

2) Aus 1,2-Dihydro-3,4-benzocinnolin-hydrochlorid (IV) durch Kondensation mit *n*-Butyl-malonsäure-äthylester. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Kondensation mit Malonsäure-äthylester: 2,8 g Natrium wurden in 75 cm³ absolutem Alkohol gelöst. Nach Zugabe von 9 g *n*-Butyl-malonsäure-äthylester und 1,2-Dihydro-3,4-benzocinnolin-hydrochlorid (IV), dargestellt aus 10 g 3,4-Benzocinnolin (III), wurde der Alkohol abdestilliert und der Kolben, dessen Inhalt erstarrt war, 10 Std. in einem Ölbad auf 170-180° erwärmt. Aufarbeitung wie bei der Darstellung von V. Ausbeute 9 g (53% bezogen auf 3,4-Benzocinnolin (III); 70% bezogen auf *n*-Butyl-malonsäure-äthylester). Zur vollständigen Reinigung wurde aus 80-proz. Alkohol umkristallisiert. Gelbliche Kristalle vom Smp. 136-138°; Misch-Smp. mit dem nach 1) erhaltenen Produkt 126-130°.

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. C 74,49 H 5,92 N 9,15%
Gef. „ 74,49 „ 5,83 „ 9,06%

Die Analysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der Org.-Chem. Anstalt (E. Thommen).

Zusammenfassung.

1,3-Dioxo-2-*n*-butyl-pyrazolidino[1,2-*f*]benzo[*c'*]cinnolin (I) wurde ausgehend von 1,2-Dihydro-3,4-benzocinnolin (IV) auf zwei Wegen synthetisiert.

Anstalt für anorganische Chemie
der Universität Basel.

64. Beiträge zum Problem der Ähnlichkeit bei Komplexverbindungen. II¹⁾.

Metallionen und biologische Wirkung, 31. Mitteilung²⁾

von H. Rey-Bellet und H. Erlenmeyer.

(11. II. 55.)

Die Fähigkeit von Metallionen, organische Verbindungen, die keine typische Chelatgruppierung aufweisen, auch in Lösung komplex zu binden, ist mehrfach untersucht worden³⁾.

In einer früheren Mitteilung berichteten wir über die Darstellung einer kristallisierten Verbindung I aus Nickeleyanid und β -(2-Thienyl)-äthylamin, die komplexchemisch als ähnlich mit den Verbindungen II⁴⁾ bzw. III bezeichnet werden kann.

Im folgenden berichten wir über präparative Untersuchungen, die unternommen wurden, um zu prüfen, inwieweit komplexchemisch „ähnliche“ Verbindungen mit anderen Arylalkylaminen sich herstellen lassen.

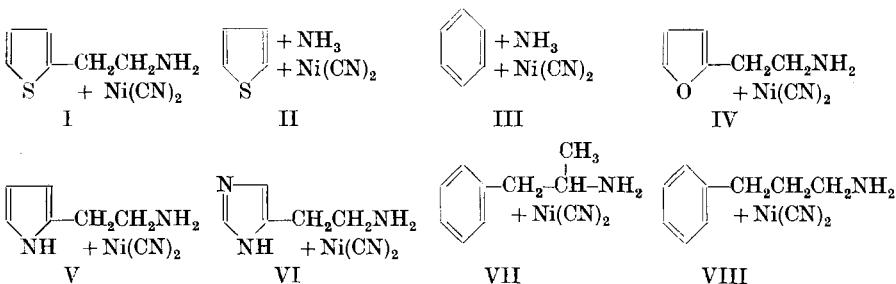
¹⁾ I: H. Erlenmeyer & H. Rey-Bellet, Helv. **37**, 234 (1954).

²⁾ 30. Mitt. A. Weiss, S. Fallab & H. Erlenmeyer, Helv. **38**, 263 (1955).

³⁾ Z. B. G. D. Halpern, Bull. Acad. Sci. URSS. **1937**, 435; Chem. Abstr. **31**, 7350 (1937).

⁴⁾ Verschiedene Analysen dieser unbeständigen Verbindung zeigten, dass sie eher der Formel II entspricht als der von K. A. Hofmann & H. Arnoldi, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 339 (1906), angegebenen Formel $3 \text{Ni}(\text{CN})_2, 3 \text{NH}_3, \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$.

Aus β -(2-Furyl)-äthylamin und $\text{Ni}(\text{CN})_2$ lässt sich, wie wir fanden, die Verbindung IV gewinnen. Ebenso ergibt β -(2-Pyrryl)-äthylamin die entsprechende Verbindung V. Auch mit dem zu dieser Gruppe gehörenden Histamin konnte die Verbindung VI vom gleichen Formeltypus erhalten werden.



Zur Überprüfung der Frage, in welchem Umfang auch noch bei substituierten Phenyl-äthylamin-Verbindungen das gleiche komplexchemische Verhalten zu beobachten ist, brachten wir α -Methyl- β -phenyl-äthylamin mit $\text{Ni}(\text{CN})_2$ zur Reaktion. Es wurde eine Verbindung erhalten, VII, die ebenfalls diesem Typus zuzuordnen ist.

Dass diese Komplexbildung nicht nur auf Äthylamin-Derivate beschränkt ist, zeigte sich bei Verwendung des γ -Phenylpropylamins. Diese Verbindung ergibt mit Ni-Cyanid den Komplex VIII, der sich als besonders beständig gegen wässriges NH_3 erwies.

Experimenteller Teil.

Herstellung der Komplexe. Zu 2 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 8 cm³ Wasser gibt man nacheinander 1 g KCN in 4 cm³ Wasser, 8 cm³ konz. Ammoniak und 4 cm³ Wasser. Man lässt $\frac{1}{2}$ Std. bei 0° stehen und filtriert über Glaswolle. Diese ammoniakalische Nickelcyanidlösung tropft man langsam unter Schütteln zu einer äquivalenten wässrigen Lösung eines Salzes der Amin-Komponente. Wenn eine Fällung nicht sofort erfolgt, lässt man bei Zimmertemperatur stehen. Der Kolben muss hierbei gut geschlossen sein, sonst entweicht Ammoniak und es wird der später ausfallende Komplex durch $\text{Ni}(\text{CN})_2$ verunreinigt.

β -(2-Furyl)-äthylamin, $\text{Ni}(\text{CN})_2$ (IV). Das Amin wurde nach *A. Windaus & O. Dalmer*¹⁾ durch Erhitzen von β -(2-Furyl)-äthyl-carbaminsäure-methylester mit CaO dargestellt. Man lässt 12 cm³ der Nickelcyanidlösung mit 0,5 g des Amincarbamats in 4 cm³ Wasser reagieren. Der sofort ausfallende Komplex wird abfiltriert, mit 0,5-n. Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über KOH bei Atmosphärendruck getrocknet. Hellviolettes, mikrokristallines Pulver, das sich bei Zugabe von 3-n. Ammoniak allmählich löst.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_3\text{Ni}$	Ber. C 43,31	H 4,09	N 18,94%
	Gef. , , 42,32	, , 4,17	, , 19,68; 19,43%

β -(2-Pyrryl)-äthylamin, $\text{Ni}(\text{CN})_2$ (V). Das Amin wurde nach *W. Herz*²⁾ durch Reduktion des Pyrrylacetonitrils mit LiAlH_4 hergestellt. Pikrat Smp. 154--155°,

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **53**, 2306 (1920).

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 483 (1953).

Carbaminat (noch nicht beschrieben) Smp. 100–102° (aus Alkohol-Äther). Beim Zutropfen von 12 cm³ der Nickeleyanidlösung zu 0,5 g Amincarbaminat in 4 cm³ Wasser entsteht kein Niederschlag. Erst nach ca. 6 Std. beginnt sich langsam eine Fällung abzuscheiden. Nach 48 Std. filtriert man, wäscht und trocknet wie oben. Schöne, glänzende, violette Kristalle, die durch 3-n. Ammoniak sehr langsam gelöst werden.

C ₈ H ₁₀ N ₄ Ni	Ber. C 43,50	H 4,56	N 25,37%
	Gef. „ 43,12; 43,15	„ 4,60; 4,83	„ 25,99; 26,23%

Histamin, Ni(CN)₂ (VI). Zu 2 g Histamin-dihydrochlorid in 8 cm³ Wasser gibt man 36 cm³ der ammoniakalischen Nickeleyanidlösung. Farbumschlag von Violett nach Purpurrot. Nach 1 Std. beginnt die Abscheidung von violetten Kristallen. Man filtriert ab, wäscht mit 3-n. Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther und trocknet über KOH bei 14 mm. Der Komplex wird durch konz. Ammoniak auch in der Wärme nicht gelöst.

C ₇ H ₉ N ₅ Ni	Ber. C 37,89	H 4,09	N 31,57%
	Gef. „ 37,65	„ 4,35	„ 31,87%

1-Phenyl-2-aminopropan, Ni(CN)₂ (VII). Das Amin wurde nach *Q. Minogia*¹⁾ aus Phenylaceton und Formamid synthetisiert. Bei Zugabe von 0,7 g des Amin-sulfats in 8 cm³ Wasser zu 12 cm³ der Nickeleyanidlösung beginnt sofort die Abscheidung des Komplexes. Nach 4 Std. wird filtriert, mit 0,5-n. Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 14 mm über KOH getrocknet. Ausbeute ca. 10%. Hellviolettes, mikrokristallines Pulver; wird durch 3-n. Ammoniak gelöst.

C ₁₁ H ₁₃ N ₃ Ni	Ber. C 53,72	H 5,33	N 17,09%
	Gef. „ 53,48; 53,30	„ 5,36; 5,37	„ 17,20%

γ-Phenylpropylamin, Ni(CN)₂ (VIII). Das Amin wurde durch *Hoffman*'schen Abbau des γ-Phenylbutyramid bereitet. Man löst 4,3 cm³ Brom und 17 g NaOH in 140 cm³ Wasser; zu dieser auf 0° abgekühlten Lösung gibt man portionsweise unter Röhren 11,5 g Amid. Man röhrt weiter bis zur vollständigen Lösung und erwärmt dann 15 Min. auf dem Wasserbad. Das Amin scheidet sich als Öl ab. Man extrahiert mit Äther, trocknet mit KOH und destilliert unter Ausschluss von CO₂, Sdp. 113–115°/14 mm. Ausbeute 6,95 g (72%). Hydrochlorid Smp. 218°²⁾, Pikrat Smp. 152°³⁾.

Man gibt 48 cm³ der ammoniakalischen Nickeleyanidlösung zu 2,5 g des Aminhydrochlorids in 8 cm³ Wasser. Der Komplex fällt sofort aus. Er wird filtriert und mit 3-n. Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen; Trocknen über KOH bei Atmosphärendruck. Hellviolettes, mikrokristallines Pulver; wird durch 6-n. Ammoniak nicht gelöst.

C ₁₁ H ₁₃ N ₃ Ni	Ber. C 53,72	H 5,33	N 17,09%
	Gef. „ 53,60	„ 5,45	„ 17,43%

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. *H. Gysel*).

Zusammenfassung.

Es werden beschrieben die Synthesen der Nickeleyanid-Komplexe vom Typus Ni(CN)₂, R—NH₂ mit den folgenden R—NH₂-Komponenten: β-(2-Furyl)-äthylamin, β-(2-Pyrryl)-äthylamin, Histamin, α-Methyl-β-phenyl-äthylamin, γ-Phenyl-propylamin.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

¹⁾ Ann. Chim. applicata **30**, 187 (1940).

²⁾ J. Tafel, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 1857 (1889).

³⁾ S. Gabriel & G. Eschenbach, Ber. deutsch. chem. Ges. **30**, 1128 (1897).