

# UNTERSUCHUNG DER Fe(III)-KOMPLEXE AROMATISCHER SCHIFF-BASEN. III

## O-Vanillin-Reihe

Von J. BALOG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität

Szeged

(Eingegangen am 15. Okt. 1962.)

Es wurden die Fe(III)-Komplexe der mit aromatischen Aminen gebildeten Schiff-Basen des O-Vanillins untersucht. Es werden weitere zehn verschiedene Fe(III)-Kelatkomplexe mit ihren analytischen Daten und Schmelzpunktwerten besprochen. Aus den in Alkohol-, Pyridin- und DMSO-Lösung zwischen 200–1200 m $\mu$  ausgemessenen Spektren kann auf kovalente Bindung der Komplexe geschlossen werden. Die Banden der für Übergangsmetallione charakteristischen *d-d* Übergänge sind jedoch nicht mit voller Bestimmtheit nachzuweisen. Die Komplexe sind gegen Säuren und Basen gleichermaßen empfindlich; in 0,1*n* NaOH und 0,1*n* HCl zerfallen sie in ihre Bestandteile. Die in solchen Lösungen ausgemessenen Spektren zeigen im allgemeinen die für die freie Aldehyd-Komponente charakteristische Struktur.

In zwei bereits erschienenen Arbeiten [1, 2] befaßten wir uns mit dem Problem der Lichtabsorption der Fe(III)-Komplexe von aromatischen Schiff-Basen. In gegenwärtiger Mitteilung bringen wir die Daten zehn weiterer Komplexe, u. zw. der mit aromatischen Aminen gebildeten Komplexe des O-Vanillins, um dadurch zur Lösung der Frage näher zu gelangen.

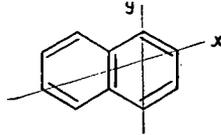
### 1. Versuchsteil

Die Komplexe der Reihe wurden in der bereits in [1] beschriebenen Weise dargestellt, mit dem Unterschied, daß die Reaktion in Butanol durchgeführt wurde. Die dargestellten Verbindungen — mit Ausnahme von Nr. 10, welche in Äthanol und Pyridin schwer löslich ist (s. Tab. I) — wurden aus Äthanol mehrmals umkristallisiert. Die analytischen Daten der Komplexe (C%, H%, N% und Fe%), sowie die Schmelzpunktwerte enthält Tabelle I. Die Absorptionsspektren sind mittels eines Beckman Du-Spektrophotometers bei Zimmertemperatur, mit 10,0, 1,0 und 0,1 cm Quarzküvetten ausgemessen. Das Lösungsmittel sowie das als Vergleichsmittel benutzte Äthanol und Pyridin wurden in der üblichen Weise, das Dimethylsulfoxyd (DMSO) durch zweimalige Vakuumdestillation gereinigt. Die Absorptionskurven und deren charakteristische m $\mu$  und log $\epsilon$ -Werte sind in Fig. 1 bis 10, bzw. in den Tabellen II und III zusammengefaßt.

## 2. Diskussion der Versuchsergebnisse

Einige mit der Lichtabsorption der organischen Moleküle sowie des Benzols zusammenhängende Fragen wurden bereits in [2] berührt. Jetzt sind noch die auf die Lichtabsorption der zwei oder mehrere aromatische Ringe enthaltenden organischen Moleküle bezüglichen Ergebnisse kurz zu behandeln.

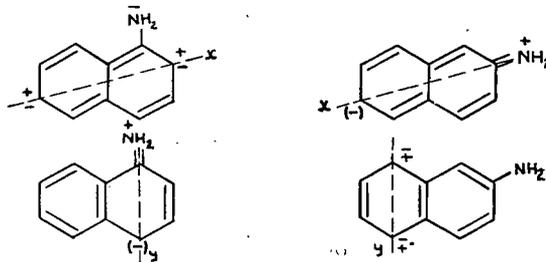
Die Moleküle der linear kondensierten aromatischen organischen Verbindungen besitzen eine längere und eine kürzere Achse ( $x$  bzw.  $y$ ) [3].



So können sie gemäß der orientierten Lichtabsorption längs einer Achse oder beider Achsen erregt werden. Bei der ersten Erregung kann das Molekül das Licht im längeren, im kürzeren, eventuell in beiden Wellengebieten absorbieren. Wird das Molekül auf einen im Verhältnis zum früheren höheren Energiezustand erregt, so kann auch eine zweite Bande  $x'$ ,  $y'$  auftreten [3]. In diesen Fällen ist die Reihenfolge der möglichen Banden  $x y x' y'$ .

Die  $x$ -Bande der Naphthalins ist bei  $312 m\mu$ , die  $y$ -Bande bei  $276 m\mu$ , die  $x'$  und  $y'$  Banden um  $210 m\mu$  zu finden.

Beim dem in  $\alpha$  bzw.  $\beta$ -Lage substituiertem Naphthalin werden bei Erregung längs der  $x$  bzw.  $y$ -Achse folgende Strukturen vorausgesetzt:



Mit der Methode der Molekularbahnen wurden die Termwerte, die Lage der Banden sowie die durch die Erregung verursachte Polarisation berechnet [4]. Der Übergang mit der kleinsten Energie ist  ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ , die diesem Übergang entsprechende Bande hat die größte Wellenlänge; in diesem Falle wird das Molekül längs der  $y$ -Achse polarisiert. Im Falle eines  ${}^1A_{1g} - {}^1B_{1u}$  Überganges mit einer höheren Energie erfolgt die Polarisation entlang der  $x$ -Achse; die entsprechende Bande befindet sich im Gebiete der kürzeren Wellen. Außerdem muß noch ein  ${}^1A_{1g} - {}^1A_{1g}$  Übergang in Betracht gezogen werden, die die erste Bande ergibt.

Die Absorptionskurven der drei oder mehr Ringe enthaltenden, linear kondensierten aromatischen organischen Verbindungen sind ähnlich, mit dem Unterschied, daß die Absorptionskurve mit der Zunahme der Anzahl der Benzolringe in ihrer ganzen Ausdehnung gegen die längeren Wellen verschoben erscheint.

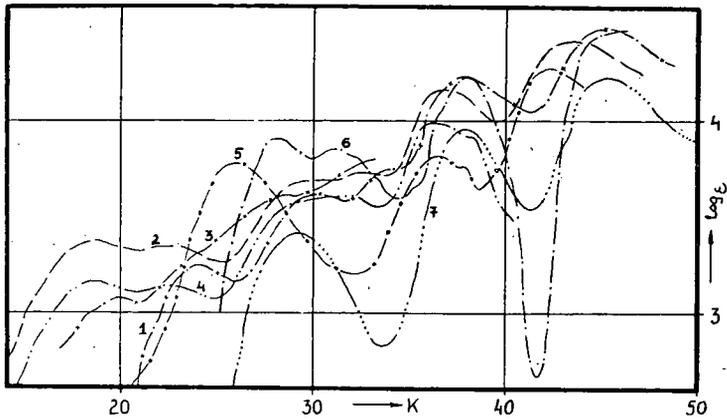


Fig. 1. Kurve 1: O-Vanillin-aethylendiämin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ( $cc = 0,00009586$ ) Kurve 2: in Äthanol; Kurve 3: in Pyridin; Kurve 4: in DMSO; Kurve 5: in  $0,1n$  NaOH; Kurve 6: in  $0,1n$  HCl; Kurve 7: O-Vanillin in Äthanol.

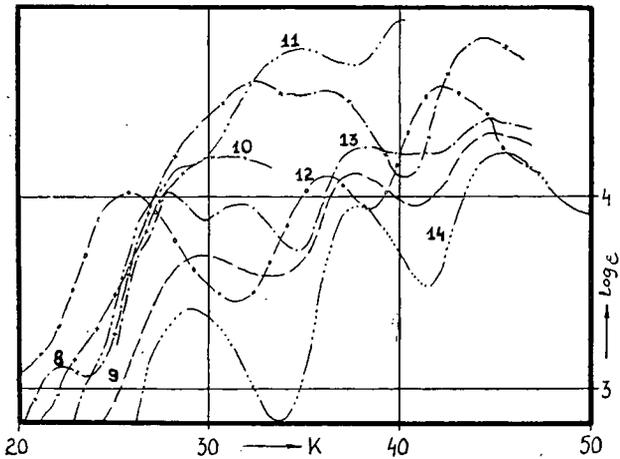


Fig. 2. Kurve 8: O-Vanillin-anylin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex ( $cc = 0,00007362$ ) Kurve 9: in Äthanol; Kurve 10: in Pyridin; Kurve 11: in DMSO; Kurve 12: in  $0,1n$  NaOH; Kurve 13: in  $0,1n$  HCl; Kurve 14: O-Vanillin in Äthanol.

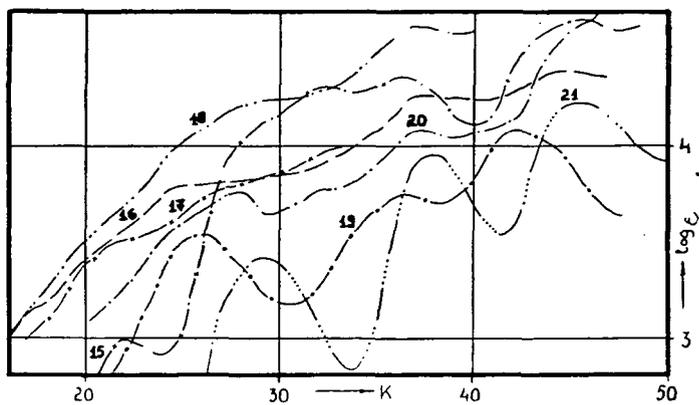


Fig. 3. Kurve 15: O-Vanillin-m-aminophenol in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ( $cc=0,00008810$ ) Kurve 16: in Äthanol; Kurve 17: in Pyridin; Kurve 18: in DMSO; Kurve 19: in 0,1n NaOH; Kurve 20: in 0,1n HCl; Kurve 21: O-Vanillin in Äthanol.

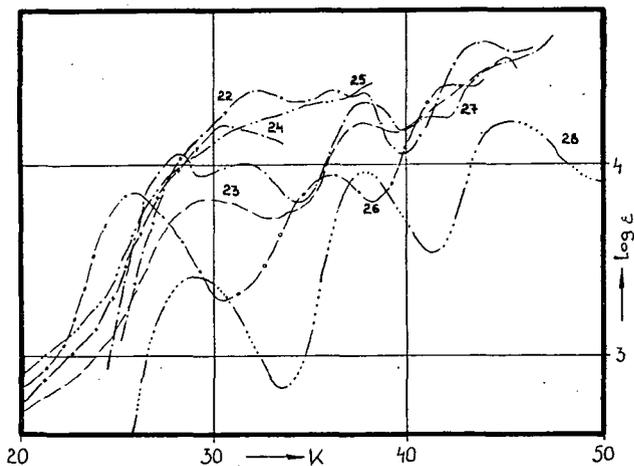


Fig. 4. Kurve 22: O-Vanillin-m-toluidin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex ( $cc=0,00008247$ ) Kurve 23: in Äthanol; Kurve 24: in Pyridin; Kurve 25: in DMSO; Kurve 26: in 0,1n NaOH; Kurve 27: in 0,1n HCl; Kurve 28: O-Vanillin in Äthanol.

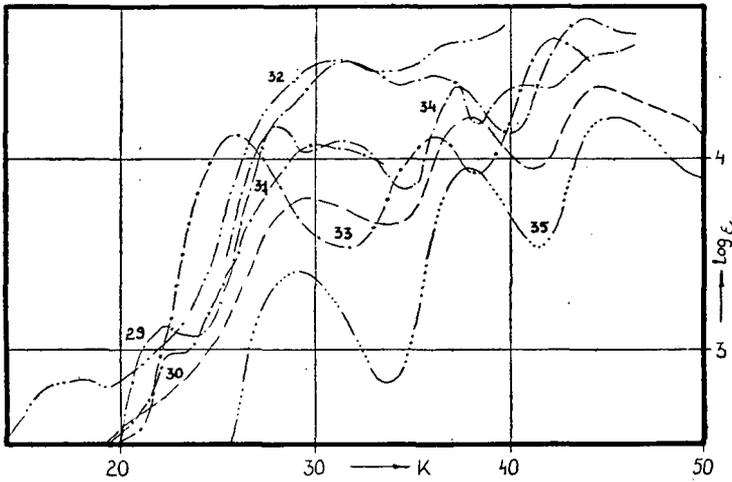


Fig. 5. Kurve 29: O-Vanillin-p-toluidin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex (cc=0,0000700) Kurve 30: in Äthanol; Kurve 31: in Pyridin; Kurve 32: in DMSO; Kurve 33: in 0,1n NaOH; Kurve 34: in 0,1n HCl; Kurve 35: O-Vanillin in Äthanol.

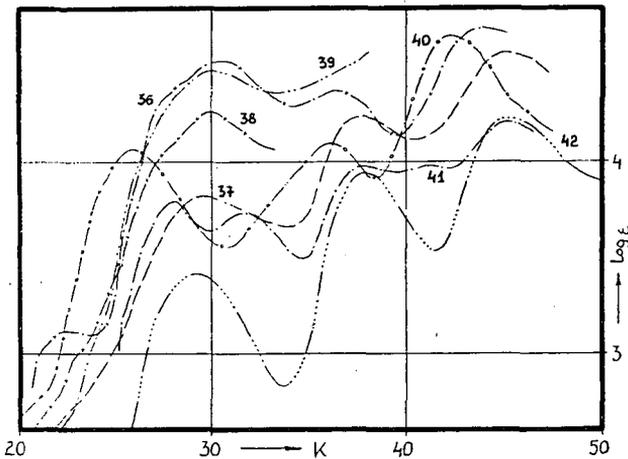


Fig. 6. Kurve 36: O-Vanillin-p-anisidin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex (cc=0,00006630) Kurve 37: in Äthanol; Kurve 38: in Pyridin; Kurve 39: in DMSO; Kurve 40: in 0,1n NaOH; Kurve 41: in 0,1n HCl; Kurve 42: O-Vanillin in Äthanol.

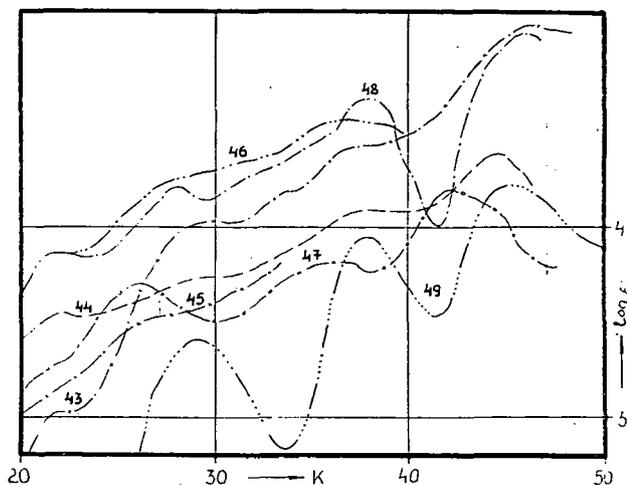


Fig. 7. Kurve 43: O-Vanillin-m-phenylendiimin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ( $cc=0,00004295$ ) Kurve 44: in Äthanol; Kurve 45: in Pyridin; Kurve 46: in DMSO; Kurve 47: in  $0,1n$  NaOH; Kurve 48: in  $0,1n$  HCl; Kurve 49: O-Vanillin in Äthanol.

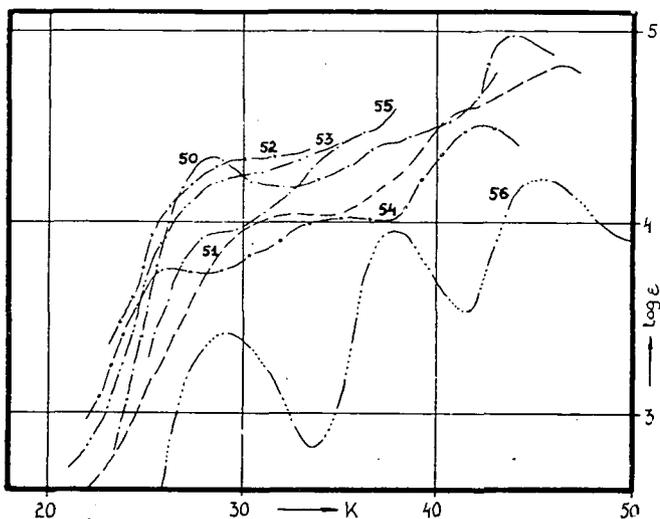


Fig. 8. Kurve 50: O-Vanillin- $\alpha$ -naphthylamin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ( $cc=0,00006218$ ) Kurve 51: in Äthanol; Kurve 52: in Pyridin; Kurve 53: in DMSO; Kurve 54: in  $0,1n$  NaOH; Kurve 55: in  $0,1n$  HCl; Kurve 56: O-Vanillin in Äthanol.

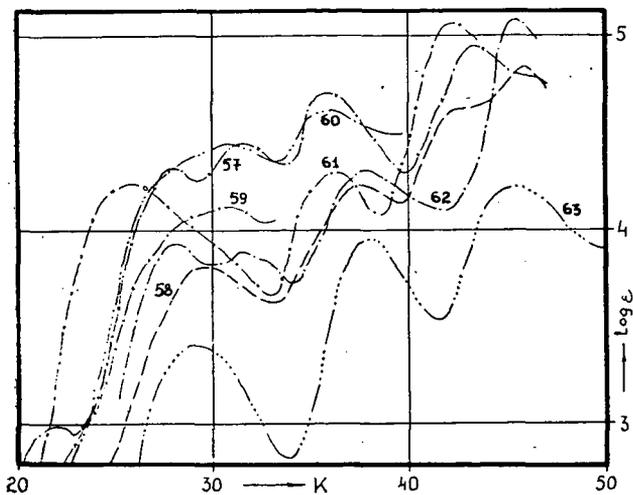


Fig. 9. Kurve 57: O-Vanillin- $\beta$ -naphthylamin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex (cc=0,00006218) Kurve 58: in Äthanol; Kurve 59: in Pyridin; Kurve 60: in DMSO; Kurve 61: in 0,1n NaOH; Kurve 62: 0,1 nHCl; Kurve 63: O-Vanillin in Äthanol.

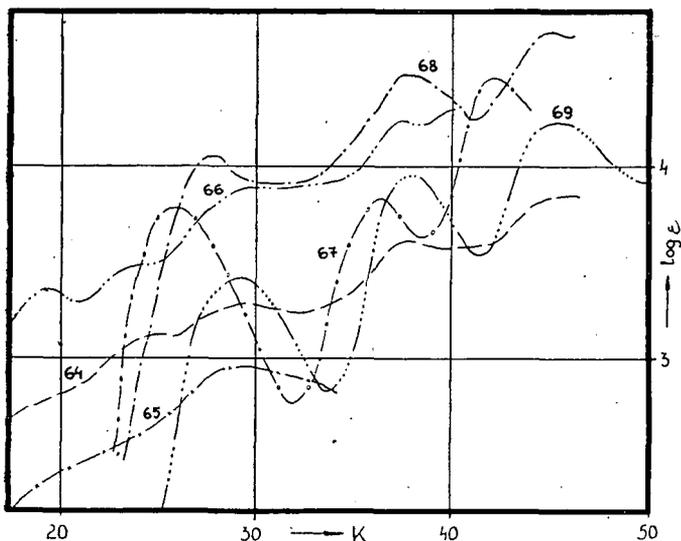


Fig. 10. O-Vanillin-imin-Fe(III)Cl-Komplex (cc = 0,00001051) Kurve 64: in Äthanol; Kurve 65: in Pyridin; Kurve 66: in DMSO; Kurve 67: in 0,1n NaOH; Kurve 68: in 0,1n HCl; Kurve 69: O-Vanillin in Äthanol.

Die Untersuchung der Struktur der Absorptionskurven führt zu folgenden Ergebnissen. Die zu den Erregungsvorgängen des gebundenen Radikals gehörenden hohen Banden sind auch in dem in Alkohol ausgemessenen Spektrum des Komplexes aufzufinden. Die Banden um 270  $\mu$  zeigen im allgemeinen eine Verschiebung gegen die kürzeren Wellen, diejenige um 225  $\mu$  dagegen in beiden Richtungen. Die Intensität der Banden ist in beiden Fällen geringer, als die der Liganden (Tab. III). Im Spektrum der Komplexe erscheinen auch über 460  $\mu$  gut definierte Banden, sowie Inflexionen.

Die Kurven der Pyridinlösungen zeigen — im Gegensatz zu den in [2] gemachten Beobachtungen — in drei Fällen eine Verringerung der Extinktion (Fig. 1, 3, 10), in den übrigen Fällen wurde eine Extinktionssteigerung festgestellt. Die Spektren der Pyridinlösungen sind im Vergleich mit den in Alkohol ausgemessenen Spektren der Komplexe ziemlich verwachsen; es sind höchstens zwei Banden zu beobachten.

In den in DMSO-Lösung ausgemessenen Spektren der Komplexe erreicht die Anzahl der Banden vier und auch ihre Intensität ist — mit Ausnahme der Verbindungen Nr. 1, 4 und 8 — weit höher, als diejenige der Pyridinlösungen. In den Absorptionsspektren kann in drei Fällen eine starke Verschiebung gegen die langen Wellen beobachtet werden (Tab. III und Fig. 2, 3, 7).

In einer alkoholischen Lösung von 0,1*n* NaOH und 0,1*n* HCl sind alle Glieder der Reihe löslich. In den Spektren sowohl der basischen wie der sauren Lösungen sind scharfe Banden zu beobachten (s. Figuren). In den Spektren der basischen

Table I

No	Komplex	C %		H %		N %		Fe %		Smelzpunkt
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1.	O-Vanillin-aethylendiimin-Fe(III)Cl	51,76	51,86 51,80	4,21	4,30 4,26	6,70	6,64 6,69	13,38	13,42 13,40	> 350 °C
2.	O-Vanillin-anylin-Fe(III)Cl	61,84	61,90 61,94	4,41	4,38 4,42	5,15	5,20 5,14	10,28	10,40 10,32	270 °C
3.	O-Vanillin-m-aminophenol-Fe(III)Cl	57,67	57,70 57,74	4,17	4,23 4,20	4,86	4,90 4,82	9,70	9,80 9,83	> 350 °C
4.	O-Vanillin-m-toluidin-Fe(III)Cl	63,01	62,96 62,90	4,90	4,72 4,68	4,90	4,96 4,90	9,77	9,80 9,74	175 °C
5.	O-Vanillin-p-toluidin-Fe(III)Cl	63,01	62,04 63,00	4,90	4,86 4,89	4,90	4,91 4,97	9,77	9,92 9,90	> 350 °C
6.	O-Vanillin-p-anisidin-Fe(III)Cl	59,87	59,80 59,78	4,32	4,40 4,44	4,64	4,70 4,74	9,25	9,40 9,43	270 °C
7.	O-Vanillin-m-phenylendiimin-Fe(III)Cl	56,76	56,60 56,56	3,86	3,90 3,85	5,99	6,04 6,08	11,96	12,00 12,08	> 350 °C
8.	O-Vanillin- $\alpha$ -naphthylamin-Fe(III)Cl	67,15	67,25 67,18	4,35	4,40 4,44	4,35	4,30 4,32	8,68	8,60 8,56	> 350 °C
9.	O-Vanillin- $\beta$ -naphthylamin-Fe(III)Cl	67,15	67,20 67,16	4,35	4,38 4,40	4,35	4,35 4,40	8,68	8,64 8,70	> 350 °C
10.	O-Vanillin-imin-Fe(III)Cl	49,08	49,20 49,31	4,12	4,24 4,18	7,18	7,30 7,25	14,33	14,30 14,27	> 350 °C

Tabelle II

No	Lösungs- mittel	Banden ( $m\mu$ und $\log \epsilon$ )							
1.	B	—	385 (3,78)	—	—	272 (3,82)	[ 264 ] (3,76)	—	236 (4,27)
	S	—	—	358 (3,92)	320 (3,85)	—	264 (4,23)	—	224 (4,43)
2.	B	—	390 (4,02)	—	—	296 (3,79)	—	—	236 (4,57)
	S	—	—	360 (4,02)	315 (3,95)	—	—	—	224 (4,41)
3.	B	—	385 (3,53)	—	—	275 (3,74)	—	—	236 (4,08)
	S	—	—	360 (3,76)	310 (3,77)	—	268 (4,08)	—	[ 222 ] (4,60)
4.	B	—	390 (3,85)	—	—	276 (3,94)	—	—	238 (4,41)
	S	—	—	355 (4,05)	315 (4,00)	—	264 (4,32)	[ 248 ] (4,26)	220 (4,54)
5.	B	[ 520 ] (2,50)	390 (4,12)	—	—	276 (4,11)	—	—	236 (4,63)
	S	—	—	360 (4,17)	320 (4,09)	—	268 (4,39)	—	248 (4,38)
6.	B	—	360 (4,06)	—	—	276 (4,10)	—	—	236 (4,66)
	S	—	—	360 (3,79)	320 (3,73)	—	264 (3,97)	[ 244 ] (3,97)	222 (4,23)
7.	B	—	385 (3,70)	—	—	[ 276 ] (3,81)	—	—	236 (4,19)
	S	460 (3,86)	—	355 (4,20)	—	—	260 (4,68)	—	218 (5,00)
8.	B	—	385 (3,76)	—	—	[ 284 ] (4,02)	—	—	236 (4,50)
	S	—	—	[ 360 ] (3,92)	—	[ 305 ] (4,18)	[ 260 ] (4,44)	—	220 (5,04)
9.	B	—	390 (4,25)	—	—	276 (4,29)	—	—	236 (5,06)
	S	—	—	360 (3,93)	320 (3,89)	—	264 (4,30)	—	220 (5,06)
10.	B	—	388 (3,78)	—	—	276 (3,82)	—	—	236 (4,45)
	S	—	—	360 (4,05)	—	264 (4,47)	—	—	222 (4,69)

B = 0,1n NaOH — Äthanol  
 S = 0,1n HCl — Äthanol

Tabelle III

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ( $\mu$ und $\log \epsilon$ )						
1.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	420 (3,24)	333 (3,62)	[ 296 ] (3,75)	264 (4,22)	222 (4,48)	
		{	Alk.	540 (3,37)	440 (3,35)	340 (3,69)	[ 310 ] (3,73)	272 (4,16)	228 (4,42)
			Pyridin	500 (3,07)	—	353 (3,61)	—	—	—
			DMSO	550 (3,16)	[ 450 ] (3,14)	[ 345 ] (3,57)	[ 315 ] (3,61)	—	—
2.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	450 (3,11)	—	310 (4,59)	[ 276 ] (4,54)	226 (4,82)	
		{	Alk.	490 (2,36)	—	340 (3,68)	—	264 (4,12)	224 (4,32)
			Pyridin	—	430 (4,21)	—	—	—	—
			DMSO	—	—	350 (4,18)	—	285 (4,76)	—
3.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	460 (2,98)	—	[ 350 ] (4,10)	276 (4,36)	310 (4,30)	220 (4,65)	
		{	Alk.	—	[ 410 ] (3,77)	—	—	[ 268 ] (4,26)	[ 222 ] (4,36)
			Pyridin	480 (3,44)	380 (3,66)	—	—	—	—
			DMSO	—	—	[ 360 ] (4,20)	—	[ 272 ] (4,61)	—
4.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	—	310 (4,38)	276 (4,38)	264 (4,37)	228 (4,63)	
		{	Alk.	[ 480 ] (2,78)	—	340 (3,85)	—	264 (4,21)	[ 226 ] (4,50)
			Pyridin	[ 490 ] (2,86)	—	330 (4,20)	—	—	—
			DMSO	—	—	[ 330 ] (4,14)	—	—	—
5.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	450 (3,12)	—	—	315 (4,51)	[ 276 ] (4,44)	228 (4,73)	
		{	Alk.	—	—	336 (3,80)	—	263 (4,22)	224 (4,38)
			Pyridin	440 (2,98)	—	330 (4,07)	—	—	—
			DMSO	560 (2,83)	—	—	320 (4,52)	[ 272 ] (4,60)	—

Tabelle III

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ( $m\mu$ und $\log \epsilon$ )						
6.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	450 (3,11)	328 (4,53)	—	276 (4,37)	230 (4,69)	
		Alk.	—	—	340 (3,81)	—	264 (4,24)	224 (4,57)	
			Pyridin	—	—	335 (4,27)	—	—	—
				DMSO	—	—	335 (4,47)	—	—
7.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	460 (3,03)	—	330 (4,03)	[ 296 (4,19) ]	[ 272 (4,41) ]	216 (5,05)	
		Alk.	—	450 (3,55)	[ 340 (3,73) ]	—	[ 264 (4,09) ]	224 (4,39)	
			Pyridin	—	[ 380 (3,50) ]	—	—	—	—
				DMSO	—	[ 460 (3,85) ]	[ 355 (4,25) ]	—	276 (4,56)
8.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	—	355 (4,35)	—	276 (4,48)	230 (4,96)	
		Alk.	—	—	310 (4,04)	—	[ 244 (4,57) ]	[ 216 (4,85) ]	
			Pyridin	—	—	350 (4,29)	—	—	—
				DMSO	510 (2,80)	—	355 (4,19)	—	—
9.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	460 (2,98)	—	360 (4,31)	—	280 (4,70)	230 (4,94)	
		Alk.	—	—	340 (3,81)	268 (4,23)	[ 236 (4,61) ]	220 (4,78)	
			Pyridin	—	—	325 (4,12)	—	—	—
				DMSO	—	—	325 (4,45)	—	276 (4,62)
10.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	—	—	—	—	—	
		Alk.	[ 480 (3,10) ]	—	[ 340 (3,28) ]	—	260 (3,59)	222 (3,83)	
			Pyridin	—	—	[ 350 (2,94) ]	—	—	—
				DMSO	530 (3,35)	[ 430 (3,46) ]	[ 340 (3,92) ]	—	265 (4,23)

Lösungen sind drei charakteristische Banden zu finden, u. zw. um 390  $m\mu$ , 276  $m\mu$  und 230  $m\mu$ . In den in saurer Lösung ausgemessenen Spektren erhöht sich die Zahl der charakteristischen Banden auf vier; ihre Lage ist, die Verbindung Nr. 7 (Tab. I) ausgenommen, nahezu die gleiche.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Struktur der Spektren der untersuchten Fe(III)-Komplexe sowohl in saurer als in basischer Lösung derjenigen der freien Aldehyde ähnlich ist. In den in basischen Lösungen ausgemessenen Spektren erscheinen die Banden in stärkerem Maße langwellig verschoben, als die Banden der sauren Lösungen.

#### 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] Kiss, A.: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. 6, 47 (1955).
- [4] Coulson, C. A.: Proc. Phys. Soc. London 60, 257 (1948).

### ИЗУЧЕНИЕ Fe(III)—КОМПЛЕКСОВ АРОМАТИЧНЫХ БАЗ ШИФФА, III СЕРИЯ О-ВАНИЛЛИНА

*И. Балог*

Авторы изучали Fe(III)-комплексы базы Шиффа о-ваниллином с ароматическими аминами. Приведены данные анализа и точки плавления десяти новых разных Fe(III)-хелатных комплексов. Из структуры спектров между 200—1200  $m\mu$  в спиртовых, пиридиновых и DMSO растворах авторы делали вывод на ковалентные связи этих комплексов. Все-таки полосы d—d переходов, характеризующие ионы переходных металлов, не могли быть полностью обнаружены.

Комплексы чувствительны и на окиси и на щелочи, так как они падают на составляющие части в 0,1 N NaOH и 0,1 N HCl растворах. Спектры таких растворов вообще представляют структуру характерную на свободный альдегидный компонент.