

Zur Reaktivität von C=N-Doppelbindungssystemen, XII¹ Über Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe von Aminomethylen-1,3-dicarbonyl- verbindungen

The Reactivity of the C=N-Double Bond System, XII¹
Copper(II) and Nickel(II) Complexes of Aminomethylen-1,3-dicarbonyl Compounds

OTTO S. WOLFBEIS und ERICH ZIEGLER

Institut für Organische Chemie der Universität in Graz

(Z. Naturforsch. **32b**, 1077-1083 [1977]; eingegangen am 22. April 1977)

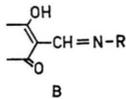
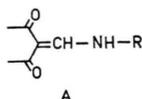
o-Hydroxy Schiff Base Complexes, *o*-Methylmercaptoaniline

Reaction of active methylene compounds (2,4-pentanedione, dimedone, 4-hydroxycoumarin, 4-hydroxycarbostyryles) with triethyl orthoformate and primary amines (aniline, *o*-methylmercapto aniline, cyclohexylamine) yields substituted aminomethylen-1,3-dicarbonyles (1-5), which in their tautomeric form (B) give stable, deeply coloured Cu^{II}- and Ni^{II}-organic complexes (6-27). The same chelates may also be obtained by direct reaction of orthoformate, amine and active methylene in the presence of the metal acetate at 40-50 °C in 65-90% yield.

Anilinomethylen-3-methyl-1-phenylpyrazolone in turn does not exhibit any tendency to chelate Cu^{II} or Ni^{II}. The X-ray crystallography of its *o*-methylmercaptoderivative shows it to exist in the virtually planar enamin form.

Einleitung

Aminomethylen-1,3-dicarbonylverbindungen sind gekennzeichnet durch ihre Tautomerie zwischen den beiden Formen A und B. In Lösung und im festen Zustand überwiegt dabei nach Aussagen der IR-⁵ und PMR-Spektren die Enaminform A. Es sind allerdings Reaktionen sowohl aus dieser², als auch aus der Iminoenolstruktur B heraus bekannt³⁻⁵. Es konnte daher erwartet werden, daß sie sich als zwei-zählige Liganden mit Übergangsmetallen nach Art der β -Ketoenamine⁶ oder der Bis-(β -acylvinyl-)amine⁷ komplexieren lassen.



In der Literatur finden sich nur kurze Hinweise auf Azomethin-Metallkomplexe mit Liganden dieses

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. ZIEGLER, Institut für Organische Chemie der Universität, Heinrichstr. 28, A-8010 Graz.

Typs^{2,8}. Es sollen daher erstmals Synthese und Eigenschaften von kupfer- und nickelorganischen Komplexen einiger Anilinomethylen-1,3-dicarbonylverbindungen beschrieben werden.

Liganden und Komplexe

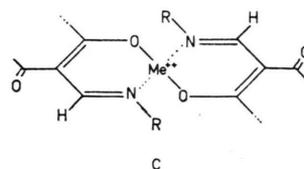
Durch Dreikomponentenkondensation aus aktivem Methylen, primärem Amin und Triäthylorthoformiat wurden einige offenkettige und cyclische Vertreter dieser Verbindungsklasse dargestellt (1-4). Diese Methode ist der oft angewendeten Reaktion mit N,N'-Diarylformamidinen^{2,9} hinsichtlich Ausbeute, Zeit- und Arbeitsaufwand deutlich überlegen und liefert außerdem keine unerwünschten Folgeprodukte durch freiwerdendes Anilin⁹.

1a und 2a lassen sich bei Zimmertemperatur in alkoholischer Lösung mit Kupfer- bzw. Nickelsalzen (vorzüglich mit den Acetaten, denn bei Chloriden und Sulfaten ist die Zugabe eines Säurefängers wie Triäthylamin oder Pyridin notwendig) metallisieren unter Bildung der Komplexe 6-8 (siehe Tab. I). Sie und die im folgenden beschriebenen Metallchelate besitzen das zentrale Strukturelement C, das sich

Tab. I. Analytische, physikalische und IR-spektroskopische Daten zu den dargestellten neuen Metallkomplexen.

Kom-plex	Li-gand	Metall	Summenformel	Analyse [%]			Schmp. [°C] (unter Zers.)	Liganden- -IR-Banden im Valenzschwingungsbereich	Komplex- C=O- und C=N- Valenzschwingungsbereich
				Ber. C Gef. C	H H	N N			
6	1a	Cu	C ₂₄ H ₂₄ CuN ₂ O ₄ (468,01)	61,59 5,17	5,17 5,99	5,99 5,94	194–196	1620–1624 (br), 1612, 1597	1658, 1593, 1565 (br)
7	2a	Cu	C ₃₀ H ₃₂ CuN ₂ O ₄ (548,15)	65,72 5,88	5,88 5,11	5,11 5,21	254–256	1668, 1597, 1583, 1574	1642, 1597, 1584, 1560 (br)
8	2a	Ni	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ NiO ₄ (543,32)	66,32 6,02	5,94 5,26	5,16 5,26	312–315	1668, 1597, 1583, 1574	1629, 1595, 1550 (br)
9	3a	Cu	C ₃₂ H ₂₀ CuN ₂ O ₆ (592,07)	64,92 6,45	3,41 3,33	4,73 4,63	332	1684, 1653, 1646, 1601, 1592	1700, 1692, 1610, 1592 (Sch), 1571
10	3a	Ni	C ₃₂ H ₂₀ N ₂ NiO ₆ (587,24)	65,45 6,45	3,43 3,54	4,77 4,97	360	1684, 1653, 1646, 1601, 1592	1655, 1608, 1600, 1580, 1569
11	3b	Cu	C ₃₀ H ₁₈ CuN ₄ O ₆ (594,05)	60,66 6,07	3,06 3,13	9,43 9,32	310	1688, 1642, 1600, 1556	1695, 1608, 1574, 1555
12	3c	Cu	C ₃₂ H ₃₂ CuN ₂ O ₆ (604,17)	63,61 6,68	5,34 5,39	4,64 4,66	360	1704–1709, 1623–1629, 1597	1699, 1609–1616, 1587
13	4a	Cu	C ₃₂ H ₂₂ CuN ₄ O ₄ (590,10)	65,13 6,50	3,74 3,61	9,50 9,36	360	1694, 1678, 1661, 1652, 1632, 1601, 1588	1666, 1652, 1647, 1636, 1617, 1595, 1574
14	4b	Cu	C ₃₄ H ₂₆ CuN ₄ O ₄ (618,15)	66,06 6,18	4,24 4,29	9,06 9,07	220–222	1658, 1649, 1607, 1591	1630, 1608, 1598, 1589
15	4c	Cu	C ₃₂ H ₂₀ Cl ₂ CuN ₄ O ₄ (659,00)	58,32 5,85	3,06 3,00	8,50 8,40	360	1660, 1647, 1609, 1595	1631, 1607, 1600, 1590
16	4d	Cu	C ₃₂ H ₂₀ Cl ₂ CuN ₄ O ₄ (659,00)			8,50 8,55	360	1665–1668, 1630, 1591	1660, 1614, 1585, 1574
17	4d	Ni	C ₃₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ NiO ₄ (654,17)			8,56 8,67	360	1665–1668, 1630, 1591	1638, 1617, 1587
18	1b	Cu	C ₂₆ H ₂₈ CuN ₂ O ₄ S ₂ (560,19)	55,74 5,50	5,04 5,11	5,00 5,04	240–246	1630, 1587, 1573	1620, 1585, 1550 (br)
19	1b	Ni	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ NiO ₄ S ₂ (555,36)	56,23 5,61	5,08 5,01	5,05 5,08	285	1630, 1587, 1573	1638, 1587, 1581, 1566, 1554
20	2b	Cu	C ₃₂ H ₃₆ CuN ₂ O ₂ S ₂ (640,33)	60,03 5,98	5,67 5,69	4,37 4,38	195–197	1667, 1596, 1578, 1560	1646, 1586, 1550 (br)
21	3d	Cu	C ₃₄ H ₂₄ CuN ₂ O ₆ S ₂ (684,25)	59,68 5,91	3,54 3,40	4,09 4,01	250–255	1716, 1638, 1594	1709, 1612, 1604 (Sch)
22	3d	Ni	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ NiO ₆ S ₂ (679,42)	60,11 6,06	3,56 3,66	4,12 4,07	240	1716, 1638, 1594	1696, 1677, 1607
23	4e	Cu	C ₃₆ H ₃₀ CuN ₄ O ₄ S ₂ (710,33)	60,87 6,07	4,26 4,32	7,89 7,90	246–248	1655 (Sch), 1648, 1600	1631, 1608, 1589
24	4e	Ni	C ₃₆ H ₃₀ N ₄ NiO ₄ S ₂ (705,50)	61,29 6,15	4,29 4,17	7,94 7,82	255–257	1655 (Sch), 1648, 1600	1638, 1600 (Sch), 1592
25	5	Cu	C ₂₂ H ₁₄ CuN ₂ O ₆ (465,92)	56,72 5,97	3,03 3,12	6,01 6,13	360	1710, 1688, 1624 (br)	1692, 1617, 1604
26	5	Ni	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ NiO ₆ (461,09)	57,31 5,74	3,06 3,11	6,08 6,09	360	1710, 1688, 1624 (br)	1697, 1630, 1604
27	3f	Cu	C ₃₄ H ₂₄ CuN ₂ O ₂ S ₂ (684,25)	59,68 5,91	3,54 3,72	4,09 4,17	292–294	1707, 1625, 1618, 1600	1670, 1606

von der Iminoenolform **B** ableitet. Aus der grünen Reaktionslösung fallen die Chelate in analytischer Reinheit als braun- bis schwarzgrüne Kristalle mit bläulichem Oberflächenglanz aus. Ihre Struktur als 1:2-Komplexe ergibt sich aus den Elementaranalysen und aus den IR-Spektren:



Während in den Ausgangsverbindungen 1–5 stets mehr als zwei, deutlich getrennte CO-Banden auftreten (besonders beim möglichen Vorliegen von E/Z-Isomergemischen), erscheinen die Spektren der metallorganischen Komplexe in vielen Fällen recht einfach. Sie weisen nur mehr eine oder zwei nahe beieinanderliegende CO-, sowie charakteristische^{6, 10, 11} starke C=N-Valenzschwingungsbanden bei 1593–1597 cm⁻¹ auf. Bei den cyclischen Verbindungen 9–17 ist diese auf 1608–1617 cm⁻¹ erhöht, bei den ortho-SCH₃-Derivaten 18–20 auf 1585–1587 cm⁻¹ erniedrigt (Tab. I). OH- bzw. NH-Valenzschwingungsbanden fehlen vollständig.

Wie aus den ¹H-NMR-Spektren hervorgeht, sind die Verbindungen 6–8 schwach paramagnetisch: Die aromatischen Signale sind stark verbreitert, die olefinischen überhaupt nicht erkennbar.

Eine bemerkenswerte Abhängigkeit von Lösungsmittel und Konzentration fällt bei den Elektronenabsorptionsspektren im sichtbaren Bereich auf: Die konzentrierten Lösungen von 6 oder 7 in CHCl₃ zeigen ein Absorptionsmaximum bei 604, ein schwächeres bei 520 nm. Mit abnehmender Konzentration nimmt die relative Intensität der 520 nm-Bande auf Kosten der anderen zu. Dies ist äußerlich am Umschlagen der Farbe von grün nach violett zu erkennen. In Aceton treten keine derartigen Effekte auf; die Lösungen sind durchwegs grün ($\lambda_{\max} = 655$ nm)¹².

In weiterer Folge wurden aus den Liganden 3a–e (gelöst in warmem DMF) mit Kupfer- bzw. Nickelacetat (in Methanol) die grünen Komplexe 9–12 erhalten. Das alicyclisch substituierte Derivat 12 zeigt in Lösung ebenfalls die erwähnte Konzentrationsabhängigkeit der Farbe, während die anderen Derivate dieser Reihe für Messungen in CHCl₃ zu wenig löslich sind.

Aus den Carbostyrylen 4a–d wurden die Komplexe 13–17 erhalten, wobei besonders die am Ringstickstoff unsubstituierten Vertreter 13, 15–17 auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit und Unschmelzbarkeit bis ca. 400 °C Farbpigmentcharakter aufweisen¹³.

Durch Einführung einer ortho-ständigen SCH₃-Gruppe in den N-Arylrest entstehen die Verbindungen 1b, 2b, 3d und 4e. Sie stellen einige neue Vertreter der relativ raren dreizähligen Liganden mit Koordinationsmöglichkeiten am O-, N- und S-Atom dar. Ihnen sind oft überraschende Folgereaktionen wie Umlagerungen oder Entmethylierungen eigen^{15–18}. Ein mit 1b verwandter Ligand ist kürzlich beschrieben worden; die Autoren berichten jedoch, daß ihre Verbindung bei der versuchten Metallierung eine Abspaltung von o-Methylmercaptoanilin erleidet¹⁸.

Die aus den genannten neuen dreizähligen Liganden entstehenden Kupfer- und Nickelkomplexe 18–24 zeigen im Vergleich zu jenen ohne SCH₃-Gruppe eine erhöhte Bildungstendenz und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Ihre Struktur als 1:2-Komplexe wird durch korrekte Mikroanalysen belegt, wobei bemerkt sei, daß die Schwefelbestimmung nach SCHÖNIGER sehr mangelhafte Daten bringt. Erst nach Zugabe von V₂O₅ werden mit den Berechnungen übereinstimmende Werte erhalten.

Beim Erhitzen in Lösung auf etwa 100 °C erleiden sie irreversible Veränderungen. Es bilden sich durchwegs hellgrüne, vollkommen unlösliche und sehr aufschlußresistente Niederschläge, auf deren nähere Untersuchung verzichtet wurde. Als Bildungsgrund wird die Eliminierung einer ans Schwefelatom gebundenen CH₃-Gruppe unter Bildung einer Metall-Schwefel-Bindung angesehen. Dieser Vorgang führt, wie es schon in anderen Fällen bekannt geworden ist^{14, 16, 19} zu verbrückten, polymerartigen Komplexen.

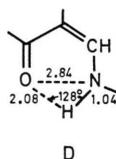
Viele der genannten Chelate können auch in einer Vierkomponentenkondensation zugänglich gemacht werden, indem man 1.3-Diketon, Amin, Orthoformiat und Metallacetat im Molverhältnis 1:2:1,2:1 bei 40–60 °C umsetzt. Angesichts einer derart komplexen Reaktion werden dabei überraschend gute Ausbeuten (65–90%) erzielt. Die entstehenden Produkte enthalten oft noch koordinativ gebundenes Amin, erkennbar an zu hohen N-Analysenwerten und NH-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum. Bei 100 °C im Vakuum wird die Base aber wieder abgegeben.

Nicht durch Dreikomponentenkondensation, sondern aus 4-Hydroxycumarin-3-carbaldehyd und 1.2-Äthylendiamin wurde der vierzählige Ligand 5 dargestellt. Dieser bildet in DMF mit Cu^{II}-Ionen einen rotvioletten (λ_{\max} in DMF: 582 nm), mit Ni^{II}-Ionen einen gelbroten ($\lambda_{\max} = 448$ nm) Komplex 25 bzw. 26.

Auch andere heterocyclische Anilinomethylenverbindungen, z.B. solche des 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolons (28a, b), des Rhodanins (29a, b) und des Hydantoin (30a) wurden in Analogie zu einer Patentschrift²⁰ dargestellt. Die Pyrazolonderivate lassen sich mit Cu- oder Ni-Acetat nicht metallisieren, die Verbindungen 29 und 30 dagegen nur zu uneinheitlichen und nicht trennbaren Gemischen.

Röntgenstrukturanalyse von 28b

Der überraschende Befund, daß die Anilinomethylene **28** nicht komplexierbar sind, läßt auf eine ungewöhnliche strukturelle Anordnung des Moleküls schließen. Auch aus den Elektronenabsorptionsspektren kann man anders gelagerte Verhältnisse im Vergleich zu den Anilinomethylen-1,3-diketonen (**1–4**) ableiten, welche Absorptionsmaxima bei 340–360 nm ($\log \epsilon = 4,2\text{--}4,4$) zeigen. **28b** ist tiefgelb mit einem Maximum bei 352 nm ($\log \epsilon = 4,48$) und einer Schulter bei 384 nm, welche weit in das gelbe Spektralgebiet reicht. Die Röntgenstrukturanalyse von **28b**²¹ erbrachte das in Abb. 1 dargestellte räumliche Bild. Deutlich erkennbar ist eine intramolekulare Wasserstoffbrücke, deren Bindungswinkel und Atomabstände (in Å) in Abb. D eingetragen sind.



In Abb. 1 sind die Atomnumerierung und die Bindungslängen aller Nicht-H-Atome eingezeichnet. Die geschätzten Standardabweichungen aus den Least Squares-Verfeinerungen betragen 0,008 Å. Das Molekül liegt eindeutig in der Enaminform (und nicht in einer Iminoenolform analog **B**) vor. Die Bindungslängen sprechen für zwei exocyclische Doppelbindungen C₁₃–O₂₃ und C₉–C₈. Der Abstand C₈–N₇ liegt zwischen den Werten einer C–N-Einfachbindung (1,39–1,48 Å) und einer C=N-Doppelbindung (1,24–1,29 Å). Besonders überraschend ist der Befund, daß das Molekül trotz des Enamincharakters (sp³!) fast planar ist. Lediglich die Bindung S₂₀–C₂₁ ist um 76° aus dieser Ebene herausgedreht. Mit –171° ist der gefundene Torsionswinkel der Bindung N₇–C₆ als sehr klein anzusehen. Erst durch die annähernde Planarität des Moleküls ist eine durchgehende Konjugation über N₇ möglich, welche für das relativ langwellige Absorptionsmaximum von **28b** im Vergleich zu den ähnlichen Verbindungen **1–4** verantwortlich ist²². Als weitere Kristalldaten wurden gefunden: Kristallsystem: triklin, Raumgruppe P1 (Nr. 2), $a = 10,057 \pm 0,001$ Å, $b = 11,533 \pm 0,001$ Å, $c = 7,928 \pm 0,001$ Å, $\alpha = 69,79^\circ$, $\beta = 112,26^\circ$, $\gamma = 98,10^\circ$, zwei Moleküle pro Elementarzelle, $D_{\text{ber.}} = 1,345$ g/cm⁻³, $D_{\text{exp.}} = 1,33$ g/cm⁻³. Zusätzliche Daten (Meßbedingungen, Bindungs- und Torsionswinkel, Projektion der Elementarzelle) können auf Anfrage von den Autoren erhalten werden.

Die weitgehende Planarität des Moleküls wird auch als Grund für das Ausbleiben einer Chelatbildung mit Kupfer- und Nickelionen angesehen. In seiner durchkonjugierten Enaminform liegt **28b** energetisch so günstig, daß die Überführung in die zur Komplexbildung notwendige ortho-Hydroxyazomethinform (*C*) nur unter Zufuhr von Energie erzwungen werden kann. Falls eine solche Tautomerisierung wirklich erzwingbar ist, so wird die Rückreaktion (**B** → **A**) gegenüber einer Metallisierung thermodynamisch begünstigt sein.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

¹H-NMR: Varian A 60 A, chem. Verschieb. in δ -Einheiten, TMS = 0. UV: Perkin-Elmer Hitachi 200. IR: Perkin-Elmer 421, in KBr. Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

1. Darstellung der Liganden

3-Anilinomethylen-2,4-pentandion (**1a**) nach Lit.¹⁵

3-(o-Methylmercapto-anilinomethylen-)-2,4-pentandion (**1b**) erhält man wie für **1a** beschrieben, durch Verwendung von *o*-Methylmercaptoanilin, Ausb. 66%. In 87-proz. Ausbeute entsteht **1b** auch aus Äthoxy-methylenacetylaceton und *o*-Methylmercaptoanilin in wenig Äthanol bei Zimmertemperatur. Aus Äthanol Schmp. 81 °C.

C₁₃N₁₅NO₂S (249,33)

Ber. N 5,62 S 12,86,

Gef. N 5,59 S 12,81.

IR: 3075, 3005, 1630, 1596 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): 2,34 (s, 3H); 2,41 (s, 3H); 2,51 (s, 3H); 7,0–7,4 (m, 4H); 7,95 (d, $J = 12,5$ Hz, 1H); 12,75 (br. d, $J = 12,5$ Hz, 1H).

2-Anilinomethylen-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (**2a**) nach Lit.^{5b}

5,5-Dimethyl-2-(o-methylmercapto-anilinomethylen)-1,3-cyclohexandion (**2b**). In Analogie zu Lit.^{5b} aus gleichmolaren Mengen Dimedon, Orthoformiat und *o*-Methylmercaptoanilin. Ausb. 80%, Schmp. 115 °C (aus Methanol).

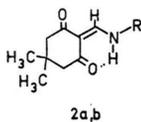
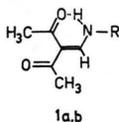
C₁₆H₁₉NO₂S (289,40)

Ber. C 66,40 H 6,62,

Gef. C 66,49 H 6,61.

IR: 3070, 1960, 1667, 1594 und 1578 cm⁻¹.

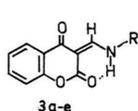
¹H-NMR (CDCl₃): 1,00 (s, 6H); 2,35–2,50 (3s, zus. 7H); 6,0–7,4 (m, 4H); 8,45 (d, $J = 13,5$ Hz, 1H); 13,05 (br. d, $J = 13,5$ Hz, 1H).



1a, 2a: R = C₆H₅,
1b, 2b: R = C₆H₄-SCH₃(o).

3-Aminomethylen-2,4-chromandione (3a-e)

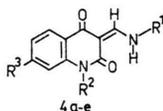
3a, b dargestellt nach Lit.^{4a}, 3c analog aus 4-Hydroxycumarin, Cyclohexylamin und Orthoformiat in Eisessig bei 70 °C, aus Äthanol²³ farblose Nadeln, Schmp. 116 °C; 3d aus 4-Hydroxycumarin, *o*-Methylmercaptoanilin und Orthoformiat in Eisessig bei 70 °C, Schmp. 189 °C (aus *i*-Propanol); 3e aus 4-Hydroxycumarin, *m*-Methylmercaptoanilin und Orthoformiat in Eisessig bei 70 °C, Schmp. 156 °C (aus *i*-Propanol). Die Ausbeuten bewegen sich zwischen 68 und 81% d.Th.



R
3a: C₆H₅,
3b: 2-Pyridyl,
3c: Cyclohexyl,
3d: C₆H₄-SCH₃(o),
3e: C₆H₄-SCH₃(m).

3-Anilinomethylen-1.2.3.4-tetrahydro-2,4-chinolinindione (4a-e)

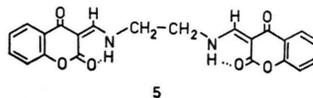
4a-c synthetisiert nach Lit.^{5a}; 4d aus 7-Chlor-4-hydroxycarbostryl²⁴, Anilin und Orthoformiat in Schmelze bei 160 °C, Ausb. 78%, aus DMSO Schmp. über 360 °C (im verschloss. Rohr), sublimiert über 320 °C; 4e aus 4-Hydroxy-1-methyl-carbostryl, *o*-Methylmercaptoanilin und Orthoformiat in Eisessig bei 70 °C, Ausb. 28%, Schmp. 185 °C (aus *i*-Propanol).



	R ¹	R ²	R ³
4a:	C ₆ H ₅	H	H
4b:	C ₆ H ₅	CH ₃	H
4e:	C ₆ H ₄ Cl(<i>p</i>)	H	H
4d:	C ₆ H ₅	H	Cl
4c:	C ₆ H ₄ -SCH ₃ (o)	CH ₃	H

Bis-*N,N'*-(2,4-dioxo-3,4-dihydro[1]benzpyran-3-yliden)-methyl-1,2-diaminoäthan (5)

2,0 g (11 mmol) 4-Hydroxycumarin-3-carbaldehyd in 10 ml Eisessig werden bei Zimmertemperatur tropfenweise unter Rühren mit 0,63 g (11 mmol) Äthylendiamin versetzt. Bald bildet sich ein sehr schwerlöslicher Niederschlag. Ausb. 2,0 g (94%), Schmp. 380–383 °C (aus DMSO).



C₂₂H₁₆N₂O₆ (404,39)

Ber. C 65,34 H 3,99 N 6,93,
Gef. C 65,46 H 4,03 N 6,90.

IR: 3265, 3070, 1709, 1688 (Sch), 1640, 1634 und 1590 cm⁻¹.

4-Anilinomethylen-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon⁹ (28a)

5 g (28,7 mmol) 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 2,7 g (29 mmol) Anilin und 5 g (33,7 mmol) Triäthylorthoformiat werden in 5 ml Eisessig 20 min bei 60 °C gerührt. Die klare gelbe Lösung wird mit 50-proz. Äthanol verdünnt und angerieben. Nach 5 h bei 5 °C sind 7,1 g (89% d.Th.) an 28a ausgefallen. Aus Äthanol gelbe Prismen vom Schmp. 143 °C.

4-(*o*-Methylmercapto-anilinomethylen)-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon (28b)

Analog zu der für 28a angegebenen Vorschrift aus 2 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 1,6 g *o*-Methylmercaptoanilin und 2 g Triäthylorthoformiat in 3 ml Eisessig. Tiefgelbe Prismen vom Schmp. 135 °C (aus Äthanol), Ausb. 3,1 g (84% d.Th.).

C₁₈H₁₇N₃OS (323,42)

Ber. C 66,85 H 5,30 N 12,99 S 9,91,
Gef. C 66,91 H 5,38 N 12,86 S 9,84.

Anilinomethylenrhodanin (29a)⁹

2 g (15 mmol) Rhodanin, 1,7 g (18 mmol) Anilin und 3 g (20 mmol) Triäthylorthoformiat werden gut vermengt und 30 min lang bei 140 °C gehalten. Die sich bildende klare Lösung erstarrt bald wieder zu einem Kristallbrei, der abgesaugt und aus DMF umkristallisiert werden kann. Rötliche Kristalle vom Zers.P. 234–236 °C (Lit.⁹ 248 °C). Ausb. 3,1 g (87% d.Th.).

C₁₀H₈N₂OS₂ (236,32)

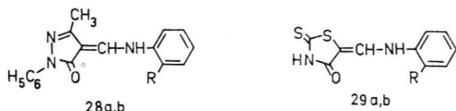
Ber. C 50,83 H 3,41 N 11,85 S 27,14,
Gef. C 50,68 H 3,54 N 11,59 S 27,06.

o-Methylmercapto-anilinomethylenrhodanin (29b)

erhält man vollkommen analog durch Verwendung von 2 g Rhodanin, 2 g *o*-Methylmercapto-anilin und 3 g Orthoformiat. Ockerfarbene Plättchen mit violettem Oberflächenglanz vom Schmp. 217 °C.

C₁₁H₁₀N₂OS₃ (282,41)

Ber. N 9,92 S 34,06,
Gef. N 9,88 S 33,89.



28a, 29a: R = H; 28b, 29b: R = SCH₃.

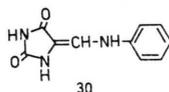
Anilinomethylenhydantoin (30)

2 g (20 mmol) Hydantoin, 2 g (21 mmol) Anilin und 3 g (20 mmol) Triäthylorthoformiat werden in 5 ml DMF 1 h bei 140 °C gehalten. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10 ml Äthanol und saugt nach 14 h den gebildeten Niederschlag ab. Aus DMF/MeOH gelbe Krist. vom Schmp. 206 °C. Ausb. 2,2 g (54% d. Th.).

C₁₀H₉N₃O₂ (203,20)

Ber. C 59,11 H 4,46 N 20,68,

Gef. C 59,31 H 4,78 N 20,98.



2. Darstellung der Metallkomplexe

6: Zu 1,0 g (4,9 mmol) 1a in möglichst wenig warmem MeOH abs. gibt man in einem Guß 0,6 g (3,0 mmol) Kupferacetat (Monohydrat) in MeOH. Die Farbe der Lösung schlägt sofort nach dunkelgrün um. Man engt etwas ein und läßt bei 0 °C kristallisieren. Nach 2 Tagen saugt man die schwarzgrünen Blättchen ab, wäscht mit MeOH und trocknet. Sie können aus CHCl₃/Cyclohexan umkristallisiert werden. Charakteristische Daten dazu finden sich in Tab. I.

7, 8: Sinngemäß wie für 6 beschrieben durch Verwendung von 2a und Cu⁺⁺- oder Ni⁺⁺-Acetat in MeOH.

9: Zu 2,0 g (7,6 mmol) 3a in DMF tropft man bei 70 °C eine Lösung von 1,0 g (5,0 mmol) Kupferacetat in MeOH. Bald fällt ein dunkelgrüner Niederschlag aus, welcher abgesaugt, gewaschen (MeOH) und i. V. getrocknet wird. Das entstandene grüne, feinkristalline Pulver ist analysenrein. Analytische, physikalische und spektroskopische Daten dazu finden sich in Tab. I.

10–17: Diese Komplexe werden in Analogie zu der für 9 angegebenen Vorschrift erhalten. Um die zum Teil schwerlöslichen Liganden in Lösung zu

bringen, ist es in manchen Fällen erforderlich, mehr DMF zu verwenden und später mit MeOH zu verdünnen, um die entstandenen Komplexe auszufällen.

18–20: Man erhält sie in Analogie zu der für 6 angegebenen Vorschrift. Temperaturen über 60 °C müssen vermieden werden, da sonst äußerst schwerlösliche Folgeprodukte gebildet werden.

21–24: In Analogie zu der für 9 angegebenen Vorschrift. Wieder sind Temperaturen über 60° zu vermeiden.

25: Zu 0,5 g (1,2 mmol) 5 in heißem DMF gibt man 0,2 g (1 mmol) Kupferacetat, worauf sich die Lösung blauviolett färbt. Nach dem Auskühlen scheiden sich lange, rotviolette Nadeln ab. Ausb. 0,43 g (75%).

26: Auf Zugabe von 0,2 g (0,8 mmol) Nickelacetat-tetrahydrat in MeOH zu 0,5 g (1,2 mmol) 5 in DMF scheidet sich sofort ein gelbroter Niederschlag ab. Er wird abgesaugt, mit MeOH gewaschen und über P₂O₅ getrocknet. Charakterist. Daten für 25 und 26 finden sich in Tab. I.

Alle beschriebenen Komplexe wurden in Ausbeuten zwischen 68 und 95% d. Th. erhalten. Es sind mittel- bis dunkelgrüne Verbindungen mit teilweise silbernem oder bläulich metallischem Oberflächenglanz. Besonders wohlausgebildete Kristalle werden durch langsame Kristallisation erhalten. Analytische, physikalische und IR-spektroskopische Daten dazu finden sich in Tab. I.

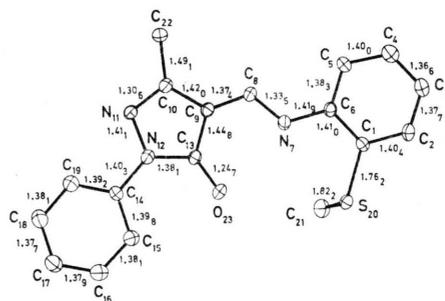


Abb. 1. Numerierung der Atome und Bindungslängen (Å).

Unser Dank für wertvolle Diskussionsbeiträge, Literaturhinweise und die Hilfe bei der Durchführung der S-Analysen gilt den Herren Direktor Dr. G. SCHETTY und Dr. E. STEINER, CIBA-Geigy-AG (Basel). Er gilt weiters Frau Dipl.-Chem. R. RIHS (CIBA-Geigy-AG) für die schnelle und exakte Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

¹ H. Mitteilung: G. URAY, Monatsh. Chem. **108**, 351 [1977].

² N. A. J. ROGERS und H. SMITH, J. Chem. Soc. **1955**, 341.

³ S. CHECCHI, Gazz. Chim. Ital. **90**, 440 [1960].

⁴ A. P. OLLINGER, O. S. WOLFBEIS und H. JUNEK, Monatsh. Chem. **106**, 963 [1975];

b F. A. L'EPLATTENIER, L. VUITEL, H. JUNEK und O. S. WOLFBEIS, Synthesis **1976**, 543.

⁵ a O. S. WOLFBEIS und E. ZIEGLER, Z. Naturforsch. **31b**, 514 [1976];

b ibid., S. 1519.

⁶ Eine ältere, aber umfassende Zusammenstellung der von β -Ketoenaminen bekannten metallorganischen

- Komplexe findet sich bei: R. HOLM und G. W. EVERTT, Progr. Inorg. Chem. **7**, 983 [1966].
- ⁷ J. DABROWSKI und A. KROWCZYNSKI, Z. Naturforsch. **32b**, 62 [1977], und die darin zitierte Literatur.
- ⁸ L. WOLF und E. G. JÄGER, Z. Anorg. Allg. Chem. **346**, 76 [1966] und E. G. JÄGER, *ibid.* **364**, 177 [1969].
- ⁹ F. P. DAINS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2496 [1902].
- ¹⁰ B. D. SHARMA und J. C. BAILAR, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5476 [1955].
- ¹¹ E. J. OLZEWSKI und D. F. MARTIN, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1577 [1964].
- ¹² Solche Farbumschläge in Lösung sind bekannt; siehe z. B.: F. L'EPLATTENIER und A. PUGIN, Helv. Chim. Acta **58**, 917 [1975].
- ¹³ Das Azaderivat von **4d** ist das 7-Chlor-4-hydroxy-3-phenylazocarbostyryl, dessen Ni²⁺-Komplex ein viel verwendetes Farbpigment („Greengold“) ist.
- ¹⁴ L. F. LINDSAY, S. E. LIVINGSTONE und T. N. LOCKYER, Austr. J. Chem. **20**, 471 [1967].
- ¹⁵ M. A. ALI und S. E. LIVINGSTONE, Coord. Chem. Rev. **13**, 101 [1974] und die darin zitierte Literatur.
- ¹⁶ R. C. PAUL, S. K. VASISHT, S. K. MEHRA und D. SINGH, Monatsh. Chem. **106**, 1375 [1975].
- ¹⁷ L. F. LINDOY, Coord. Chem. Rev. **4**, 41 [1961].
- ¹⁸ R. C. PAUL und S. K. VASISHT, Z. Naturforsch. **30b**, 811 [1975].
- ¹⁹ H. BAUMANN und H. R. HEUSEL, Fortschr. Chem. Forsch. **7**, 664 [1967].
- ²⁰ H. FISCHER, DBP 834.104 (1949), Farbwerke Hoechst AG.; C. A. **50**, 402 [1956].
- ²¹ Auf einem Picker-Einkristall-Diffraktometer FACS-I mit $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1,54178 \text{ \AA}$ durchgeführt von Frau Dipl.-Chem. R. RIHS, der unser herzlichster Dank gilt.
- ²² Eine detaillierte Untersuchung des Aminomethylen-1,3-dicarbonylchromophors wird zur Zeit durchgeführt.
- ²³ Von diesem und den im folgenden angeführten Liganden wurden korrekte Mikroanalysen (C,H,N) und erwartungsgemäß IR- und ¹H-NMR-Spektren erhalten.
- ²⁴ E. ZIEGLER und K. GELFERT, Monatsh. Chem. **90**, 822 [1959].