

Über Metallkomplexe der Heteroarylformazane

Von

Muvaffak Seyhan und Şeniz Kaban¹

Institut für Organische Chemie, Fen Fakültesi, Universität Istanbul, Türkei

(Eingegangen am 1. April 1976)

Metal Complexes of Heteroarylformazans

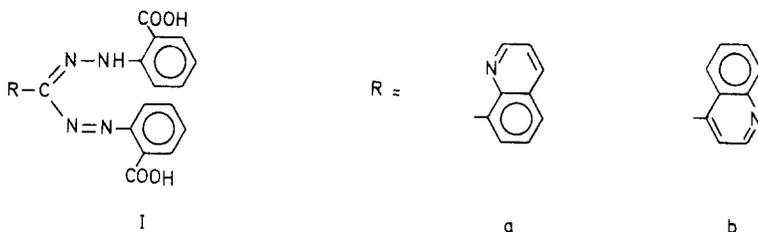
Two new heteroarylformazans with two complex forming carboxy groups in the ortho position relative to the formazan chain have been synthesized. These compounds form complexes with uranyl, cobalt and nickel ions. The ratio metal/formazan of these complexes has been investigated.

Formazane, die in 1-, 3- oder 5-Stellung einen heteroaromatischen Substituenten tragen, werden in einer kürzlich publizierten Arbeit russischer Forscher ausführlich behandelt und als Heteroarylformazane bezeichnet². Mehr als 200 Arbeiten wurden in den letzten 15 Jahren über solche Heteroarylformazane veröffentlicht, hauptsächlich von russischen und japanischen Forschern.

Bekanntlich sind die Formazane, die in ortho-Stellung zur Formazankette eine Hydroxy- bzw. Carboxygruppe tragen, ausgesprochene Komplexbildner³. Eine Reihe derartiger Komplexe von Formazanen, die in meso-Stellung einen Stickstoffheterocyclus tragen, wurden in letzter Zeit von Seyhan et al. untersucht. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen ist das Metall/Formazan-Verhältnis bei Kobaltkomplexen 1 : 2⁴, bei Nickelkomplexen 1 : 1⁵, und bei Uranylkomplexen in einigen Fällen 1 : 1⁶, in anderen Fällen dagegen 1 : 2⁷.

Es erschien daher von Interesse, wie sich dieses Verhältnis ändern würde, wenn man Formazane heranzieht, die anstatt einer, zwei komplexbildende Gruppen in ortho-Stellung zur Formazankette tragen. Zu diesem Zweck wurden zwei neue Heteroarylformazane, nämlich 1,5-Di[2-carboxyphenyl]-3-(chinolyl-8)-formazan (**1 a**) und 1,5-Di[2-carboxyphenyl]-3-(chinolyl-4)-formazan (**1 b**) dargestellt und zu Komplexen umgesetzt. Mit Kobalt(II)chloridhexahydrat bzw. Nickel(II)-sulfat-dihydrat liefert **1 a** in warmer alkoholischer Lösung tieffarbige

Komplexe, die nach den Analysenresultaten ein Metall/Formazan-Verhältnis von 1 : 1 beim Kobalt und 2 : 1 beim Nickel zeigen. Dagegen liefert das Formazan (**1 b**) mit Uranylacetat bzw. Nickel(II)-sulfatdihydrat Komplexe, bei denen das Metall/Formazan-Verhältnis das selten auftretende 3 : 2 ist⁸.



Experimenteller Teil

Die Mikroanalysen wurden von *Alfred Bernhardt*, Mikroanalytisches Laboratorium, Engelskirchen, Bundesrepublik Deutschland, ausgeführt.

Chinolin-8-aldehyd-o-carboxy-phenylhydrazon

Gelbe Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 241—242° (Zers.).

$C_{17}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 14,42. Gef. N 14,87.

1,5-Di-[2-carboxyphenyl]-3-(8-chinolyl)-formazan (1 a)

280 mg Anthranilsäure werden in 1 ml konz. HCl mit einer konz. Lösung von 170 mg $NaNO_2$ bei -5° diazotiert. Dazu wird eine Lösung von 125 mg Chinolin-8-aldehyd-o-carboxy-phenylhydrazon und 400 mg NaOH in 30 ml Methanol bei 0° gegeben. Das Gemisch wird sofort tiefrot. Nach Stehenlassen in der Kälte über Nacht fällt **1 a** auf Zusatz von Wasser und Ansäuern mit Eisessig aus. Dunkelrote Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 181—182° (Zers.); Ausb. 106 mg (56%).

$C_{24}H_{17}O_4N_5$. Ber. C 65,59, H 3,90, N 15,93.
Gef. C 65,43, H 4,02, N 15,82.

Kobaltkomplex von 1 a

Äthanol. Lösungen von 70 mg **1 a**, 70 mg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ und 100 mg Na-acetat werden miteinander kurze Zeit erwärmt. Nach Erkalten wird abgesaugt und mehrmals mit Äthanol nachgewaschen. Schwarzgrüne Mikrokristalle, die bei 350° noch nicht geschmolzen waren.

$C_{24}H_{16}O_4N_5Co \cdot (CH_3CO_2)$. Ber. C 56,12, H 3,44. Gef. C 55,31, H 3,59.

Nickelkomplex von 1 a

Dargestellt analog dem Kobaltkomplex aus 70 mg **1 a**, 100 mg NiSO₄ · 2 H₂O und 100 mg Na-acetat. Dunkelgrüne Mikrokristalle, die bei 350° noch nicht geschmolzen waren.

C₂₄H₁₄O₄N₅Ni₂ · (CH₃CO₂). Ber. C 50,95, H 2,80. Gef. C 51,37, H 3,09.

Chinolin-4-aldehyd-o-carboxy-phenylhydrazon

Hellrote Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 254—255° (Zers.).

C₁₇H₁₃O₂N₃. Ber. N 14,42. Gef. N 13,90.

1,5-Di-[2-carboxyphenyl]-3-(4-chinoly)-formazan (1 b)

550 mg Anthranilsäure werden in 2 ml konz. HCl mit einer konz. Lösung von 340 mg NaNO₂ bei — 5° diazotiert. Dazu wird eine Lösung von 260 mg Chinolin-4-aldehyd-o-carboxy-phenylhydrazon und 810 mg NaOH in 80 ml Methanol bei 0° gegeben. Das Gemisch wird sofort tiefrot. Nach Stehenlassen in der Kälte über Nacht fällt **1 b** auf Zusatz von Wasser und Ansäuern mit Eisessig aus. Rotbraune Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 234—235° (Zers.); Ausb. 247 mg (63%).

C₂₄H₁₇O₄N₅. Ber. C 65,59, H 3,90, N 15,93.

Gef. C 65,34, H 4,07, N 15,25.

Uranylkomplex von 1 b

Die äthanol. Lösungen von 50 mg **1 b** und 50 mg Uranylacetat werden bei Wasserbadtemp. zusammengebracht und kurze Zeit erwärmt. Nach Erkalten wird abgesaugt und mehrmals mit Äthanol nachgewaschen. Dunkelrote glänzende Mikrokristalle, die bei 350° noch nicht geschmolzen waren.

C₄₈H₃₀O₁₄N₁₀U₃ · 2 (CH₃CO₂). Ber. C 34,64, H 2,01, U 39,61.

Gef. C 34,81, H 2,02, U 40,63.

Nickelkomplex von 1 b

Dargestellt analog Nickelkomplex aus **1 a**, aus 70 mg **1 b**, 100 mg NiSO₄ · 2 H₂O und 100 mg Na-acetat. Hellgrüne Mikrokristalle, Schmp. 335—336°.

C₄₈H₃₀O₈N₁₀Ni₃ · 2 (CH₃CO₂). Ber. C 53,42, H 3,10. Gef. C 53,46, H 3,23.

Literatur

- ¹ Teil der Dissertation, *Ş. Kaban*, Univ. Istanbul 1975.
- ² *N. P. Bednyagina, I. Ya. Postovskii, A. D. Garnovskii* und *O. A. Osipov*, *Uspekhi Khimii* **44**, 1052 (1975).
- ³ *R. Wizinger* und *V. Biro*, *Helv. Chim. Acta* **32**, 901 (1949).
- ⁴ *M. Seyhan*, *Chem. Ber.* **87**, 1125 (1954); *M. Seyhan* und *N. Sargin*, *Chem. Ber.* **99**, 2073 (1966); *M. Seyhan* und *B. Ocakcioğlu*, *Mh. Chem.* **101**, 829 (1970).
- ⁵ *M. Seyhan*, *Chem. Ber.* **88**, 1455 (1955); *Mh. Chem.* **86**, 547 (1955); **87**, 235 (1956); *M. Seyhan* und *W. C. Fernelius*, *J. org. Chem.* **22**, 219 (1957); *M. Seyhan* und *B. Ocakcioğlu*, *Mh. Chem.* **101**, 829 (1970).

- ⁶ *M. Seyhan*, Chem. Ber. **87**, 399 (1954); **88**, 215 (1955); **90**, 220 (1957);
M. Seyhan und *N. Sargin*, Chem. Ber. **99**, 2073 (1966); *M. Seyhan* und
W. C. Fernelius, J. org. Chem. **22**, 219 (1957).
- ⁷ *M. Seyhan*, Chem. Ber. **87**, 1124 (1954); **88**, 648 (1955); **90**, 220 (1957);
M. Seyhan und *W. C. Fernelius*, J. org. Chem. **22**, 219 (1957); *M. Seyhan*
und *B. Ocakcioğlu*, Mh. Chem. **101**, 829 (1970).
- ⁸ *K. V. S. Rao* und *Bh. S. V. R. Rao*, Z. anal. Chem. **142**, 161 (1954).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. M. Seyhan
Institut für Organische Chemie
Fen Fakültesi
Universität Istanbul
Istanbul
Türkei