

**UNTERSUCHUNG
DER Fe(III)-KOMPLEXE AROMATISCHER SCHIFF-BASEN. IV
Resazetophenon-Reihe**

Von J. BALOG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der József Attila Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Juni 1963.)

Es wurden die Fe(III)-Komplexe der aus Resazetophenon mit aromatischen Aminen gebildeten Schiff-Base untersucht. Es werden zehn verschiedene Fe(III)-Komplexe mit Ihren analytischen Daten und Schmelzpunkten angeführt und besprochen. Die in Alkohol-, Pyridin- und Dimethylsulfoxyd-Lösungen zwischen 200 und 1200 $m\mu$ ausgemessenen Spektren weisen eine Struktur auf, die auf kovalente Bindung schließen läßt. Die Banden der für Übergangsmetallionen charakteristischen $d-d$ Übergänge sind aber nicht mit voller Deutlichkeit nachzuweisen. Die Komplexe sind gegen Basen empfindlich; ihre Absorptionskurven zeigen in basischem Medium einen vom in Alkohol ausgemessenen Spektrum bzw. demjenigen der freien Aldehydkomponente vollkommen abweichenden Verlauf. Um 330 $m\mu$ erscheinen deutliche Banden von hoher Intensität. Die Verbindungen sind gegen Säuren nicht empfindlich, sie werden zwar gelöst, doch zerfallen sie nicht in ihre Komponenten. Die in solchen Lösungen ausgemessenen Spektren sind denjenigen der Alkoholösungen der betreffenden Komplexe ähnlich.

Mit der Lichtabsorption der Fe(III)-Komplexe von aromatischen Schiff-Basen befaßten wir uns bereits in mehreren [1, 2, 3] Arbeit. Die gegenwärtige Publikation behandelt die Versuchsergebnisse von zehn mit einer weiteren Ligandgruppe gebildeten Komplexen und liefert fernere Daten zur Lösung des Problems.

Versuchsteil

Die Verbindungen der untersuchten Serie wurden in der früher beschriebenen [1, 2] Weise dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch Fällung aus Lösungsmitteln bzw. mehrmalige Umkristallisierung. Der Resazetophenon-Aminoäthanol-Komplex war in den von uns angewandten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die analytischen Daten der Komplexe (C%, H%, N% und Fe%) und ihre Schmelzpunktwerte sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Die Absorptionsspektren wurden mittels eines Beckmann DU-Spektrophotometers bei Zimmertemperatur, mit 10, 1,0 und 0,1 cm Quarzküvetten ausgemessen. Die Lösungsmittel wurden mit der in der Literatur allgemein bekannten Methode [4] gereinigt. Die Absorptionskurven und die charakteristischen $m\mu$ - und $\log \epsilon$ Werte sind in den Figuren 3 bis 12 dargestellt, bzw. in den Tabellen II und III zusammengefaßt.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die analytischen Daten des Resazetophenon-Fe(III)Cl-Komplexes, (Tab. I.) liessen auf eine Struktur (Fig. 1) schließen, in der mit der Bildung eines komplexen Kations zu rechnen wäre. Diese Struktur kann aber nicht bestehen, denn auf Einwirkung eines elektrischen Stromes bewegt sich der Komplex weder auf die eine,

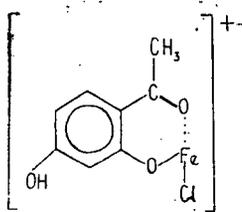


Fig. 1

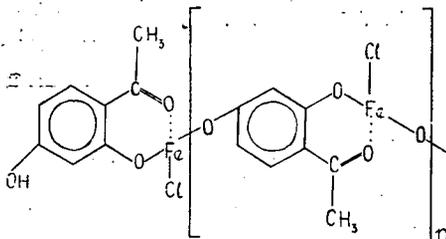


Fig. 2

noch auf die andere Elektrode zu. Er sollte stark paramagnetisch sein, doch entspricht das magnetische Moment (1,13 BM) einem ungepaarten Elektron. Die analytischen Daten des Chlorids (Ber.: 14,63%, Gef.: 14,50) sprechen ebenfalls gegen das Vorhandensein des komplexen Kations. Die im Resazetophenonmolekül in Para-Lage befindliche Hydroxyd des Phenolrings kann ziemlich leicht dissoziieren und dies gibt die Möglichkeit der Verknüpfung von zwei oder mehreren Monomeren (Molekulargewicht 242, 434) zu einem längeren Kettenmolekül (Fig. 2). Die Trimere usw. sind ziemlich schwer löslich.

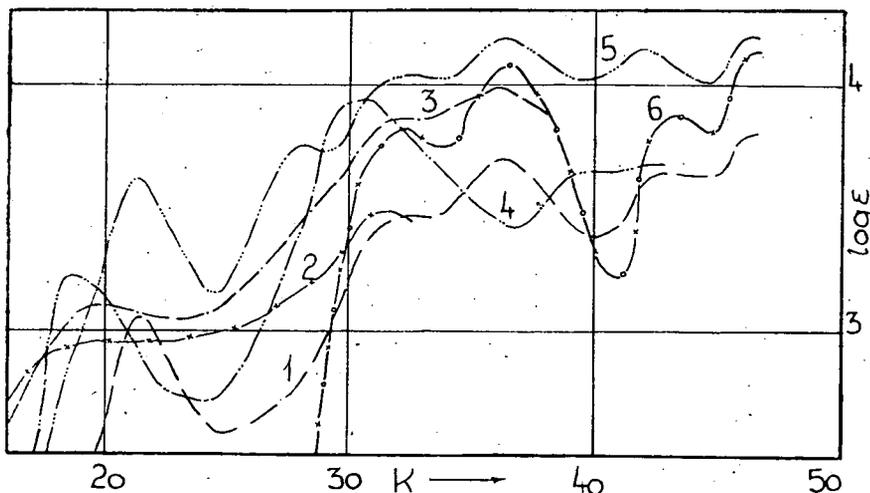


Fig. 3: Resazetophenon-Fe(III) Cl-Komplex ($c = 0,000165$) Kurve 1: in Äthanol; Kurve 2: in Pyridin; Kurve 3: in DMSO; Kurve 4: in 0,1n NaOH; Kurve 5: in 0,1n HCl; Kurve 6: Resazetophenon in Äthanol.

Die bei der Untersuchung der Struktur der Absorptionskurven feststellbaren, zu den Erregungsprozessen der Liganden gehörigen hohen Banden sind in den in Alkohol ausgemessenen Spektren der Verbindungen größtenteils aufzufinden. Es kann eine geringe Verschiebung nach den langen Wellen beobachtet werden (Fig. 4, 10). Meist ist aber keine wesentliche Änderung festzustellen (Fig. 3, 5–11). Bei einigen Verbindungen (Fig. 3, 4, 12) trat eine Abnahme der Extinktion ein, doch ist die Steigerung der Extinktion für die Gleider der Gruppe charakteristisch (Fig. 5–11). Es kann beobachtet werden, daß die in Alkohol ausgemessenen Spektren der Schiff-Base und des Ketons nahezu gleich sind (Fig. 5–8).

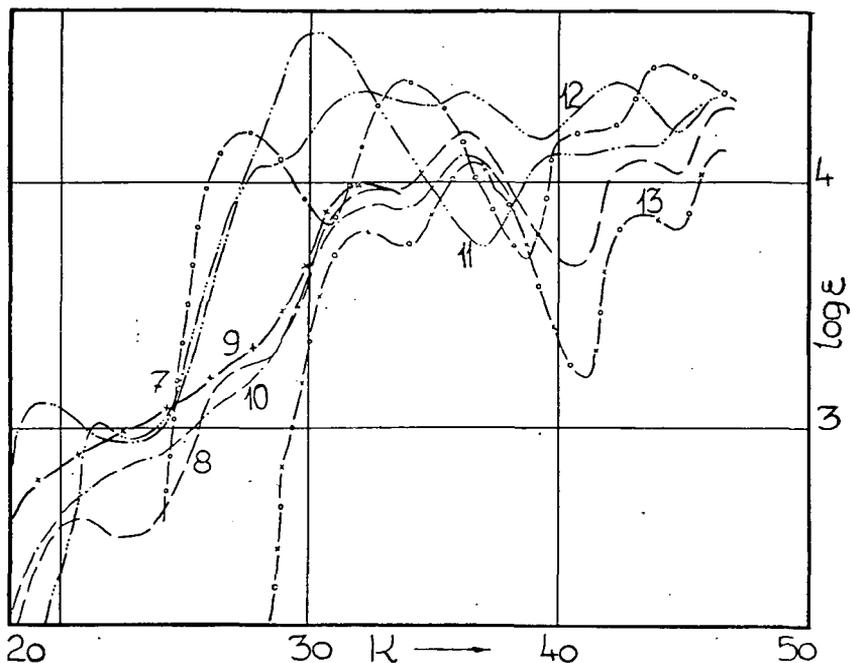


Fig. 4: Kurve 7: Resazetophenon-aminoäthanol in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($c = 0,00008339$)
Kurve 8: in Äthanol; Kurve 9: in Pyridin; Kurve 10: in MDSO; Kurve 11: in 0,1n NaOH; Kurve
12: in 0,1n HCl; Kurve 13: Resazetophenon in Äthanol.

Im Vergleich mit den Spektren der Liganden sind die Spektren der Komplexe (Fig. 5, 6, 11) ziemlich verwaschen. In den übrigen Fällen (Fig. 3, 4, 7–10, 12) sind scharfe Banden zu finden. Bei dem Resazetophenon- α -naphthylamin-Komplex befindet sich auch über 500μ eine verwaschene Bande mittlerer Intensität.

Bei den in Pyridin ausgemessenen Spektren wurde eine wesentliche Änderung nur im Spektrum des Resazetophenon-*o*-phenylendiimin-Komplexes (Fig. 12) gefunden, wo eine Bandenverschiebung um 30μ nach den kürzeren Wellen erschien. Bei der Verbindung 3 trat eine Intensitätsverminderung ein. In den in Pyridin ausgemessenen Spektren erscheinen — die Verbindung 10 ausgenommen — wohl definierte Banden bei 330 – 310μ .

Die Spektren der Komplexe wurden auch in Dimethylsulfoxid (DMSO) ausgemessen. Die Spektren der Pyridin- und der DMSO-Lösungen sind nur in einem Falle (Fig. 3) ähnlich, die Intensität ist aber in der letzteren Lösung weit höher. Bei den anderen Komplexen ist im Vergleich mit den in Alkohol ausgemessenen Spektren keine wesentliche Änderung zu finden. Eine geringe Extinktionssteigerung ergab sich bloß in drei Fällen (Fig. 8, 9, 11).

Tabelle I

No	Komplex	C %		H %		N %		Fe %		Schmelzpunkt.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1.	Resazetophenon-Fe(III)Cl	39,65	39,77 39,70	2,91	2,98 3,02	—	—	23,04	23,00 23,10	> 350 C°
2.	Resazetophenon-aminoethanol-Fe(III)Cl	50,00	50,10 50,02	5,04	5,10 5,06	5,84	5,80 5,91	11,64	11,70 11,81	> 350 C°
3.	Resazetophenon-m-aminophenol-Fe(III)Cl	58,40	58,45 58,40	4,20	4,30 4,25	4,86	4,70 4,65	9,69	9,60 9,71	> 350 C°
4.	Resazetophenon-p-aminophenol-Fe(III)Cl	58,40	58,35 58,49	4,20	4,16 4,10	4,86	4,72 4,80	9,69	9,60 9,65	120 C°
5.	Resazetophenon-m-toluidin-Fe(III)Cl	63,00	63,10 63,15	4,93	4,90 4,93	4,90	5,01 4,95	9,76	9,74 9,70	101 C°
6.	Resazetophenon-p-toluidin-Fe(III)Cl	63,00	62,94 62,90	4,93	5,00 5,01	4,90	4,78 4,85	9,76	9,80 9,77	110 C°
7.	Resazetophenon-p-anisidin-Fe(III)Cl	59,94	59,75 59,80	4,64	4,60 4,68	4,64	4,60 4,56	9,25	9,30 9,26	102 C°
8.	Resazetophenon- α -naphthylamin-Fe(III)Cl	67,15	67,20 67,27	4,38	4,40 4,43	4,35	4,40 4,38	8,67	8,70 8,75	110 C°
9.	Resazetophenon- β -naphthylamin-Fe(III)Cl	67,15	67,30 67,25	4,38	4,40 4,36	4,35	4,46 4,44	8,67	8,80 8,76	97 C°
10.	Resazetophenon-o-phenylendiimin-Fe(III)Cl	56,73	56,74 56,80	3,89	3,79 3,84	6,01	6,06 6,02	11,98	12,01 12,05	128 C°

Bei den in basischen Medium (0,1 n NaOH) ausgemessenen Spektren ist als interessant zu erwähnen, daß um 330 μ deutliche Banden von hoher Intensität erscheinen. Außerdem sind wesentliche Veränderungen gegen die in Alkohol ausgemessenen Spektren zu beobachten. In der Base fallen die Banden um 276 μ vollkommen weg.

In saurem Medium (0,1 HCl) sind die Spektren den in Alkohol ausgemessenen vollkommen ähnlich (Fig. 5—9, 11, 12). Eine langwellige Verschiebung konnte im Falle des Resazetophenon-m-toluidin-Komplexes beobachtet werden. In saurer

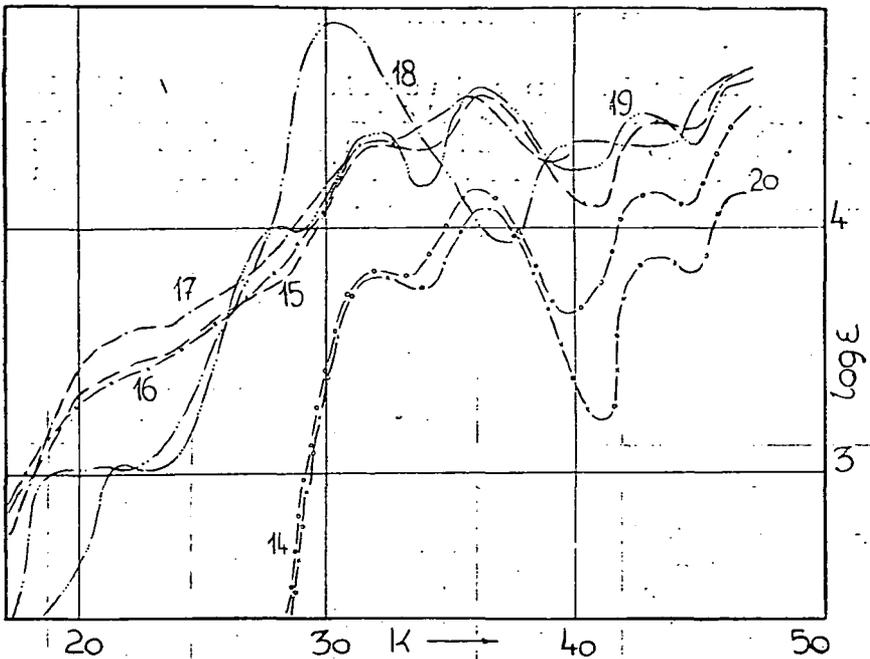


Fig. 5. Kurve 14: Resazetophenon-m-aminophenol in Äthanol; Fe(III,Cl-Komplex ($cc=0,00006947$)
 Kurve 15: in Äthanol; Kurve 16: in Pyridin; Kurve 17: in DMSO; Kurve 18: in 0,1n NaOH;
 Kurve 19: in 0,1n HCl; Kurve 20: Resazetophenon in Äthanol.

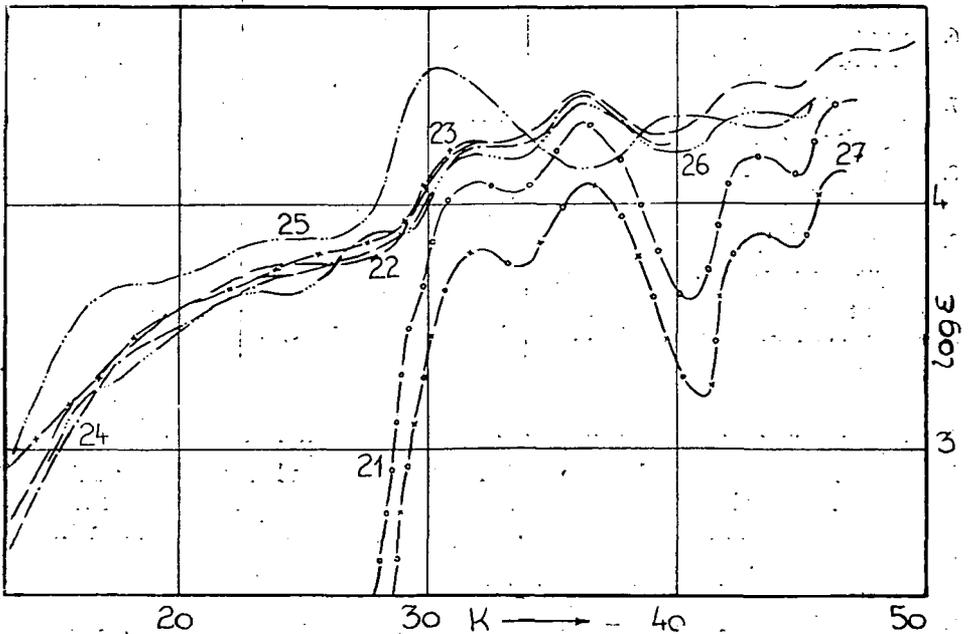


Fig. 6. Kurve 21: Resazetophenon-p-aminophenol in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc=0,00006947$)
 Kurve 22: in Äthanol; Kurve 23: in Pyridin; Kurve 24: in DMSO; Kurve 25: in 0,1n NaOH;
 Kurve 26: in 0,1n HCl; Kurve 27: Resazetophenon in Äthanol.

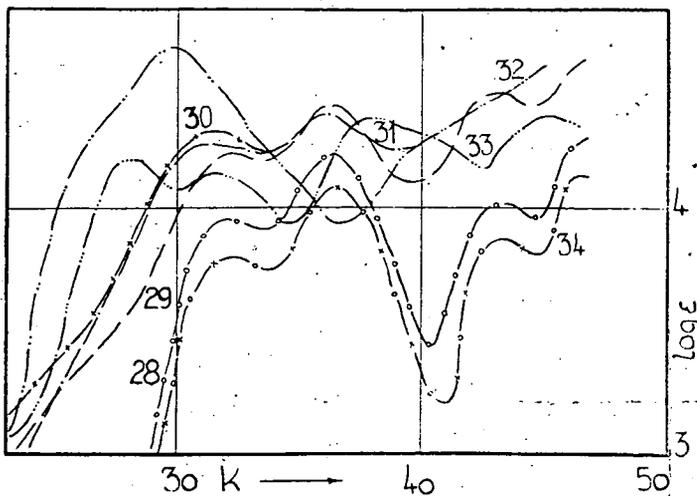


Fig. 7. Kurve 28: Resazetophenon-m-toluidin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($c = 0,0000696$)
 Kurve 29: in Äthanol; Kurve 30: in Pyridin; Kurve 31: in DMSO; Kurve 32: in 0,1n NaOH;
 Kurve 33: in 0,1n HCl; Kurve 34: Resazetophenon in Äthanol.

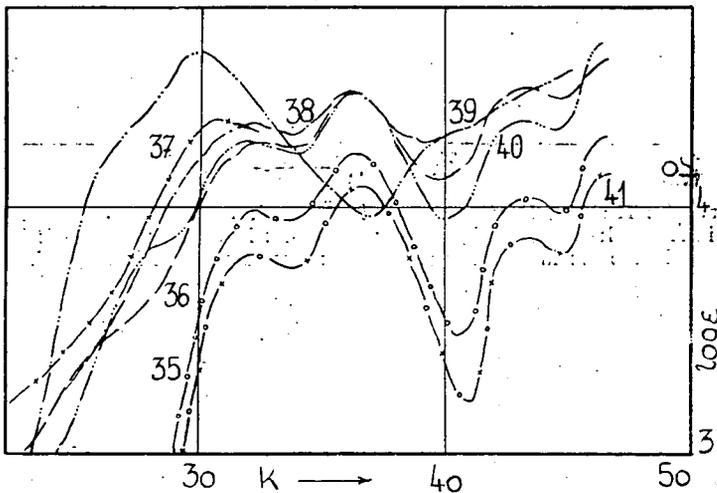


Fig. 8. Kurve 35: Resazetophenon-p-toluidin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($c = 0,00006996$)
 Kurve 36: in Äthanol; Kurve 37: in Pyridin; Kurve 38: in DMSO; Kurve 39: in 0,1n NaOH; Kurve
 40: in 0,1n HCl; Kurve 41: Resazetophenon in Äthanol.

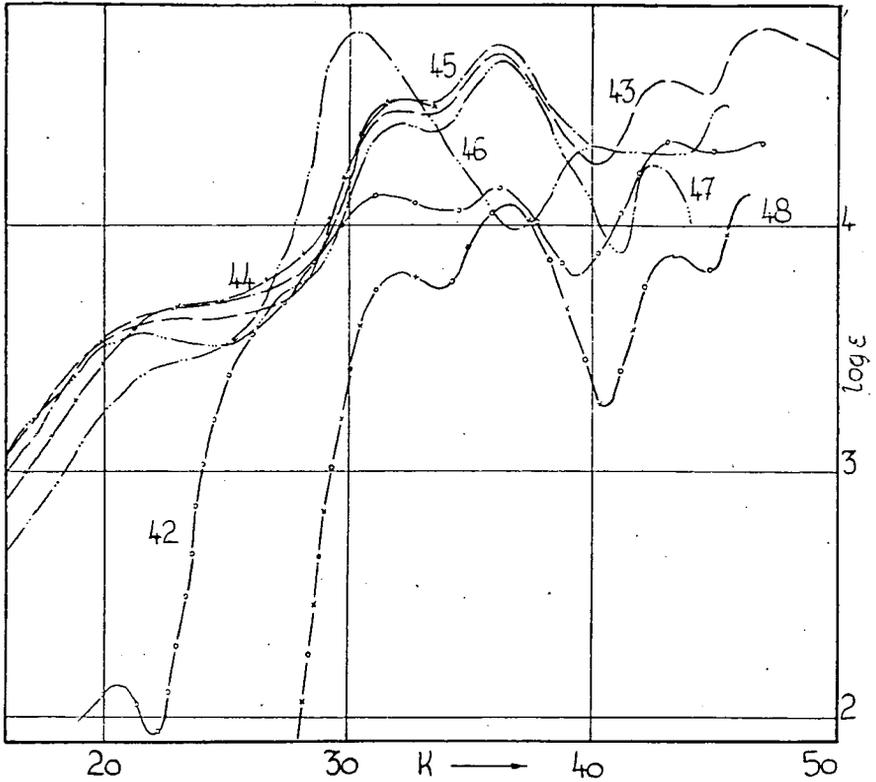


Fig. 9. Kurve 42: Resazetophenon-p-anisidin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc=0,00006625$)
 Kurve 43: in Äthanol; Kurve 44: in Pyridin; Kurve 45: in DMSO; Kurve 46: in 0,1n NaOH;
 Kurve 47: in 0,1n HCl; Kurve 48: Resazetophenon in Äthanol.

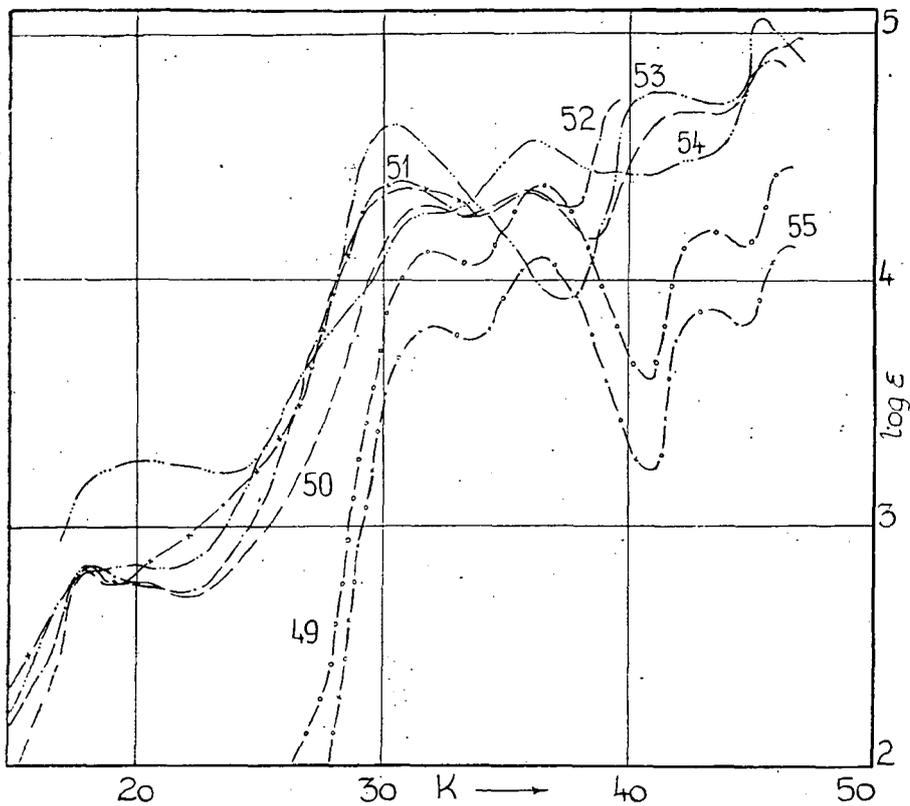


Fig. 10. Kurve 49: Resazetophenon- α -naphthylamin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($c = 0,00006212$)
 Kurve 50: in Äthanol; Kurve 51: in Pyridin; Kurve 52: in DMSO; Kurve 53: in 0,1n NaOH;
 Kurve 54: in 0,1n HCl; Kurve 55: Resazetophenon in Äthanol.

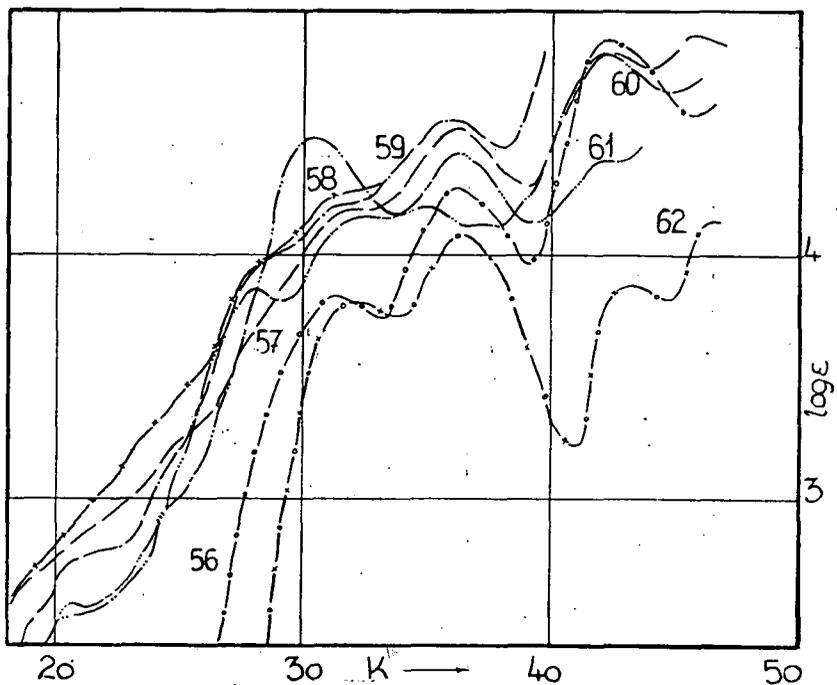


Fig. 11. Kurve 56: Resazetophenon- β -naphthylamin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc=0,00006212$)
 Kurve 57: in Äthanol; Kurve 58: in Pyridin; Kurve 59: in DMSO; Kurve 60: in 0,1n NaOH;
 Kurve 61: in 0,1n HCl; Kurve 62: Resazetophenon in Äthanol.

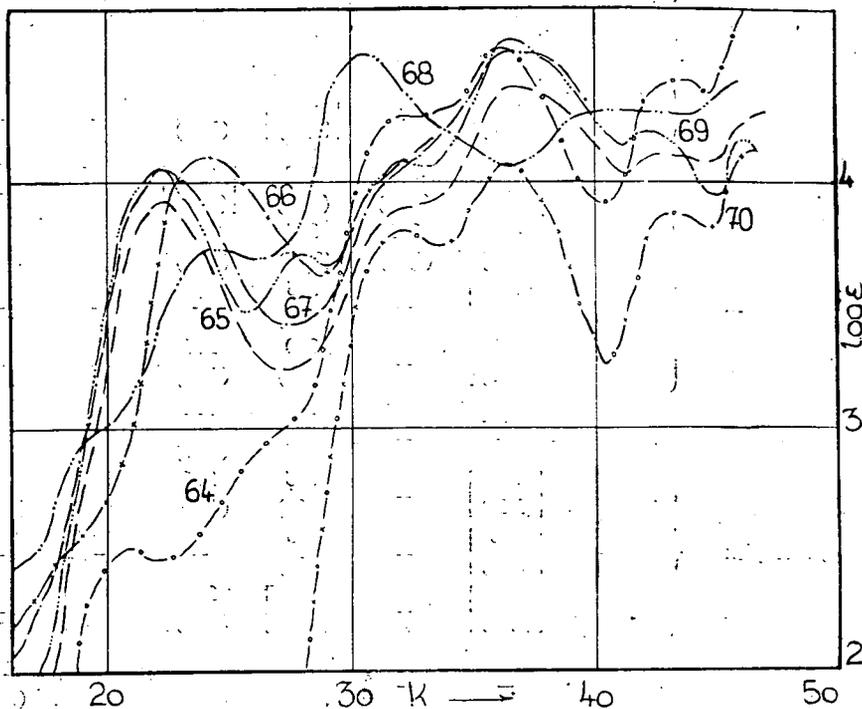


Fig. 12. Kurve 64: Resazetophenon-o-phenylendiimin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex (cc=0,00008591) Kurve 65: in Äthanol; Kurve 66: in Pyridin; Kurve 67: in DMSO; Kurve 68: in 0,1n. NaOH; Kurve 69: 0,1n HCl; Kurve 70: Resazetophenon in Äthanol.

Tabelle II

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
	Ligand	Alk.	—	—	315 (3,80)	276 (4,08)	232 (3,87)	216 (4,13)	
1.	Fe(III)-Komplex	{ Alk. Pyridin DMSO	—	—	480 (3,06)	—	—	—	
			—	—	310 (3,47)	276 (3,70)	232 (3,64)	218 (3,78)	
			—	—	500 (2,95)	—	—	—	
			—	—	320 (3,49)	—	—	—	
	Ligand	Alk.	—	370 (4,21)	298 (4,42)	248 (4,19)	226 (4,48)	—	
2.	Fe(III)-Komplex	{ Alk. Pyridin DMSO	—	—	490 (2,63)	365 (3,25)	305 (3,97)	276 (4,21)	230 (4,09)
			—	—	315 (4,00)	—	—	—	
			—	—	500 (2,86)	—	—	—	
			—	—	310 (3,91)	276 (4,06)	—	—	
	Ligand	Alk.	—	—	315 (3,83)	276 (4,17)	232 (4,14)	—	
3.	Fe(III)-Komplex	{ Alk. Pyridin DMSO	—	—	500 (3,35)	—	—	—	
			—	—	315 (4,34)	276 (4,55)	230 (4,43)	216 (4,62)	
			—	—	500 (3,32)	—	—	—	
			—	—	315 (4,36)	—	—	—	
	Ligand	Alk.	—	—	315 (4,09)	276 (4,33)	232 (4,19)	216 (4,40)	
4.	Fe(II)-Komplex	{ Alk. Pyridin DMSO	—	—	500 (3,59)	—	—	—	
			—	—	310 (4,25)	276 (4,46)	232 (4,49)	212 (4,63)	
			—	—	500 (3,58)	—	—	—	
			—	—	320 (4,24)	—	—	—	
	Ligand	Alk.	—	—	315 (3,95)	276 (4,22)	232 (4,02)	216 (4,26)	
5.	Fe(III)-Komplex	{ Alk. Pyridin DMSO	—	—	400 (3,26)	—	—	—	
			—	—	315 (4,22)	276 (4,41)	232 (4,46)	—	
			—	—	320 (4,32)	—	—	—	
			—	—	345 (4,26)	276 (4,38)	—	—	

Tabelle II

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
6. Fe(III)-Komplex	Ligand	Alk.	—	—	310 (3,98)	276 (4,22)	232 (4,03)	216 (4,27)	
		{ Alk. Pyridin DMSO	Alk.	—	[395] (3,41)	310 (4,26)	276 (4,45)	232 (4,48)	—
			Pyridin	—	—	330 (4,35)	—	—	—
			DMSO	—	—	315 (4,34)	276 (4,46)	—	—
7. Fe(III)-Komplex	Ligand	Alk.	500 (2,13)	[380] (3,61)	320 (4,12)	276 (4,15)	232 (4,34)	214 (4,33)	
		{ Alk. Pyridin DMSO	Alk.	[500] (3,55)	—	315 (4,46)	276 (4,70)	232 (4,59)	212 (4,80)
			Pyridin	[460] (3,64)	—	310 (4,52)	—	—	—
			DMSO	[500] (3,56)	—	310 (4,51)	276 (4,73)	—	—
8. Fe(III)-Komplex	Ligand	Alk.	—	—	315 (4,11)	276 (4,39)	230 (4,20)	216 (4,45)	
		{ Alk. Pyridin DMSO	Alk.	560 (2,80)	—	315 (4,30)	276 (4,36)	230 (4,69)	218 (4,09)
			Pyridin	560 (2,82)	—	330 (4,41)	—	—	—
			DMSO	560 (2,83)	—	320 (4,37)	280 (4,35)	—	—
9. Fe(III)-Komplex	Ligand	Alk.	—	—	320 (3,83)	276 (4,27)	236 (4,88)	—	
		{ Alk. Pyridin DMSO	Alk.	—	—	310 (4,18)	276 (4,51)	236 (4,82)	220 (4,91)
			Pyridin	—	[360] (3,94)	[325] (4,21)	—	—	—
			DMSO	—	[360] (3,93)	[325] (4,15)	280 (4,55)	—	—
10. Fe(III)-Komplex	Ligand	Alk.	480 (2,51)	—	[315] (4,27)	276 (4,55)	232 (4,41)	—	
		{ Alk. Pyridin DMSO	Alk.	450 (3,93)	—	[315] (3,89)	276 (4,39)	235 (4,11)	—
			Pyridin	—	420 (4,10)	—	—	—	—
			DMSO	450 (4,06)	—	[320] (4,00)	276 (4,53)	—	—

Tabelle III

No	Lösungs- mittel	Baden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
1.	B	540 (3,22)	—	—	330 (3,94)	256 (3,64)	236 (3,68)	—
	S	—	470 (3,61)	360 (3,75)	310 (4,04)	276 (4,19)	238 (4,16)	216 (4,20)
2.	B	530 (3,10)	—	—	335 (4,61)	256 (4,09)	235 (4,12)	—
	S	—	470 (3,02)	355 (4,08)	315 (4,37)	276 (4,37)	336 (4,41)	—
3.	B	530 (3,04)	—	—	335 (4,84)	248 (4,35)	—	222 (4,54)
	S	—	470 (3,04)	360 (4,01)	315 (4,40)	276 (4,58)	236 (4,46)	—
4.	B	600 (3,64)	430 (3,85)	—	330 (4,55)	248 (4,36)	—	—
	S	600 (3,27)	440 (3,64)	355 (3,89)	315 (4,20)	276 (4,42)	230 (4,37)	—
5.	B	—	—	—	335 (4,65)	256 (4,21)	—	—
	S	—	460 (4,20)	—	320 (4,14)	252 (4,37)	—	222 (4,37)
6.	B	—	—	385 (4,20)	335 (4,63)	252 (4,27)	—	—
	S	—	—	360 (3,84)	315 (4,27)	276 (4,47)	232 (4,35)	—
7.	B	—	470 (3,40)	—	330 (4,79)	250 (4,34)	—	222 (4,47)
	S	—	470 (3,56)	—	315 (4,41)	276 (4,67)	236 (4,25)	—
8.	B	560 (2,80)	500 (2,83)	—	330 (4,64)	244 (4,77)	—	220 (4,87)
	S	—	480 (3,26)	—	315 (4,27)	276 (4,57)	—	220 (5,06)
9.	B	—	490 (2,51)	—	330 (4,47)	2,92 (4,19)	236 (4,82)	—
	S	—	490 (2,57)	360 (3,86)	315 (4,14)	476 (4,42)	236 (4,39)	—
10.	B	540 (2,93)	—	420 (3,37)	330 (4,53)	253 (4,28)	—	—
	S	—	460 (4,05)	360 (3,71)	315 (4,08)	276 (4,58)	236 (4,21)	218 (4,17)

B=0,1n NaOH-Äthanol

S=0,1n HCl-Äthanol

Lösung trat bei drei Verbindungen (Fig. 3, 4, 10) eine Intensitätsverminderung im Vergleich mit den in Alkohol ausgemessenen Spektren auf.

* * *

Dem Leiter des Institutes, Herrn Dozenten Dr. F. MÁRTA bin ich für seine prinzipiellen Ratschläge und die Unterstützung meiner Arbeit zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

ИЗУЧЕНИЕ Fe(III)-КОМПЛЕКСОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ШИФФ-БАЗ. IV

Серия рессацетофенона,

И. Балог

Шифф-база рессацетофенона с ароматическими аминами была изучена. Десять различных Fe(III) комплексов описаны данными анализа и значениями τ . Спектры в спиртовых, пиридиновых и диметилсульфоксидных при 200—1200 μ показывают структуру, где ковалентные связи ожидаются. Все таки полоса d—d переходов характеризующие металлические ионы не могут быть показаны с точностью ни в этом случае. Комплексы чувствительны на щелочь и их абсорбционные кривые совсем различны чем у спиртовых или свободных альдегидных компонентов. В спектре полученном в щелочном растворе полоса высокой интенсивности появляются при 330 μ . Соединения не чувствительны на окислы, они растворяются но не падают на компоненты. Спектр такого раствора подобен на спиртовый спектр комплекса.

Literatur

- [1] *Balog, J., J. Császár, E. Skribanek*: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 93 (1961).
- [2] *Balog, J.*: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 46 (1962).
- [3] *Balog, J.*: Acta Phys. et Chem. Szeged 9, 3 (1963).
- [4] *Pestemer, M.*: Angew. Chem. Nr. 5, 118 (1951).