

# Organische Metallkomplexe. VII.\*<sup>1</sup> Darstellung und Eigenschaften der Kupfer(II)chelat einiger *N*-Alkyliden-*N'*-alkanoyl-hydrazine\*<sup>2</sup>

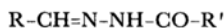
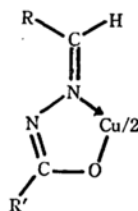
Hiroshi OHTA, Jun-ichi MATSUOKA, Toshihide ADACHI,

Ken-ichiro YOSHIDA und Akio TAKUWA

Institut für Organische Chemie, Shimane Universität, Matsue

(Eingegangen am 3. April, 1969)

In der vorliegenden Arbeit werden die bisherigen Untersuchungen von einem von uns über die Metallchelat der *N*-Alkyliden-*N'*-benzoyl-hydrazine<sup>1)</sup> weitergeführt und die Kupfer(II)chelat einiger *N*-Alkyliden-*N'*-alkanoyl-hydrazine dargestellt.

**1 a1—f3****2 a1—f3**

R	R'
<b>a1</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	CH <sub>3</sub> -
<b>a2</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -	CH <sub>3</sub> -
<b>b1</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -
<b>b2</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -
<b>b3</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -
<b>b4</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -
<b>c1</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
<b>c2</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
<b>c3</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
<b>c4</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
<b>c5</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
<b>d1</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -
<b>d2</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -
<b>d3</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -
<b>e1</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -
<b>e2</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -
<b>e3</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -
<b>f1</b> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -
<b>f2</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -
<b>f3</b> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -

Als Ausgangsstoffe für die Komplexdarstellung haben wir **1 a1—f3** und die Metallacetate herangezogen. Im Gegensatz zu den beständigen Kupfer(II)-(rötlich-violett) und Nickel(II)chelat (orange-rot) der *N*-Alkyliden-*N'*-benzoyl-hydrazine, die leicht dargestellt und auf übliche Weise umkristallisiert werden können, sind diejenigen der *N*-Alkyliden-*N'*-alkanoyl-hydrazine ziemlich unbeständig, und trotz der verschiedenen Versuche wurden nur die Kupfer(II)chelat erhalten; die Darstellung der Nickel(II)chelat ist uns bisher nicht gelungen.

Wir fanden, daß die Kupfer(II)chelat bequem in Kristallen zugänglich sind, indem man nach dem Vermischen beider Komponente in Äthanol so viel Wasser bei Zimmertemperatur sorgfältig hinzufügt, bis die Lösung trüb wird, und die

TABELLE 1. *N*-ALKYLIDEN-*N'*-ALKANOYL-HYDRAZINE (1)

Nr.	Summenformel	Schmp. (°C)	Analysendaten	
			Ber.	Gef.
<b>a1</b>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	65—67	C 66.62 H 11.18	C 66.81 H 11.25
			N 14.13	N 13.56
<b>a2</b>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	77—78	N 13.19	N 12.90
<b>b1</b>	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	49—51	N 15.20	N 15.49
<b>b2</b>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	57—58	N 14.13	N 13.89
<b>b3</b>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	57—58	N 13.19	N 13.01
<b>b4</b>	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	58—59	N 12.38	N 12.28
<b>c1</b>	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	53—54	N 15.20	N 15.35
<b>c2</b>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	44—46	N 14.13	N 14.16
<b>c3</b>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	60—61	N 13.19	N 13.19
<b>c4</b>	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	54—56	N 12.38	N 12.31
<b>c5</b>	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O	67—68	N 11.65	N 11.49
<b>d1</b>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	54—56	N 14.13	N 14.18
<b>d2</b>	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	44—45	N 12.38	N 12.10
<b>d3</b>	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O	63—64.5	N 11.01	N 11.09
<b>e1</b>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	62—65	N 13.19	N 13.44
<b>e2</b>	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O	63—64	N 11.65	N 11.90
<b>e3</b>	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O	69—71	N 10.44	N 10.23
<b>f1</b>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	144—145	N 15.90	N 15.97
<b>f2</b>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	104—105	N 12.83	N 12.93
<b>f3</b>	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O	108—109	N 9.71	N 9.65

\*<sup>1</sup> VI. Mitteilung: H. Ohta, *Mem. Faculty Sci., Kyushu Univ., Ser. Chem.*, **4**, 129 (1961).

\*<sup>2</sup> Vorgetragen in Tokushima auf der Generaltagung der Chugoku-, Shikoku- und Kyushu-Zweiganstalten der Japanischen Chemischen Gesellschaft, am 8. Nov., 1968.

1) H. Ohta, *Dieses Bulletin*, **33**, 1337 (1960).

trübe Lösung dann lange Zeit bei etwa 0°C stehen läßt. Die Chelate können folgenderweise umkristallisiert werden; sie werden in möglichst wenig Äthanol oder Methanol bei Zimmertemperatur schnell gelöst und längere Zeit bei etwa 0°C stehen gelassen. Ausnahmsweise ist das Bis-(*N*-äthyliden-*N'*-phenylacetyl-hydrazinato)kupfer(II) (**2 f1**) beständig und in kaltem Äthanol schwer löslich; es kann nur in üblicher Weise aus heißem Äthanol umkristallisiert werden.

Die Kupfer(II)chelate in Tabelle 3 sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und zeigen bestimmte Schmelzpunkte auf Grund der längeren aliphatischen Ketten.<sup>1,2)</sup> In reinem, trockenem Zustand sind sie ziemlich beständig, in Lösung aber, außer bei niedriger Temperatur sind sie unbeständig. Die Instabilität dieser Chelate im Vergleich mit denjenigen der *N*-

Alkyliden-*N'*-benzoyl-hydrazine würde auf die Alkyl-Reste in den Acylgruppen zurückzuführen sein. Aus einigen niedrigeren *N*-Alkyliden-*N'*-alkanoyl-hydrazinen konnten wir sogar die Kupfer(II)-chelate nicht erhalten.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis(*N*-alkyliden-*N'*-alkanoyl-hydrazinato)kupfer(II).** (Tab. 2). Bei Zimmertemperatur gibt man zur Lösung von *a* mg **1 a1–f3** in *b* ccm Äthanol eine Lösung von *c* mg Kupfer(II)acetat in *d* ccm Äthanol, und darauf *e* ccm Wasser. Die trübe Lösung läßt man bei etwa 0°C stehen.

Die Ausgangshydrazine und die dargestellten Kupfer(II)chelate sind in den Tabellen 1 und 3 zusammengefaßt.

TABELLE 2. EINZELDATEN ÜBER DIE DARSTELLUNG DER KUPFER(II)CHELATE

	Ausgangs- hydrazine <b>1</b> <i>a</i> mg	Äthanol <i>b</i> ccm	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu·H <sub>2</sub> O <i>c</i> mg	Äthanol <i>d</i> ccm	Zugefügtes Wasser <i>e</i> ccm
<b>a1</b>	400	5	200	25	30
<b>a2</b>	425	5	200	25	25
<b>b1</b>	370	5	200	20	40
<b>b2</b>	400	5	200	20	35
<b>b3</b>	425	5	200	20	30
<b>b4</b>	455	5	200	20	40
<b>c1</b>	370	5	200	20	25
<b>c2</b>	400	5	200	20	25
<b>c3</b>	425	5	200	20	25
<b>c4</b>	455	5	200	20	25
<b>c5</b>	480	5	200	20	40
<b>d1</b>	400	5	200	20	25
<b>d2</b>	452	5	200	20	20
<b>d3</b>	515	5	200	20	20
<b>e1</b>	425	5	200	20	15
<b>e2</b>	480	5	200	20	10
<b>e3</b>	545	5	200	20	10
<b>f1</b>	350	5	200	20	40
<b>f2</b>	440	5	200	20	20
<b>f3</b>	577	10	200	20	12

TABELLE 3. DARGESTELLTE KUPFER(II)CHELATE

Chelate <b>2</b>	Umkrist. aus (Aussehen)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. °C	Analysendaten	
				Ber.	Gef.
<b>a1</b>	Äthanol (Rötlichviolette Nadelchen)	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cu (458.15)	83–85	C 57.68	C 57.80
				H 9.24	H 9.36
				N 12.23	N 11.95
				Cu 13.87	Cu 14.00
<b>a2</b>	Methanol (Violette Nadeln)	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cu (486.20)	84–85	N 11.52	N 11.50
				Cu 13.07	Cu 12.87
<b>b1</b>	Äthanol (Violette Nadelchen)	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cu (430.10)	68–69†	N 13.03	N 13.11
				Cu 14.77	Cu 14.95

2) T. Tsumaki und Mitarbb., *Nippon Kagaku Zasshi* (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.), **78**, 1086 (1957).

Chelate 2	Umkrist. aus (Aussehen)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. °C	Analysendaten	
				Ber.	Gef.
<b>b2</b>	Äthanol (Violette Nadelchen)	$C_{22}H_{42}N_4O_2Cu$ (458.15)	69—70†	N 12.23 Cu 13.87	N 12.25 Cu 13.82
<b>b3</b>	Äthanol (Violette Nadelchen)	$C_{24}H_{46}N_4O_2Cu$ (486.20)	68—69	N 11.52 Cu 13.07	N 11.50 Cu 13.20
<b>b4</b>	Äthanol (Violette Nadelchen)	$C_{26}H_{50}N_4O_2Cu$ (514.26)	70—71	N 10.89 Cu 12.36	N 11.02 Cu 12.41
<b>c1</b>	Äthanol (Violette Nadelchen)	$C_{20}H_{38}N_4O_2Cu$ (430.10)	78—80	N 13.03 Cu 14.77	N 13.06 Cu 14.57
<b>c2</b>	Äthanol (Violette Nadelchen)	$C_{22}H_{42}N_4O_2Cu$ (458.15)	70—71	N 12.23 Cu 13.87	N 12.14 Cu 13.82
<b>c3</b>	Äthanol (Violette Nadelchen)	$C_{24}H_{46}N_4O_2Cu$ (486.20)	88—90†	N 11.52 Cu 13.07	N 11.56 Cu 13.31
<b>c4</b>	Äthanol (Violette Nadelchen)	$C_{26}H_{50}N_4O_2Cu$ (514.26)	65—66	N 10.89 Cu 12.36	N 10.83 Cu 12.38
<b>c5</b>	Äthanol (Rötlichviolette Nadeln)	$C_{22}H_{42}N_4O_2Cu$ (458.15)	68—69	N 10.33 Cu 11.72	N 10.39 Cu 11.76
<b>d1*</b>	Äthanol (Rötlichviolette Nadelchen)	$C_{22}H_{42}N_4O_2Cu$ (458.15)	54—56	N 12.23 Cu 13.87	N 12.21 Cu 13.99
<b>d2*</b>	Äthanol (Rötlichviolette Nadelchen)	$C_{26}H_{50}N_4O_2Cu$ (514.26)	72—73	N 10.89 Cu 12.36	N 10.91 Cu 12.30
<b>d3*</b>	Äthanol (Violette Nadelchen)	$C_{30}H_{58}N_4O_2Cu$ (570.37)	69—72	N 9.82 Cu 11.32	N 9.95 Cu 11.13
<b>e1*</b>	Äthanol (Hellviolette Nadelchen)	$C_{24}H_{46}N_4O_2Cu$ (486.20)	62—65	N 11.52 Cu 13.07	N 11.81 Cu 13.31
<b>e2*</b>	Äthanol (Rötlichviolette Nadelchen)	$C_{28}H_{54}N_4O_2Cu$ (542.31)	79—81	N 10.33 Cu 11.72	N 10.48 Cu 11.88
<b>e3*</b>	Äthanol (Rötlichviolette Nadelchen)	$C_{32}H_{62}N_4O_2Cu$ (598.42)	81—82	N 9.36 Cu 10.62	N 9.30 Cu 10.88
<b>f1</b>	heiem Äthanol (Rötlichviolette Nadelchen)	$C_{20}H_{32}N_4O_2Cu$ (413.97)	168—169	N 13.53 Cu 15.35	N 13.33 Cu 15.38
<b>f2</b>	Äthanol (Rötlichviolette Nadeln)	$C_{38}H_{34}N_4O_2Cu$ (498.13)	101—102	N 11.25 Cu 12.76	N 11.06 Cu 12.88
<b>f3</b>	Äthanol (Hellviolette Nadeln)	$C_{26}H_{54}N_4O_2Cu$ (638.40)	76—77	N 8.78 Cu 9.95	N 8.90 Cu 9.86

† **2 b1** sintert bei 62—63°C, **2 b2** bei 62—63°C, **2 c3** bei 83—85°C. Die mit \* versehenen Chelate kann man auch aus heißem Äthanol analysenrein umkristallisieren, wenn man schnell arbeitet.