

**UNTERSUCHUNG
DER Fe(III)-KOMPLEXE AROMATISCHER SCHIFF-BASEN. V
Resorzylaldehyd-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 mit aromatischen Aminen gebildeten Schiff-Basen des Resorzylaldehyds untersucht. Es werden weitere zehn verschiedene Fe(III)-Kelat-komplexe mit den entsprechenden analytischen Daten und Schmelzpunktwerten angeführt und besprochen. Die Struktur der in alkoholischen, Pyridin- und DMSO-Lösungen zwischen 200 und 1200 $m\mu$ aus gemessenen Spektren läßt auf kovalente Bindung schließen. Die Banden der $d-d$ Übergänge sind aber nicht mit voller Sicherheit nachzuweisen.

Die Komplexe sind gegen Basen und Säuren in verschiedenem Maße empfindlich. Die Amino-äthanol und *m*-Phenylendiamin enthaltenden Komplexe zerfallen in ihre Bestandteile und ergeben Spektren, die denjenigen des freien Aldehyds ähnlich sind. Die meisten Komplexe bleiben aber unverändert und ergeben eine dem in Alkohol ausgemessenen Spektrum des Komplexes ähnliche Struktur.

In mehreren bereits erschienenen Arbeiten befaßten wir uns mit dem Problem der Lichtabsorption der Fe(III)-Komplexe von aromatischen Schiff-Basen. Es ist ziemlich schwer, die Struktur der bekannten Spektren zu deuten. Um der Lösung des Problems näher zu gelangen, werden in gegenwärtiger Mitteilung die Daten von zehn weiteren Komplexen behandelt.

Versuchsteil

Die Komplexe der Serie wurden in der früher beschriebenen Weise [1, 2, 3] dargestellt, mit dem Unterschied, daß *n*-Propanol als Lösungsmittel gebraucht wurde. Die Ausbeute blieb in allen Fällen unter 50%. Die dargestellten Komplexe wurden aus Methanol wiederholt umkristallisiert. Die analytischen Daten (C%, H%, N% und Fe%) sowie die Schmelzpunktwerte der Verbindungen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Die Absorptionsspektren wurden mit dem in den früheren Arbeiten benützten Instrument und denselben Versuchsbedingungen, bzw. Lösungsmitteln ausgemessen [1]. Die Absorptionskurven bzw. deren charakteristische $m\mu$ - und $\log \epsilon$ -Werte sind in den Figuren 1 bis 10, bzw. in den Tabellen II und III enthalten.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Untersuchung der Struktur der Absorptionsspektren dieser Komplexe zeigt wiederholt, daß die zu den Erregungsprozessen des Liganden gehörigen hohen Banden auch in dem in alkoholischer Lösung ausgemessenen Spektrum des Komplexes auffindbar sind. In den in alkoholischer Lösung ausgemessenen Spektren der komplexen Verbindungen sind die charakteristischen Banden der freien Resorzylaldehyd-Komponente gut zu erkennen, besonders diejenige bei 280 m μ (Fig. 1, 2, 5, 6, 8), in einigen Fällen ist aber diese Bande verwaschen (4, 7, 10). Bei dieser Wellenlänge tritt eine Intensitätsverminderung im Spektrum des Komplexes (Fig. 1, 3, 7, 9, 10) im Verleisch mit demjenigen des Aldehyds auf. Eine geringe Bandenverschiebung (um 4 m μ) zeigt sich in Richtung der langen Wellen (Fig. 4, 7, 10).

In den in Alkohol aufgenommenen Spektren der Schiff-Basen ist bei 410 m μ eine Bande von verhältnismäßig hoher Intensität zu finden, mit Ausnahme der Verbindungen 1 und 3, wo diese Bande nicht erscheint. In dem Spektrum des Komplexes fehlt diese Bande gänzlich (Fig. 4—6) oder erscheint sie nur mit geringer Intensität. Eine Verminderung der Extinktion war ebensowohl zu beobachten

Tabelle I

No	Komplex	C %		H %		N %		Fe %		Smelzpunkt
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1.	Resorzylaldehyd-Fe(III)Cl	47,19	47,10 47,20	2,80	2,88 2,85	—	—	15,28	15,22 15,26	> 350 C°
2.	Resorzylaldehyd-anilin-Fe(III)Cl	60,54	60,58 60,64	3,88	3,82 3,86	5,43	5,24 5,20	10,83	10,90 10,96	> 350 C°
3.	Resorzylaldehyd-aminoäthanol-Fe(III)Cl	47,86	47,76 47,80	4,43	4,35 4,40	6,20	6,15 6,10	12,38	12,25 12,34	> 350 C°
4.	Resorzylaldehyd-m-aminophenol-Fe(III)Cl	57,05	56,95 56,90	3,65	3,70 3,62	5,11	5,06 5,08	10,20	10,02 10,10	> 350 C°
5.	Resorzylaldehyd-p-aminophenol-Fe(III)Cl	57,05	56,88 56,94	3,65	3,68 3,75	5,11	5,15 5,16	10,20	10,22 10,26	210 C°
6.	Resorzylaldehyd-m-toluidin-Fe(III)Cl	61,84	61,88 61,78	4,42	4,40 4,48	5,15	5,15 5,10	10,78	10,86 10,75	177 C°
7.	Resorzylaldehyd-p-toluidin-Fe(III)Cl	61,84	61,80 61,90	4,42	4,50 4,55	5,15	5,20 5,15	10,78	10,80 10,78	182 C°
8.	Resorzylaldehyd-p-anisidin-Fe(III)Cl	58,40	58,48 58,4	4,17	4,20 4,27	4,78	4,84 4,88	9,70	9,80 9,85	170 C°
9.	Resorzylaldehyd-äthylendiimin-Fe(III)Cl	49,83	49,87 49,80	3,63	3,70 3,75	7,27	7,30 7,35	14,50	14,56 14,58	> 350 C°
10.	Resorzylaldehyd-m-phenylendiimin-Fe(III)Cl	60,31	60,20 60,25	4,25	4,30 4,35	5,41	5,48 5,45	10,79	10,80 10,75	> 350 C°

Tabelle II

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)							
1.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	—	—	[315] (4,00)	280 (4,32)	234 (4,10)	216 (4,27)	
		Alk.	480 (3,60)	—	—	300 (4,03)	—	[240] (4,16)	[216] (4,34)	
			Pyridin	520 (2,63)	—	—	310 (3,43)	—	—	—
			DMSO	480 (3,54)	—	—	[315] (4,13)	380 (4,34)	—	—
2.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	410 (3,65)	340 (4,40)	—	[280] (4,01)	—	[222] (4,31)	
		Alk.	—	420 (3,34)	—	315 (4,13)	280 (4,35)	232 (4,41)	218 (4,44)	
			Pyridin	—	—	350 (4,30)	—	—	—	—
			DMSO	540 (2,83)	[440] (3,33)	350 (4,34)	[296] (4,22)	252 (4,26)	—	—
3.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	—	370 (3,90)	305 (4,25)	[252] (3,91)	[232] (4,15)	—	
		Alk.	[520] (3,16)	[400] (3,17)	—	[315] (3,76)	280 (3,90)	[232] (4,12)	—	
			Pyridin	[500] (3,40)	—	—	310 (3,67)	—	—	—
			DMSO	[500] (3,40)	—	—	315 (4,34)	280 (4,43)	252 (4,44)	—
4.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	410 (3,73)	340 (4,36)	—	[284] (4,14)	[232] (4,27)	—	
		Alk.	—	—	[350] (4,40)	—	284 (4,47)	—	[218] (4,86)	
			Pyridin	—	—	350 (4,23)	305 (4,24)	—	—	—
			DMSO	—	—	350 (4,01)	—	284 (4,02)	—	—
5.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	[410] (3,73)	345 (4,07)	—	280 (4,04)	[236] (4,03)	[216] (4,20)	
		Alk.	—	—	[410] (4,04)	[325] (4,17)	280 (4,41)	[230] (4,39)	[218] (4,53)	
			Pyridin	[520] (3,50)	—	345 (4,56)	—	—	—	—
			DMSO	—	[440] (3,27)	350 (4,21)	—	284 (4,48)	—	—

Tabelle II

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
6.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	[410] (3,72)	340 (4,34)	—	[284] (4,04)	[236] (4,29)	—
		Alk.	—	—	—	[315] (4,06)	280 (4,36)	232 (4,29)	—
		Pyridin	—	—	340 (4,45)	—	—	—	—
		DMSO	—	—	340 (4,49)	—	288 (4,48)	—	—
7.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	[410] (3,94)	340 (4,67)	—	[284] (4,27)	[240] (4,40)	[224] (4,50)
		Alk.	—	[420] (3,72)	340 (4,16)	—	284 (4,20)	232 (4,37)	—
		Pyridin	—	—	350 (4,53)	—	292 (4,37)	—	—
		DMSO	—	—	345 (4,52)	—	[288] (4,23)	—	—
8.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	[410] (3,76)	345 (4,46)	—	[284] (4,08)	[240] (4,22)	[222] (4,30)
		Alk.	[500] (3,18)	[450] (3,32)	—	[320] (4,10)	280 (4,34)	[236] (4,28)	220 (4,57)
		Pyridin	[520] (3,02)	—	345 (4,55)	—	—	—	—
		DMSO	[500] (3,34)	—	350 (4,68)	—	[292] (4,54)	—	—
9.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	[365] (3,78)	305 (4,34)	280 (4,36)	[252] (3,93)	[232] (4,31)	—
		Alk.	—	[400] (3,17)	—	[316] (3,76)	280 (3,90)	232 (3,82)	—
		Pyridin	500 (2,93)	—	—	310 (3,94)	—	—	—
		DMSO	—	[400] (3,60)	—	[315] (4,14)	280 (4,19)	—	—
10.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	[410] (3,96)	340 (4,47)	—	284 (4,32)	[236] (4,48)	—
		Alk.	[480] (3,76)	—	—	—	[284] (4,10)	236 (4,22)	[214] (4,38)
		Pyridin	—	—	[345] (4,02)	300 (4,06)	—	—	—
		DMSO	[480] (3,91)	—	[360] (4,27)	—	[292] (4,39)	252 (4,47)	—

Tabelle III

No	Lösungs- mittel	Banden (m μ und log ϵ)						
1.	B	490 (2,54)	—	—	325 (3,60)	[252] (4,38)	[232] (4,54)	—
	S	—	450 (3,75)	[355] (3,89)	[320] (4,16)	286 (4,39)	[236] (4,53)	[216] (4,65)
2.	B	520 (2,95)	—	[360] (4,18)	320 (4,26)	—	[236] (4,49)	—
	S	—	—	360 (4,18)	310 (4,45)	280 (4,53)	236 (4,62)	—
3.	B	510 (2,88)	—	—	320 (4,20)	[260] (3,43)	[232] (3,88)	—
	S	—	—	[350] (4,26)	315 (4,43)	—	236 (4,37)	—
4.	B	—	[430] (3,72)	—	[320] (4,05)	—	236 (4,40)	—
	S	—	—	360 (4,32)	320 (4,45)	280 (4,60)	[232] (4,74)	—
5.	B	580 (3,42)	420 (4,38)	[350] (4,27)	320 (4,28)	—	[236] (4,34)	—
	S	—	—	370 (4,14)	[315] (4,24)	280 (4,44)	232 (4,42)	[218] (4,50)
6.	B	—	[400] (3,88)	—	325 (4,39)	—	232 (4,44)	—
	S	—	—	360 (4,06)	[310] (4,43)	280 (4,62)	236 (4,46)	—
7.	B	500 (3,23)	—	[360] (4,46)	[325] (4,52)	—	232 (4,70)	—
	S	—	—	—	315 (4,27)	280 (4,43)	232 (4,40)	—
8.	B	—	—	[365] (4,43)	[305] (4,48)	—	232 (4,60)	—
	S	500 (3,03)	—	360 (3,75)	[315] (4,15)	—	232 (4,33)	218 (4,50)
9.	B	—	—	—	325 (4,18)	—	[234] (4,28)	—
	S	—	—	—	[310] (4,11)	280 (4,16)	232 (4,13)	[216] (4,27)
10.	B	—	—	—	320 (3,99)	—	240 (3,98)	—
	S	—	450 (3,78)	360 (3,95)	[315] (4,13)	280 (4,37)	236 (4,37)	—

B=0,1n NaOH-Äthanol

S=0,1n HCl-Äthanol

(Fig. 1, 3, 7, 9, 10) als eine Steigerung (Fig. 4, 5). Bandenverschiebung zeigte sich sowohl in Richtung der längeren (Fig. 4, 9, 10) als auch der kurzen Wellen (Fig. 2, 3, 6–8). In den Spektren der Komplexe erscheinen auch um $500\text{ m}\mu$ Banden von verhältnismäßig hoher Intensität bzw. Inflexionen (Fig. 1, 3, 8, 10), während sie in anderen Fällen fehlen (Fig. 2, 4, 5–7, 9). In den in alkoholischer Lösung ausgemessenen Spektren erscheinen die Banden im allgemeinen verwaschen.

In Pyridinlösungen wird die Extinktion der Banden größtenteils gesteigert (Fig. 5–7, 9, 10), doch ist sie in einigen Fällen vermindert (Fig. 1, 3, 4). In den Spektren sind höchstens zwei Banden bzw. Inflexionen um $500\text{ m}\mu$ und $300\text{ m}\mu$ festzustellen. Im langwelligen Gebiete erfolgt eine Bandenverschiebung um $20\text{ m}\mu$ (Fig. 1, 5, 8), während im Gebiete der kürzeren Wellen nur bei zwei Verbindungen eine erheblichere Bandenverschiebung erscheint (Fig. 4, 9).

Bei den in DMSO-Lösung ausgemessenen Spektren erreicht die Anzahl der Banden fünf (Fig. 2); der Verlauf der Kurven ist ziemlich verwaschen und demjenigen in alkoholischer Lösung ähnlich. Die erscheinenden Banden sind durch eine Extinktionssteigerung charakterisiert, mit Ausnahme eines Komplexes (Fig. 4). Eine verhältnismäßig geringe Bandenverschiebung ist in langwelliger (Fig. 2, 6, 7) bzw. in kurzwelliger Richtung (Fig. 5) zu beobachten. Als interessant ist zu erwähnen, daß bei zwei Komplexen (Fig. 2, 4) auch über $500\text{ m}\mu$ eine Inflexion bzw. Bande erscheint, die in dem Spektrum der alkoholischen Lösung vollkommen fehlt; in diesen Spektren kann im kurzwelligigen Gebiete eine Extinktionsverminderung beobachtet werden.

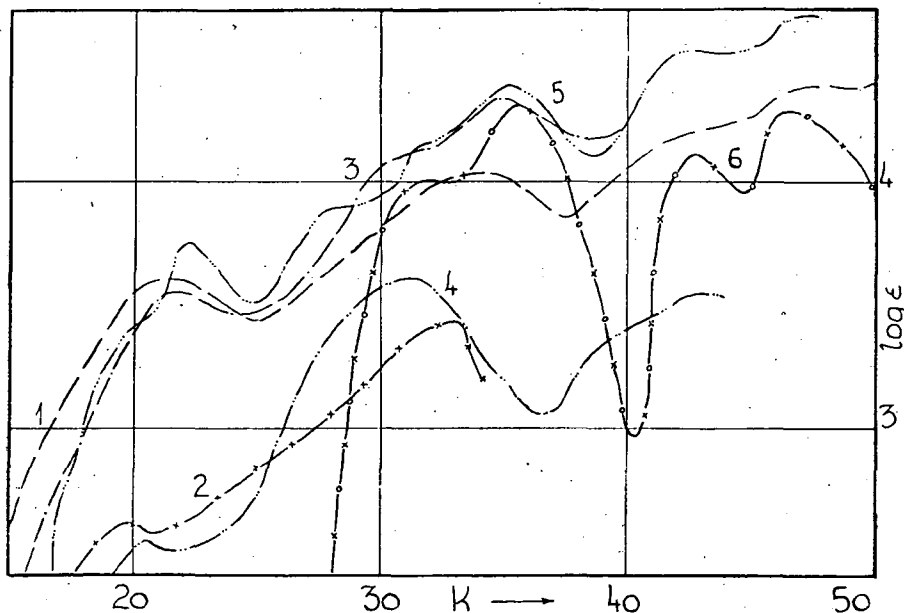


Fig. 1. Resorzylaldehyd-Fe(III) Cl-Komplex ($c=0,0006087$) Kurve 1: in Äthanol; Kurve 2: in Pyridin; Kurve 3: in DMSO; Kurve 4: in 0,1n NaOH; Kurve 5: in 0,1n HCl; Kurve 6: Resorzylaldehyd in Äthanol.

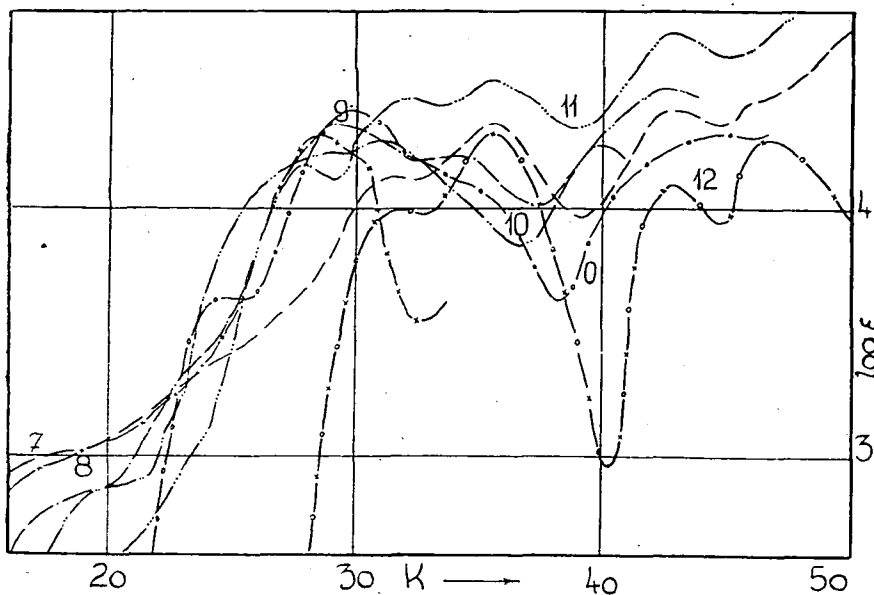


Fig. 2. Kurve 0: Resorzylaldehyd-anilin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($\text{cc}=0,00007758$) Kurve 7: in Äthanol; Kurve 8: in Pyridin; Kurve 9: in DMSO; Kurve 10: in 0,1n NaOH; Kurve 11: in 0,1n HCl; Kurve 12: Resorzylaldehyd in Äthanol.

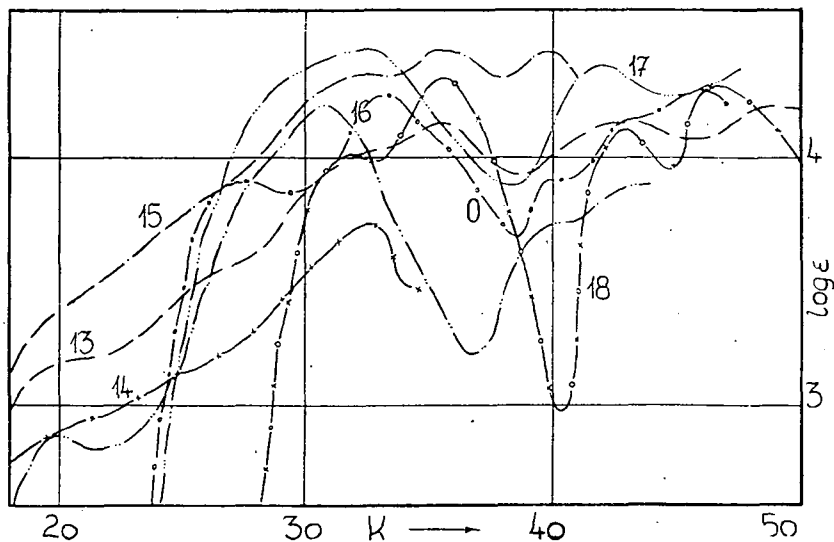


Fig. 3. Kurve 0: Resorzylaldehyd-aminoäthanol in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($\text{cc}=0,00009535$) Kurve 13: in Äthanol; Kurve 14: in Pyridin; Kurve 15: in DMSO; Kurve 16: in 0,1n NaOH; Kurve 17: 0,1n HCl; Kurve 18: Resorzylaldehyd in Äthanol.

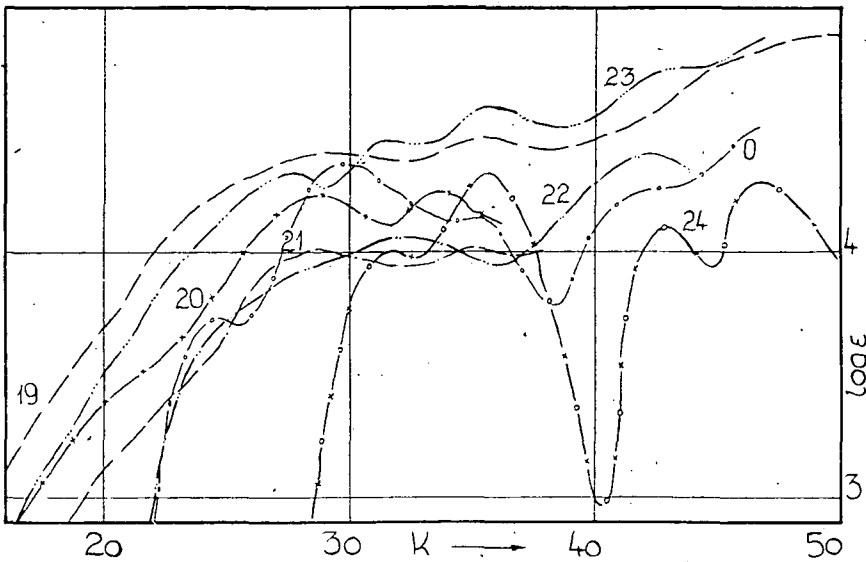


Fig. 4. Kurve 0: Resorzyaldehyd-m-aminophenol in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc=0,00007275$) Kurve 19: in Äthanol; Kurve 20: in Pyridin; Kurve 21: in DMSO; Kurve 22: in 0,1n NaOH; Kurve 23: in 0,1n HCl; Kurve 24: Resorzyaldehyd in Äthanol.

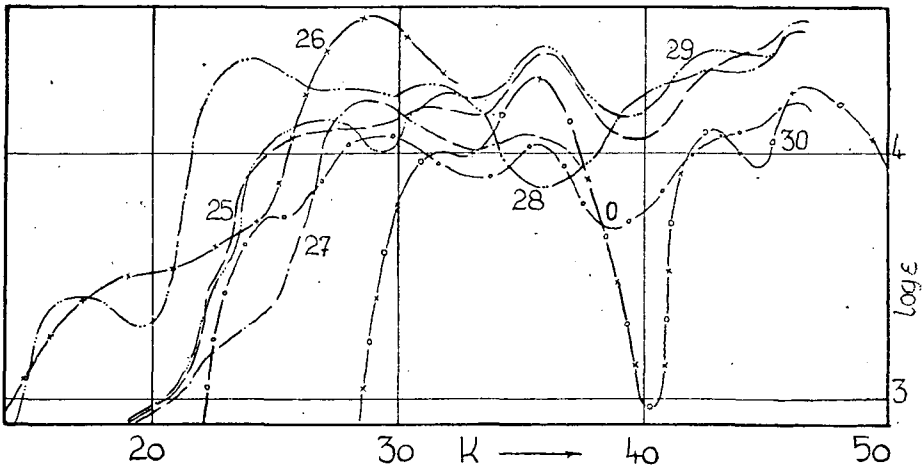


Fig. 5. Kurve 0: Resorzyaldehyd-p-aminophenol in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc=0,00007305$) Kurve 25: in Äthanol; Kurve 26: in Pyridin; Kurve 27: in DMSO; Kurve 28: in 0,1n NaOH; Kurve 29: in 0,1n HCl; Kurve 30: Resorzyaldehyd in Äthanol.

In alkoholischer Lösung von 0,1 *n* NaOH bzw. 0,1 *n* HCl sind die Komplexe gut löslich. Im basischen Medium zerfallen die Komplexe 3, 6, 8 und 10, in saurem Medium die Komplexe 3, 7, 9 und 10 in ihre Bestandteile. Ihre Spektren sind denjenigen der freien Aldehydkomponente ähnlich bloß ziemlich stark gegen die län-

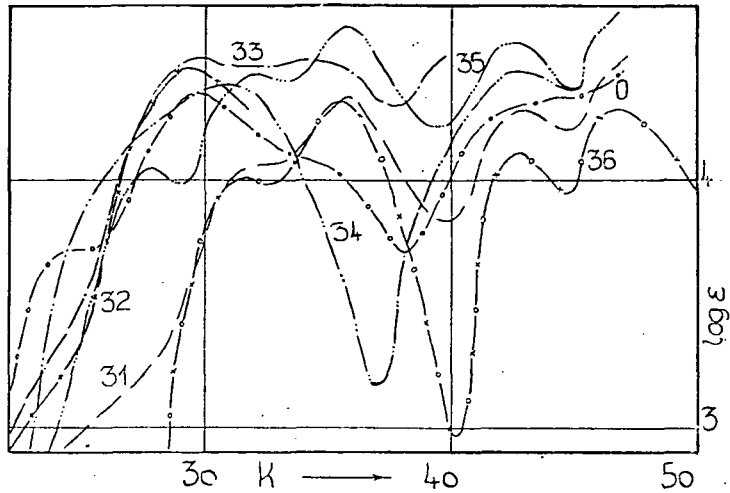


Fig. 6. Kurve 0: Resorzaldehyd-m-toluidin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($\epsilon = 0,00007342$)
 Kurve 31: in Äthanol; Kurve 32: in Pyridin; Kurve 33: in DMSO; Kurve 34: in 0,1*n* NaOH;
 Kurve 35: in 0,1*n* HCl; Kurve 36: Resorzaldehyd in Äthanol.

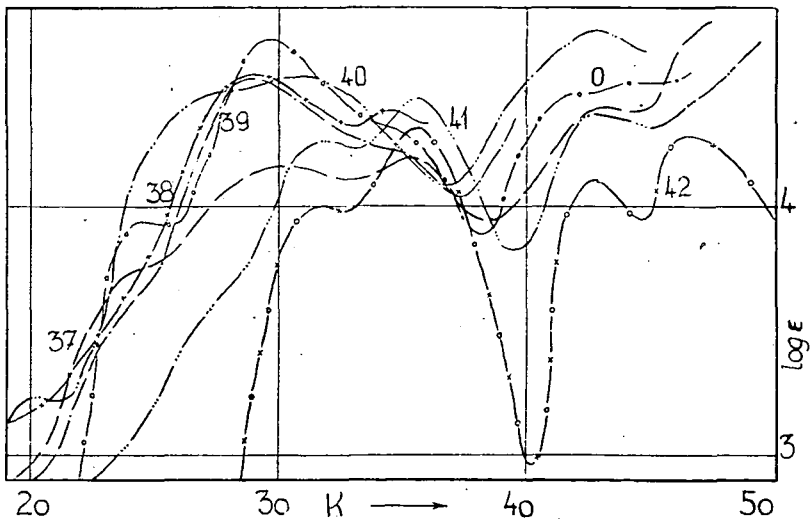


Fig. 7. Kurve 0: Resorzaldehyd-p-toluidin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($\epsilon = 0,00007342$)
 Kurve 37: in Äthanol; Kurve 38: in Pyridin; Kurve 39: in DMSO; Kurve 40: in 0,1*n* NaOH;
 Kurve 41: in 0,1*n* HCl; Kurve 42: Resorzaldehyd in Äthanol.

geren Wellen verschoben (Fig. 6, 8). Die übrigen Komplexe ergeben sowohl im basischen (Fig. 1, 4, 5), als auch im sauren Medium (Fig. 1, 2, 4, 6, 8) Kurven, deren Verlauf demjenigen des Spektrums in alkoholischer Lösung ähnlich ist. Eine Extinktionssteigerung ist sowohl bei den Banden der in basischer (Fig. 2, 5–9) als denjenigen der in saurer Lösung ausgemessenen Spektren (Fig. 2, 3, 6, 7, 10) zu beobachten. Die Verschiebung der Banden erscheint nur in den Spektren der

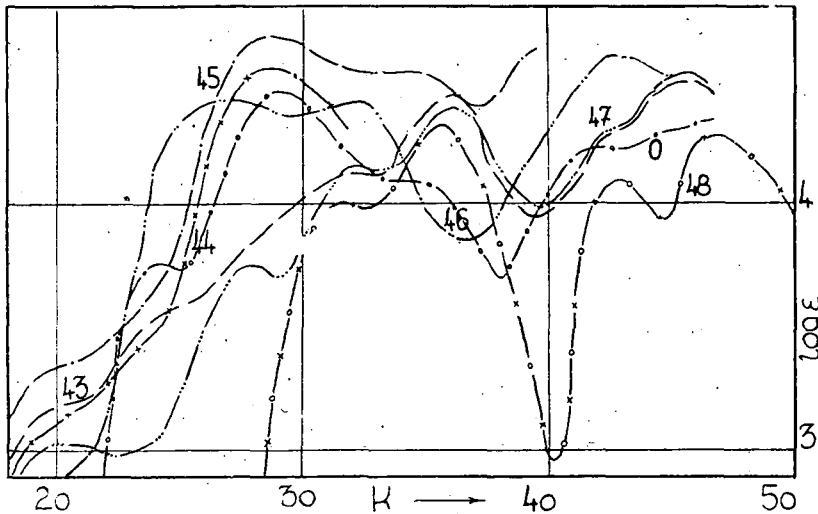


Fig. 8. Kurve 0: Resorcyzaldehyd-p-anisidin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc=0,00007357$)
 Kurve 43: in Äthanol; Kurve 44: in Pyridin; Kurve 45: in DMSO; Kurve 46: in 0,1n NaOH;
 Kurve 47: in 0,1n HCl; Kurve 48: Resorcyzaldehyd in Äthanol.

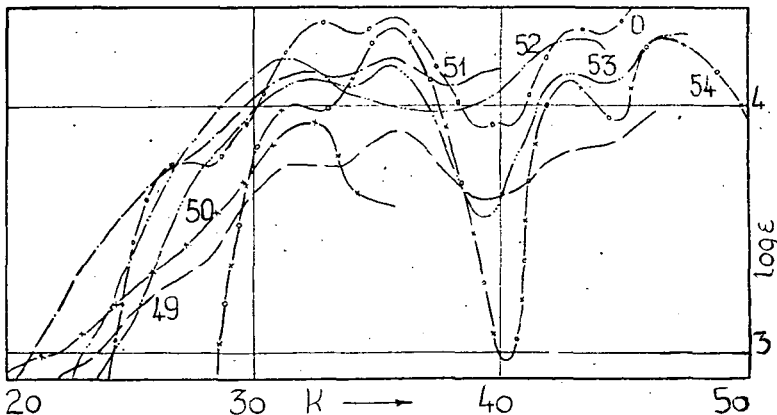


Fig. 9. Kurve 0: Resorcyzaldehyd-äthylendiamin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc=0,00001305$)
 Kurve 49: in Äthanol; Kurve 50: in Pyridin; Kurve 51: in DMSO; Kurve 52: in 0,1n NaOH;
 Kurve 53: in 0,1n HCl; Kurve 54: Resorcyzaldehyd in Äthanol.

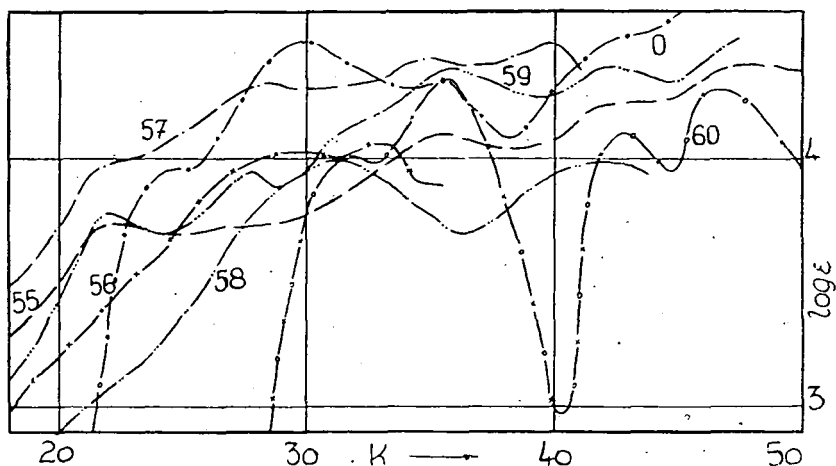


Fig. 10. Kurve 0: Resorzylaldehyd-m-phenylendiamin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($\epsilon = 0,0000733$) Kurve 55: in Äthanol; Kurve 56: in Pyridin; Kurve 57: in DMSO; Kurve 58: in 0,1n NaOH; Kurve 59: in 0,1n HCl; Kurve 60: Resorzylaldehyd in Äthanol.

Basischen Lösungen (Fig. 1—3, 5—8) in langwelliger Richtung, In diesen Lösungsmitteln sind die Banden in einigen Fällen (Fig. 4, 9, 10) ziemlich verwaschen. Dagegen erscheinen charakteristische Banden in beiden Lösungen bei 320 μ und 236 μ .

* * *

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. V

Серия ресорцилальдегида.

Й. Балог

Авторами изучался Fe(III) комплекс Шифф-база ресорцилальдегида с ароматическими аминами. 10 различных новых Fe(III)-хелатных комплексов описаны посредством данных анализа и значений т. п. Структура спектров полученных при 200—1200 μ в спиртовых пиридиновых и ДМСО растворах обуславливает ковалентные связи. Но полоса переходов $d-d$ не могут быть обнаружены с полной точностью.

Комплексы показывают различную чувствительность на щелочь и окислы. Комплексы содержащие аминоэтанол и м-фенилендиамин падают на составные части и получается спектр подобен на свободный альдегид. Все таки большинство не изменяется и дает структуру подобную на спектр комплекса в спирте.

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).