

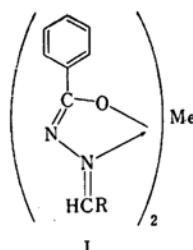
*Über die Kupfer(II)- und Nickel(II)-komplexsalze der Benzoylhydrazone
einiger aliphatischen Carbonylverbindungen**

Von Hiroshi OHTA

(Eingegangen am 18. Februar, 1960)

Als Carbonylreagens bildet das Benzoylhydrazin mit den Aldehyden Benzoylhydrazone. Die Benzoylhydrazone der aromatischen Aldehyde sind in den organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, diejenigen der aliphatischen Reihe sind aber spielend löslich. Im vorliegenden Experiment ist gezeigt worden, daß die ersteren mit zweiwertigem Kupfer- oder Nickel-Ion keine charakterisierbaren Komplexsalze geben, während die letzteren gut gebildete Komplexsalze liefern.

Zuerst sollen die Kupfer(II)- und Nickel(II)-komplexsalze einiger aliphatischen Monoaldehyde beschrieben werden. Als Aldehydkomponenten wurden Acetaldehyd (Äthanal), *n*-Butyraldehyd (*n*-Butanal), *n*-Önanthaldehyd



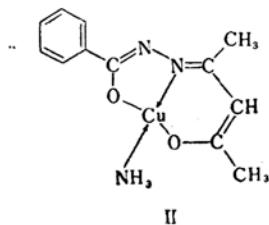
Me = Cu oder Ni.

R = 1) CH₃, 2) (CH₂)₂CH₃, 3) (CH₂)₅CH₃,
4) (CH₂)₈CH₃.

* Organische Metallkomplexsalze IV. III. Mitteilung:
H. Ohta, Dieses Bull., 33, 202 (1960).

(*n*-Heptanal) und *n*-Caprinaldehyd (*n*-Dekanal) ausgewählt. Die Komplexsalze wurden aus dem Benzoylhydrazin, den Aldehyden und den Metalacetaten in Äthanol leicht dargestellt und in schönen Kristallen erhalten. Die Kupfersalze sind rötlich violett, die Nickelsalze gelbrot. Sie würden mit der Formel I formuliert werden können. Alle diese Komplexsalze, besonders diejenigen des *n*-Heptanal-benzoylhydrazons und des *n*-Dekanal-benzoylhydrazons sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und die letzteren zwei zeigen ziemlich niedrige Schmelzpunkte kraft der längeren aliphatischen Ketten¹⁾.

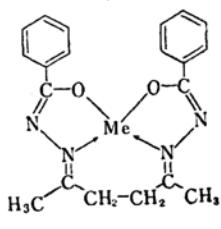
Dann werden die Kupfer(II)- und Nickel(II)-komplexsalze der Benzoylhydrazone von den aliphatischen 1, 3- und 1, 4-Diketonen, dem Acetylaceton (2, 4-Pentandion) und dem Acetylaceton (2, 5-Hexandion) beschrieben. Aus Benzoylhydrazin, 2, 4-Pentandion und Kupferacetat in alkoholischem Ammoniak wurde nur 2, 4-Pentandion-monobenzoylhydrazone-moniammin-kupfer(II) (Formel II), nicht 2, 4-Pen-



tandion-dibenzoylhydrazone-kupfer(II) noch 1-Benzoyl-3, 5-dimethyl-pyrazol erhalten. Das entsprechende Nickelkomplexsalz konnte nicht erhalten werden, weil es so sehr leicht löslich war.

Die Komplexsalze vom 2, 3-Butandion-dibenzoylhydrazone waren schon von Sacconi²⁾ berichtet worden. Es ist klar, daß sie beständig sind, weil sie durch den Chelat- und Resonanzeffekt stabilisiert sind.

Um zu entscheiden, welche Komplexsalze das 2, 5-Hexandion-dibenzoylhydrazone gibt, welches zwei mehr Methylen-Gruppen enthält als 2, 3-Butandion-dibenzoylhydrazone, wurde die Synthese seiner Kupfer(II)- und Nickel(II)-komplexsalze versucht. Ein schwärzlich-braunes



Me = Cu oder Ni

Kupfersalz und ein rotes Nickelsalz wurden erhalten, die nach den analytischen Daten mit der Formel III formuliert werden können, denn sie sind kristallinisch erhalten und in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Nach den Farben dieser Komplexsalze (Kupfersalze: rötlich-violett bzw. schwärzlich-braun, Nickelsalze: gelbrot bzw. rot) besitzen sie alle wohl quadratische, ebene Konfiguration. Die Struktur der Nickelkomplexsalze konnte sich aus der magnetischen Suszeptibilität erschließen^{**}. Nach den magnetischen Messungen sind beide Bis-(Äthanal-benzoylhydrazone)-nickel(II) und 2, 5-Hexandion-dibenzoylhydrazone-nickel(II) diamagnetisch, was auf planen Bau hindeutet***.

Beschreibung der Versuche

Die magnetischen Messungen wurden mit der Gouyschen Waage ausgeführt.

Bis-(Äthanal-benzoylhydrazone)-kupfer(II). — Man gibt zur Lösung von 324 mg Äthanal-benzoylhydrazone³⁾ in 10 ccm Äthanol, 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 5 ccm Wasser. Die Farbe der Lösung verändert sich zu Dunkelgrün und ein Niederschlag entsteht. Erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade, so verwandelt sich der Niederschlag nach und nach in hell rötlich-violette Nadeln, die man aus 1, 4-Dioxan umkristallisiert. Hell rötlich-violette Nadeln.

Gef.: C, 56.08; H, 4.72; N, 14.57; Cu, 16.42. Ber. für C₁₈H₁₈O₂N₂Cu: C, 56.02; H, 4.70; N, 14.52; Cu, 16.46.

Bis-(Äthanal-benzoylhydrazone)-nickel(II). — Man gibt zur Lösung von 342 mg Äthanal-benzoylhydrazone in 10 ccm Äthanol, 250 mg Nickelacetat (Tetrahydrazat) gelöst in 5 ccm Wasser. Es entsteht eine klare, dunkelblaue Lösung, die sich durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade in eine bräunlich-grüne verwandelt, aus der sich rötlich-gelbe Nadeln ausscheiden. Man kristallisiert sie aus dem Gemische von 1, 4-Dioxan und Äthylenglykol-monoäthyläther um. Rötlich-gelbe Nadeln.

Gef.: C, 56.70; H, 4.84; N, 14.70; Ni, 15.23. Ber. für C₁₈H₁₈O₂N₂Ni: C, 56.73; H, 4.76; N, 14.70; Ni, 15.41.

*Bis-(*n*-Butanal-benzoylhydrazone)-kupfer(II).* — Man gibt zur Lösung von 272 mg Benzoylhydrazin in 10 ccm Äthanol, 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 5 ccm Wasser und darauf 144 mg *n*-Butanal. Es

1) Bezüglich der anderen Beispiele, siehe, T. Tsumaki und Mitarb., *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, **78**, 1086 (1957).

2) L. Sacconi, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **275**, 249 (1954). *Chem. Abstr.*, **48**, 8105^G (1954).

** Verschieden von der Konfiguration der Nickelkomplexsalze, kann diejenige der Kupferkomplexsalze allein nur aus der magnetischen Suszeptibilität nicht eindeutig entschieden werden, weil die Kupfer(II)-komplexe unabhängig von allen, möglichen Konfigurationen immer ein ungepaartes Elektron besitzen.

*** Die Beispiele sind sehr viel; s. z. B., A. E. Martell & M. Calvin, „Chemistry of the Metal Chelate Compounds“, Prentice-Hall, Inc., New York (1952), S. 279, 283.

3) R. Stollé und E. Münch, *J. prakt. Chem.*, (2) **70**, 400 (1904).

entsteht sofort unter Selbsterwärmung eine dunkelblaue Lösung, die sich nach einigen Minuten trübt. Erwärmst man die Lösung auf dem Wasserbade, so verschwindet die Trübung und eine dunkel grünlicheblaue Lösung entsteht, aus der nach dem Erkalten (wenn nötig, durch Reiben der Gefäßwand mit dem Glasstab) graülich rotviolette Kristalle auskristallisieren, die man aus Äthanol umkristallisiert. Rötlich-violette Nadeln, die bei 173~174°C (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Ziemlich löslich in warmem Äthanol.

Gef.: C, 59.71; H, 5.97; N, 12.54; Cu, 14.20. Ber. für $C_{22}H_{26}O_2N_4Cu$: C, 59.78; H, 5.93; N, 12.68; Cu, 14.37.

Bis-(n-Butanal-benzoylhydrazone)-nickel(II). — Man fügt zur Lösung von 272 mg Benzoylhydrazin in 10 ccm Äthanol, 250 mg Nickelacetat (Tetrahydrat) in 5 ccm Wasser und darauf 144 mg n-Butanal zu. Es entsteht sofort eine dunkelblaue Lösung, die sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade in eine bräunlich-grüne verwandelt, aus der sich rötlich-gelbe Nadeln ausscheiden, welche man aus dem Gemische von 1,4-Dioxan und Äthylenglykol-monoäthyläther umkristallisiert. Rötlich-gelbe Nadeln, die bei 207~208°C (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen.

Gef.: C, 60.65; H, 5.91; N, 12.98; Ni, 13.11. Ber. für $C_{22}H_{26}O_2N_4Ni$: C, 60.44; H, 5.99; N, 12.82; Ni, 13.43.

Bis-(n-Heptanal-benzoylhydrazone)-kupfer(II). — Man gibt zur Lösung von 272 mg Benzoylhydrazin in 2 ccm Äthanol, 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 10 ccm Äthanol, und darauf 228 mg n-Heptanal. Es entsteht sofort eine schwärzlich-blaue Lösung, die eine kurze Weile auf dem Wasserbade erwärmt wird. Beim Erkalten scheiden sich hell rötlich-violette Kristalle aus (wenn nötig, muß man die Gefäßwand mit dem Glasstab reiben, oder die Lösung etwas konzentrieren), die man aus Äthanol umkristallisiert. Hell rötlich-violette, zarte Nadeln, welche bei 118~119°C (unkorr.) schmelzen. Ziemlich löslich in warmem Äthanol.

Gef.: C, 63.84; H, 7.26; N, 10.71; Cu, 12.44. Ber. für $C_{28}H_{38}O_2N_4Cu$: C, 63.91; H, 7.28; N, 10.65; Cu, 12.07.

Bis-(n-Heptanal-benzoylhydrazone)-nickel(II). — Man gibt zur Lösung von 272 mg Benzoylhydrazin in 10 ccm Äthanol, 250 mg Nickelacetat (Tetrahydrat) in 7 ccm Wasser und darauf 228 mg n-Heptanal. Es entsteht anfangs eine dunkelblaue, klare Lösung, die sich aber nach einigen Sekunden unter Trübung in eine schmutzig gelbgrüne verwandelt, aus der gelbrote Kristalle auszufallen beginnen. Nach der beinahe vollkommenen Ausscheidung der Kristalle, fügt man noch 3 ccm Wasser hinzu. Die Lösung trübt sich, welche aber durch Umrühren unter Abscheidung von noch einer kleinen Menge Kristalle klar wird. Man kristallisiert das Salz aus Äthylenglykol-monoäthyläther um. Gelbrote Blättchen, die bei 120~121.5°C (unkorr.) schmelzen.

Gef.: C, 64.56; H, 7.48; N, 10.58; Ni, 11.11. Ber. für $C_{28}H_{38}O_2N_4Ni$: C, 64.51; H, 7.35; N, 10.75; Ni, 11.26.

Bis-(n-Dekanal-benzoylhydrazone)-kupfer(II). — Man stellt es in derselben Weise wie beim Bis-(n-Heptanal-benzoylhydrazone)-kupfer(II) aus 272 mg Benzoylhydrazin in 2 ccm Äthanol, 200 mg Kupferacetat

(Monohydrat) in 10 ccm Äthanol und 313 mg n-Dekanal dar und kristallisiert aus Äthanol um. Rötlich-violette, zarte Nadeln, die bei 106~107°C (unkorr.) schmelzen. Ziemlich löslich in warmem Äthanol.

Gef.: C, 66.98; H, 8.25; N, 9.24; Cu, 10.35. Ber. für $C_{34}H_{50}O_2N_4Cu$: C, 66.91; H, 8.26; N, 9.18; Cu, 10.41.

Bis-(n-Dekanal-benzoylhydrazone)-nickel(II). — Man fügt zur Lösung von 272 mg Benzoylhydrazin in 10 ccm Äthanol, 250 mg Nickelacetat (Tetrahydrat) in 5 ccm Wasser und darauf 313 mg n-Dekanal hinzu. Es entsteht sofort eine dunkelblaue, klare Lösung, die sich bald trübt; aus der getrübten Lösung scheiden sich schöne, gelbrote Kristalle aus, welche man aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. Rötlich-gelbe Säulchen, die bei 108~109°C (unkorr.) schmelzen.

Gef.: C, 67.33; H, 8.23; N, 9.30; Ni, 9.55. Ber. für $C_{34}H_{50}O_2N_4Ni$: C, 67.44; H, 8.32; N, 9.25; Ni, 9.69.

2,4-Pentandion-monobenzoylhydrazone-monoammin-kupfer(II). — Man löst 272 mg Benzoylhydrazin in 200 mg 2,4-Pentandion durch Erwärmen, und darauf fügt man 5 ccm Äthanol zur Lösung zu. Gibt man zu dieser Lösung von 400 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 10 ccm wässrigem Ammoniak (ca. 28%), so entsteht sofort eine schwärzlich-grüne, klare Lösung, die man auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis eine kleine Menge Kristalle auf der Oberfläche schwimmt. Beim Erkalten scheiden sich sehr langsam glänzende, schwärzlich-grüne Nadeln aus.

Gef.: C, 48.25; H, 5.19; N, 14.12; Cu, 21.11. Ber. für $C_{12}H_{12}O_2N_2\cdot NH_3\cdot Cu$: C, 48.56; H, 5.09; N, 14.16; Cu, 21.41.

2,5-Hexandion-dibenzoylhydrazone-kupfer(II). — Man gibt zur Lösung von 272 mg Benzoylhydrazin in 15 ccm Äthanol, 114 mg 2,5-Hexandion und darauf 200 mg Kupferacetat (Monohydrat) in 5 ccm Wasser. Es entsteht sofort eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich beim kurzen Erwärmen glänzende, schwärzlich-braune Kristalle ausscheiden. Man kristallisiert sie aus 1,4-Dioxan um. Schwärzlich-braune, glänzende Rauten. Etwas löslich in Dioxan; Lösungsfarbe: dunkelgrün.

Gef.: C, 58.35; H, 4.97; N, 13.67; Cu, 15.41. Ber. für $C_{20}H_{20}O_2N_4Cu$: C, 58.31; H, 4.89; N, 13.60; Cu, 15.42.

2,5-Hexandion-dibenzoylhydrazone-nickel(II). — Man gibt zur Lösung von 272 mg Benzoylhydrazin in 20 ccm Äthanol, 114 mg 2,5-Hexandion und darauf 250 mg Nickelacetat (Tetrahydrat) in 5 ccm wässrigem Ammoniak (ca. 28%). Eine hellviolette Lösung entsteht, die sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade in eine dunkelgrüne, dann in eine bräunlich-grüne verwandelt. Engt man diese Lösung auf dem Wasserbade stark ein, so scheiden sich rote Kristalle aus, die man aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. Rote, glänzende Rauten.

Gef.: C, 59.10; H, 5.07; N, 13.84; Ni, 14.32. Ber. für $C_{20}H_{20}O_2N_4Ni$: C, 59.00; H, 4.95; N, 13.76; Ni, 14.42.

Zum Schluß möchte ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Tokuchi Tsumaki für die Unterstützung und Forderung dieser Arbeit

meinen herzlichen Dank aussprechen. Herrn Professor Dr. Ryohei Matsuura und Herrn Dr. Yasushi Koga (Physikalisch-chemisches Laboratorium) für die magnetischen Messungen danke ich auch herzlichst. Herrn Michio Shido und Frl. Sachiko Indo (Laboratorium der Elementaranalyse, Kyushu Universität) ver-

danke ich die Durchführung der C-, H- und N-Bestimmungen.

*Chemisches Institut
Naturwissenschaftliche Fakultät
Kyushu Universität
Hakozaki, Fukuoka*