

## Chelate des Bis-Salicylaldehyd- $\beta, \beta'$ -diiminodiäthylamins

Von M. AUGUSTIN, H.-J. KERRINNES und W. LANGENBECK

### Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit werden die Fe(III)-, Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)-, Zn(II)-, V<sup>VI</sup>O- und U<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>-Chelate des Bis-Salicylaldehyd- $\beta, \beta'$ -diiminodiäthylamins beschrieben. Zur Charakterisierung wurden die IR-Spektren herangezogen. Es handelt sich durchweg um 1:1-Chelate, wobei möglicherweise nur im Falle des Uranylchelats alle 5 Donatorgruppen an der Chelatbildung beteiligt sind. Für die Co(II)- und die Cu(II)-Chelate ergaben sich eindeutig planare Ausrichtungen der vier dsp<sup>2</sup>-Hybridbahnen, während die Zn(II)- und U<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>-Chelate räumliche Anordnung zeigen.

Die SCHIFFSchen Basen aus Salicylaldehyd und Polyaminen sind viel untersucht worden, besonders im Hinblick auf ihre Chelatbildung und katalytische Wirkung. Während man sich zunächst auf aliphatische Diamine der Reihe NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub> beschränkte, wurden von verschiedenen Autoren auch Chelate der SCHIFFSchen Base aus Salicylaldehyd und Triäthylentetramin beschrieben. An diesen Chelaten wurden magnetische und stereochemische Untersuchungen durchgeführt, da sich hier in Form der SCHIFFSchen Base ein sechszähliger Ligand anbot. Infrarotspektroskopische Untersuchungen ergaben mit der Koordinationszahl 6 oktaedrisch konfigurierte Chelate mit Ausnahme der Kupferverbindungen (Koordinationszahl 4), in denen die Liganden planar um das Zentralatom angeordnet sind.

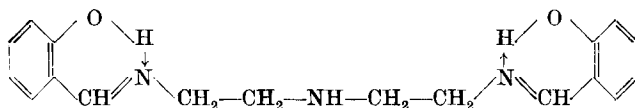
Angaben über das Chelatbildungsbestreben der SCHIFFSchen Base aus Salicylaldehyd und Diäthylentriamin, des Bis-Salicylaldehyd- $\beta, \beta'$ -diiminodiäthylamins (SDD), hat nur H. DIEHL<sup>1)</sup> veröffentlicht, der eine große Anzahl von Cobaltchelaten SCHIFFScher Basen herstellte, um sie auf ihre Sauerstoff-übertragende Wirkung zu prüfen. Ohne die eigentliche SCHIFFSche Base zu isolieren, wurde auch das Cobalt-Chelat des SDD in diese Untersuchungen mit einbezogen. M. CALVIN und C. H. BARKELEW<sup>2)</sup> führten ma-

<sup>1)</sup> H. DIEHL, Jowa State Coll. J. Sci. **22**, 91 (1947); Chem. Abstr. **1948**, 4863f.

<sup>2)</sup> M. CALVIN u. C. H. BARKELEW, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2267 (1946).

gnetische Messungen an den Cobalt- und Eisen-Chelaten der betreffenden SCHIFFSchen Base durch.

Wir haben uns zunächst mit den Eigenschaften der SCHIFFSchen Base SDD beschäftigt, weil sich damit ein fünfzähliger Ligand anbot. Bei der Umsetzung des Salicylaldehyds mit Diäthylentriamin fiel zunächst ein viskoses Öl an, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Nachdem mit verdünnter Salzsäure das überschüssige Amin entfernt war, konnten wir SDD in reiner Form isolieren. Die Behandlung der SCHIFFSchen Base mit verdünnten Säuren verlief ohne merkliche Spaltung derselben. Das kann man nur so erklären, daß diese SCHIFFSche Base durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird, wie die folgende Formel zeigt:



Durch das Vorhandensein der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wird die durch Säuren im allgemeinen leicht spaltbare Azomethin-Gruppierung fester fixiert und daher gegen diese Einflüsse resistent. Die SCHIFFSche Base aus p-Hydroxybenzaldehyd und Diäthylentriamin<sup>3)</sup>, bei der keine Wasserstoffbrückenbindungen auftreten können, ist gegen verdünnte Säuren instabil. An Hand von röntgenographischen Untersuchungen von STAKELBERGS<sup>4)</sup> und Dipolmessungen MELLORS<sup>5)</sup> an ebenen Chelaten ließ sich die bevorzugte Anordnung der Donatoren in trans-Stellung zeigen. Eine Ausnahme bildeten diejenigen Chelate, bei denen durch eine Äthylenbrücke cis-Konfiguration erzwungen wird. Zur letzten Gruppe gehören vor allem Chelate SCHIFFScher Basen, die Polyamine enthalten. P. PFEIFFER und GLASER<sup>6)</sup> haben die Stabilität dieser cis-konfigurierten Chelate durch Aufstellung einer Verdrängungsreihe an Cu-Chelaten von SCHIFFSchen Basen des o-Hydroxynaphthaldehyds ermittelt, wobei die Chelate mit Äthylen-gruppierungen die stabilsten Verbindungen ergaben.

Zur Darstellung von Chelaten des SDD haben wir zwei Wege benutzt:

1. SDD + Metall-Salz = Chelat der SCHIFFSchen Base,
2. Salicylaldehyd-Chelat + Diäthylentriamin = Chelat der SCHIFFSchen Base.

Die noch mögliche dritte Variante aus Aminchelate + Salicylaldehyd wurde nicht benutzt. Am Beispiel des Nickelchelats konnten beide Wege

<sup>3)</sup> unveröffentlicht.

<sup>4)</sup> v. STAKELBERG, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 136 (1947).

<sup>5)</sup> D. P. MELLOR, Chem. Rev. **33**, 137 (1943).

<sup>6)</sup> P. PFEIFFER u. GLASER, J. prakt. Chem. **153**, 265 (1939).

beschritten werden, wobei zwei untereinander identische Verbindungen entstanden. Damit sollte gezeigt werden, daß es prinzipiell möglich ist, entsprechende Chelate nach diesen zwei Wegen herzustellen. Beim Fe(III)-Chelat gelang die Darstellung nur über das Fe(III)-tris-salicylaldehydchelate. Die nach dem zweiten Weg erhaltenen Chelate waren reiner und einheitlicher, denn hierbei liegen die Zentralatome schon als Chelate vor, d. h. auch die räumlichen Konfigurationen, wie sie dann in den Chelaten nach Umsetzung mit dem Amin vorliegen, sind in den Aldehydchelaten schon vorgebildet. Somit ist eine erleichterte Reaktionsmöglichkeit mit der Aminkomponente gegeben.

Zur umfassenden Charakterisierung der Chelate (Zähligkeit des Liganden, Bindungs- und Hybridisierungsverhalten usw.) wurden die IR-Aufnahmen herangezogen<sup>7)</sup>. Dabei kamen zur Aufklärung der Wechselwirkungen zwischen den Donatorgruppen des Liganden in den unvollständig besetzten Orbitalen der Zentralatome die NH- und Azomethingruppen in Betracht. Aus der Größe der Verschiebung der Bande konnten Aussagen über die Stärke der Wechselwirkungen gemacht werden.

Die IR-Aufnahmen wurden mit Hilfe eines PERKIN-ELMER-Infrarot-Spektrofotometers mit Kochsalzgitter aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Pyridin, weil die Chelate nur in diesem merklich löslich sind. Dabei

trat bei allen untersuchten Verbindungen, mit Ausnahme des Uranylchelats, eine charakteristische NH-Bande zwischen 3400 und 3470 K auf.

Beim Vergleich der Maxima der NH-Bande obiger Chelate zeigte sich, daß bei der SCHIFFSchen Base und den Verbindungen 2–7 Maxima zwischen

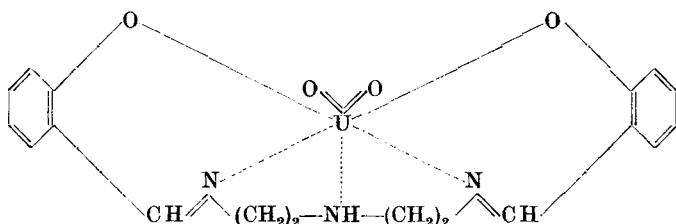
Tabelle 1

Verbindung	Lage der N—H-Bande (Maximum in K)	Lage der C=N-Bande (Maximum in K)
1. SDD	3450	1640
2. Cu(II)-Chelat	3470	1640
3. Ni(II)-Chelat	3430	1635
4. Co(II)-Chelat	3430	1635
5. Zn(II)-Chelat	3430	1636
6. Fe(III)-Chelat	3450	1630
7. V <sup>IV</sup> O-Chelat	3400	1634
8. U <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> -Chelat	3200	1638

3400 und 3470 K auftreten. Beim Cobaltchelate konnten wir durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen ein noch verbleibendes freies Elektron am Zentralatom nachweisen. Das Cobaltchelate ist somit planar konfiguriert. Da sich die Maxima der anderen Chelate — außer das Uranylchelate — auch in diesen Bereichen bewegen, kann auf eine Nichtbeteiligung der sekundären

<sup>7)</sup> Diplomarbeit H.-J. KERRINNES, Halle 1963.

NH-Gruppe an der Chelatbildung geschlossen werden. Ein völlig von den Chelaten 2–7 abweichendes Verhalten weist das Uranylchelate auf, denn die NH-Bande ist nach kürzeren Wellenlängen verschoben (3200 K). Das kann nur so erklärt werden, daß die sekundäre Aminogruppe an der Chelatbildung beteiligt ist, d. h. im Uranylchelate dürfte das SDD fünfzählig auftreten. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von P. PFEIFFER<sup>8)</sup>, dem es nicht gelang, ein Uranylchelate des Bis-Salicylaldehyd-tetramethyldiimins zu erhalten, weil größere Nebenvale n z r i n g e auftreten, die die Instabilität des Chelats erhöhen. Würde die NH-Gruppe im SDD nicht betätigt werden, dann müßte ein Nebenvale n z r i n g mit 8 Ringatomen entstehen. Durch Inanspruchnahme der sekundären Aminogruppe entstehen zwei Nebenvale n z r i n g e, die somit das System stabilisieren. Das Uranylchelate könnte die folgende Konstitution besitzen:



Bei der Betrachtung der Azomethinbande der Chelate zeigt sich nur eine geringfügige Verschiebung im Vergleich zur SCHIFFSchen Base.

Bei der Betrachtung des Kalottenmodells der hergestellten Chelate zeigte sich, daß die günstigste Anordnung der Donatorgruppen diejenige ist, wenn alle 4 in einer Ebene liegen. Die sekundäre NH-Gruppe ist durch die starren Äthylbrücken an der Mitbeteiligung der Chelatbildung behindert. Lediglich das Uranylchelate scheint diese Regel zu durchbrechen.

Im folgenden sollen die einzelnen Chelate charakterisiert werden:

### Co(II)-Chelat

Die qualitative Aussage des Kalottenmodells, das magnetische Moment im Ausmaß eines ungepaarten Elektrons und die daraus resultierende  $dsp^2$ -Hybridisation, sowie eine unmerkliche Verschiebung der NH-Bande im IR-Spektrum im Vergleich zu SDD sind Beweise für die planare Struktur dieses Chelates. Die 4 Donatoratome liegen in einer Ebene, während die Benzolkerne einen Winkel mit der Koordinationsebene bilden. Durch die beiden Äthylengruppen tritt eine erzwungene cis-Konfiguration auf. Der Beweis der planaren Struktur wird auch durch die Farbe des Chelats bestärkt. MELLOR hat ohne Ausnahme festgestellt, daß alle braun gefärbten Cobaltchelate planare Struktur besitzen.

<sup>8)</sup> P. PFEIFFER u. Mitarb., J. prakt. Chem. [2] 149, 226 (1937).

### Cu(II)-Chelat

Wie für das Cobaltchelate so ist auch für dieses  $dsp^2$ -Hybridisation mit planarer Anordnung der Donatorgruppen anzunehmen. Auch hier liegt erzwungene cis-Konfiguration vor.

### Zn(II)-Chelat

Infolge der  $d^{10}$ -Anordnung der Valenzelektronen des Zentralatoms scheidet die planare Anordnung der Hybridbahnen aus. Die vier  $sp^3$ -Hybridbahnen richten sich nach den 4 Ecken eines Tetraeders aus.

### V<sup>IV</sup>O-Chelat

Die aus dem IR-Spektrum hervorgehende vierzählige Betätigung des Liganden am Zentralatom deutet darauf hin, daß in diesem Chelat planare Anordnung der Donatorgruppen besteht. Die Tatsache, daß viele Vanadinchelate Cotton-Effekt zeigen, spricht ebenfalls dafür. Das Vanadin tritt in diesem Chelat vierwertig auf, obwohl als Ausgangssubstanz  $V_2O_5$  eingesetzt wurde. Bei der Chelatbildung muß deshalb eine Reduktion des Vanadins eintreten. Dies steht im Einklang mit anderen Arbeiten<sup>8)</sup>.

### U<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>-Chelat

Aus dem IR-Spektrum des Uranylchelats ist ersichtlich, daß der Ligand gegenüber diesem Zentralatom möglicherweise seine fünf Koordinationsstellen betätigt. Damit scheidet die planare Konfiguration aus. Ob die räumliche Ausrichtung der Hybridbahnen vorliegt, könnte durch Untersuchung des Uranylchelats auf optische Aktivität festgestellt werden. Wenn es gelingt, optische Isomere zu trennen, ist der Beweis für die räumliche Anordnung der Donatorgruppen um das Zentralatom erbracht.

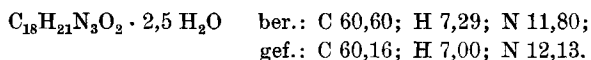
Für die Nickel- und Eisenchelate liegen keine eindeutigen Beweise für eine bestimmte Anordnung der Hybridbahnen vor.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Darstellung des Bis-salicylaldehyd- $\beta,\beta'$ -diiminodiäthylamins (SDD)

2 Mole, mit Calciumcarbonat geschüttelter Salicylaldehyd, wurden in 1 Liter siedendem Alkohol gelöst und anschließend 1 Mol Diäthylentriamin in der Siedehitze zugesetzt. Darauf setzte eine lebhafte Wärmeentwicklung ein, die den Alkohol zum Sieden brachte. Dann wurde noch 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung wurde der Alkohol im Vakuum abgezogen. Dabei hinterblieb ein orangerotes, stark viskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Auch eine Destillation im Hochvakuum führte zu keinem einheitlichen Produkt. Deshalb wurde das Öl in absolutem Äther aufgenommen und 5mal mit  $n/20$  HCl geschüttelt, um das überschüssige Amin zu

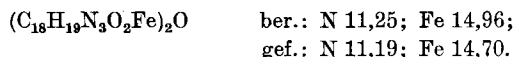
entfernen. Die abgetrennte ätherische Phase wurde dann mit Bisulfit-Lösung geschüttelt, wobei der überschüssige Salicylaldehyd als feste Aldehydbisulfitverbindung ausfiel. Die abgetrennte ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein fester gelber Rückstand, der aus 72proz. Alkohol umkristallisiert wurde.



## II. Darstellung der Chelate

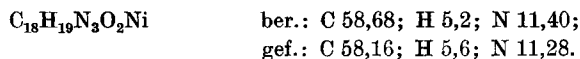
### 1. Darstellung des Fe-Chelats

2,36 g  $\text{Fe}^{3+}$ -tris-Salicylaldehyd wurden in Chloroform suspendiert und eine Lösung von 0,9 g Diäthylentriamin in 20 ml Chloroform in der Wärme zugegeben. Danach wurde 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der Festkörper ging während dieser Zeit in Lösung. Nach dem Abkühlen wurde die Chloroformlösung mit Äther versetzt, wobei sich eine rotbraune Substanz abschied.



### 2. Darstellung des Ni-Chelats

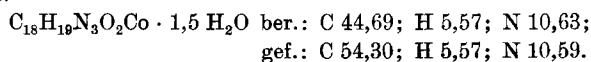
2,05 g der als Öl anfallenden SCHIFFSchen Base SDD wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 0,83 g  $\text{Ni}^{2+}$  Acetat in 40 ml Methanol versetzt. Nach mehrstündigem Kochen am Rückfluß hatte die Reaktionslösung eine deutlich tiefrote Färbung angenommen. Nach dem Abkühlen erfolgte die Einengung auf ein Volumen von 15–20 ml. Nun schieden sich gelbliche Kristalle aus. Sie wurden abfiltriert, gewaschen und getrocknet.



Die Darstellungsweise über das Nickelsalicylaldehyd-Chelat führte zu analoger Zusammensetzung des Chelats.

### 3. Darstellung des Co-Chelats

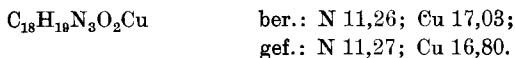
In einem 250 ml Zweihalskolben wurden 16,8 g  $\text{Co}^{2+}$ -bis-salicylaldehyd in 100 ml Chloroform suspendiert und 5,75 g Amin in 50 ml Chloroform zugetropft. Dann erfolgte ein 2- bis 3stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad, währenddessen laufend Stickstoff durchgeleitet wurde. Im Laufe der Zeit entstand eine schwarzbraune Lösung, die nach dem Erkalten mit absolutem Äther versetzt wurde. Dabei fiel das Co-Chelat als dunkelbraune Substanz an. Sie wurde im Exsikkator über Calciumchlorid 2 Tage getrocknet. Außerdem wurde dafür Sorge getragen, daß sie nicht mit Luftsauerstoff in Berührung kam. Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme zeigte, daß die Substanz von fein kristalliner Beschaffenheit war.



### 4. Darstellung des $\text{Cu}^{2+}$ -Chelats

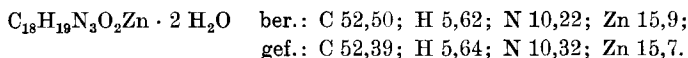
14,3 g Cu-Aldehydchelate wurden in 700 ml Alkohol gelöst und mit 4,8 g Diäthylentriamin auf dem Wasserbad 3 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen fiel eine intensiv grün-

gefärbte pulverige Substanz aus. Diese wurde in heißem Chloroform gelöst, vom Ungelösten abgetrennt und zur Kristallisation im Eisschrank aufbewahrt. Dabei schieden sich blaue Kristalle aus. Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme bewies die eindeutig kristalline Struktur des Chelats.



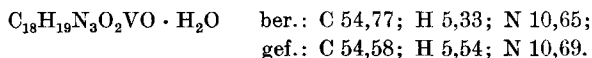
#### 5. Darstellung des Zink<sup>2+</sup>-Chelats

1,63 g Zinkaldehydchelate und 0,6 g Diäthylentriamin in 150 ml Chloroform wurden unter häufigem Umschütteln 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das nichtumgesetzte Aldehydchelate wurde abfiltriert und die Lösung abgekühlt. Dann wurde Äther zugegeben, worauf das Chelate nach 10 Minuten ausfiel. Dieses wurde in Pyridin gelöst und mit Äther umgefällt. Das Chelate fiel als gelbliches Pulver an. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahme zeigte keine kristalline Struktur.



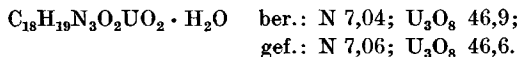
#### 6. Darstellung des Vanadin-Chelats

3,96 g in Chloroform gelöster fester SCHIFFScher Base SDD wurden mit 1,1 g Vanadin-pentoxyd in einer Stickstoffatmosphäre 7 Stunden am Rückfluß erhitzt. Häufig erfolgte Schütteln des Reaktionsgemisches. Während der Reaktion nahm die Lösung eine tiefgrüne Färbung an. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen  $\text{V}_2\text{O}_5$  wurde die Lösung eingeeengt. Dann erfolgte Zugabe von Äther. Das Vanadylchelate schied sich langsam in Form grüner Nadeln ab.



#### 7. Darstellung des Uranyl-Chelats

Die Darstellung des Uranyl-Chelats erfolgte mit der öligen SCHIFFSchen Base in der Kälte. Die alkoholische Lösung der SCHIFFSchen Base wurde mit einer alkoholischen Uranyl-Acetatlösung versetzt bis der anfänglich orange Farbton in einen deutlich roten umschlug. Nach 30 Minuten setzte langsam die Kristallisation ein, wobei sich das Uranylchelate als orangerote Nadeln abschied.



Halle, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1963.