt.

Im Sinne dieses Sachverhalts scheinen sich zwei Wasserstoffchelatrings gegenseitig zu stabilisieren. Während nämlich die durch konjugierte Chelation⁵⁾ verschobene OH-Valenzschwingung der cis-Enol-Form des Pentandion-(2,4) in Absorption bei 2800 cm^{-1} auftritt⁶⁾ fanden wir die entsprechende Absorption von I bei 2560 cm^{-1} bis 2600 cm^{-1} , unseres Wissens die stärkste bisher beobachtete, auf konjugierte Chelation zurückführbare Verschiebung dieser Bande, welche in einer Untersuchung von D. F. MARTIN, U. SHAMMA und W. C. FERNELIUS⁷⁾ nicht berücksichtigt wurde. Beide im Vorhergehenden besprochenen Kupferchelate lieferten bei Pulveraufnahmen definierte Debyeogramme. Nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen bildet das Kupferchelat von I quadratische Blättchen oder Würfel von etwa 1μ Kantenlänge, das Kupferchelat von II Büschel länglicher Kristalle von der Größenordnung $0,1\mu$.

⁵⁾ R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNIDIFF u. R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1068 (1949).

⁶⁾ S. BRATOZ, D. HADZI u. G. ROSSMY, Trans. Faraday Soc. **52**, 464 (1956).

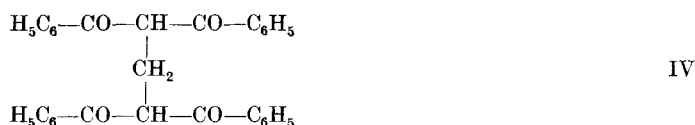
⁷⁾ D. F. MARTIN, U. SHAMMA u. W. C. FERNELIUS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 130 (1959).

Im Gegensatz zu dem bisher Berichteten erhielten wir keine Kupferchelate von den folgenden, von uns früher behandelten Bis-(1, 3-diketonen):

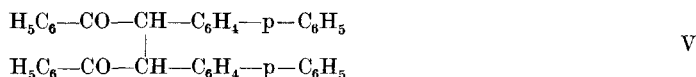
1, 4-Diphenyl-2, 3-dibenzoyl-butandion-(1, 4)



1, 5-Diphenyl-2, 4-dibenzoyl-pentandion-(1, 5)

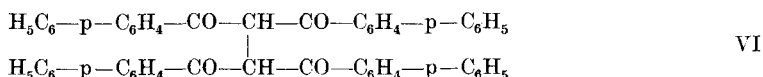


1, 4-Bis-(p-biphenyl)-2, 3-dibenzoyl-butandion-(1, 4)



und von

1, 4-Bis-(p-biphenyl)-2, 3-bis-(p-phenylbenzoyl)-butandion-(1, 4)



Diese Bis-(1, 3-diketone) zeigen die normale Reaktion mit Eisen-III-Chlorid nicht, falls man die unmittelbar aus den kristallisierten Substanzen erhaltenen Lösungen prüft. Die Verbindungen weisen nach anderen¹⁰⁾ und eigenen¹⁾ infrarotspektroskopischen Untersuchungen im festen Zustand auch keinen Gehalt an cis-Enol-Form auf.

In diesem Zusammenhang mögen jedoch einstweilen noch folgende bemerkenswerte Beobachtungen erwähnt werden. Die Lösungen der Bis-(1, 3-diketone) III bis VI in Dioxan färben sich bei Zusatz von Kaliumhydroxid sofort gelb bis gelbrot. Nach unmittelbarer rascher Neutralisation mittels einer Lösung von Chlorwasserstoff in Dioxan zeigt sich alsdann eine in der Reihenfolge IV, III, V, VI an Intensität abnehmende braunrote Eisen-III-Chlorid-Reaktion. Unter den genannten Bedingungen ist — mit Ausnahme der Verbindung VI — eine Spaltreaktion dieser Bis-(1, 3-diketone) unwahrscheinlich.

Inwieweit mit den Lösungen von III, IV und V unmittelbar nach der Neutralisation die genuine cis-Enol-Form zur Bildung von Kupferchelaten

⁸⁾ R. VIEWEG, Inaugural-Dissertation, Leipzig 1955.

⁹⁾ R. D. ABELL, J. chem. Soc. London **101**, I, 989 (1912).

¹⁰⁾ D. F. MARTIN, U. SHAMMA u. W. C. FERNELIUS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5851 (1958).

abgefangen werden kann¹¹⁾, was durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt, haben wir einstweilen nicht näher untersucht.

Experimenteller Teil

3, 4-Diacetyl-hexandion-(2, 5) wurde nach¹²⁾ 1, 5-Diphenyl-2, 4-dibenzoyl-pentandion-(1, 5) nach¹³⁾ die übrigen Bis-(1, 3-diketone) nach¹⁴⁾ (vgl. auch¹⁾), dargestellt.

3, 4-Diacetyl-2, 5-hexandionato-kupfer

2,0 g (etwa 0,01 Mol) 3, 4-Diacetyl-hexandion-(2, 5) wurden in 200 ml absolutem Äthanol gelöst. 2,0 g (etwa 0,01 Mol) Kupferacetat, unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig in 1 l absolutem Methanol gelöst, wurden innerhalb 5 Minuten unter Rühren zur siedenden Lösung des Bis-(1, 3-diketons) getropft. Als bald fiel ein grünlicher Niederschlag aus. Es wurde 1 Stunde unter Rückflußkühlung erhitzt, abgesaugt, mehrmals mit heißem Methanol, danach mit heißem Äthanol gewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Graugrünes Pulver.

Ab 295—300 °C auf dem Heitzisch nach Boëtius Schmelzen unter Zersetzung.

3, 4-Dibenzoyl-2, 5-hexadionato-kupfer

3,22 g (0,01 Mol) 3, 4-Dibenzoyl-hexandion-(2, 5) wurden in 300 ml absolutem Äthanol unter Erwärmen gelöst.

2,00 g (etwa 0,01 Mol) Kupferacetat wurden unter Zusatz von 10 Tropfen Eisessig in 300 ml absolutem Methanol heiß gelöst und unter Rühren zur Lösung des Bis-(1, 3-diketons) bei 40—50° getropft. Es entstand sofort ein grüner Niederschlag, welcher nach ein- bis zweitägigem Stehen unter der Mutterlauge gut filtrierbar war. Er wurde dreimal mit Methanol, danach dreimal mit absolutem Äthanol gewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Schwachgrünlisches Pulver.

Ab 310° Schmelzen unter Zersetzung. Unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Dioxan.

Die IR-Spektren der in Nujol suspendierten oder in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Substanzen wurden mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 von VEB Carl Zeiss, Jena, aufgenommen. Einzelheiten finden sich in¹⁾.

Wir sprechen der Werkleitung des VEB Elektrochemisches Kombinat, Bitterfeld, insbesondere Herrn Prof. D. G. WERNER, Bitterfeld, für die jederzeit reichlich gewährte Unterstützung unseren besten Dank aus. Ferner danken wir Fr. Ing. DIEHL, Bitterfeld, für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, Herrn Diplom.-Min. KÖDDERITZSCH, Bitterfeld,

¹¹⁾ R. E. LUTZ u. CHI-KANG DIEN, J. org. Chem. **21**, 551 (1956).

¹²⁾ C. U. ZANETTI, Gazz. chim. Ital. **23**, II, 305 (1893).

¹³⁾ I. W. WESENBERG, Inaugural-Dissertation, Leipzig 1898.

¹⁴⁾ L. WOLF u. CHR. TRÖLTZSCH, J. prakt. Chem. **17**, 69 (1962).

für die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen und Herrn R. MARTIN, Leipzig, vom Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität für die Mikroanalysen.

Leipzig, Institut für anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität,
Bitterfeld, VEB Elektrochemisches Kombinat.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1963.