

Über die Koordinationstendenz saurer NH-Gruppen. I

## **Metallchelate des 3-Pyridyl(2)-5-phenyl-pyrazols**

Von H. HENNIG

*Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet*

### **Inhaltsübersicht**

3-Pyridyl(2)-5-phenyl-pyrazol ( $C_{14}H_{11}N_3$ ) bildet mit zahlreichen Metallionen Chelate des wenig untersuchten Komplextyps  $[MeN_4]^{\pm 0}$ . Die Metallchelate von  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $Co^{2+}$  werden eingehender beschrieben und für die diamagnetischen planaren Nickel-II-chelate Adduktbildung und mögliche Assoziationsgleichgewichte erörtert. Die Existenz von Chelaten des Typs  $[NiN_4]^{2+}$  neben solchen der Art  $[NiN_4]^{\pm 0}$  eröffnet interessante strukturelle Möglichkeiten.

Während Metallchelate des Typs  $[MeO_4]$ ,  $[MeO_2N_2]$  und neuerdings auch der Art  $[MeO_2S_2]$  und  $[MeS_4]$  im allgemeinen gut untersuchte Stoffklassen darstellen, sind solche des Koordinationstyps  $[MeN_4]$  vorwiegend in Form ihrer Kationen  $[MeN_4]^{n+}$  Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Neutralkomplexe dieses Chelattyps sind vergleichsweise wenig studiert worden, obwohl sie die physiologisch bedeutsame Gruppe der Metallchelate des Porphins repräsentieren.

Da der Chelattyp  $[MeN_4]^{\pm 0}$  die Anwesenheit saurer NH-Gruppen — neben basischen — im Chelatbildnermolekül zur Voraussetzung hat, müssen die Grundkörper dieser Komplexart, Äthylendiamin oder Propylendiamin, so verändert werden, daß die saure Dissoziation einer NH-Gruppe begünstigt ist. Metallchelate des Porphins oder Phtalocyanins stellen den Typ saurer Propylendiaminanaloga (Sechsringchelate) dar, während beispielsweise 8-Aminochinolin als Äthylendiaminanaloga (Fünfringchelate) mit sauren Eigenschaften aufgefaßt werden kann, das mit Metallionen Neutralkomplexe  $[MeN_4]$  bildet<sup>1) 2)</sup>.

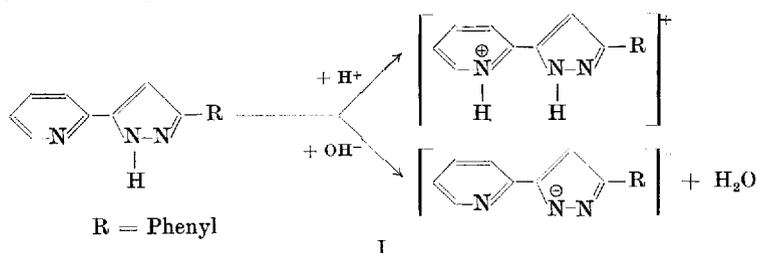
Als weiteres Modell dieser zur Chelatbildung erforderlichen Kombination von acidem und basischem Stickstoff im Chelatbildner bietet sich u. a. auch

<sup>1)</sup> V. G. GUSTIN u. T. R. SWEET, *Analyt. Chem.* **35**, 44 (1963).

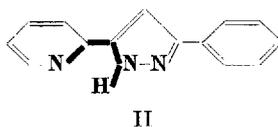
<sup>2)</sup> K. A. JENSEN u. P. H. NIELSEN, *Acta chem. Scand.* **18**, 1 (1964).

die Verknüpfung von Pyridin (basischer N) und Pyrazol (saure NH-Gruppe) an, wie sie etwa im 3-Pyridyl(2)-5-phenyl-pyrazol (II) (in guten Ausbeuten bei der Umsetzung von Pyridoyl(2)-benzoyl-methan mit Hydrazin erhältlich) vorliegt.

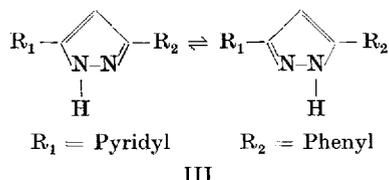
3-Pyridyl(2)-5-phenyl-pyrazol reagiert mit Säuren und Basen (I)



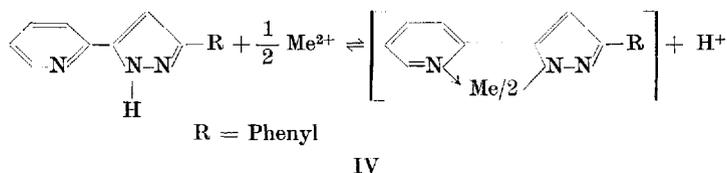
und erhält im Molekül vorgebildet eine, die Chelatbildung begünstigende, Struktur (II),



deren komplexchemische Wirksamkeit jedoch durch die an Pyrazolen zu beobachtende Tautomerie (III) eingeschränkt sein kann.



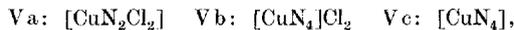
Die Metallchelatebildung (IV) würde aber andererseits zur strengen Lokalisierung des sauren Stickstoffs und der Doppelbindungen im Pyrazol (II) und damit zum Einfrieren des Tautomeriegleichgewichts führen.



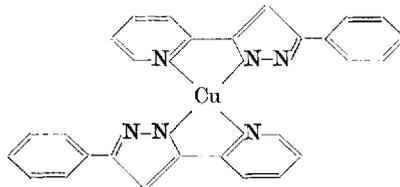
Aufschluß darüber, welcher Reaktionsablauf begünstigt ist, kann die Umsetzung des Pyrazols (II) mit Metallionen geben: Methanolische Lösungen von (II) reagieren mit Kupfer-II-salzlösungen unter Abscheidung von braunen Kriställchen, die in Wasser, Aceton, Alkohol und Äther, aber auch in Xylol und Benzol unlöslich sind, jedoch mit Pyridin, Acetonitril oder Ni-

trobenzol grünliche Lösungen bilden. Die braune Substanz ist paramagnetisch und schmilzt bei 352 °C ohne Zersetzung, und weist demnach erhebliche thermische Stabilität auf.

Für die Struktur dieser Kupfer-II-Verbindung kommen u. a. folgende Möglichkeiten in Betracht (Va, Vb, Vc):



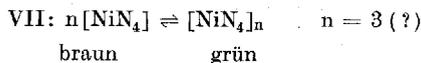
wobei bereits Farbe, thermische Stabilität und Löslichkeit auf das Vorliegen der Struktur Vc hindeuten, was letztlich durch den analytischen Ausschluß der Anwesenheit von Cl im Molekül (bei Verwendung von  $\text{CuCl}_2$  als Kupfersalz) chemisch bewiesen ist. IR-spektroskopische Untersuchungen am freien Pyrazol (II) und am Kupferkomplex unterstützen dieses Ergebnis, da die NH-Valenzbanden bei  $3100 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum des Kupferkomplexes nicht mehr nachweisbar sind. Folglich ist dem braunen Kupferkomplex folgende Struktur zuzuordnen (VI):



VI

Bei der Reaktion zwischen Nickelsalzlösungen und solchen des Komplexbildners werden statt des erwarteten  $[\text{NiN}_4]$ -Neutralchelats blaue bzw. fliederfarbene Komplexverbindungen des Typs  $[\text{NiN}_n]\text{X}_2$  oder  $[\text{NiN}_n\text{X}_2]$  gebildet. Erst die Reaktion zwischen Nickel-II-acetylacetonat und (II) in xylolichen Lösungen führt über blaue und fliederfarbene Zwischenstufen nach Abdestillation des Acetylacetons zu braunen kristallinen Verbindungen, die sich ähnlich wie das Kupfer-II-chelat verhalten. Dieser braune Nickelkomplex ist diamagnetisch und liegt planar vor. Der Strukturtyp  $[\text{NiN}_4]$  wird auch in diesem Falle durch die Abwesenheit der NH-Valenzbanden im IR-Spektrum des Komplexes bewiesen.

Beim Verreiben lagert sich das braune Bis-[pyridyl-pyrazolato]-nickel-II ohne Änderung seiner analytischen Zusammensetzung in eine grüne Form um. Dieser noch ausführlich zu untersuchende Effekt soll vorläufig im Sinne einer Komplexassoziation, wie sie bereits an Nickel-II-diketonaten beobachtet und ausführlich diskutiert wurde<sup>3)</sup>, gedeutet werden (VII).



<sup>3)</sup> L. WOLF u. E. BUTTER, Z. anorg. allg. Chem. **339**, 191 (1965).

Der komplexchemisch ungesättigte Charakter der planaren Nickelkomplexe wird gleichfalls durch die Adduktbildung mit Pyridin (fliederfarbene Addukte) und anderen Donatoren indiziert.

Die hier beschriebenen Nickelkomplexe erwecken insofern besonderes Interesse, da der Übergang vom Chelatkation in den Neutralkomplex (Chelate 1. und 2. Art) interessante Aussagen über die Änderung der Bindungszustände zulassen wird.

Kobalt-II-salze verhalten sich ähnlich wie die Nickelsalze; der Neutralkomplex konnte gleichfalls nur durch Ligandenaustausch zwischen Kobalt-II-acetylacetonat und Pyridyl-phenyl-pyrazol (II) erhalten werden. Die Reindarstellung des rotfarbenen Chelats bereitet indes Schwierigkeiten, da unter Farbänderung Oxydation erfolgt. Auch andere Metallionen reagieren mit diesem Komplexbildner; über diese Reaktionen soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden, da die gleichfalls begonnene Substituentenänderung am Pyrazol- und Pyridinring, sowie die Einbeziehung anderer, saure NH-Gruppen enthaltender, Systeme Gegenstand weiterer Untersuchungen ist.

### Beschreibung der Versuche

#### Darstellung des 3-Pyridyl(2)-5-phenyl-pyrazols ( $C_{14}H_{11}N_3$ )

In einem 250-ml-Kolben werden 22,5 g (0,1 Mol) Pyridoyl(2)-benzoylmethan in 100 ml  $CH_3OH$  gelöst am Rückfluß erhitzt. Zu der siedenden Lösung werden dann durch den Kühler vorsichtig 10 g (0,2 Mol) Hydrazinmonohydrat zugetropft. Nach mehrstündigem Sieden am Rückfluß scheidet sich beim Abkühlen (II) als kristallines Produkt ab. Aus der Mutterlauge konnte restliches Pyrazol (II) mit Wasser ausgefällt werden. Das Rohprodukt wurde aus Cyclohexan oder Benzol umkristallisiert, feine weiße verfilzte Nadelchen vom Fp. 171 °C.

Analyse: ber.: N 18,99 %; C 76,00 %;  
gef.: N 18,63 %; C 76,44 %.

#### Darstellung der Metallchelate

Bis-[pyridyl(2)-pyrazolato]-kupfer-II- ( $C_{28}H_{20}N_6Cu$ ). Äquivalente Mengen Kupfer-II-acetat und Pyrazol(II) in Methanol gelöst werden zusammengegeben. Nach kurzem Stehen scheiden sich aus dieser Lösung herrlich glänzende braune Kristalle ab, die abgesaugt und aus Nitrobenzol umkristallisiert werden. Braune, schillernde Nadelchen vom Fp. 328 °C.

Analyse: ber.: N 16,67 %; Cu 12,61 %;  
gef.: N 16,43 %; Cu 12,63 %.

Bis-[pyridyl(2)-pyrazolato]-nickel-II- ( $C_{28}H_{20}N_6Ni$ ). Eine bestimmte Menge Nickel-II-acetylacetonat wird in der Siedehitze in Xylol gelöst. Zu dieser Lösung wird die äquivalente Menge Pyridyl-phenyl-pyrazol hinzugegeben, dabei scheidet sich alsbald ein fliederfarbendes Produkt ab. Anschließend wird das freiwerdende Acetylaceton acetotrop mit Xylol abdestilliert, bis mit  $FeCl_3$  keine Enolreaktion der Vorlage mehr auftrat. Das anfallende Produkt wird aus Nitrobenzol umkristallisiert, feine braune Nadelchen vom Fp. 352 bis 354 °C.

Analyse: ber.: N 16,84%; Ni 11,76%;  
gef.: N 16,06%; Ni 11,87%.

Bis-[pyridyl(2)-pyrazolato]-kobalt-II. Äquivalente Mengen von Kobalt-II-acetylacetonat und Pyrazol (II) werden, wie oben beschrieben, dem Ligandenaustausch<sup>3)</sup> unterworfen, dabei bildet sich ein rötlicher Komplex, der unter Luftenwirkung alsbald in ockerfarbene Formen übergeht. Der Kobaltkomplex ist thermisch bis 360°C beständig.

### Chlorhaltige Nickelkomplexe mit Pyridyl(2)-pyrazol (II)

Nickel-II-chlorid, in Methanol gelöst, reagiert mit Lösungen von (II) zu blaufarbigem oder fliederfarbigem Komplexverbindungen bei Molverhältnissen 1:2 bzw. 1:3. Die Komplexverbindungen sind aus Methyl- oder Äthylglykol oder Essigester umkristallisierbar.

Thermisches Verhalten (fliederfarbene Form):

bei 80°C Blaufärbung,  
bei 180°C Grünfärbung,  
ab 330°C Braunfärbung, Fp. 354–356°C.

(Dieser Farbwechsel deutet den Übergang  $[\text{NiN}_4]\text{Cl}_2 \rightleftharpoons [\text{NiN}_4]$  an, über den an anderer Stelle berichtet werden soll.)

### Analytische Bestimmungen

Für die mikroanalytische Bestimmung von C, H und N sei Herrn R. MARTIN vom Institut für Organische Chemie herzlichst gedankt. Die Bestimmung der Metalle erfolgte nach Aufschluß mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$  komplexometrisch.

### Magnetische Messungen

Die Bestimmung der magnetischen Momente erfolgte nach der Gouyschen Methode bei vier verschiedenen Feldstärken und Zimmertemperatur. Die Suszeptibilitäten wurden gegen  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{NiCl}_2$ -Lösungen als Eichsubstanzen bestimmt und mittels des PASCALschen Inkremente korrigiert.

Für die Anfertigung und Diskussion der IR-Spektren möchte ich Herrn Dr. R. BORSDORF vom Institut für Organische Chemie meinen Dank aussprechen, Herrn Professor Dr. H. HOLZAPFEL, dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie, danke ich für Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1966.