

Die Reaktionen der Benzoyl- und Salicylhydrazone des Vanillins, Furfurols und Zimtaldehyds mit zweiwertigen Ionen der Übergangsmetalle

Von

I. M. Issa, R. M. Issa, Y. M. Temerk und M. M. Ghoneim

Aus dem Chemistry Department, Universität Assiut, Assiut, Ägypten

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juni 1972)

*The Reaction of Divalent Transition Metal Ions with Benzoyl-
and Salicyl-Hydrazones of Vanilline, Furfural and Cinnamal-
dehyde*

The reaction of benzoyl and salicylhydrazones of vanilline, furfural, and cinnamaldehyde with some divalent metal ions of the first transition series is investigated. The structure of the ligand in the solid chelates is studied by IR-spectrophotometry which showed that the ligand is coordinated to the central metal ion through the oxygen atom of the C=O and nitrogen atom of the C=N group. Spectrophotometric, and conductometric studies were carried out to investigate the stoichiometry of the complexes under consideration. The shifts in the C=O and C=N IR-bands are utilised for the determination of the coordination bond length.

Einleitung

Hydrazide zeigen tuberculostatische Eigenschaften, die man durch Chelatbildung mit den Ionen der Übergangsmetalle zu erklären versucht¹. Derartige Metallkomplexe waren daher in den vergangenen Jahren Gegenstand mehrerer Untersuchungen^{2, 3}. In der vorliegenden Arbeit sollen die Benzoyl- und Salicylhydrazone des Vanillins, Furfurols und Zimtaldehyds hinsichtlich ihrer Befähigung untersucht werden, mit zweiwertigen Ionen von Übergangsmetallen Komplexe auszubilden.

Experimenteller Teil

Herstellung der organischen Liganden

Die Liganden wurden durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit den Hydraziden der Benzoe- bzw. Salicylsäure erhalten⁴. Die Produkte wurden mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und ihre Reinheit durch

Elementaranalyse und Schmelzpunktsbestimmung überprüft. Es wurden folgende Liganden hergestellt:

1. Vanillylidenbenzoylhydrazid (*VBH*), 2. Furfurylidenbenzoylhydrazid (*FBH*), 3. Cinnamylidenbenzoylhydrazid (*CBH*), 4. Vanillylidensalicylsäurehydrazid (*VSH*), 5. Furfurylidensalicylsäurehydrazid (*FSH*) und 6. Cinnamylidensalicylsäurehydrazid (*CSH*).

Die Herstellung der Metallionen-Lösungen und der festen Komplexe

Wir verwendeten die schon an anderer Stelle beschriebenen Apparaturen und Arbeitsmethoden⁵.

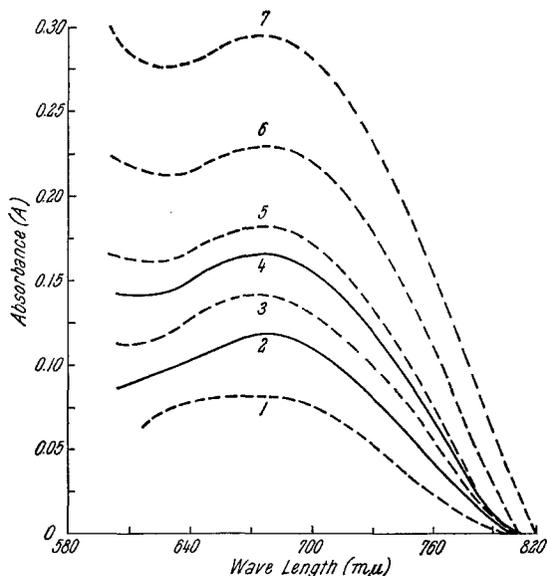


Abb. 1. Extinktion (E) gegen Wellenlänge (nm). Absorptionsspektrum des Cu-Komplexes des Vanillylidenbenzoylhydrazids bei verschiedenen Konzentrationen von Cu^{2+}

Ergebnisse und Diskussion

1. Reaktionen in Lösung

a) *Spektralphotometrische Messungen*: Mischt man die Lösungen von *XBH* oder *XSH* ($X = \text{Vanillyliden, Furfuryliden oder Cinnamyliden}$) in absolutem Äthanol mit solchen von Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} oder Zn^{2+} , so bemerkt man nur im Falle des Kupfers eine Änderung der Farbe und des Spektrums. Die vereinigten Lösungen der Hydrazone und des Cu^{2+} zeigen je nach der Natur des Liganden und nach dem relativen Konzentrationsverhältnis der Reaktionspartner eine grüne bis blaue Farbe. Hält man die Konzentration des Cu^{2+} mit $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ fest und variiert

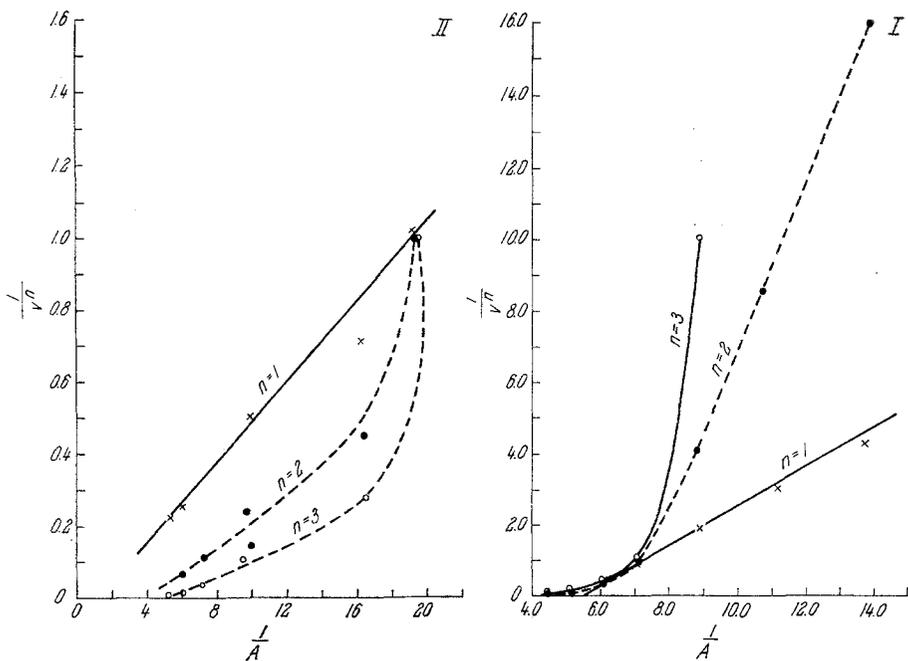


Abb. 2. Bestimmung der Zusammensetzung von Cu^{2+}VBH (I) und Cu^{2+}FBH (II) nach der Geraden-Methode

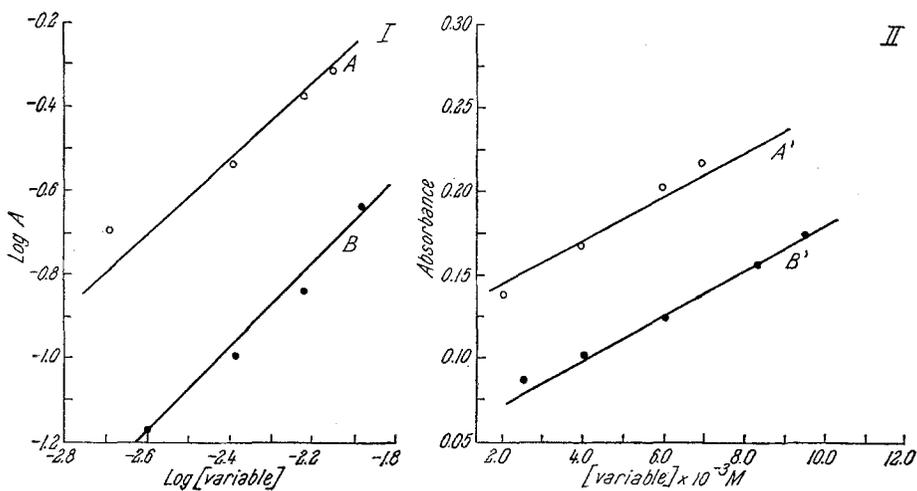


Abb. 3. Bestimmung der Zusammensetzung von $\text{Cu}^{2+}(\text{VBH})$ nach der limiting logarithmic- (I) und der slope ratio-Methode (II) ($\lambda = 690 \text{ nm}$). Die Geraden A, A' entsprechen der Variation der Metallionenkonzentration bei konstanter Ligandenkonzentration, die Geraden B, B' der Änderung der Ligandenkonzentration bei konstanter Metallionenkonzentration

die Ligandenkonzentration, so beobachtet man mit wachsender Ligandenkonzentration eine bathochrome Verschiebung von λ_{\max} (Abb. 1). Diese Verschiebung wird jedoch klein, wenn man die Konzentration auf mehr als zwei Mol Ligand pro Mol Cu^{2+} erhöht. Aus diesem Verhalten darf man schließen, daß mehr als eine komplexe Species gebildet wird.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der in Lösung gebildeten Komplexe wurde nach verschiedenen spektralphotometrischen Methoden

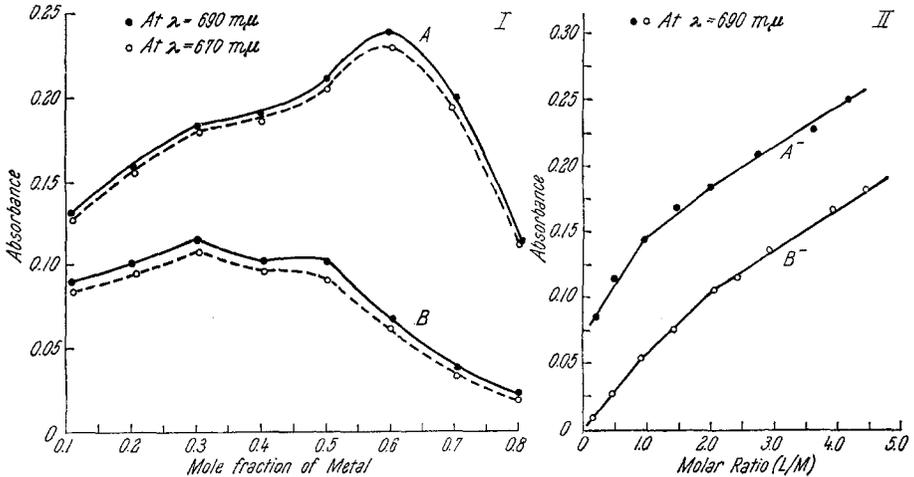
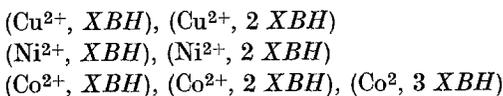
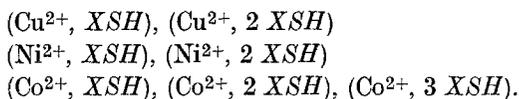


Abb. 4. Bestimmung der Zusammensetzung von Cu^{2+}VBH (A, A⁻) und Cu^{2+}FBH (B, B⁻) nach der Methode der kontinuierlichen Variation (I) und der molar ratio-Methode (II)

ermittelt. Die Geradenmethode von *Asmus*⁶, die slope ratio⁷ und die limiting logarithmic-Methode⁸ (Abb. 2, 3) zeigten, daß im wesentlichen ein 1 : 1-Komplex [also ein Kupfer(II)-monoarylidbenzoesäurehydrazid] vorliegt. Auch die molar ratio-Methode von *Yoe* und *Jones*⁹ und die auf dem Prinzip der stetigen Veränderung beruhende Methode von *Job*¹⁰ (Abb. 4) bestätigten diese Aussage. Die letztgenannte Methode lieferte jedoch Ergebnisse, die die Existenz eines 1 : 2-Komplexes [eines Kupfer(II)-diarylidbenzoesäurehydrazids] in Lösungen mit hohem $\text{XBH} : \text{Cu}^{2+}$ -Verhältnis vermuten lassen.

b) *Leitfähigkeitstitrations*: Die konduktometrische Titration von 10^{-3} molaren äthanol. Lösungen der Metallionen mit 10^{-2}M - XBH oder -XSH (Abb. 5) lassen die Existenz folgender Komplexe vermuten:





X steht für den Vanillyliden- (*V*), Furfuryliden- (*F*) bzw. Cinnamylidenrest (*C*).

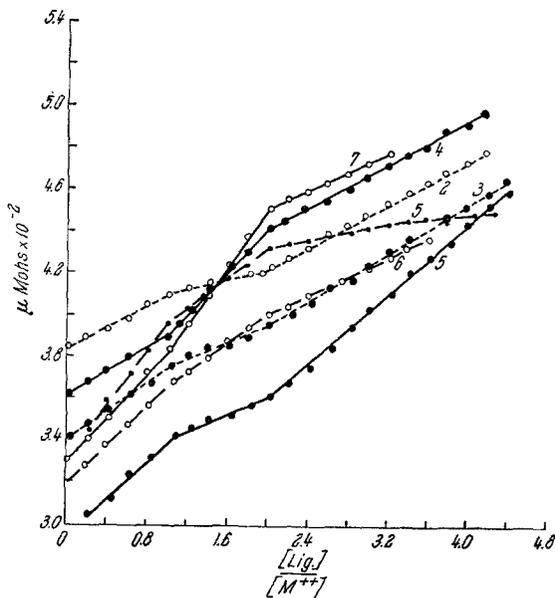


Abb. 5. 1 = (*FBH*) Cu-Komplex; 2 = (*FBH*) Co-Komplex; 3 = (*FBH*) Ni-Komplex; 4 = (*CBH*) Co-Komplex; 5 = (*CBH*) Ni-Komplex; 6 = (*VBH*) Cu-Komplex; 7 = (*VBH*) Ni-Komplex

Diese Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit den spektralphotometrischen Meßergebnissen überein.

c) *Ionen-Wanderungsversuche*: Diese Versuche dienten zur Bestimmung der Ladung der farbigen Komplexe. Es zeigte sich, daß die Komplexe positive Ladungen tragen, daß sie also Ketonstruktur besitzen⁵.

2. Die festen Komplexe

a) *Elementaranalyse*: Wie man aus Tab. 1 ersieht, läßt sich die Zusammensetzung der isolierten Dikomplexe durch die Formel $M\text{Cl}_2(L_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wiedergeben (L = Ligand, M = Cu, Co, Ni, Zn, Cd oder Mn). Die Analyse ergab weiters, daß Chlorid in zum Kation äquivalenter Menge vorhanden ist. Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, daß der Ligand im Chelat seine Ketonstruktur beibehält.

b) *IR-Spektren*: Ein Vergleich der IR-Spektren der Komplexe mit

denen der freien organischen Liganden zeigt (Abb. 6), daß die C=O- und C=N-Banden (bei 1650—1660 cm^{-1} bzw. 1615—1620 cm^{-1}) im Komplex zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Die Koordination der

Tabelle 1. Elementaranalyse der festen Metallchelate

Metallion	% Metall		% Cl ⁻		% H ₂ O		Zusammensetzung
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
Vanillylidenbenzoylhydrazidkomplexe							
Cu ²⁺	8,94	8,91	9,97	9,81	5,06	5,00	CuCl ₂ (VBH) ₂ · 2 H ₂ O
Ni ²⁺	8,31	8,23	10,04	10,00	5,10	5,00	NiCl ₂ (VBH) ₂ · 2 H ₂ O
Co ²⁺	8,34	8,29	10,03	10,00	5,10	5,01	CoCl ₂ (VBH) ₂ · 2 H ₂ O
Mn ²⁺	7,82	7,79	10,09	10,01	5,12	5,01	MnCl ₂ (VBH) ₂ · 2 H ₂ O
Cd ²⁺	15,19	15,01	9,58	9,51	4,87	4,83	CdCl ₂ (VBH) ₂ · 2 H ₂ O
Zn ²⁺	9,17	9,01	9,94	9,89	5,05	5,00	ZnCl ₂ (VBH) ₂ · 2 H ₂ O
Furfurylidenbenzoylhydrazidkomplexe							
Cu ²⁺	10,61	10,56	11,84	11,80	6,01	6,00	CuCl ₂ (FBH) ₂ · 2 H ₂ O
Ni ²⁺	9,87	9,81	11,92	11,89	6,07	6,00	NiCl ₂ (FBH) ₂ · 2 H ₂ O
Co ²⁺	9,91	9,89	11,91	11,87	6,06	5,99	CoCl ₂ (FBH) ₂ · 2 H ₂ O
Cinnamylidenbenzoylhydrazidkomplexe							
Cu ²⁺	9,47	9,40	10,56	10,46	5,37	5,11	CuCl ₂ (CBH) ₂ · 2 H ₂ O
Ni ²⁺	8,80	8,70	10,64	10,50	5,40	5,33	NiCl ₂ (CBH) ₂ · 2 H ₂ O
Co ²⁺	8,84	8,77	10,64	10,48	5,40	5,23	CoCl ₂ (CBH) ₂ · 2 H ₂ O
Vanillylidensalicoylhydrazidkomplexe							
Cu ²⁺	8,55	8,43	9,54	9,49	4,84	4,81	CuCl ₂ (VSH) ₂ · 2 H ₂ O
Ni ²⁺	7,95	7,81	9,60	9,57	4,86	4,84	NiCl ₂ (VSH) ₂ · 2 H ₂ O
Co ²⁺	7,98	7,83	9,46	9,43	4,86	4,83	CoCl ₂ (VSH) ₂ · 2 H ₂ O
Furfurylidensalicoylhydrazidkomplexe							
Cu ²⁺	10,07	10,01	11,23	11,19	5,71	5,68	CuCl ₂ (FSH) ₂ · 2 H ₂ O
Ni ²⁺	9,37	9,33	11,32	11,28	5,75	5,69	NiCl ₂ (FSH) ₂ · 2 H ₂ O
Co ²⁺	9,40	9,37	11,32	11,27	5,75	5,65	CoCl ₂ (FSH) ₂ · 2 H ₂ O
Cinnamylidensalicoylhydrazidkomplexe							
Cu ²⁺	9,41	9,37	10,83	10,81	5,21	5,01	CuCl ₂ (CSH) ₂ · 2 H ₂ O
Ni ²⁺	8,40	8,33	10,15	10,01	5,16	5,04	NiCl ₂ (CSH) ₂ · 2 H ₂ O
Co ²⁺	8,44	8,42	10,15	10,01	5,18	5,09	CoCl ₂ (CSH) ₂ · 2 H ₂ O

organischen Liganden zu den Metallionen erfolgt also über das Sauerstoffatom der Carbonyl- und das Stickstoffatom der Azomethingruppe. Das Auftreten einer ν_{NH} -Bande nahe bei 3400 cm^{-1} weist auf die Ketonstruktur der Liganden hin. Die OH-Banden in den Spektren (XSH) zeigen, daß die OH-Gruppe an der Chelatbildung nicht beteiligt ist.

c) *Bestimmung der Länge der koordinativen Bindung:* Zur Bestimmung der Länge der koordinativen Bindung aus der Verschiebung der C=O-

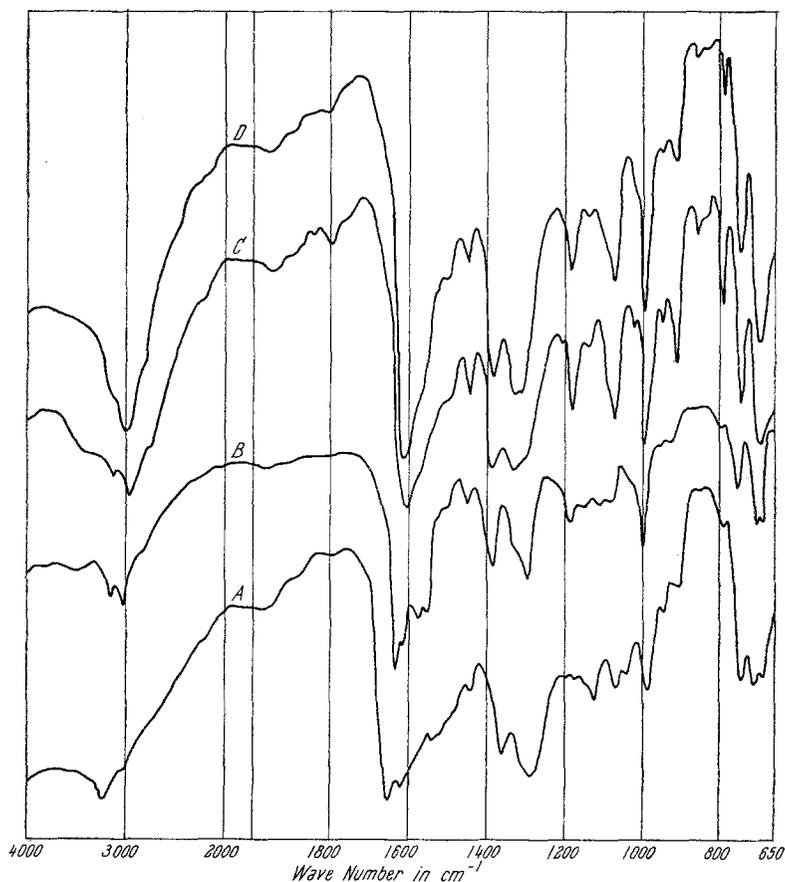


Abb. 6. A: Cinnamylidenbenzoylhydrazid, B: CBH—Cu-Komplex, C: CBH—Ni-Komplex, D: CBH—Co-Komplex

und C=N-Banden verwendeten wir die von Issa¹¹ beschriebene Methode. Es wurde folgende Gleichung benutzt:

$$\Delta\nu = \left(\frac{32\pi}{\alpha^2} \right) \left(\frac{\alpha (\nu_{x=y} - \nu_{x-y}) e^{-2\pi} \sqrt{\frac{2r}{\alpha}}}{l} \right)$$

- $\Delta\nu$ = Verschiebung der Oszillatorfrequenz (ν_{Ligand} — ν_{Komplex})
 α = Gitterkonstante des eingesetzten Metallsalzes
 $\nu_{x=y}$ = Oszillatorfrequenz der Doppelbindung (C=O oder C=N)
 ν_{x-y} = Oszillatorfrequenz der Einzelbindung (C—O oder C—N)
 l = Länge des zum Metallion koordinierten Oszillators
 r = Abstand zwischen Oszillator und Metallion (Länge der koordinativen Bindung), in Å
 α = Bindungspolarisierbarkeit.

Tabelle 2. Bandenlagen, Bandenverschiebungen und Längen der koordinativen Bindungen bei einigen Chelaten von Arylidbenzoesäurehydraziden und Arylidensalicylsäurehydraziden

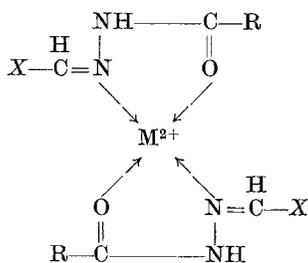
Metallion	C=O			C=N		
	ν	$\Delta \nu$	$O \rightarrow M^{2+}$ (r)	ν	$\Delta \nu$	$N \rightarrow M^{2+}$ (r)
Vanillylidenbenzoylhydrazidkomplexe						
Ligand	1660			1620		
Cu ²⁺	1630	30	2,68	1600	20	3,06
Ni ²⁺	1625	35	2,57	1595	25	2,91
Co ²⁺	1625	35	2,57	1600	20	3,06
Furfurylidenbenzoylhydrazidkomplexe						
Ligand	1650			1620		
Cu ²⁺	1620	30	2,68	1605	15	3,27
Ni ²⁺	1625	25	2,81	1605	15	3,27
Co ²⁺	1620	30	2,68	1600	20	3,06
Cinnamylidenbenzoylhydrazidkomplexe						
Ligand	1655			1620		
Cu ²⁺	1625	30	2,68	1605	15	3,27
Ni ²⁺	1620	35	2,57	1605	15	3,27
Co ²⁺	1620	35	2,57	1605	15	3,27
Vanillylidensalicoylhydrazidkomplexe						
Ligand	1655			1620		
Cu ²⁺	1625	30	2,68	1605	15	3,27
Ni ²⁺	1625	30	2,68	1600	20	3,06
Co ²⁺	1630	25	2,81	1605	15	3,27
Furfurylidensalicoylhydrazidkomplexe						
Ligand	1655			1615		
Cu ²⁺	1625	30	2,68	1595	20	3,06
Ni ²⁺	1630	25	2,81	1600	15	3,27
Co ²⁺	1625	30	2,68	1600	15	3,27
Cinnamylidensalicoylhydrazidkomplexe						
Ligand	1650			1620		
Cu ²⁺	1620	30	2,68	1600	20	3,06
Ni ²⁺	1610	40	2,48	1600	20	3,06
Co ²⁺	1610	40	2,49	1600	20	3,06

Tab. 2 enthält die r -Werte einiger Koordinationsverbindungen aus den Hydraziden von CoCl₂, NiCl₂ und CuCl₂. Im allgemeinen ist der Koordinationsabstand der C=O-Gruppe etwas kürzer als der der

C=N-Gruppe, das heißt, das Metallion zeigt größere Affinität zum Sauerstoffatom als zum Stickstoffatom.

d) *Magnetische Eigenschaften:* Um etwas Einblick zu erhalten, welche Orbitale der Metallionen an der koordinativen Bindung zu den Liganden beteiligt sind, wurden die magnetischen Eigenschaften einiger Metallkomplexe gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß sich die Zahl der ungepaarten Elektronen am Metallion durch die Koordination nicht verändert. Die Liganden bauen also nur ein schwaches Feld auf, das die d-Niveaux der Metallionen nur geringfügig beeinflusst. Ni²⁺- und Cu²⁺-Komplexe besitzen tetraedrische Konfiguration. Co²⁺-Chelate hingegen sind Anlagerungskomplexe mit oktaedrischer Anordnung. Die in dieser Arbeit untersuchten Mangan(II)-komplexe sind nicht von oktaedrischem Typ. Ihr Paramagnetismus ist mit dem des Kobaltkomplexes vergleichbar, die drei ungepaarte Elektronen besitzt. Man kann daher annehmen, daß das Mangan(II) als Zentralion des Komplexes drei ungepaarte Elektronen besitzt, also zwei Elektronen weniger als das freie Ion. Demnach bildet das Mangan ebene quadratische dsp²-Komplexe.

Zusammenfassend läßt sich die Struktur der XBH- und XSH-Komplexe mit zweiwertigen Metallionen (KZ 4) folgendermaßen darstellen:



R = C₆H₅ für XBH und = C₆H₄OH(-o) für XSH;
X = aromatischer Rest.

Vergleicht man das Verhalten der einfachen Hydrazide⁵ mit dem der Arylidenhydrazid-Derivate, so sieht man, daß die Art und Weise, in der die Chelatbildung mit den Ionen von Übergangsmetallen erfolgt, nicht verändert wird, wenn man die freie NH₂-Gruppe mit einem aromatischen Aldehyd kondensiert.

Literatur

- ¹ Ng, Ph. Buu Hoi et al., J. Chem. Soc. [London] **1953**, 1358 (1953).
- ² J. C. Craig und D. Edgar, Nature [London] **176**, 34 (1955).
- ³ H. H. Fox, J. T. Gibas und A. Motchane, J. Org. Chem. **21**, 356 (1956).
- ⁴ G. Stuve et al., J. Prakt. Chem. **50**, 295 (1895); **52**, 170 (1895).

⁵ (a) *R. M. Issa et al.*, *Z. Anorg. Chem.* **354**, 90, 98 (1967); (b) *J. Indian Chem. Soc.*, im Druck.

⁶ *E. Asmus*, *Z. Analyt. Chem.* **178**, 104 (1960).

⁷ *A. E. Harvey und D. L. Manning*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4488 (1950).

⁸ *H. E. Bent und C. L. French*, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 568 (1941).

⁹ *J. H. Yoe und A. L. Jones*, *Ind. Engng. Chem. (Analyt. Edit.)* **16**, 111 (1944).

¹⁰ *P. Job*, *Ann. Chim. [10]* **9**, 113 (1928); *F. G. Schrief und A. M. Awad*, *Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 179 (1962).

¹¹ *Issa und Ibrahim*, *J. Chem.*, im Druck.