

*Über die Kupfer- und Nickelkomplexsalze des Salicylaldehyd-
benzoylhydrazons und seiner Oxyderivate**

Von Hiroshi OHTA

(Eingegangen am 12. Juli, 1958)

Seit der Entdeckung der tuberkulostatischen Wirkung von Isonikotinsäurehydrazid, sind verschiedene Säurehydrazide synthetisiert worden. Vor kurzem haben Buu-Hoi und seine Mitarbeiter¹⁾ mitgeteilt, dass die Oxybenzoesäurehydrazide und ihre *N*-Salicyliden-Derivate in vitro ziemlich stark tuberkulostatisch

sind, was darauf zurückzuführen sei, dass sie mit Schwermetallen, die für Enzyme nötig sind, Komplexsalze bilden können. Die Komplexsalze dieser Verbindungen sind aber bisher noch nicht beschrieben worden.

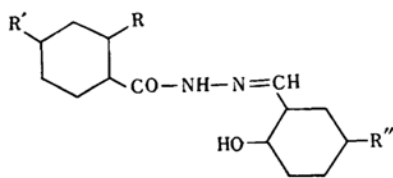
In der vorliegenden Mitteilung sollen die Kupfer- und Nickelkomplexsalze einiger Salicylaldehyd-arylhyazone berichtet werden. Als Ausgangsstoffe für die Darstellung wurden Salicylaldehyd-benzoylhydrazon, -2-methoxybenzoylhydrazon, -4-oxybenzoylhydrazon, -2-oxybenzoylhydrazon, -2-oxy-4-aminobenzoylhydrazon und

* Organische Metallkomplexsalze. II. Vorgetragen auf der XI. Versammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft in Tokyo, am 4. April, 1958. I. Mitteilung: H. Ohta, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, (*Nippon Kagaku Zasshi*), **78**, 1608 (1957).

1) Ng. Ph. Buu-Hoi und Mitarbb., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1358.

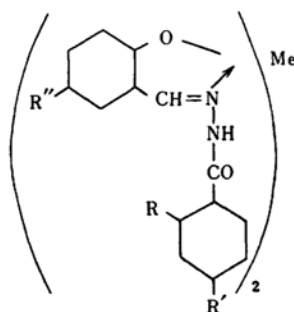
5-Bromsalicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazon herangezogen, von denen Salicylaldehyd-2-oxy-4-amino-benzoylhydrazon und 5-Bromsalicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazon bisher unbekannt waren.

Reagieren die Salicylaldehyd-arylhyazone in der Keto-Form I mit dem Kupfer- oder Nickel-Ion, so sollten sie, wie Salicylaldehyd-phenylhydrazon, Komplexsalze von der Formel II bilden.



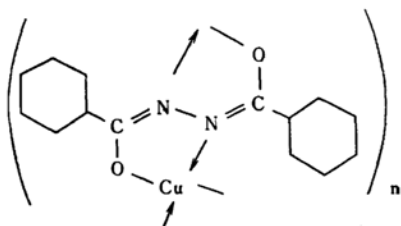
I

- (1) $R=R'=R''=H$.
- (2) $R=OCH_3$, $R'=R''=H$.
- (3) $R=R''=H$, $R'=OH$.
- (4) $R=OH$, $R'=R''=H$.
- (5) $R=OH$, $R'=NH_2$, $R''=H$.
- (6) $R=OH$, $R'=H_2$, $R''=Br$.

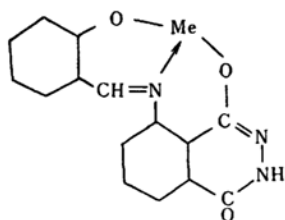


II

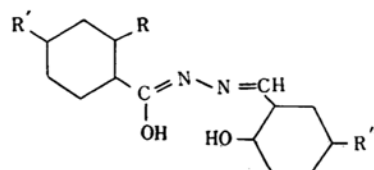
Me=Cu oder Ni



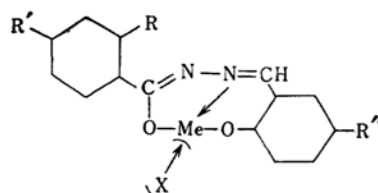
III



IV



V

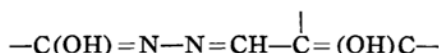


VI

$X=NH_3$ oder C_5H_5N

Da aber Benrath²⁾ schon früher ein Kupferkomplexsalz des Dibenzoylhydrazins von der Formel III erhielt, und Tsumaki und seine Mitarbeiter³⁾ neuerdings Kupfer- und Nickelkomplexsalze des 5-Salicylidenamino-1,4-dioxo-tetrahydrophthalazins IV darstellten, so ist es zu erwarten, dass die Salicylaldehyd-arylhyazone auch in der Enol-Form V reagieren können.

Gehen sie nun in die Enol-Form über, dann können die Atome bzw. Atomgruppen so aufgestellt werden, dass die Bildung der Komplexsalze von der Formel VI sterisch nicht verhindert wird;



kann auf einer Ebene liegen und die interatomischen Abstände sind zur Ausbildung von Wasserstoffbrücke begünstigt (Abb. 1). Die der VI analogen Komplexsalze sind schon von mehreren Autoren beschrieben worden, so z. B. die Kupferkomplexsalze des 2-Salicylidenamino-phenols⁴⁾, 2,2'-Dioxy-azobenzols⁴⁾, Salicylaldehyd-thiosemicarbazons⁵⁾ und des Salicyliden-salicylamins⁶⁾, sowie die Nickelkomplexsalze des 2-Salicylidenamino-phenols⁴⁾ und des Salicylaldehyd-thiosemicarbazons⁵⁾.

2) N. Benrath, *J. prakt. Chem.*, [2] 107, 223 (1924).

3) T. Tsumaki und Mitarbb., *Reports of the Faculty of Science, Kyushu University, Chem. Sec.*, 1, 161 (1950).

4) P. Pfeiffer und Mitarbb., *J. prakt. Chem.*, [2] 149, 217 (1937).

5) V. Hovorka und Mitarbb., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 15, 267 (1950).

6) M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, 74, 261 (1953).

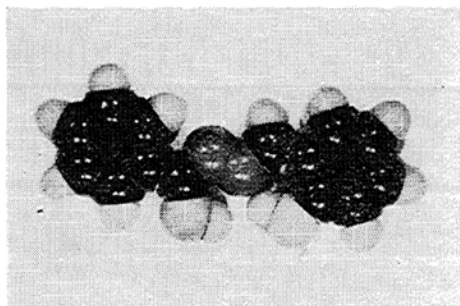
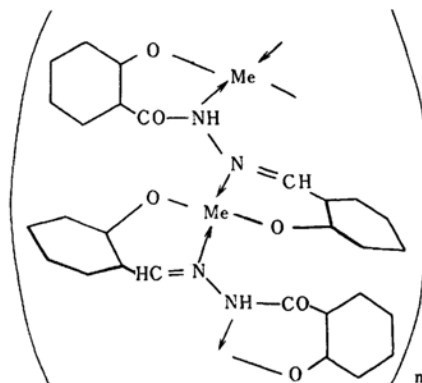


Abb. 1. Kalottenmodell des Salicylaldehydbenzoylhydrazons (Enol-Form).

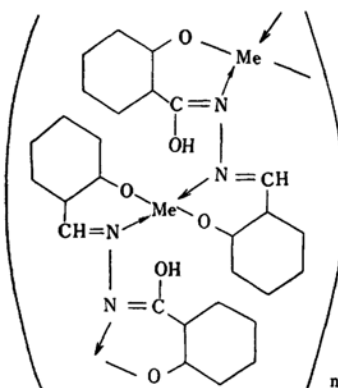
Die Komplexsalze wurden nach der Beschreibung im Versuchsteile durch Gemischen der Hydrazone und der Metallacetate in Ammoniakwasser oder Ammoniakwasser-Alkohol-Gemische dargestellt. Die Kupfersalze bilden bräunlich-grüne Kristalle, die Nickelsalze orangefarbene Kristalle. Nach den analytischen Daten kommt ihnen eine allgemeine Formel $C_{14}H_7N_2O_2RR'R''Me \cdot NH_3$ zu (In bezug auf R, R' und R'', siehe Formel I). Das Kupferkomplexsalz von Salicylaldehyd-2-methoxybenzoylhydrazon enthält jedoch kein Ammoniak. Wenn die Komplexsalze in Vakuum erhitzt werden, dann geben die Kupfersalze Ammoniak völlig ab; die Farbe schlägt nach Olivgrün um. Die Nickelsalze dagegen erleiden keinen Gewichtsverlust. Von Interesse sind die Kupferkomplexsalze von Salicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazon und -4-oxybenzoylhydrazon, sowie das Nickelkomplexsalz von Salicylaldehyd-2-oxy-4-aminobenzoylhydrazon; jedes enthält ausser dem Ammoniak auch 1 Mol. Wasser, und, beim Erhitzen in Vakuum geben die Kupfersalze anfangs Wasser dann Ammoniak ab. Das Nickel-salz verliert aber nur das Wasser und verwandelt sich zu orangefarbenem Pulver. Daher muss das Wasser mit den Molekülen lockerer gebunden sein als das Ammoniak. Die Farbe des wasserfreien Kupfersalzes von Salicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazon ist der des wasserhaltigen ähnlich; diejenige des wasserfreien Kupfersalzes von Salicylaldehyd-4-oxybenzoylhydrazon ist aber deutlich braun. In diesem Falle also könnte sich das Wasser mehr oder weniger an der Koordination beteiligen.

Diese Salze sind alle in Pyridin leicht löslich und können daraus umkristallisiert werden. Die Kupfersalze bilden schwärzlich-braune Kristalle und enthalten an Stelle des Ammoniaks je 1 Mol. Pyridin, das sich beim Erhitzen in Vakuum völlig

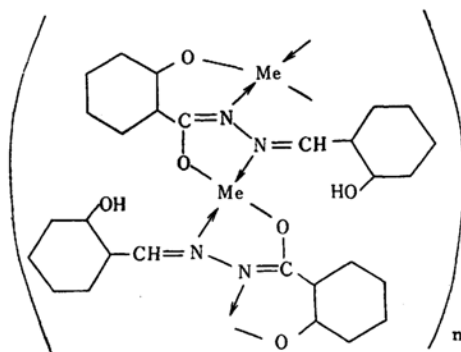
abspalten lässt. Die pyridinfreien Salze sind olivgrün. Die Nickelsalze bilden zwar bräunlich-rote Kristalle, die aber keine stöchiometrische Menge Pyridin enthalten. Doch ausnahmsweise enthält das Nickelsalz von Salicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazon 3 Mol. Pyridin. Beim Erhitzen in Vakuum werden nur 2 Mol. Pyridin, mit Glanzverlust, aber ohne Farbveränderung der Kristalle abgegeben



VII



VIII



IX

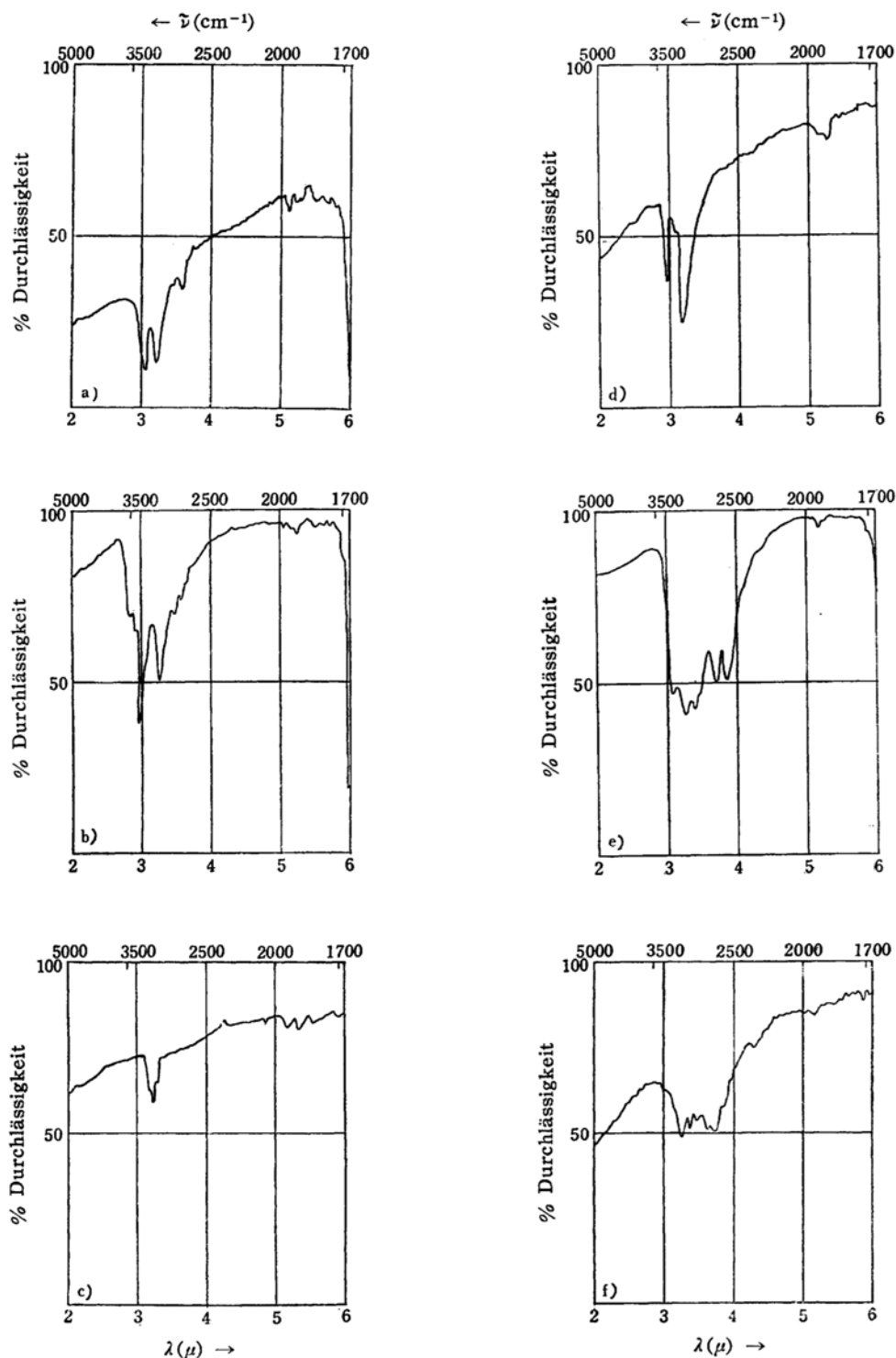


Abb. 2. IR-Spektren. a) Benzaldehyd-benzoylhydrazon; b) Salicylaldehyd-benzoylhydrazon; c) *N*-Salicyliden-*N'*-benzoyl-hydrazino-kupfer (II); d) *N*-Salicyliden-*N'*-benzoyl-hydrazino-monoammin-nickel (II); e) Salicylaldehyd-2-oxybenzoyl-hydrazon; f) *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-kupfer (II). (Hexachlorbutadien-Paste).

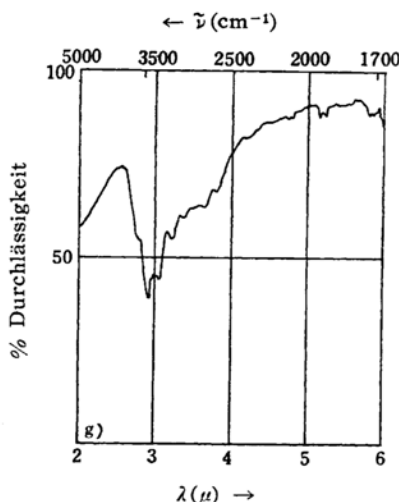


Abb. 2. IR-Spektren. g) *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II). (Hexachlorbutadien-Paste).

(Kristallpyridin); 1 Mol. Pyridin haftet so fest, dass es sich nicht entfernen lässt.

Aus den strukturellen Überlegungen und diesen experimentellen Tatsachen kann man schliessen, dass Ammoniak sowohl als Pyridin (Kristallpyridin ausgenommen) koordinativ mit den Metallatomen gebunden sind, und die Komplexsalze mit VI formuliert werden können. In den ammoniak- bzw. pyridinfreien Kupferkomplexsalzen sind die Kupferatome deshalb koordinativ 3-zählig.

Nach den analytischen Daten allein, könnte man den Komplexsalzen des Salicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazons auch die Formel VII, VIII oder IX geben, aber diese drei Formeln werden wohl als unwahrscheinlich ausgeschlossen, weil

1) die hier erhaltenen Komplexsalze schöne Kristalle bilden, während die Salze von der Formel VII, VIII oder IX nur als Pulver erhalten würden,

2) die Ausbildung der Salze von der Formel VIII bzw. IX sterisch nicht oder sehr schwer möglich ist, und schliesslich,

3) die IR-Spektren der Komplexsalze die Anwesenheit chelatisierter Hydroxylgruppen nicht machen; die Salze VII keine Hydroxylgruppe, diejenigen von der Formel VIII oder IX nur die nicht chelatisierten Hydroxylgruppen, besitzen sollten.

Einige Versuche, sie zu methylieren und aus den methylierten Komplexsalzen das Salicylaldehyd-2-methoxybenzoylhydrazon zu isolieren, aber schlugen fehl.

Erhalten wurden, Salicylaldehyd-2-oxy-4-aminobenzoylhydrazon, 5-Bromsalicyl-

aldehyd-2-oxybenzoylhydrazon; *N*-Salicyliden-*N'*-benzoyl-hydrazino-monoammin-kupfer(II)-monohydrat, *N*-Salicyliden-*N'*-benzoyl-hydrazino-monopyridin-kupfer(II), *N*-Salicyliden-*N'*-benzoyl-hydrazino-kupfer(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(2-methoxybenzoyl)-hydrazino-kupfer(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(4-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-kupfer(II)-monohydrat, *N*-Salicyliden-*N'*-(4-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-kupfer(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(4-oxybenzoyl)-hydrazino-mono-pyridin-kupfer(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(4-oxybenzoyl)-hydrazino-kupfer(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-kupfer(II)-monohydrat, *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-kupfer(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monopyridin-kupfer(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxy-4-aminobenzoyl)-hydrazino-kupfer(II), *N*-(5-Bromsalicyliden)-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-kupfer(II), *N*-(5-Bromsalicyliden)-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monopyridin-kupfer(II), *N*-(5-Bromsalicyliden)-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-kupfer(II); *N*-Salicyliden-*N'*-benzoyl-hydrazino-monoammin-nickel(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(4-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monopyridin-nickel(II)-dipyridinat, *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monopyridin-nickel(II), *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxy-4-aminobenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II)-monohydrat, *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxy-4-aminobenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II), und *N*-(5-Bromsalicyliden)-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Öyō-Kōken-Gerät, Modell DS 201 aufgenommen.

Salicylaldehyd-aryolhydrazone.—Sie sind, im allgemeinen, durch Gemischen berechneter Mengen von Salicylaldehyd und Säurehydraziden im Alkohol leicht darstellbar.

Salicylaldehyd-2-oxy-4-aminobenzoylhydrazon.—Man mischt 1.2 g Salicylaldehyd in 25 ccm Ammoniakwasser (28%) und 1.7 g 2-Oxy-4-aminobenzoesäurehydrazid in 15 ccm Ammoniakwasser. Nach einiger Zeit neutralisiert man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure und kristallisiert den so entstandenen Niederschlag aus wässrigem Pyridin um. Hellgelbe Platten, die bei 225°C zu zersetzen beginnen und bei 259~260°C (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen.

Anal. Gef.: C, 62.00; H, 4.84; N, 15.54. Ber. für $C_{14}H_{13}O_3N_3$: C, 61.98; H, 4.83; N, 15.49%.

5 - Bromsalicylaldehyd - 2 - oxybenzoylhydrazon wurde nach der allgemeinen Methode dargestellt und aus Eisessig umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, die bei 271~272°C (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen.

Anal. Gef.: C, 49.97; H, 3.49; N, 8.12. Ber. für $C_{14}H_{11}O_3N_2Br$: C, 50.17; H, 3.31; N, 8.36%.

Kupferkomplexsalze. — *N-Salicyliden-N'-benzoyl-hydrazino-monoammin-kupfer(II)-monohydrat.*

—Man gibt zur Lösung von 240 mg Salicylaldehyd-benzoylhydrazon in 15 ccm Ammoniakwasser (28%-Alkohol-Gemische (Volumverhältnis: 2:1), 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) gelöst in 5 ccm demselben Gemische. Es entsteht sofort eine grüne Lösung, aus der braune Nadeln nach und nach ausfallen.

Anal. Gef.: C, 50.21; H, 4.58; N, 12.33; $H_2O + NH_3$: 10.34; Cu, 18.62. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot NH_3 \cdot Cu \cdot H_2O$: C, 49.92; H, 4.49; N, 12.48; $H_2O + NH_3$, 10.41; Cu, 18.86%.

N-Salicyliden-N'-benzoyl-hydrazino-monopyridin-kupfer(II). —Man fügt zur Lösung von 240 mg Salicylaldehyd-benzoylhydrazon in 10 ccm Alkohol, eine Lösung von 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 20 ccm Alkohol zu. Es scheidet sich sofort ein gelblich-grüner Niederschlag ab, der aus Pyridin-Wasser-Gemische umkristallisiert wird. Grünlich-braune Säulen oder grünlich-schwarze Körnchen.

Anal. Gef.: C, 60.09; H, 4.02; N, 11.09; Py., 20.50; Cu, 16.81. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot C_5H_5N \cdot Cu$: C, 59.91; H, 3.97; N, 11.03; Py., 20.77; Cu, 16.68%.

N-Salicyliden-N'-benzoyl-hydrazino-kupfer(II) wird durch 1- bis 2-stündiges Erhitzen vom Ammin- oder Pyridin-Salze unter vermindertem Drucke (130°C/25 mmHg) erhalten. Die Farbe ist olivgrün.

Anal. Gef.: C, 56.14; H, 3.51; N, 9.09; Cu, 20.82. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2Cu$: C, 55.72; H, 3.34; N, 9.28; Cu, 21.05%.

N-Salicyliden-N'-(2-methoxybenzoyl)-hydrazino-kupfer(II). —Man versetzt eine Lösung von 166 mg 2-Methoxybenzoesäurehydrazid in 5 ccm Alkohol mit 122 mg Salicylaldehyd. Eine gelbe Lösung entsteht, zu der man eine Lösung von 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 5 ccm Ammoniakwasser (28%) gibt. Die so erhaltene, schwarzgrüne klare Lösung engt man auf dem Wasserbade allmählich ein. Dunkelgrüne Nadelchen, die in Pyridin so leicht löslich sind, dass sie sich nicht daraus umkristallisieren lassen.

Anal. Gef.: C, 54.26; H, 3.97; N, 8.32; Cu, 19.18. Ber. für $C_{15}H_{12}O_3N_2Cu$: C, 54.30; H, 3.64; N, 8.44; Cu, 19.15%.

N-Salicyliden-N'-(4-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-kupfer(II)-monohydrat wird in derselben Weise wie beim *N-Salicyliden-N'-(2-methoxybenzoyl)-hydrazino-kupfer(II)*, aus 256 mg Salicylaldehyd-4-oxybenzoylhydrazon in 10 ccm Ammoniakwasser (28%) und 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 5 ccm Ammoniakwasser dargestellt. Dunkelgrüne glänzende Nadelchen oder Prismen.

Anal. Gef.: C, 47.72; H, 4.55; N, 11.71; H_2O , 5.19; Cu, 17.98. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot NH_3 \cdot Cu \cdot H_2O$: C, 47.66; H, 4.28; N, 11.91; N_2O , 5.11; Cu, 18.01%.

N-Salicyliden-N'-(4-oxybenzoyl)-hydrazino-mono-

ammin-kupfer(II) wird durch 1-stündiges Erhitzen des Monohydrates auf 110~120°C/25 mmHg erhalten. Schwärzlich-braune, glänzende Kristalle.

Anal. Gef.: C, 49.81; H, 4.32; N, 12.53; NH_3 , 4.92; Cu, 19.15. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot NH_3 \cdot Cu$: C, 50.22; H, 3.91; N, 12.55; NH_3 , 5.09; Cu, 18.98%.

N-Salicyliden-N'-(4-oxybenzoyl)-hydrazino-monopyridin-kupfer(II) wird durch Umkristallisieren von den Ammin-Salzen aus Pyridin dargestellt. Schwarz-violette, glänzende Körnchen.

Anal. Gef.: C, 57.95; H, 4.05; N, 10.67; Py., 19.93; Cu, 15.86. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot C_5H_5N \cdot Cu$: C, 57.50; H, 3.81; N, 10.59; Py., 19.93; Cu, 16.01%.

N-Salicyliden-N'-(4-oxybenzoyl)-hydrazino-kupfer(II) wird entweder durch 2-stündiges Erhitzen von den Ammin-Salzen auf 160~170°C/25 mmHg als dunkelgrünes Pulver, oder durch 7-stündiges Erhitzen vom Pyridin-Salze auf 170°C/25 mmHg als gelb-grünes Pulver erhalten.

Anal. Gef.: C, 52.96; H, 3.44; N, 8.81; Cu, 19.58. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2Cu$: C, 52.91; H, 3.17; N, 8.82; Cu, 19.99%.

N-Salicyliden-N'-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-kupfer(II)-monohydrat. —Man fügt zur Lösung von 256 mg Salicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazon in 15 ccm verdünntem Ammoniakwasser (hergestellt aus 1 Vol. 28%-igem Ammoniakwasser und 1 Vol. Wasser), eine Lösung von 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 10 ccm verdünntem Ammoniakwasser zu. Es fällt sofort ein hellgrüner Niederschlag ab, den man aus Ammoniakwasser-Alkohol-Gemische (Volumverhältnis: 1:2) umkristallisiert. Bräunlich-grüne Nadeln.

Anal. Gef.: C, 47.85; H, 4.39; N, 11.79; H_2O , 5.40; Cu, 18.22. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot NH_3 \cdot Cu \cdot H_2O$: C, 47.66; H, 4.28; N, 11.91; H_2O , 5.11; Cu, 18.01%. Erhitzt man das Komplexsalz 1 Stunde auf 80~100°C/25 mmHg, so erhält man das kristallwasserfreie Salz, *N-Salicyliden-N'-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-kupfer(II)*, in bräunlich-grünen Nadeln.

Anal. Gef.: C, 50.71; H, 3.64; N, 10.85; NH_3 , 4.70; Cu, 18.72. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot NH_3 \cdot Cu$: C, 50.22; H, 3.91; N, 12.55; NH_3 , 5.09; Cu, 18.98%.

N-Salicyliden-N'-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monopyridin-kupfer(II). —Man kristallisiert den hellgrünen Niederschlag oder die Ammin-Salze aus Pyridin um. Schwarz-grüne Säulen.

Anal. Gef.: C, 57.39; H, 4.05; N, 10.56; Py., 19.93; Cu, 15.96. Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_3 \cdot C_5H_5N \cdot Cu$: C, 57.50; H, 3.81; N, 10.59; Py., 19.93; Cu, 16.01%.

N-Salicyliden-N'-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-kupfer(II). —Man erhält es entweder durch 2-stündiges Erhitzen von den Ammin-Salzen auf 130~140°C/25 mmHg, oder durch 4-stündiges Erhitzen vom Pyridin-Salz auf 130~140°C/25 mmHg als gelb-grünes Pulver.

Anal. Gef.: C, 52.85; H, 3.09; N, 8.76; Cu, 20.11. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2Cu$: C, 52.91; H, 3.17; N, 8.82; Cu, 19.99%.

N-Salicyliden-N'-(2-oxy-4-aminobenzoyl)-hydrazino-kupfer(II). —Man gibt zur Lösung von 271 mg Salicylaldehyd-2-oxy-4-aminobenzoylhydrazon in 10 ccm Ammoniakwasser (28%), eine Lösung von 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 10 ccm Ammoniakwasser. Der anfangs entstandene grüne

Niederschlag wird, während des Umrührens, bräunlich-grüne Nadelchen, die man aus Pyridin umkristallisiert. Schwarz-violette Säulen, die keine stöchiometrische Menge Pyridin enthalten. Analysiert wurde eine Substanzprobe, die durch 2-stündiges Erhitzen auf 130~140°C/25 mmHg als dunkelgrünes Pulver erhalten worden war.

Anal. Gef.: C, 50.76; H, 3.48; N, 12.39; Cu, 18.81. Ber. für $C_{14}H_{11}O_3N_3Cu$: C, 50.53; H, 3.33; N, 12.63; Cu, 19.09%.

N-(5-Bromsalicyliden)-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-kupfer(II).—Man gibt zur Lösung von 335 mg 5-Bromsalicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazon in 15 ccm *n*-Propylalkohol-Ammoniakwasser (28%) -Gemische (Volumverhältnis: 2:1), eine Lösung von 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 15 ccm demselben Gemische. Gelb-grüne Nadelchen.

Anal. Gef.: C, 40.48; H, 3.13; N, 9.72; NH_3 , 4.26; Cu, 15.30. Ber. für $C_{14}H_9O_3N_2Br \cdot NH_3 \cdot Cu$: C, 40.64; H, 2.92; N, 10.16; NH_3 , 4.12; Cu, 15.36%.

N-(5-Bromsalicyliden)-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monopyridin-kupfer(II).—Man gibt zur Lösung von 335 mg 5-Bromsalicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazon in 10 ccm Ammoniakwasser (28%), eine Lösung von 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 10 ccm Ammoniakwasser. Es scheidet sich sofort ein dunkelgrüner Niederschlag, der aus Pyridin umkristallisiert wird. Schwarze Säulen. Das Pyridin haftet so fest, dass es durch Erhitzen nur schwer (ca. 20 Stunden, auf 150~160°C/25 mmHg) entfernt werden kann.

Anal. Gef.: C, 48.21; H, 3.06; N, 9.00; Py., 16.67; Cu, 13.06. Ber. für $C_{14}H_9O_3N_2Br \cdot C_5H_5N \cdot Cu$: C, 47.96; H, 2.96; N, 8.83; Py., 16.62; Cu 13.35%.

N-(5-Bromsalicyliden)-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-kupfer(II) ist entweder aus dem Ammin- oder dem Pyridin-Salze durch Erhitzen unter vermindertem Drucke darstellbar. Gelb-grünes (aus dem Ammin-Salze) oder olivgrünes (aus dem Pyridin-Salze) Pulver.

Anal. Gef.: C, 42.48; H, 2.32; N, 7.19; Cu, 15.97. Ber. für $C_{14}H_9O_3N_2BrCu$: C, 42.39; H, 2.29; N, 7.06; Cu, 16.02%.

Nickelkomplexsalze.—*N*-Salicyliden-*N'*-benzoylhydrazino-monoammin-nickel(II).—Man gibt zur Lösung von 240 mg Salicylaldehyd-benzoylhydrazon in 15 ccm Ammoniakwasser (28%) -Alkohol Gemische (Volumverhältnis: 2:1), eine Lösung von 250 mg Nickelacetat (Tetrahydrat) in 5 ccm demselben Gemische. Die entstandene tiefrote Lösung engt man auf dem Wasserbade ein. Es scheiden sich nach dem Erkalten schöne, rote Nadeln aus.

Anal. Gef.: C, 53.62; H, 4.24; N, 13.54; Ni, 18.52. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot NH_3 \cdot Ni$: C, 53.56; H, 4.17; N, 13.38; Ni, 18.70%.

N-Salicyliden-*N'*-(4-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II) ist in derselben Weise wie beim *N*-Salicyliden-*N'*-benzoylhydrazino-monoammin-nickel(II), aus 256 mg Salicylaldehyd-4-oxybenzoylhydrazon in 10 ccm Ammoniakwasser (28%) und 250 mg Nickelacetat (Tetrahydrat) in 5 ccm Ammoniakwasser darstellbar. Schöne, rote Nadelchen.

Anal. Gef.: C, 50.89; H, 4.19; N, 12.58; Ni, 17.60. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot NH_3 \cdot Ni$: C, 50.96; H, 3.97; N, 12.73; Ni, 17.79%.

N-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II).—Man fügt 250 mg Nickelacetat (Tetrahydrat) gelöst in 10 ccm Ammoniakwasser (28%) zu einer Lösung von 256 mg Salicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazon in 100 ccm Ammoniakwasser zu. Das Gemisch trübt sich. Nach einiger Zeit beginnen hellbraune, glänzende Kristalle sich auszuscheiden, die abgesaugt und mit wenig Ammoniakwasser gewaschen werden. Beim Liegen an der Luft schlägt die Farbe von Hellbraun nach Orangerot um. Orangerote, glänzende Blättchen.

Anal. Gef.: C, 50.75; H, 4.12; N, 12.22; Ni, 17.91. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot NH_3 \cdot Ni$: C, 50.96; H, 3.97; N, 12.73; Ni, 17.79%.

N-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monopyridin-nickel(II)-dipyridinat wird durch Umkristallisieren des Ammin-Salzes aus wässrigem Pyridin dargestellt. Gelblich-braunrote, glänzende, Blätter.

Anal. Gef.: C, 63.45; H, 4.65; N, 12.46; Py, 28.49; Ni, 10.89. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot C_5H_5N \cdot Ni \cdot 2C_5H_5N$: C, 63.30; H, 4.58; N, 12.73; Py., 28.75; Ni, 10.67%.

N-Salicyliden-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-monopyridin-nickel(II).—Man erhitzt das Dipyridinat 1 Stunde auf 110°C/25 mmHg. Braun-rote, glanzlose Blätter.

Anal. Gef.: C, 58.29; H, 4.10; N, 10.68; Ni, 15.12. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2 \cdot C_5H_5N \cdot Ni$: C, 58.21; H, 3.86; N, 10.72; Ni, 14.97%.

N-Salicyliden-*N'*-(2-oxy-4-aminobenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II)-monohydrat. — Man gibt zur Lösung von 271 mg Salicylaldehyd-2-oxy-4-aminobenzoylhydrazon in 10 ccm Ammoniakwasser (28%), eine Lösung von 250 mg Nickelacetat (Tetrahydrat) in 10 ccm Ammoniakwasser. Es entsteht eine braunrote, klare Lösung, die man auf dem Wasserbade einengt. Braunrote, glänzende Nadeln, die in Ammoniakwasser leicht löslich sind.

Anal. Gef.: C, 46.59; H, 4.60; N, 15.28; H_2O , 5.11; Ni, 16.00. Ber. für $C_{14}H_{11}O_3N_3 \cdot NH_3 \cdot Ni \cdot H_2O$: C, 46.32; H, 4.44; N, 15.43; H_2O , 4.96; Ni, 16.17%. Erhitzt man das Komplexsalz einige Zeit auf 110~120°C/25 mmHg, so erhält man das kristallwasserfreie Salz, *N*-Salicyliden-*N'*-(2-oxy-4-aminobenzoyl)-hydrazino-monoammin-nickel(II) als braun-rot Pulver.

Anal. Gef.: C, 48.53; H, 4.09; N, 16.11; Ni, 17.23. Ber. für $C_{14}H_{11}O_3N_3 \cdot NH_3 \cdot Ni$: C, 48.74; H, 4.09; N, 16.24; Ni, 17.02%.

N-(5-Bromsalicyliden)-*N'*-(2-oxybenzoyl)-hydrazino-nickel(II).—Man gibt zur Lösung von 335 mg 5-Bromsalicylaldehyd-2-oxybenzoylhydrazon in 10 ccm Ammoniakwasser (28%) -Alkohol -Gemische (Volumverhältnis: 1:1), eine Lösung von 250 mg Nickelacetat (Tetrahydrat) in 10 ccm demselben Gemische. Sofort entsteht eine rot-braune Lösung, aus der, beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade, rötlich-gelbe Nadeln allmählich auskristallisieren.

Anal. Gef.: C, 41.14; H, 3.09; N, 10.36; Ni,

14.43. Ber. für $C_{14}H_9O_3N_2Br \cdot NH_3 \cdot Ni$: C, 41.12; H, 2.96; N, 10.28; Ni, 14.36%.

Meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. Tokuichi Tsumaki danke ich herzlich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit. Herrn a. o. Prof. Dr. Yo Ueda, Herren Hidetoshi Yoshimura und Hiroshige Yano (Pharmazeutisches Institut, Medizinische Fakultät, Kyushu Universität) bin

ich für die Aufnahme der IR-Spektren zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Michio Shido und Frl. Sachiko Indo (Laboratorium der Elementaranalyse, Kyushu Universität) verdanke ich die Durchführung der C-, H-, und N-Bestimmungen.

*Chemisches Institut, Naturwissenschaftliche
Fakultät, Kyushu Universität, Hakozaki
Fukuoka*