

383. Cemil Dikmen und Turgut Gündüz: Über Kupferkomplexe *o,o'*-hydroxylierter Schiffischer Basen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Ankara]

(Eingegangen am 16. August 1956)

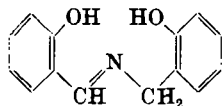
Es wurden innere Komplexsalze einiger *o,o'*-hydroxylierter Schiffischer Basen mit dreibindigem Kupfer-Atom dargestellt und ihre Eigenschaften, besonders das Anlagerungsvermögen mit Pyridin und Ammoniak untersucht.

Die inneren Komplexsalze von Schiffischen Basen aus *o*-Hydroxy-aldehyden und *o*-Hydroxy-ketonen enthalten entweder durch das Metallatom miteinander verknüpfte, spiranartige Ringsysteme, oder, wie es bei den Schiffischen Basen von Diaminen der Fall ist, orthokondensierte tricyclische Ringsysteme, bei denen der dritte Ring mehr als sechsgliedrig sein kann¹⁾.

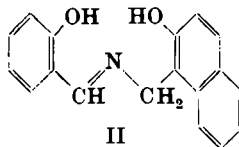
Andersartig gebaut sind die Komplexe von *o*-Carboxy-*o'*-hydroxyazo- und 2-Carboxy-formazyl-Verbindungen. Sie enthalten aus zwei Sechseringen bestehende, orthokondensierte Ringsysteme, bei denen das Metallatom sich als Ringglied auf der gemeinsamen Kante befindet und koordinativ ungesättigt ist^{2, 3)}.

Es sollte nun versucht werden, innere Komplexsalze dieser Art auch aus den Schiffischen Basen darzustellen und ihre Eigenschaften, besonders die koordinative Ungesättigkeit bzw. das Anlagerungsvermögen und dessen Abhängigkeit von der Natur der Aldehyd- und Aminkomponenten zu untersuchen.

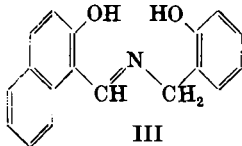
Zu diesem Zwecke stellten wir einige einfache Vertreter *o,o'*-hydroxylierter Schiffischer Basen, nämlich Salicylaldehyd-[*o*-hydroxy-benzylimid] (I), Salicylaldehyd-[β -hydroxy- α -naphthyl-methylimid] (II), β -Hydroxy- α -naphthaldehyd-[*o*-hydroxy-benzylimid] (III) und β -Hydroxy- α -naphthaldehyd-[β -hydroxy- α -naphthyl-methylimid] (IV)⁴⁾ dar.



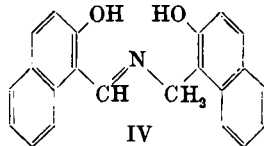
I



II



III



IV

¹⁾ P. Pfeiffer u. Mitarbb., J. prakt. Chem. **149**, 220 [1937]; **152**, 145 [1939]; **153**, 265 [1939].

²⁾ R. Wizinger u. V. Biro, Helv. chim. Acta **32**, 902 [1949].

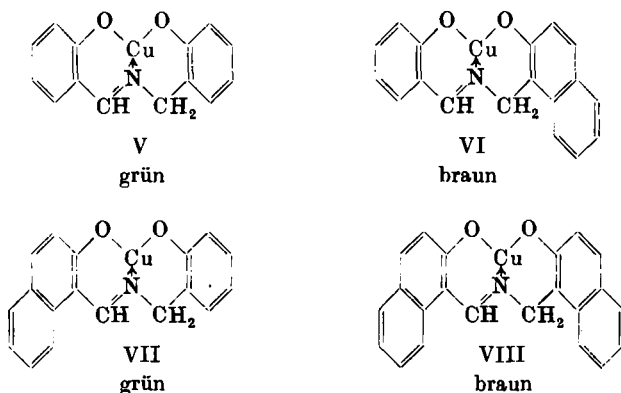
³⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. **87**, 396 [1954]; **88**, 213 [1955].

⁴⁾ J. C. Duff u. E. J. Bills, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1307.

Die Verbindungen I, II und III sind durch Kondensation der Aldehyd- und Aminkomponenten in alkoholischer Lösung leicht erhältlich⁵⁾ und kristallisieren in gelben Nadeln mit ziemlich hohen Schmelzpunkten.

Erwartungsgemäß können diese *o,o'*-Dihydroxy-azomethine mit Metallen Komplexe bilden. Die Kupferkomplexe entstehen durch Behandeln einer alkoholischen Lösung bzw. Suspension der betreffenden Schiffischen Base mit der berechneten Menge wäßriger Kupferacetatlösung. Die zum Teil amorph ausfallenden Komplexe werden aus ammoniakhaltigem Alkohol oder Aceton in genügend reinem Zustand erhalten.

Da die Analysenergebnisse gezeigt haben, daß jedesmal ein Mol. Schiffische Base (als Anion) mit einem Atom Kupfer zusammentritt, müssen den entstandenen Komplexen die folgenden Konstitutionen zukommen:



Danach sind die genannten Schiffischen Basen mit beiden Hydroxylgruppen an der Salzbildung beteiligt, und so enthalten die Komplexe zwei ortho-kondensierte Sechseringe mit einem Kupferatom als Ringglied auf der gemeinsamen Kante.

Die Schiffischen Basen I und III, mit *o*-Hydroxy-benzylamin als Aminkomponente, geben dunkelgrüne Kupferkomplexe (V und VII), während die Schiffischen Basen II und IV, in welchen die Benzolkerne der Aminkomponenten durch Naphthalinkerne ersetzt sind, braune Komplexe bilden (VI und VIII).

Diese Kupferkomplexe sind in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton sehr wenig löslich bzw. unlöslich, in ammoniakhaltigem Alkohol und Aceton mäßig und in Pyridin sehr gut löslich. Sie sind gegen 2 *n* NaOH auch in der Siedehitze beständig, von 2 *n* HCl werden sie aber in der Wärme aufgespalten.

Da in diesen Komplexsalzen das zweiwertige Kupfer nur dreibindig ist, muß es noch eine freie Koordinationsstelle haben. Tatsächlich lagern die Komplexe VI, VII und VIII Pyridin und Ammoniak an. Es gelang aber nicht, analoge Anlagerungsprodukte von dem Komplex V zu erhalten.

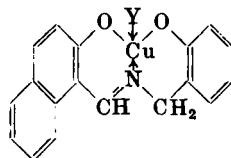
⁵⁾ Die Darstellung der Schiffischen Base I nach einer anderen Methode wurde von J. C. Duff und V. I. Furness beschrieben (J. chem. Soc. [London] 1951, 1512).

Die Pyridin- und Ammoniak-Anlagerungsprodukte des grünen Komplexes VII sind braun, während diejenigen der braunen Komplexe VI und VIII grün sind.

Die Pyridin-Addukte der Komplexe VI, VII und VIII sowie das Ammoniak-Anlagerungsprodukt des Komplexes VII sind soweit beständig, daß man sie bequem analysieren und bei Zimmertemperatur einige Zeit aufbewahren kann. Bei höheren Temperaturen spalten sie das angelagerte Pyridin bzw. Ammoniak wieder ab.

Nach der Analyse lagert β -Hydroxy- α -naphthaldehyd-[o-hydroxy-benzylimid]-kupfer (VII) 1 Mol. Pyridin bzw. Ammoniak an (IX und X), während die Pyridin-Additionsprodukte der Komplexe VI und VIII mit einem zweiten Mol. Pyridin auskristallisieren.

Viel unbeständiger sind die grünen Ammoniak-Additionsprodukte der beiden Komplexe VI und VIII. Während sie unter konz. Ammoniaklösung längere Zeit unzersetzt bleiben, verlieren sie schon beim Absaugen oder Trocknen Ammoniak und gehen in die braunen ursprünglichen Komplexe über. In einer Ammoniakatmosphäre kehrt die grüne Farbe zurück.



IX: Y = C₅H₅N braun
X: Y = NH₃ braun

Beschreibung der Versuche *)

Salicylaldehyd-[o-hydroxy-benzylimid] (I): Die vereinigten Lösungen von 1.2 g o-Hydroxy-benzylamin⁶⁾ in 25 ccm Alkohol und von 1.2 g Salicylaldehyd in 5 ccm Alkohol werden $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten werden die gelben Nadeln abgesaugt, mit Alkohol gewaschen. Schmp. 184–185°; Ausb. 1.9 g (90% d. Th.).

C₁₄H₁₃O₂N (227.2) Ber. N 6.16 Gef. N 6.22

Salicylaldehyd-[β -hydroxy- α -naphthyl-methylimid] (II): In eine auf 60 bis 70° erwärmte Lösung von 1.2 g Salicylaldehyd und 2.1 g β -Hydroxy- α -naphthyl-methylamin-hydrochlorid⁴⁾ in 30 ccm Alkohol wird unter Umschütteln eine Lösung von 5 g Na₂CO₃·10 H₂O in 10 ccm Wasser zugegeben. Nach kurzem Stehenlassen wird die abgeschiedene Schiff'sche Base abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Gelbe Nadeln vom Schmp. 172–173°; Ausb. 1.8 g (60% d. Th.).

C₁₈H₁₅O₂N (277.3) Ber. N 5.05 Gef. N 5.39.

β -Hydroxy- α -naphthaldehyd-[o-hydroxy-benzylimid] (III): Eine warme Lösung von 1.7 g β -Hydroxy- α -naphthaldehyd⁴⁾ in 10 ccm Alkohol wird in kleinen Anteilen zu einer Lösung von 1.2 g o-Hydroxy-benzylamin in 25 ccm Alkohol unter Umschwenken eingetragen und 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten saugt man die abgeschiedene Schiff'sche Base ab und wäscht sie mit Alkohol. Gelbe Nadeln vom Schmp. 224°. Ausb. 2.4 g (90% d. Th.).

C₁₈H₁₅O₂N (277.3) Ber. N 5.05 Gef. N 5.20

β -Hydroxy- α -naphthaldehyd-[β -hydroxy- α -naphthyl-methylimid] (IV) wurde nach der Methode von J. C. Duff und E. J. Bills⁴⁾ aus β -Naphthol und Hexamethylentetramin dargestellt. Gelbe Mikrokristalle vom Schmp. 222° (Zers.).

*) Die Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Chem. Instituts der Universität Istanbul (Leitung: Doz. Dr. L. Loewe) und in unserem Institut durchgeführt.

⁶⁾ L. Chas. Raiford u. E. P. Clark, J. Amer. chem. Soc. 45, 1740 [1923].

Salicylaldehyd-[*o*-hydroxy-benzylimid]-kupfer (V): Eine warme alkoholische Lösung von I wird mit der äquimolekularen Menge einer 0.4 *m* Kupferacetat-Lösung tropfenweise versetzt. Der grüne Kupferkomplex fällt zuerst amorph aus. Ausb. 80% d. Theorie. 290 mg des abgesaugten amorphen Komplexes werden in einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 10 ccm 20-proz. Ammoniak warm gelöst und noch 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Man läßt über Nacht stehen. Der Komplex kristallisiert jetzt in Form von grünen Nadeln, die kein Ammoniak enthalten. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol nach.

$C_{14}H_{11}O_2NCu$ (288.8) Ber. Cu 22.00 N 4.85 Gef. Cu 22.18 N 5.15

Ein Anlagerungsprodukt dieses Komplexes mit Pyridin oder Ammoniak wurde nicht beobachtet.

Salicylaldehyd-[β -hydroxy- α -naphthyl-methylimid]-kupfer (VI): Eine warme Lösung von 280 mg II in 60 ccm Alkohol wird tropfenweise mit 3 ccm einer 0.4 *m* Kupferacetat-Lösung versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Man läßt langsam abkühlen, saugt den ausgefallenen Komplex ab und wäscht mit Alkohol. Braune Nadeln. Ausb. 90% d. Theorie. Für Analysenzwecke wurde der Komplex aus heißem, ammoniakhaltigem Aceton wie bei V umkristallisiert.

$C_{18}H_{13}O_2NCu$ (338.8) Ber. Cu 18.75 N 4.13 Gef. Cu 18.59 N 4.20

Pyridin-Anlagerungsprodukt von VI: Die Lösung von 280 mg II in 5 ccm Pyridin wird unter gutem Umschütteln mit 3 ccm einer 0.4 *m* Kupferacetat-Lösung tropfenweise versetzt. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wird mit soviel Wasser verdünnt, bis die grünen, pyridinhaltigen Kristalle sich eben abzuscheiden beginnen (etwa 5–7 ccm). Man beläßt über Nacht, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum. Die Verbindung spaltet bei Zimmertemperatur langsam Pyridin ab. Beim $1\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 150–155° unter 12 Torr wird das Pyridin vollkommen abgegeben.

$C_{18}H_{13}O_2NCu \cdot 2C_5H_5N$ (497.0) Ber. Cu 12.78 N 8.45 Gef. Cu 12.38 N 8.42

Nach $1\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 150–155°/12 Torr:

$C_{18}H_{13}O_2NCu$ (338.8) Ber. Cu 18.75 Gef. Cu 18.44

β -Hydroxy- α -naphthaldehyd-[*o*-hydroxy-benzylimid]-kupfer (VII): In eine Suspension von 280 mg III in 150 ccm Alkohol werden 3 ccm einer 0.4 *m* Kupferacetat-Lösung nach und nach zugegeben. Der Komplex VII fällt als grüner, amorpher Niederschlag fast quantitativ aus. Kocht man 150 mg in 20 ccm Aceton und 5 ccm 20-proz. Ammoniaklösung 20 Min. unter Rückfluß, so kristallisiert der Komplex in grünen Nadeln, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Diese Kristalle enthalten kein Ammoniak.

$C_{18}H_{13}O_2NCu$ (338.8) Ber. Cu 18.75 N 4.13 Gef. Cu 18.34 N 4.35

Pyridin-Anlagerungsprodukt von VII: Eine warme konz. Lösung von III in Pyridin wird mit der äquimolekularen Menge einer 0.4 *m* Kupferacetat-Lösung versetzt, dann mit Alkohol-Wassergemisch (1:1) verdünnt und über Nacht stehengelassen. Die abgeschiedenen braunen Kristalle der Anlagerungsverbindung werden abgesaugt, gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur mehrere Tage haltbar, spaltet aber bei 140° unter 12 Torr Pyridin ab.

$C_{18}H_{13}O_2NCu \cdot C_5H_5N$ (417.9) Ber. Cu 15.21 N 6.70 Gef. Cu 15.22 N 6.55

Nach 2stdg. Erhitzen auf 140°/12 Torr:

$C_{18}H_{13}O_2NCu$ (338.8) Ber. Cu 18.75 N 4.13 Gef. Cu 18.55 N 4.28

Ammoniak-Anlagerungsprodukt von VII: 350 mg VII werden mit 25 ccm 20-proz. Ammoniak-Lösung versetzt und gut gerührt. Nach kurzer Zeit werden die grünen Kristalle braun. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum. Die Additionsverbindung, die bei Zimmertemperatur langsam Ammoniak verliert, gibt es bei 140°/12 Torr innerhalb 1 Stde. vollkommen ab.

$C_{18}H_{13}O_2NCu \cdot NH_3$ (355.8) Ber. Cu 17.86 N 7.87 Gef. Cu 17.43 N 7.96

Nach 1stdg. Erhitzen auf 140°/12 Torr:

$C_{18}H_{13}O_2NCu$ (338.8) Ber. Cu 18.75 Gef. Cu 18.48

β -Hydroxy- α -naphthaldehyd- $[\beta$ -hydroxy- α -naphthyl-methylimid]-kupfer (VIII): Aus 330 mg IV, gelöst in 100 ccm Alkohol + 20 ccm 20-proz. NH_3 -Lösung, durch Zusatz von 3 ccm 0.4 *m* Kupferacetat-Lösung wie bei VI dargestellt. Braune Nadeln, Ausb. 80% d. Theorie.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NCu}$ (388.8) Ber. Cu 16.34 N 3.60 Gef. Cu 16.07 N 3.88

Pyridin-Anlagerungsprodukt von VIII: In eine Suspension von 330 mg IV in 15 ccm Pyridin werden unter gutem Schütteln 3 ccm einer 0.4 *m* Kupferacetat-Lösung tropfenweise zugegeben. Beim Verdünnen der Lösung mit 10 ccm Wasser scheidet sich die Additionsverbindung in Form von grünen Tafeln ab. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NCu} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (547.1) Ber. Cu 11.61 N 7.68 Gef. Cu 11.52 N 7.69

Nach $1\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf $180^\circ/12$ Torr:

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NCu}$ (388.8) Ber. Cu 16.34 Gef. Cu 16.36

384. Heinz Ross und Rudolf Hüttel: Zur Darstellung des Cumylhydroperoxyds

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität München]

(Eingegangen am 20. August 1956)

Cumylhydroperoxyd läßt sich in praktisch quantitativer Ausbeute aus 2-Chlor-2-phenyl-propan und hochkonzentriertem Wasserstoffperoxyd darstellen.

In Versuchen zur Darstellung des Cumylhydroperoxyds unter Verwendung von Wasserstoffperoxyd haben wir festgestellt, daß die Veresterung von Dimethyl-phenyl-carbinol mit hochprozentigem Wasserstoffperoxyd nach dem Verfahren von R. Criegee und H. Dietrich¹⁾ mit ausgezeichneten Ausbeuten verläuft, wenn die Wasserstoffperoxydkonzentration mehr als 60 % beträgt. Da jedoch die Gewinnung des Dimethyl-phenyl-carbinols umständlich und für größere Mengen wenig geeignet ist, haben wir einen Weg zur Gewinnung des Cumylhydroperoxyds ausgearbeitet, der über das 2-Chlor-2-phenyl-propan führt.

Diese Chlorverbindung, von A. Klages²⁾ erstmals aus Dimethyl-phenyl-carbinol und Chlorwasserstoff gewonnen, ist durch direkte Chlorierung von Cumol nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen zugänglich. Führt man die Halogenierung in der üblichen Weise durch, so enthält das Reaktionsprodukt infolge Chlorwasserstoffabspaltung stets zu wenig Chlor. Man kommt jedoch zu einem einheitlichen, reinen Cumylchlorid in quantitativer Ausbeute, wenn man die Reaktion in einer Raschig-Ring-Kolonne bei niedriger Temperatur unter UV-Bestrahlung vornimmt. Im Gegensatz zu den bisherigen Angaben ist die so hergestellte Verbindung nach sorgfältiger Entsäuerung und Trocknung ausreichend stabil, um sie i. Hochvak. destillieren zu können.

Die Umsetzung organischer Halogenide mit Wasserstoffperoxyd ist noch wenig bearbeitet worden. H. Wieland und J. Maier³⁾ haben Triphenylehlormethan in Gegenwart von Alkali in Triphenylmethyl-hydroperoxyd übergeführt. Eine analoge Reaktion haben Ch. Dufraisse, A. Etienne und J. Rigaudy⁴⁾ am 9-Chlor-9-phenyl-anthron-(10) vor-

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **560**, 135 [1948].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2633 [1902].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1205 [1931]. ⁴⁾ Bull. Soc. chim. France **15**, 804 [1948].