

EBERHARD HOYER

Komplexchemische Untersuchungen an *N*-substituierten
1.2-Diamino-äthanen, III¹⁾

**Die isomeren *N*-[Pyridyl-methyl]-1.2-diamino-äthane,
ihre Basenstärke und ihr Komplexbildungsvermögen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig
(Eingegangen am 30. Mai 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag am 6. November 1960 gewidmet

Die 3 isomeren *N*-[Pyridyl-methyl]-1.2-diamino-äthane werden durch Reaktion von 1.2-Diamino-äthan mit den entsprechenden Pyridylmethylchloriden dargestellt und ihre Basenstärke sowie die Stabilität ihrer Cu^{II}-Chelate potentiometrisch bei 20° und 0.1 m KCl bestimmt. Die Komplexe werden als Chloride isoliert. Ursachen für die unterschiedliche Basenstärke und Komplexstabilität werden erörtert.

Während man bei der Darstellung von Alkylaminen nach A. W. HOFMANN durch Reaktion von Ammoniak oder primären Aminen mit Alkylhalogeniden Gemische aller Alkylierungsstufen erhält, lassen sich *N*-[Pyridyl-methyl]-1.2-diamino-äthane auf diesem Weg ohne weitergehende Substitution herstellen. Beim langsamen Eintropfen der Pyridylmethylchloride in überschüssiges Äthylendiamin wird nur monoalkyliert, weil die Elektronendichte an den entstehenden sekundären Aminogruppen wegen induktiver Effekte der Pyridinringe kleiner ist als an den primären Aminogruppen. Andererseits genügt ein etwa 5 facher Überschuß von Äthylendiamin, um symmetrische *N,N'*-Disubstitution zu verhindern. (Ein Schutz der anderen primären Aminogruppe, etwa durch Acylierung, ist nicht notwendig.) Die Reaktion ist auch auf analoge Substituenten wie z.B. Furyl-(3)-methyl- anwendbar²⁾. Die Ausbeuten sind fast quantitativ.

In den Picolylderivaten ist die Basenstärke der primären Aminogruppe gegenüber Äthylendiamin nur wenig verringert (p_{K_2} für Äthylendiamin bei 20° und 0.1 m KCl: 10.19, bei den vorliegenden Aminen betragen die damit vergleichbaren p_{K_2} -Werte für das 2-Derivat 9.78; 3-Derivat 9.64; 4-Derivat 9.60).

Dagegen vermindert der induktive Effekt des Pyridinringes die Basenstärke der sekundären Aminogruppe beträchtlich (p_{K_1} für Äthylendiamin: 7.34; p_{K_2} für das 2-Derivat 5.74; 3-Derivat 5.99; 4-Derivat 5.81). Mit zunehmender Entfernung des Heteroatoms von der sekundären Aminogruppe erwartet man eine Zunahme der Basenstärke. *N*-[Pyridyl-(4)-methyl]-1.2-diamino-äthan besitzt aber einen kleineren p_{K_2} -Wert als das in 3-Stellung substituierte Derivat. Dafür dürfte die unterschiedliche π -Elektronendichte am C-Atom 4 bzw. 3 des Pyridinringes verantwortlich sein.

¹⁾ II. Mitteil.: E. HOYER, Z. anorg. allg. Chem. 297, 167 [1958].

²⁾ E. HOYER, wird demnächst veröffentlicht.

Die Basizität des Pyridinstickstoffs ist in den Substitutionsprodukten ebenfalls sehr stark herabgesetzt, wie es für Polyamine mit zunehmender Protonierung erwartet wird (p_K für Pyridin bei 25° und 0.5 m KNO_3 : 5.45³⁾; p_{K_1} für das 2-Derivat 2.33; 3-Derivat 3.31; 4-Derivat 3.44). Wegen der Nachbarschaft der sekundären Aminogruppe besitzt hier p_{K_1} von *N*-[Pyridyl-(2)-methyl]-1.2-diamino-äthan den kleinsten Wert.

Tab. 1. Basenstärke der Amine $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ und Komplexstabilität ihrer Cu^{II} -Komplexe bei 20° und 0.1 m KCl als Inertelektrolyt

| R | p_{K_1} | p_{K_2} | p_{K_3} | $\log k_1$ | $\log k_2$ |
|--|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | 2.33 | 5.74 | 9.78 | 14.6 | 4.9 |
| | 3.31 | 5.99 | 9.64 | 9.0 | 6.9 |
| | 3.44 | 5.81 | 9.60 | 8.8 | 6.6 |
| $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ⁴⁾ | 4.34 | 9.13 | 9.94 | 16.0 | 5.3 |

Die drei Amine bilden mit Schwermetallsalzen Komplexverbindungen. Untersucht wurden die Cu^{II} -Chelate in Form ihrer Chloride. Bei der Komplexbildung gegenüber Cu^{2+} werden maximal zwei Liganden koordiniert, und zwar je nach dem vorliegenden Amin mit bemerkenswert unterschiedlicher Stärke: *N*-[Pyridyl-(2)-methyl]-1.2-diamino-äthan fungiert als dreizähliges Schere und ermöglicht bereits bei Anlagerung des ersten Liganden die Bildung von zwei spannungsarmen Koordinations-Fünfringen. Deshalb ist die Stabilitätskonstante für die Anlagerung des ersten Liganden hier extrem groß im Vergleich zu den beiden anderen Aminen (siehe Tab. 1). Der Wert liegt in derselben Größenordnung wie bei 2.2'-Diamino-diäthylamin, dem mit der vorliegenden Base vergleichbaren rein aliphatischen Amin, obwohl dessen Basenstärke, gemessen an p_{K_1} und p_{K_2} , um mehrere Zehnerpotenzen größer ist.

In den beiden anderen isomeren Picolyl-äthylendiaminen ist eine Mitbeteiligung des Heteroatoms an der Komplexbildung aus Spannungsgründen nicht zu erwarten. Immerhin bildet *N*-[Pyridyl-(3)-methyl]- einen etwas stabileren Cu^{II} -Komplex als *N*-[Pyridyl-(4)-methyl]-1.2-diamino-äthan. Diese Tatsache kann nicht aus den geringen Basizitätsunterschieden hergeleitet werden, sondern wird auf eine bessere Abschirmung des Metallions gegenüber dem Lösungsmittel durch den Pyridinstickstoff zurückgeführt und ist aus Molekülmodellen ersichtlich.

Umgekehrt ist der $\log k_2$ -Wert für die Anlagerung des zweiten Liganden beim 2-Derivat kleiner als bei den anderen Isomeren. Dafür gibt es mehrere Deutungen: Bei Voraussetzung der Koordinationszahl 4 muß entweder eine N-Metall-Bindung des ersten Liganden gelöst werden, damit anschließend der zweite Ligand mit zwei Stick-

³⁾ R. J. BRUEHLMANN und F. H. VERHOEK, J. Amer. chem. Soc. 70, 1401 [1948].

⁴⁾ J. E. PRUE und G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta 33, 985 [1950].

stoffatomen koordinieren kann, oder der zweite Ligand koordiniert lediglich mit einem Stickstoffatom. Wahrscheinlicher ist jedoch die Anlagerung sämtlicher Stickstoffatome beider Liganden, die eine Koordinationszahl 6 für Cu^{2+} erfordert. Diese ist nach L. E. SUTTON⁵⁾ durchaus in Betracht zu ziehen und führt zu einem verzerrten Koordinationsoktaeder. Im vorliegenden Fall ist dazu das Aufbrechen eines Chelatringes des ersten koordinierten Liganden vor Anlagerung des zweiten erforderlich, weil die beiden zusätzlichen Koordinationsstellen oberhalb und unterhalb der normalen Koordinationsebene einen größeren Abstand haben und der erste Ligand zunächst in der Ebene koordiniert (Abbild. 1).

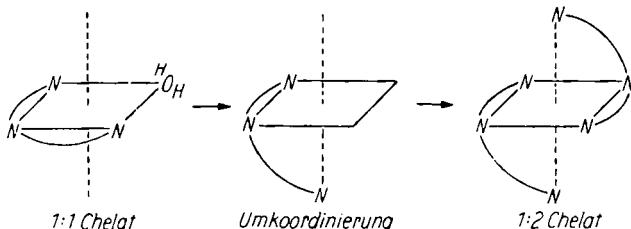


Abbildung 1. Koordinationswechsel bei der Anlagerung von zwei geeigneten dreizähligem Scheren an Cu^{2+}

Die Besetzung der Koordinationsstellen 5 und 6 bedingt wegen deren größeren Entfernung außerdem eine starke Verzerrung der Liganden. Deshalb muß die Konzentration an freien Liganden sehr stark erhöht werden, damit der zweite Ligand koordiniert.

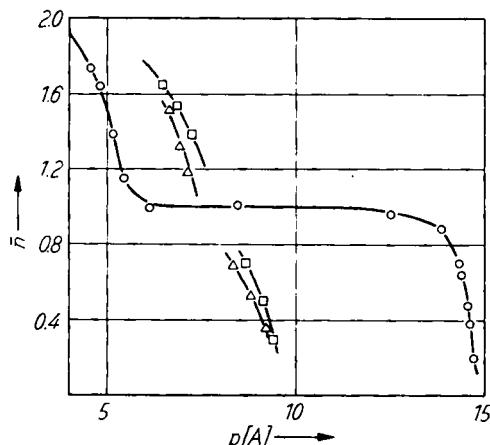


Abbildung 2. Bildungskurven für die Komplexbildung zwischen Cu^{2+} und den isomeren N -[Pyridyl-methyl]-1,2-diamino-äthanen bei 20° und 0.1 m KCl
 ○ = N -[Pyridyl-(2)-methyl]-1,2-diamino-äthan
 □ = N -[Pyridyl-(3)-methyl]-1,2-diamino-äthan
 △ = N -[Pyridyl-(4)-methyl]-1,2-diamino-äthan

Die Bildungskurve verläuft nach Erreichen des Wertes $\bar{n} = 1$ lange parallel zur Abszisse, ehe sie bei großen Aminkonzentrationen zum Wert $\bar{n} = 2$ ansteigt (Abbildung 2).

⁵⁾ J. inorg. nucl. Chem. 8, 23 [1958].

Herrn Prof. Dr. L. WOLF, dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die Überlassung von Institutsmitteln. — Für die sorgfältige Ausführung der Analysen gilt mein Dank Frau RUTH KURTOWNA HEINEMANN.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-(Pyridyl-(4)-methyl)-1,2-diamino-äthan: 25 g *Pyridyl-(4)-methylchlorid-hydrochlorid* (0.153 Mol), gelöst in 50 ccm Wasser, werden mit einer gesätt. Lösung der äquivalenten Menge K_2CO_3 versetzt. Das sich abscheidende gelbliche Öl wird abgetrennt und ohne weitere Reinigungsoperationen sofort weiter verarbeitet, da sonst Zersetzung eintritt. Dabei verbleiben 20% der Base in der wässr. Phase. Unter Kühlen und Röhren läßt man das Öl in 50 g (0.83 Mol) wasserfreies *Äthylendiamin* eintropfen, wobei die Temperatur unter 20° bleiben muß. Anschließend wird 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, überschüss. *Äthylendiamin* i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 100 ccm Äthanol aufgenommen, mit der äquivalenten Menge äthanol. Kalilauge versetzt, ausgefallenes KCl abfiltriert, der Alkohol verjagt und das Amin i. Vak. destilliert: Farbloses Öl, Ausb. 16.5 g (90% d. Th.), $Sdp_{0.1}$ 108.5°; n_D^{20} 1.5454; d_4^{20} 1.0580. Löslich in Wasser, Äthanol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

Trihydrochlorid: Das Amin wird mit überschüss. 2 n HCl versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Nachdem sich eine Kristallhaut gebildet hat, digeriert man mit methanolischer Salzsäure, filtriert und trocknet bei 100°. Schmp. 247° (Zers.).

$C_8H_{13}N_3 \cdot 3HCl$ (260.6) Ber. Cl 40.82 Gef. Cl 40.70

Kupferkomplex $[Cu(C_8H_{13}N_3)_2]Cl_2$: Die Lösung von 2.83 g *Amintrihydrochlorid* in 500 ccm Wasser wird mit der äquivalenten Menge Kalilauge versetzt und die halbe molare Menge $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.925 g), gelöst in 20 ccm Wasser, zugegeben. Nach Sättigen der Lösung mit KCl fällt das komplexe Chlorid aus. Durch Umkristallisieren aus 20 ccm Wasser erhält man dunkelblaue Kristalle, die bei 120° getrocknet werden. Schmp. 185° (Zers.).

$C_{16}H_{26}Cl_2N_6Cu$ (436.9) Ber. Cl 16.23 Cu 14.55 Gef. Cl 16.20 Cu 14.75

Die folgenden isomeren Diaminoäthane und ihre Trihydrochloride werden genau so erhalten. Sie besitzen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse.

N-(Pyridyl-(3)-methyl)-1,2-diamino-äthan: Farbloses Öl; $Sdp_{0.04}$ 100–100.5°; n_D^{20} 1.5450; d_4^{20} 1.0604.

Trihydrochlorid: Schmp. 184–186° (Zers.).

$C_8H_{13}N_3 \cdot 3HCl$ (260.6) Ber. Cl 40.82 Gef. Cl 41.01

Kupferkomplex $[Cu(C_8H_{13}N_3)_2]Cl_2$: Das Chelat wird durch Zusammengießen von 1 g Amin, gelöst in 20 ccm Äthanol, und 0.564 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, gelöst in 30 ccm Äthanol, ausgesägt und zur Erzielung größerer Kristalle aus 20 ccm Wasser, in dem es sehr gut löslich ist, durch Eindunsten wieder gewonnen. Schmp. 211–212° (Zers.).

$C_{16}H_{26}Cl_2N_6Cu$ (436.9) Ber. Cl 16.23 Cu 14.55 Gef. Cl 16.31 Cu 14.68

N-(Pyridyl-(2)-methyl)-1,2-diamino-äthan: Farbloses Öl; $Sdp_{0.04}$ 102°; n_D^{20} 1.5431; d_4^{20} 1.0564.

Trihydrochlorid: Schmp. 174–175° (Zers.).

$C_8H_{13}N_3 \cdot 3HCl$ (260.6) Ber. Cl 40.82 Gef. Cl 40.53

Kupferkomplex $[Cu(C_8H_{13}N_3)_2]Cl_2$: Die Lösung von 1 g Amin in 10 ccm Äthanol wird mit einer Lösung von 0.564 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in 25 ccm Äthanol versetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verröhrt man die zähe Masse mit 50 ccm Aceton bis zur Kristallisation,

filtriert, wäscht schnell mit Äther und trocknet die blauvioletten Kristalle i. Vak. Der Komplex ist in Wasser und Äthanol sehr gut löslich. Schmp. 173° (Zers., ab 155° Grünfärbung der zunächst blauen Kristalle).

$C_{16}H_{26}Cl_2N_6Cu$ (436.9) Ber. Cl 16.23 Cu 14.55 Gef. Cl 16.02 Cu 14.99

Kupferkomplex $[Cu(C_8H_{13}N_3)Cl_2]$: Die Lösung von 1.13 g $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ in 30 ccm Äthanol lässt man einer Lösung von 1 g *Amin* in 10 ccm Äthanol zutropfen. Aus der tiefblauen Lösung kristallisieren langsam rein blaue Kristalle aus, die i. Vak. getrocknet werden. Schmp. 187° (Zers., ab 180° Grünfärbung).

$C_8H_{13}Cl_2N_3Cu$ (285.7) Ber. Cl 24.83 Cu 22.24 Gef. Cl 24.51 Cu 22.20

Die potentiometrische Ermittlung der Basenstärke der Amine und der Stabilität ihrer Cu^{II} -Komplexe erfolgte nach einer früher zitierten Methode¹⁾.

KARLFRIED DICKORÉ und FRITZ KRÖHNKE

Neuartige Cyanine, II¹⁾

**Neuartige Trimethin-cyanine und eine Synthese
von 3-Amino-pyridinen**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 2. Juni 1960)

Herrn Prof. Dr. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag

Vinyl-pyridiniumsalze (III) aus Acalkyl-pyridiniumsalzen und Methylanilino-propenal lassen sich einerseits in rote Trimethin-cyanine vom Aniono-cyanintyp überführen, andererseits in substituierte 3-Pyridinio-pyridinsalze und weiterhin 3-Amino-pyridine. 2 Moleküle III geben mit 1 Mol. Ammoniak ein Aza-cyanin mit 9 Gliedern zwischen den beiden Pyridinium-N-Atomen.

Cyanine des Typus V sind insofern neuartig, als in ihnen die positiven Ladungen fixiert sind, während für eine der beiden negativen Ladungen zwei symmetrisch angeordnete Sauerstoffatome zur Verfügung stehen.

Als vinyliges Formamid reagiert auch *Methylanilino-propenal* (II) in Acetanhydrid mit Acalkyl-pyridiniumsalzen (I); die orangegelben Vinyl-pyridiniumsalze III entstehen, falls R in I der Methyl- oder der *p*-Bromphenyl-Rest ist, praktisch quantitativ. Alkali führt auch hier zu den gelbroten Aldehyd-betainen (IV), die sich mit einem weiteren Mol. I in vorzüglicher Ausbeute zu roten Cyaninen (V) umsetzen. Auch in der Reihe dieser *Trimethin-cyanine* entstehen identische, unsymmetrische Cyanine, wenn man bei ihrer Darstellung die Reihenfolge der Salze I mit jeweils verschiedenen Substituenten R vertauscht.

Die Zwischenprodukte III und IV sind brauchbare Substanzen zur Synthese von 2-substituierten 3-Pyridinio-pyridinsalzen: denn in ihnen ist die C_5 -Brücke für die Pyridinsynthese bereits vorhanden. Insbesondere kann man IV als Keto-enolat und

¹⁾ I. Mitteil.: K. DICKORÉ und F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 93, 1068 [1960].