

Aluminium(III)-derivate zweiwertiger, dreizähliger *Schiffscher* Basen

Von

J. P. Tandon und R. N. Prasad

Aus dem Chemistry Department der Universität Rajasthan,
Jaipur, Indien

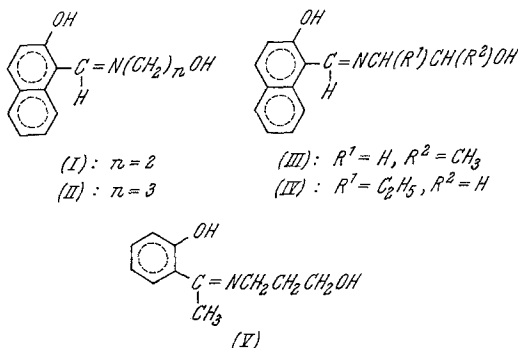
(Eingegangen am 12. Dezember 1972)

Aluminium(III) Derivatives of Bifunctional Tridentate Schiff Bases

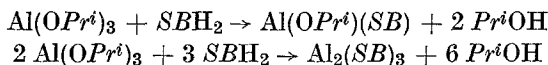
Several new *Schiff* base derivatives of aluminium have been synthesized by the reaction of aluminium isopropoxide with the *Schiff* bases having the donor system, O—N—O. The reactions in 1 : 1 and 2 : 3 molar ratios [$\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$: *Schiff* base] have yielded $\text{Al}(\text{OPr}^i)(\text{SB})$ and $\text{Al}_2(\text{SB})_3$ types of products [where SB^- represents the anion of the *Schiff* base and $\text{SBH}_2 =$ (2-hydroxy-1-naphthylidene)-2-hydroxyethylamine, (2-hydroxy-1-naphthylidene)-3-hydroxy-1-propylamine, (2-hydroxy-1-naphthylidene)-2-hydroxy-1-propylamine, (2-hydroxy-1-naphthylidene)-1-hydroxy-*sec.*-butylamine and (o-hydroxyacetophenone)-3-hydroxy-1-propylimine, resp. In these resulting mono-isopropoxy aluminium *Schiff* base and dialuminium tris-*Schiff* base derivatives, the central aluminium atom appears to be penta- and tetracoordinated, resp., as indicated by their dimeric and monomeric states determined ebullioscopically. The infrared spectra of the resulting derivatives have also been recorded and tentative assignments have been made.

Einleitung

Im großen und ganzen wurden die Verbindungen von *Schiffschen* Basen mit Übergangsmetallen und Nichtübergangsmetallen erst in den letzten Jahren eingehender untersucht^{1, 2}. In früheren Arbeiten aus unseren Laboratorien^{3, 4} haben wir darauf hingewiesen, daß sich die Alkoxide der Metalle der Gruppen IV und V gut zur Herstellung von Verbindungen dieser Elemente mit *Schiffschen* Basen eignen. In der vorliegenden Arbeit können wir über die Reaktion des Aluminiumisopropylats mit jenen zweiwertigen, dreizähligen *Schiffschen* Basen berichten, die man durch Kondensation von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd oder o-Hydroxyacetophenon mit Hydroxyalkylaminen erhält, also:



Diese Basen reagieren im Molverhältnis 1 : 1 bzw. 2 : 3 mit Aluminiumisopropylat gemäß:



Besondere Vorsichtsmaßnahmen galten dem Ausschluß von Wasser. Alle Reaktionen wurden in wasserfreiem Benzol durchgeführt. Die Produkte entstanden in fast quantitativer Ausbeute. Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Molgewichtsbestimmung ließen sich plausible Strukturen ableiten.

Die Autoren danken Herrn Prof. *R. C. Mehrotra*, Vorstand des Chemistry Departments der Universität Rajasthan, Jaipur, für die zur Verfügung gestellten Arbeitsmöglichkeiten. Einer von uns (*R. N. P*) dankt dem Council of Scientific and Industrial Research, New Dehli, für die Gewährung einer Junior Research Fellowship.

Experimenteller Teil

Bei allen Versuchen wurden die Glasapparaturen (Quickfit-Verbindungen) sorgfältig wasserfrei gehalten. Zur Fraktionierung verwendeten wir eine 30-cm-Füllkörperkolonne (Raschig-Ringe) mit dem Spezialkopf F 15.

Reagentien

Benzol (B.D.H.) wurde mehrere Stdn. mit Na-Draht gekocht und verbleibende Wasserspuren im Azeotrop mit Äthanol entfernt. Aluminiumisopropylat (B.D. H.) wurde vor der Verwendung unter vermindertem Druck destilliert (85 °C/0,6 mm) und die Reinheit durch Elementaranalyse überprüft.

Herstellung der *Schiffschen Basen*

Zu einer heißen Lösung von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd in absol. Äthanol gaben wir eine äquimol. Menge des betreffenden Hydroxyalkylamins und erhitzen noch 2 Stdn. Die *Schiffsche Base* kristallisierte beim Erkalten aus und wurde durch Umkristallisation gereinigt.

(I) (2-Hydroxy-1-naphthyliden)-2-hydroxyäthylamin, $C_{13}H_{13}NO_2^*$. Gelbe Nadeln, Schmp. 152—154 °C.

(II) (2-Hydroxy-1-naphthyliden)-3-hydroxy-1-propylamin, $C_{14}H_{15}NO_2^*$. Gelber Festkörper, Schmp. 120 °C.

(III) (2-Hydroxy-1-naphthyliden)-2-hydroxy-1-propylamin, $C_{14}H_{15}NO_2^*$. Gelber Festkörper, Schmp. 150—151 °C.

(IV) (2-Hydroxy-1-naphthyliden)-1-hydroxy-*sec.*-butylamin, $C_{15}H_{17}NO_2^*$. Brauner Festkörper; beginnt bei 163 °C/0,6 mm zu siedend, zersetzt sich aber sofort.

(V) *o*-Hydroxyacetophenon-3-hydroxy-1-propylimin, $C_{11}H_{15}NO_2^*$. Gelber Festkörper, Sdp. 160 °C/0,5 mm.

o-Hydroxyacetophenon-3-hydroxypropylimin erhielten wir durch mehrstdg. azeotrope Wasserabscheidung aus einer äquimolaren benzol. Lösung der Komponenten; Reinigung durch Destillation.

Herstellung der Aluminium—*Schiffsche* Base-Verbindungen

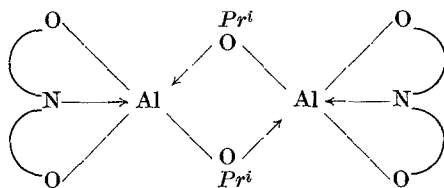
Eine berechnete Menge der *Schiffschen* Base wurde zu einer benzol. Lösung von Aluminiumisopropylat gegeben. Der sich bildende Isopropylalkohol wurde über eine Kolonne im azeotropen Gemisch mit Benzol entfernt und aus seiner Menge im Destillat der Fortgang der Reaktion beurteilt. Überschüss. Benzol wurde im Vak. entfernt und die zurückbleibenden, festen Reaktionsprodukte 2 bis 3 Stdn. bei 50—60 °C/0,5 mm getrocknet. Die physikalischen Eigenschaften und die Analysenergebnisse findet man in Tab. 1.

Analysenmethoden und physikalische Messungen

N wurde nach Kjeldahl, Aluminium als Oxinat und Isopropylalkohol durch Oxydation mit *n*- $K_2Cr_2O_7$ in 12,5proz. $H_2SO_4^5$ bestimmt. Zur Ermittlung des Molekulargewichts verwendeten wir ein Halbmikroebulliometer (Gallenkamp) mit Thermistorregistrierung. Die IR-Spektren (Nujol) wurden mit einem Perkin-Elmer 337 IR-Gitterspektralphotometer aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Monoisopropoxy-Aluminiumkomplexe mit *Schiffschen* Basen sind, mit Ausnahme des Komplexes mit *o*-Hydroxyacetophenon-3-hydroxy-1-propylimin, in Benzol ziemlich gut löslich. Sie sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich, wenn man versucht, sie unter vermindertem Druck zu destillieren. Der Grad der Molekülassoziation ist ~ 2 . Dies läßt sich zwanglos durch Brückenbildung über die Isopropoxygruppe erklären:



(HO—N—OH soll die *Schiffsche* Base andeuten.)

* Die Analyse (CH, N) bestätigte die erwartete Bruttoformel.

Tabelle 1. Komplexe von Aluminium-triisopropoxid mit bifunktionellen tridentaten *Schiffschen* Basen. Die Komplexe sind (mit Ausnahme von 2) löslich in Benzol, gelblich bis dunkelbraun gefärbt (1 ist rosa). Während 1, 2, 3, 5 und 7 bis 260 °C nicht schmelzen, beginnt die Zersetzung der übrigen Komplexe bei niedrigeren Temperaturen (210, 215, 220, 230°)

Verb. Nr.	<i>Schiff</i> -base,		Mol-verhältnis	Reaktionsdauer, Stdn.	Bruttoformel und Auswaage, g	Analysen				Assoziation
	g	g				P^{H^+} -OH gef. * (ber.)	Al gef. (ber.)	N gef. (ber.)	MG gef. (ber.)	
1	2,17	I, 2,29	1:1	4	$Al(OP^{H^+})(C_{13}H_{11}NO_2)_{3,20}$	1,14 (1,28)	9,30 (9,02)	4,75 (4,68)	633 (299)	2,1
2	1,08	I, 1,71	2:3	4	$Al_2(C_{13}H_{11}NO_2)_3$ 1,60	0,90 (0,95)	7,86 (7,78)	6,06 (6,06)	—	—
3	1,36	II, 1,53	1:1	2	$Al(OP^{H^+})(C_{14}H_{13}NO_2)_{2,09}$	0,77 (0,80)	8,64 (8,62)	4,45 (4,47)	635 (313)	2,0
4	1,24	II, 2,09	2:3	2	$Al_2(C_{14}H_{13}NO_2)_3$ 2,00	0,98 (1,09)	7,37 (7,34)	5,72 (5,71)	—	—
5	1,84	III, 2,07	1:1	3	$Al(OP^{H^+})(C_{14}H_{13}NO_2)_{2,82}$	1,03 (1,08)	8,50 (8,62)	4,50 (4,47)	658 (313)	2,1
6	1,51	III, 2,55	2:3	3	$Al_2(C_{14}H_{13}NO_2)_3$ 2,73	1,20 (1,34)	7,23 (7,34)	5,71 (5,71)	740 (735)	1,0
7	1,17	IV, 1,40	1:1	4	$Al(OP^{H^+})(C_{15}H_{15}NO_2)_{1,86}$	0,67 (0,69)	8,42 (8,25)	4,33 (4,28)	—	—
8	1,04	IV, 1,86	2:3	4	$Al_2(C_{15}H_{15}NO_2)_3$ 1,98	0,84 (0,92)	6,75 (6,94)	5,38 (5,40)	—	—
9	1,13	V, 1,07	1:1	4	$Al(OP^{H^+})(C_{11}H_{13}NO_2)_{1,53}$	0,64 (0,66)	9,54 (9,73)	5,09 (5,05)	—	—
10	1,10	V, 1,56	2:3	4	$Al_2(C_{11}H_{13}NO_2)_3$ 1,69	0,93 (0,97)	8,42 (8,60)	6,63 (6,69)	634 (627)	1,0

* Im Azeotrop.

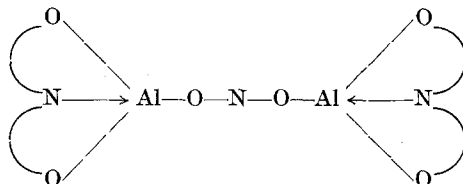
Tabelle 2. Infrarot-Spektren der Aluminiumkomplexe (in cm^{-1})

		Verb.-Nr.										Vorläufige Zuordnung
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
2900 sb	2900 sb	2900 sb	2900 sb	2900 sb	2900 sb	2900 sb	2900 sb	2900 sb	2900 sb	2900 sb	2900 sb	ν C—H
1632 s	1630 vs	1625 vs	1625 vs	1630 s	1630 s	1620 s	1620 s	1610 s	1610 s	1610 s	1610 s	ν C=N
1552 m	1552 m	1558 s	1558 s	1552 m	1552 m	1558 m	1558 m	1558 m	1558 m	1552 s	1552 s	ν C=C
1465 vs	1465 vs	1455 vs	1455 vs	1468 vs	1468 vs	1460 vs	1460 vs	1460 vs	1460 vs	1460 s	1460 s	δ C—H
1382 s	1382 s	1380 s	1380 s	1382 s	1388 s	1388 s	1382 s	1382 s	1382 s	1382 s	1382 s	} δ CH ₃ sym., CH ₂ wagg.
1325 m	1325 m	1320 m	1320 m	1320 m	1320 m	1320 m	1320 m	1322 m	1322 m	1335 s	1335 s	
1290 s	1290 s	1292 s	1292 s	1288 s	1288 s	1290 s	1290 s	1290 s	1250 m	1250 m	1266 s	} ν C—O (aryl—O)
1234 m	1236 m	1240 m	1240 m	1238 m	1238 m	1236 m	1236 m	1230 m	1230 m	1238 s	1238 s	
1170 s	1170 s	1172 s	1172 s	1170 s	1170 s	1172 s	1172 s	1172 s	1150 s	1150 s	1163 m	} ν C—O—Al + ν C—O
1150 m	1129 m	1145 m	1145 m	1150 m	1150 m	1150 m	1150 m	1150 m	1126 s	1126 s	1136 m	
1125 m		1126 m	1127 m	1126 m	1128 m	1128 m	1128 m	1128 m	1078 m	1078 m	1066 s	
1075 w	1085 s	1065 s	1061 s	1075 m	1072 m	1074 m	1074 m	1052 s	1060 s	1060 s	1066 s	
1049 s	1052 s			1050 m	1052 m	1050 m	1050 m	1052 s	1050 m	1050 m	1066 s	
	1025 w	1022 w	1025 w	1015 m	1017 m	1026 w	1026 w	1026 w	1030 w	1030 w	1036 m	
						1014 w	1014 w	998 w	1009 s	1009 s	1036 m	
978 m	986 s	982 m	982 m			998 w	998 w	998 w			957 s	} ν C—O sym. + ν C—C
969 s	969 s	969 s	971 s	958 s	958 s	975 s	975 s	975 s	964 s	964 s	957 s	
922 m	920 m	938 m		932 w	928 w	940 m	940 m	935 m	928 m	928 m	909 w	

850 m	857 w	885 w	870 m	872 w	870 w	875 m	888 w	C—H out of plane
	845 w	850 m	845 m	849 m	849 m	848 m	857 m	
820 s	820 vs	820 vs	820 vs	820 vs	820 vs	835 w	832 w	
762 m	762 m	760 m	762 m	760 m	760 m	758 s	760 s	2 benachbarte H-Atome (arom.)
738 s	745 s	740 vs	740 vs	740 vs	740 vs	740 s		
	734 s							4 H-Atome (arom.)
720 m	718 w	719 w	725 w	720 vw	720 vw	720 w	728 w	
670 m	670 m	675 m	670 m	672 m	670 m	692 m	672 m	
665 m	648 m	630 m	647 m	655 m	658 m	670 s	652 m	Al—O
							638 m	
648 m	592 s	595 s		620 m	625 m	628 s	610 m	
580 m	545 m	550 m	570 m	585 m	552 m	570 m	568 m	Ringschwingungen (out of plane)
552 w	535 m	529 m		548 m	548 m	548 m	546 m	
520 w	516 w	545 w	525 m			535 m		
492 m	490 m	535 m	500 m	500 m	500 m	497 m	492 m	
450 m	455 m	518 m	490 w	480 m		475 m	480 m	
421 m	450 m	460 m	440 m	445 m	445 m	445 m		
	425 m	420 m	420 m	422 m	422 m	422 m		
	410 m	400 w	403 m	415 w	415 w	415 w		

Das Aluminiumatom scheint also fünffach koordiniert zu sein. Die Koordinationszahl 5 ist für Aluminium eher ungewöhnlich, wird aber für einige Verbindungen angenommen, so für Aluminiumisopropylat— β -Dicarbonylkomplexe⁶, Aluminiumhydrid—Aminkomplexe⁷ und die Komplexe von Trialkylaluminium mit Diaminen⁸ und Tetramethyltetrazen⁹.

Die Komplexe $\text{Al}_2(\text{SB})_3$ sind monomer und haben vermutlich folgende Struktur:



Infrarot-Spektren

Tab. 2 zeigt die Absorptionsbanden der Aluminium—*Schiffsche* Basen-Komplexe und ihre vorläufige Zuordnung. Folgende Punkte scheinen bemerkenswert:

a) Das Fehlen einer Absorptionsbande zwischen 3300 und 3100 cm^{-1} deutet darauf hin, daß sowohl die phenolische als auch die alkoholische Hydroxygruppe an der Chelatbildung mit dem Aluminium beteiligt ist. Im Spektrum der *Schiffschen* Basen selbst findet sich hingegen in diesem Bereich eine breite, mittelstarke Bande, die auf Wasserstoffbrücken (intramolekular $\text{O—H} \dots \text{N}$ und intermolekular $\text{O—H} \dots \text{O}$) zurückzuführen ist.

b) Die scharfe, starke Bande bei $1630\text{—}1600\text{ cm}^{-1}$ gehört wahrscheinlich zur Azomethingruppe (>C=N-) und liegt im Komplex und in der freien *Schiffschen* Base annähernd an der gleichen Stelle.

c) Die mittelstarken Absorptionsbanden zwischen 730 und 600 cm^{-1} können der Streckschwingung der Al—O -Bindung zugeordnet werden.

Literatur

- ¹ N. S. Biradar, V. H. Kulkarni und N. N. Sirmakadam, Indian J. Chem. **8**, 838 (1970).
- ² I. Pattison und K. Wade, J. Chem. Soc. **1967**, 1098.
- ³ P. Prashar und J. P. Tandon, Z. Naturforsch. **26 b**, 11 (1971).
- ⁴ S. R. Gupta und J. P. Tandon, Z. Naturforsch. **25 b**, 1231 (1970).
- ⁵ D. C. Bradley und W. Wardlaw, J. Chem. Soc. **1950**, 3450.
- ⁶ R. K. Mehrotra und R. C. Mehrotra, Canad. J. Chem. **39**, 795 (1961).
- ⁷ J. K. Ruff und M. F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2141 (1960).
- ⁸ N. R. Fetter, B. Bartocha, F. E. Brinckman, Jr., und D. W. Moore, Canad. J. Chem. **41**, 1359 (1963).
- ⁹ N. R. Fetter, F. E. Brinckman, Jr., und D. W. Moore, Canad. J. Chem. **40**, 2184 (1962).