

**Über einen Komplex der Bis(2-aminobenzosulfonsäure) äthylendiamid und Äthylendiamin mit Ni(II)**

A Complex of Bis(2-aminobenzosulfonic acid)-ethylenediamide and Ethylenediamine with Ni(II)

J. M. TSANGARIS, G. TH. BAXEVANIDIS  
und F. Z. NOBELIS

Institut für Allgemeine Chemie, Technische Hochschule Athen, Griechenland und Chemisches Laboratorium der National Hellenic Research Foundation, Athen, Griechenland

(Z. Naturforsch. **28b**, 688-689 [1973];  
eingegangen am 19. Juni 1973)

Ethylenediamine, Bis(2-aminobenzene)  
ethylenediamide, nickel

Für die Untersuchung ihrer Aktivität gegen pathogene Pilze wurden die komplexen Verbindungen von Bis(2-aminobenzosulfonsäure)-äthylendiamid mit Cu(II)<sup>1</sup> und Ni(II) hergestellt.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung von Ni(II)-Komplexen [Ni(en)(babs)](OH)<sub>2</sub> berichtet, wobei en = Äthylendiamin und babs = Bis-(2-aminobenzosulfonsäure)-äthylendiamid (**1**) bedeuten.

Die Verbindung **1** wurde von ACKERMANN und SCHETTY<sup>2</sup> erwähnt. Sie wurde von uns<sup>1</sup> auch durch Reduktion des Bis(2-nitrobenzosulfonsäure)-äthylendiamids mit Ammoniumchlorid und Zinkstaub in äthanolischer Lösung synthetisiert. Bis(2-nitrobenzosulfonsäure)-äthylendiamid wurde aus *o*-Nitrobenzonsulfonylchlorid und Äthylendiamin in benzolischer Lösung hergestellt.

[Äthylendiaminato-Bis(2-aminobenzosulfonsäure)-äthylendiamidato] Ni(II)-dihydroxydat (**2**)

5 g (0,0135 Mol) von **1** wurden in 200 ml absol. Äthanol gelöst und 1,120 g (0,0135 Mol) frisch hergestelltes Ni(OH)<sub>2</sub> hinzugefügt. Die Aufschlämmung wurde unter starker Rührung und bei 80 °C unter Rückfluß eine Std. lang erhitzt. Anschließend wurden 0,810 g (0,0135 Mol) Äthylendiamin, in 20 ml absol. Äthanol gelöst, zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren 20 Std. lang erhitzt; es hat sich dann ein blauer Niederschlag gebildet, welcher warm, unter trockener Atmosphäre filtriert und mit heißem absol. Äthanol gut gewaschen wurde. Danach wurde die blaue feste Substanz noch-

mals mit 20 ml absol. Äthanol  $\frac{1}{2}$  Std. lang gekocht.

Ausbeute: 4,1 g = 60%. Der Komplex zeigt bei 200 °C eine Farbänderung und schmilzt unter Zersetzung bei 238–240 °C. Der Komplex ist nur in DMSO und DMF löslich.

Analyse für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Ni

Ber.: C 36,71 H 5,35 N 16,06 S 12,23 Ni 11,23  
Gef.: C 36,24 H 5,27 N 16,20 S 11,37 Ni 10,8

In Tab. I werden die IR-Spektren aufgeführt.

Tab. I. IR-Frequenz (cm<sup>-1</sup>) der Verbindungen **1** und **2**.

<b>1</b>				
3760 w,	3480 s,	3390 s,	3330 s,	3250 w,
3040 w,	2950 w,	2890 w,	1640 s,	1605 m,
1570 m,	1490 s,	1465 m,	1338,	1330 ss,
1273 w,	1240 w,	1165 ss,	1145 m,	1085 w,
1068 s,	1027 w,	950 w,	872 m,	845 w,
765 ss,	705 s,	680 w,	622 s,	578 w,
585 w,	546 m,	490 w.		
<b>2</b>				
3460 s,	3370 sch,	3350 s,	3285 s,	3270 sch,
3160 sch,	3090 w,	3050 w,	2950 sch,	2930 s,
2870 s,	2860 m,	2830 m,	1605 s,	1475 s,
1445 s,	1315 s,	1270 sch,	1250 m,	1225 sch,
1210 ss,	1160 sch,	1145 sch,	1125 m,	1090 ss,
1055 sch,	1000 s,	960 sch,	930 sch,	865 s,
845 m,	815 s,	775 s,	745 s,	725 sch,
685 s,	642 m,	610,	590 s,	565 w,
550 w,	525 w,	475 m,	450 m,	440 m,
345 m,	305 m.			

w = Schwach, m = mittelstark, s = stark, ss = sehr stark, sch = Schulter.

Der Komplex **2** weist Absorptions-Banden der Streck-schwingungen für aliphatische und aromatische Aminogruppen auf, die sich, bezogen auf Äthylendiamin und Ligand **1**, nach niederen Frequenzen unter gleichzeitiger Verminderung ihrer Intensität verschieben. Die Paare  $\nu_{\text{asym}} = 3461 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{sym}} = 3370 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{asym}} = 3350^{-1}$ ,  $\nu_{\text{sym}} = 3285 \text{ cm}^{-1}$  des Komplexes **2** lassen sich den koordinierten aromatischen und aliphatischen Aminogruppen zuordnen. Die Deformationsfrequenz der aromatischen Aminogruppen des Liganden **1** ( $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ) ist nach  $\nu = 1605 \text{ cm}^{-1}$  im Komplex **2** verschoben. Für den Liganden **1** finden sich die Streck-schwingungen der SO<sub>2</sub>-Gruppe bei  $\nu_{\text{asym}} = 1330^{-1}$  und  $\nu_{\text{sym}} = 1165 \text{ cm}^{-1}$  nach niederen Frequenzen verschoben, beim Komplex **2** bei  $\nu_{\text{asym}} = 1210 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{sym}} = 1090 \text{ cm}^{-1}$ . Das IR-Spektrum des Komplexes **2** gibt einen guten Hinweis darauf, daß in diesen sowohl aromatische, als auch aliphatische Aminogruppen an das Ni(II) koordiniert sind. Bezüglich der SO<sub>2</sub>-Gruppe zeigt die beobachtete Verschiebung wahrscheinlich, daß auch diese Gruppe noch an Ni(II) über Sauerstoff koordiniert ist<sup>3</sup>.

Der Komplex **2** zeigt in DMSO- und DMF-Lösungen eine Absorptions-Bande bei 580 nm mit  $\epsilon_{\text{max}} = 35$  sowie eine andere bei 784 nm mit  $\epsilon_{\text{max}} =$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. M. TSANGARIS, Institut für Allgemeine Chemie, Technische Hochschule, Patission 42, Athen, Griechenland.

6. Diese Banden entsprechen den  ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$  und  ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$  Elektronenübergänge des Ni(II) in verzerrten Oktaeder-Feldern. Der Komplex weist im nahen UV eine starke Absorptions-Bande bei 308 nm mit  $\epsilon_{\max} = 7100$  auf, die auch auf die aromatische sekundäre  $L_b$  Bande des Ligandes **1** zurückzuführen ist.

Der Komplex **2** ist in festem Zustand paramagnetisch mit  $\mu_{\text{eff}} = 4,1$  BM, was an einem PAR Vibrations-Magnetometer gemessen wurde. Der hohe Wert des magnetischen Dipolmomentes des Komplexes, verglichen mit dem Wert von 2,83 BM des Spins zweier ungepaarter Elektronen führt zur Annahme, daß der Komplex wahrscheinlich eine verzerrte Oktaeder-Struktur um das Ni(II) besitzt.

Die thermische Spaltung des Komplexes wurde mittels einer Thermowaage der Fa. Netzsch untersucht; in Abb. 1 wird der prozentuale Gewichtsverlust des Komplexes wiedergegeben. Zwischen 180 und 235 °C beträgt der Gewichtsverlust des Komplexes 8%. Dieser Wert stimmt mit dem Verlust eines Äthylendiamin-Moleküls überein, der mit 7,6% berechnet wurde. Zwischen 235 und 525 °C wurden zwei Zersetzungsschritte beobachtet, die durch den Zerfall des Liganden **1** entstehen. Der prozentuale Gewichtsverlust wurde für diese Schritte zu 62% gegenüber dem berechneten Wert von 64,7% bei Verlust eines Moleküls des Liganden **1** gefunden.

Zwischen 600 und 690 °C beträgt der Gewichtsverlust 6,6%, der wahrscheinlich aus der Spaltung des Ni(OH)<sub>2</sub> herrührt. Nach der Zersetzung bei 720 °C bleiben 23,4% der anfänglichen Substanz, in

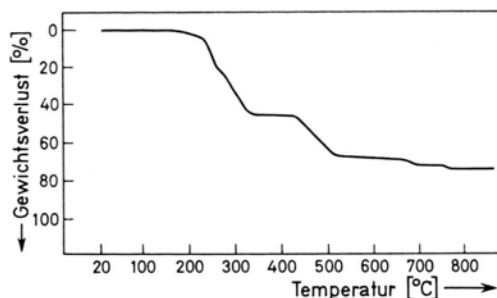


Abb. 1. Thermische Zersetzung des Komplexes **2**.

welchen 11,55% Ni(II) gegenüber 11,23% des Gehaltes im Komplex gefunden wurden, zurück. In der nicht zersetzten Restsubstanz wurde die Existenz von NiO sowie NiS und NiSO<sub>4</sub>, die aus dem gegenseitigen Einfluß der Spaltungsprodukte des Komplexes entstanden sind, festgestellt.

Für die Durchführung der Elementar-Analyse von C, H, N, S danken wir Herrn Dr. Ch. MANTZOS des N.H.R.F.

- 1 J. M. TSANGARIS u. G. TH. BAXEVANIDIS, *Chim. Chron. (New Series)* **1**, 247 [1972].
- 2 H. ACKERMANN u. G. SCHETTY, U.S.P. 2.780.618, Febr. 5, 1957.
- 3 K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, S. 210, J. Wiley, New York 1963.

## Acetatokupfer(II)-Komplexe mit heterozyklischen N-Oxiden

Acetatocopper(II)-Complexes with Aromatic N-Oxides

J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ und M. ŽEMLIČKA

Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava, ČSSR

(Z. Naturforsch. **28b**, 689–690 [1973]; eingegangen am 14. Juni 1973)

Acetatocopper(II)-complexes, magnetic properties, pyridine-N-oxide, chinoline-N-oxide

Die in Temperaturabhängigkeit untersuchten<sup>1, 2</sup> magnetischen Eigenschaften der Acetatokupfer(II)-Komplexe mit Pyridin-N-oxid, Cu(Ac)<sub>2</sub>(Pyox), und mit Chinolin-N-oxid, Cu(Ac)<sub>2</sub>(Chinox), erlauben es, diese Verbindungen unter die Carboxylatkup-

fer(II)-Komplexe mit Zweikernbrückenstruktur des Typs des Kupfer(II)-acetat-monohydrats<sup>3</sup> einzureihen. Eine ähnliche Aussage wurde zur Struktur des Salicylatokupfer(II)-Komplexes mit Chinolin-N-oxid<sup>2</sup>, Cu(Sal)<sub>2</sub>(Chinox), und der Benzoatokupfer(II)-Komplexe der Zusammensetzung Cu(Benz)<sub>2</sub>L [L = Pyox, Chinox und ihre verschiedenen methylsubstituierten Derivate]<sup>4</sup> gemacht. Diese Ergebnisse weisen auf die Neigung der heterozyklischen N-Oxide hin, als O-donoratomhaltige Molekülliganden in die innere Sphäre der zweikernigen Carboxylatokupfer(II)-Komplexe in den axialen Endlagen der Struktureinheit einzutreten. Anknüpfend an die bereits früher dargestellten Komplexe, Cu(Ac)<sub>2</sub>(Pyox) und Cu(Ac)<sub>2</sub>(Chinox), untersuchten wir die Reaktionen des Kupfer(II)-acetat-mono-

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, CSc. Lehrstuhl f. anorgan. und org. Chemie d. Pharmazeut. Fakultät UK, 88034 Bratislava, ul. Kalinčiakova 8, ČSSR.

Tab. I. Analysendaten und die Parameter der spektralen und magnetischen [ $T = 293,1^\circ \text{K}$ ] Eigenschaften der Verbindungen  $\text{Cu}(\text{Ac})_2\text{Lc}$ .

L	Cu		N		L pKa*	Elektronenspektren [kK]		Na $\cdot 10^6$	Magnetische Eigenschaften	
	Ber. [%]	Gef. [%]	Ber. [%]	Gef. [%]		[kK]	[kK]		$\chi_M^{\text{kor}}$ $\cdot 10^6$	$\mu_{\text{eff}}$ [BM]
4-CH <sub>3</sub> -Pyox <sup>a,+</sup>	20,58	20,7	4,54	4,6	1,29	13,6	≈ 26,9 Sch <sup>a</sup>	76,8	919,2	1,41
Pyox	22,96	22,75	5,06	5,1	0,79	13,8	≈ 26,9 Sch	75,7		1,37 <sup>++</sup>
4-Cl-Pyox	20,42	20,5	4,50	4,5	0,36	13,9	≈ 26,9 Sch	75,1	937,2	1,42
4-NO <sub>2</sub> -Pyox	19,75	19,85	8,71	8,5	-1,7	14,4	**	72,5	849,5	1,35
4-CH <sub>3</sub> -Chinox <sup>b</sup>	18,64	18,7	4,11	4,0	1,44	13,7	≈ 26,5 Sch	76,2	833,1	1,33
Chinox	19,44	19,5	4,29	4,1	0,86	13,7	≈ 26,6 Sch	76,2		1,38 <sup>++</sup>
4-Cl-Chinox	17,59	17,5	3,88	4,1	0,47	14,1	**	74,0	852,1	1,35

<sup>a</sup>Pyox = Pyridin-N-Oxid; <sup>b</sup>Chinox = Chinolin-N-Oxid; <sup>c</sup>Ac = Acetation; <sup>d</sup>Sch = Schulter; <sup>+</sup>Monohydrat; <sup>\*</sup>Daten nach Fußnote<sup>1</sup>; <sup>++</sup>Daten nach Fußnote<sup>2</sup>,  $T = 294,4^\circ \text{K}$ ; <sup>\*\*</sup>Die Schulter ist wegen der Absorption des entsprechenden L in diesem Bereich nicht identifizierbar.

hydrats mit 4-Methyl-, 4-Chlor-, bzw. 4-nitrosubstituierten Derivaten des Pyridin-N-Oxids und des Chinolin-N-Oxids sowie die magnetischen und spektralen Eigenschaften der erhaltenen Komplexe im festen Aggregatzustand.

Die Komplexe  $\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{Pyox})$  und  $\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{Chinox})$  wurden nach la. c.<sup>2</sup> dargestellt. Ganz ähnlich — durch Zersetzung des Kupfer(II)-acetatmonohydrats mit entsprechenden heterozyklischen N-Oxiden —, wurden der Komplex  $\text{Cu}(\text{Ac})_2(4\text{-CH}_3\text{-Pyox})\cdot\text{H}_2\text{O}$  aus äthanolischer Lösung, die sonstigen Komplexe der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{Ac})_2\text{L}$  aber aus *n*-Butanolösungen dargestellt. Es gelang uns nicht, den Acetatokupfer(II)-Komplex mit 4-Nitrochinolin-N-Oxid zu erhalten. Die analytischen Angaben der Komplexe sind in Tab. I zusammengefaßt.

Die Elektronenspektren der Komplexe wurden im festen Zustand (NuJol-Suspensionen), im Bereich  $\tilde{\nu} = 13,0\text{—}30,0$  kK gemessen. Die Lagen der Maxima der Ligandfeldbande und der Schulter, mit der sich die Anwesenheit einer weiteren Bande im nahen UV-Bereich äußert, sind in der Tab. I angeführt.

Die magnetischen Suszeptibilitäten der dargestellten Komplexe wurden bei Zimmertemperatur nach Gouy ermittelt. Die magnetischen Momente wurden nach  $\mu_{\text{eff}} = 2,83 \left[ \left( \chi_M^{\text{kor}} - Na \right) T \right]^{1/2}$  berechnet, wobei für  $Na$  (temperaturunabhängiger Paramagnetismus) die aus den Elektronenspektren nach  $Na = 4 N\beta^2/\Delta$  abgeleiteten Werte eingesetzt wurden (Tab. I). Die untersuchten Komplexe weisen schon bei Zimmertemperatur niedrigere Werte des magnetischen Momentes auf als der "spin-only"-Wert für  $\text{Cu}^{2+}$ , und zwar in dem für die Carboxylatokupfer(II)-Komplexe mit Zweikernbrückenstruktur gewöhnlichen Bereich (Tab. I). Das deutet darauf hin, daß in Molekülen dieser Komplexe zwei  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen

in Austauschwechselwirkung stehen. In guter Übereinstimmung damit steht auch der Charakter der Elektronenspektren der Verbindungen  $\text{Cu}(\text{Ac})_2\text{L}$ , so etwa die Lage der Ligandfeldbande wie auch die Anwesenheit einer weiteren Absorptionsbande im nahen UV-Bereich ( $\tilde{\nu} \approx 26,5\text{—}26,9$  kK), die in Korrelation mit den magnetischen Eigenschaften der Spin-Spin-Wechselwirkung zugeschrieben werden kann.

Eine interessante Erkenntnis bieten die mäßigen Unterschiede in der Lage der Ligandfeldbande für die Komplexe  $\text{Cu}(\text{Ac})_2\text{L}$  in Abhängigkeit vom koordinierten heterozyklischen N-Oxid in den axialen Stellungen der Zweikernstruktureinheit. Z. B. verschiebt sich bei der Reihe von Komplexen  $\text{Cu}(\text{Ac})_2\text{L}$ , mit  $\text{L} = \text{Pyox}$  und seinen 4-substituierten Derivaten die Lage des Maximums von  $\tilde{\nu} = 14,4$  kK (4-NO<sub>2</sub>-Pyox) in Abhängigkeit von der steigenden Basizität des entsprechenden L in der Richtung zu den niedrigeren Energien bis zu  $\tilde{\nu} = 13,6$  kK (4-CH<sub>3</sub>-Pyox). Da die steigende Basizität (Tab. I; vgl. die pKa-Werte) hier in Beziehung zur steigenden  $\sigma$ -dativen Fähigkeit der heterozyklischen N-Oxide (L) der verglichenen Reihe gestellt werden kann, hängt die beobachtete Verschiebung der Ligandfeldbande zu niedrigeren Energien wahrscheinlich mit der abnehmenden axialen Verzerrung im Chromophor der Zweikernkomplexe  $\text{Cu}_2(\text{Ac})_4\text{L}_2$  zusammen.

<sup>1</sup> S. J. GRUBER, C. M. HARRIS, E. KOKOT, S. L. LENZER, T. N. LOCKYER u. E. SINN, Austral. J. Chem. **20**, 2403 [1967].

<sup>2</sup> J. KOHOUT u. J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, Chem. Zvesti **22**, 481 [1968].

<sup>3</sup> J. N. VAN NIEKERK u. F. R. L. SCHOENING, Acta crystallogr. [Copenhagen] **6**, 227 [1963].

<sup>4</sup> J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ u. M. MELNÍK, Z. Naturforsch. **24b**, 1479 [1969].

<sup>5</sup> R. WHYMAN, D. B. COPLEY u. W. E. HATFIELD, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3135 [1967].