

Aluminiumkomplexe *Schiff*scher Basen

Von

J. Uttamchandani, S. K. Mehrotra*, A. M. Bhandari und R. N. Kapoor*

Department of Chemistry, University of Jodhpur, Jodhpur, Indien

(Eingegangen am 7. September 1976)

Al(III) Complexes With Schiff Bases

Reactions of Aluminium isopropoxide with monofunctional bidentate *Schiff* bases, such as salicylidene-*o*-toluidine, salicylidene-*p*-toluidine, 2-hydroxy-1-naphthylmethylidene-*o*-toluidine and 2-hydroxy-1-naphthylmethylidene-*p*-toluidine in different stoichiometric ratios have yielded products of the type $\text{Al}(\text{OPr}^i)_2(\text{SB})$, $\text{Al}(\text{OPr}^i)(\text{SB})_2$, and $\text{Al}(\text{SB})_3$ (where SB^- is the anion of the corresponding *Schiff* base, SBH). Bifunctional tetradentate *Schiff* bases in 1 : 1 and 2 : 3 molar ratios $[\text{Al}(\text{OPr}^i)_3 : \text{SBH}_2]$ yielded insoluble derivatives of the type $\text{Al}(\text{OPr}^i)\text{SB}$ and $\text{Al}_2(\text{SB})_3$ (where SB^- represents the anion of the *Schiff* base SBH_2 and $\text{SBH}_2 =$ bis-salicylaldehyde-*o*-phenylene-diamine or bis-salicylaldehyde-*p*-phenylenediamine). The new *Schiff* base derivatives have been characterized by elemental analyses, infrared spectroscopy and molecular weight determinations.

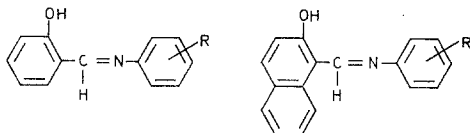
Einleitung

Die Komplexe von *Schiff*schen Basen (SBH) mit Nicht-Übergangsmetallen erweckten beträchtliches Interesse auf dem Gebiete der Koordinationschemie. Von verschiedenen Autoren wurde über Derivate von $\text{Mg}(\text{II})^1$, $\text{Al}(\text{III})^2$, $\text{Ga}(\text{III})^3$, $\text{In}(\text{III})^3$, $\text{Si}(\text{IV})^4$, $\text{Ge}(\text{IV})^5$, $\text{Sn}(\text{IV})^{6-8}$ und $\text{Pb}(\text{IV})^{9-11}$ berichtet. Vor kurzem wurden von *Tandon* und Mitarbeitern¹²⁻¹⁵ die Reaktionen von Aluminiumisopropoxyd mit SBH untersucht und über einige interessante Eigenschaften derselben berichtet. Zur Herstellung einiger neuer Komplexe von $\text{Al}(\text{III})$ haben wir nun eine systematische Untersuchung der Reaktionen von Aluminiumisopropoxyd mit den nachstehenden SBH durchgeführt:

- I Salicylidene-*o*-toluidin;
- II Salicylidene-*p*-toluidin;

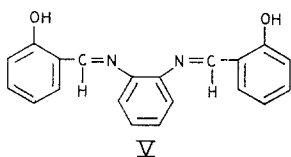
* Department of Chemistry, University of Delhi, Delhi-110007.

- III 2-Hydroxy-1-naphtylmethyliden-o-toluidin;
 IV 2-Hydroxy-1-naphtylmethylidem-p-toluidin;
 V Bis-salicylaldehyd-o-phenylendiamin und
 VI Bis-salicylaldehyd-p-phenylendiamin.

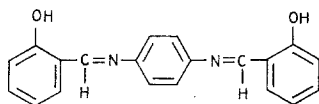


I: R = o - CH₃
 II: R = p - CH₃

III: R = o - CH₃
 IV: R = p - CH₃



V



VI

Experimenteller Teil

Aluminiumisopropoxyd (der Fa. BDH) wurde unter vermindertem Druck (110 °C/2 Torr) vor der Verwendung destilliert. Benzol (der Fa. BDH) wurde über Natriumdraht und anschließend durch azeotrope Fraktionierung in Gegenwart von Äthanol getrocknet. Alle Reaktionen wurden unter wasserfr. Bedingungen durchgeführt.

Die Verbindungen I—IV sind bekannt (Beilsteins Handbuch). Wir haben I—IV aus *EtOH* umkristallisiert, V und VI aus *EtOH*—*CHCl*₃.

N wurde nach *Kjeldahl*, Al als Oxinat bestimmt. Die C,H-Bestimmungen wurden an der Universität von Jammu, Jammu, durchgeführt. Isopropylalkohol wurde durch Oxydation mit *K*₂*Cr*₂*O*₇-Lösung in 12,5proz. *H*₂*SO*₄ bestimmt¹⁶.

Die Molekulargewichte wurden in einem Semimikro-Ebulliometer (Gallenkamp) unter Verwendung eines Thermistorfühlers bestimmt. Die IR-Spektren der *SBH* und ihrer Al-Derivate wurden im Bereiche von 4000—400 *cm*⁻¹ auf einem Perkin-Elmer 621-Spektrophotometer (*KBr*-Pellets) aufgezeichnet.

Reaktionen von Aluminiumisopropoxyd mit *Schiffschen* Basen

Das Verfahren bestand im Wesentlichen im Kochen stöchiometrischer Mengen der entsprechenden Reagentien in wasserfr. Benzol unter Rückfluß an einer Fraktionierkolonne. Der in der Reaktion freigesetzte Iso-

propylalkohol (Pr^iOH) wurde mit Benzol azeotrop gesammelt. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Bestimmung der Menge Pr^iOH in dem Azeotrop festgestellt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über dieselbe Kolonne wurde der Rest des Benzols im Vak. entfernt und der feste Rückstand 3 Stdn. bei 50—60 °C/0,5 Torr getrocknet. Die erhaltenen Produkte zersetzten sich bei der Vakuumdestillation. Einzelheiten der Synthese der Produkte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Umsetzungen von $Al(OPr^i)_3$ (α) mit *Schiffschen* Basen (β)

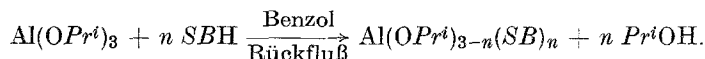
<i>Schiff</i> - Base	Mengen- verhältnis $\alpha : \beta$ Mol/Mol	Rückfluß- dauer, Stdn.	Produkt *	Pr^iOH im Azeotrop, % d. Th.
I	1 : 1	5	VII $Al(OPr^i)_2(SB)$	88,9
I	1 : 2	10	VIII $Al(OPr^i)(SB)_2$	95,2
I	1 : 3	18	IX $Al(SB)_3$	98,1
II	1 : 1	5	X $Al(OPr^i)_2(SB)$	95,4
II	1 : 2	13	XI $Al(OPr^i)(SB)_2$	96,9
II	1 : 3	15	XII $Al(SB)_3$	93,7
III	1 : 1	8	XIII $Al(OPr^i)_2(SB)$	100
III	1 : 2	14	XIV $Al(OPr^i)(SB)_2$	98,4
III	1 : 3	20	XV $Al(SB)_3$	96,8
IV	1 : 1	7	XVI $Al(OPr^i)_2(SB)$	91,3
IV	1 : 2	11	XVII $Al(OPr^i)(SB)_2$	97,8
IV	1 : 3	14	XVIII $Al(SB)_3$	95,2
V	1 : 1	12	XIX $Al(OPr^i)(SB)$	93,3
V	2 : 3	14	XX $Al_2(SB)_3$	93,9
VI	1 : 1	12	XXI $Al(OPr^i)(SB)$	93,2
VI	2 : 3	14	XXII $Al_2(SB)_3$	94,9

* Die Komplexe sind gelbe Feststoffe oder Schäume, die richtige Al- und N-Werte gaben. Während die Komplexe mit dem Molverhältnis 1 : 3 auch gute CH-Werte lieferten, liegen die CH-Werte der übrigen Komplexe zu niedrig.

Ergebnisse und Diskussion

Eine systematische Untersuchung der Reaktionen von $Al(OPr^i)_3$ mit monofunktionellen, zweizähligen *Schiffschen* Basen (I—IV) in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen lieferte Produkte der allgemeinen Formeln $Al(OPr^i)_2(SB)$, $Al(OPr^i)(SB)_2$ und $Al(SB)_3$, welche gelbe, in Benzol lösliche Feststoffe darstellen.

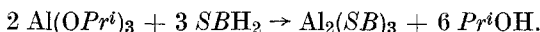
Die Reaktionen von $Al(OPr^i)_3$ mit den *SBH* I—IV können dargestellt werden durch die Formel



Mit den bifunktionellen, vierzähligen *Schiffschen* Basen SBH_2 V und VI reagiert Aluminiumisopropoxyd in wasserfreiem Benzol in den Molverhältnissen 1 : 1 und 2 : 3 und liefert unlösliche Produkte entsprechend den Formeln



und

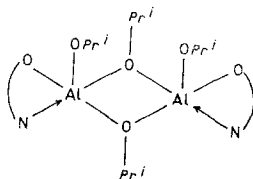


Alle Reaktionen verlaufen recht leicht und die entstehenden Produkte können in quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Die Komplexe sind hydrolysierbar und im Vak. nicht destillierbar.

Wasserfreies $AlCl_3$ reagiert mit o-Toluidin oder p-Toluidin in Benzol zu Addukten der allgemeinen Formel $Al(RNH_2)Cl_3$ ¹⁷, worin $R = o-MeC_6H_4$ oder $p-MeC_6H_4$ ist. Aus p-Nitro- oder p-Hydroxybenzaldehyd und p- oder o-Phenylendiamin erhaltene SB reagieren mit wasserfreiem $AlCl_3$ zu Produkten der allgemeinen Formeln $(AlCl_3)_2L$ und $(AlCl_3)_3L^2$, worin $L =$ *Schiffsche* Base ist. Außer den oben beschriebenen Addukten bildet $Al(OPr^i)_3$ auch Chelatverbindungen mit SBH , wie *Tandon* und Mitarbeiter¹²⁻¹⁵ berichtet haben.

In unserer vorliegenden Arbeit berichten wir zum erstenmal über einige neue Chelate, bei welchen Hinweise dafür bestehen, daß sie die Koordinationszahlen fünf und sechs aufweisen, und die durch Reaktion von $Al(OPr^i)_3$ mit *Schiffschen* Basen in benzolischem Milieu synthetisiert wurden.

Auf Grund der Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und IR-Spektren werden wahrscheinliche Strukturen vorgeschlagen. Die Reaktionen von Aluminiumisopropoxyd mit den monofunktionellen, zweizähligen SB I—IV im Molverhältnis 1 : 1 lieferten die Diisopropoxyaluminium-Derivate der SBH . In siedendem Benzol erwiesen sich diese als dimer, wobei die Dimerisierung wahrscheinlich über Brückenbindungen der Isopropoxygruppen erfolgt und beide Aluminiumatome anscheinend penta-koordiniert sind (Formel A)

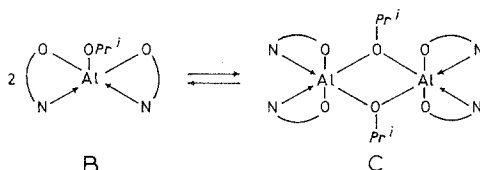


A

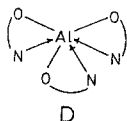
(warin $\left(\begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix}\right)$ das Molekül der *Schiffschen* Base darstellt.)

Tandon und *Prasad* berichteten über Komplexe *Schiffscher* Basen mit $Al(III)$ mit der Koordinationszahl fünf¹²⁻¹⁵.

Durch Reaktion von Aluminiumisopropoxyd mit den *SBH* I—IV im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2 erhielt man Monopropoxyaluminiumverbindungen mit 2 *SB*. Diese zeigten eine teilweise Assoziation ihrer Moleküle (Bereich 1,2 bis 1,6) infolge eines Gleichgewichtes zwischen der monomeren (**B**) und dimeren (**C**) Species.



Die Aluminiumkomplexe mit drei *SBH*, $\text{Al}(\text{SB})_3$, sind monomer in siedendem Benzol und das zentrale Aluminiumatom scheint in diesen Verbindungen (**D**) die stabile Koordinationszahl sechs anzunehmen.



Leider konnte infolge der beschränkten Löslichkeit der Komplexe XIX—XXII in organischen Lösungsmitteln deren Molekulargewicht nicht bestimmt werden. Die wahrscheinlichen Strukturen, XIX (dimer) und XX (monomer), haben die Koordinationszahl sechs (s. Formelbilder XIX und XX).

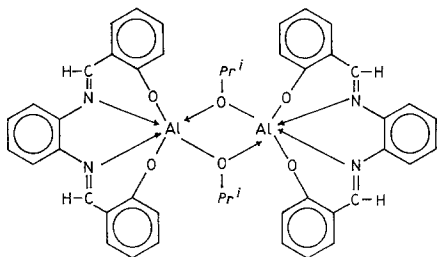
IR-Spektren

In den *Schiffschen* Basen und in deren Metallkomplexen bleibt die C=N-Bande fast unverändert^{12–15, 18} und tritt in beiden Fällen im Bereiche von 1605—1620 cm^{-1} auf.

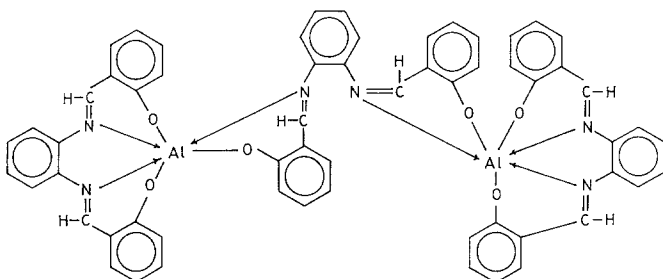
Die in den *Schiffschen* Basen I, II, V und VI auftretende starke Bande um 1280 cm^{-1} wird, in Anbetracht der früheren Zuordnungen^{6, 10, 20}, der phenolischen C—O-Valenzschwingung zugeordnet. In den Komplexen VII—XII, XXI und XXII zeigt diese Bande keine deutliche Verschiebung, demnach scheint diese Frequenz auf die Chelatbildung nicht empfindlich zu reagieren. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von *Sokolov* und Mitarbeitern²¹ und *Biradar* und *Kulkarni*⁶ gemacht. In den Komplexen XIX und XX verschiebt sich jedoch die C—O-Bande nach 1325 cm^{-1} , was auf die Bildung einer Aluminium—Sauerstoffbindung mit dem Sauerstoff der OH-Gruppe der *Schiffschen* Base hindeutet. Die C—O-Valenzschwingung der *SBH* III und IV bei etwa 1300 cm^{-1} tritt bei den Komplexen XIII—XVIII zwischen 1304 und 1344 cm^{-1} auf.

Das Verschwinden der, auf intramolekulare Wasserstoffbrücken-

bindungen der OH-Gruppe zurückzuführenden, schwachen und breiten Banden im Bereiche von 2600—2800 cm^{-1} bei den Komplexen der SBH Basen V und VI, sowie im Bereiche von 3100—3300 cm^{-1} bei den Komplexen der SBH I—IV zeigt die Komplexbildung an.



XIX



XX

Bei den Aluminiumderivaten der SBH können der Al—O-Valenzschwingung Frequenzen im Bereiche von 587—620 cm^{-1} zugeordnet werden¹²⁻¹⁵.

Als Beispiele geben wir an:

VII: C=N (stretch.) 1620 (s), Ar—O (stretch.) 1290 (s), Al—O (stretch.) 600 (m);

VIII: 1613, 1280, 592;

IX: 1619, 1283, 590;

XIX: 1612, 1325, 613;

XX: 1611, 1325, 615.

Literatur

¹ R. P. Houghton, J. Chem. Soc. C **20**, 2030 (1967).

² Ml. Genchev und P. Stancheva, Plovdiv Mat., Fiz., Khim., Biol. **8**, 95 (1970).

³ S. S. Lyapina, V. V. Mishchenko, E. P. Trailina, I. A. Savich und V. I. Spitsyn, Dokl. Akad. Nauk SSSR **190**, 593 (1970).

- ⁴ R. N. Prasad und J. P. Tandon, Acta Chim. [Budapest] **80**, 447 (1974).
- ⁵ V. L. Shelepina, O. A. Osipov, O. E. Shelepina, A. D. Garnovskii und L. V. Oriova, Zh. Neorg. Khim. **14**, 3276 (1969).
- ⁶ N. S. Biradar und V. H. Kulkarni, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 3781 (1971).
- ⁷ K. Kawakami, M. Miya-Uchi und T. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 3773 (1971).
- ⁸ S. N. Poddar und N. S. Das, Indian J. Chem. **12**, 1105 (1974).
- ⁹ N. S. Biradar und V. H. Kulkarni, Indian J. Chem. **8**, 838 (1970).
- ¹⁰ N. S. Biradar, V. H. Kulkarni und V. B. Mahak, Indian J. Chem. **9**, 1410 (1971).
- ¹¹ S. N. Poddar und N. S. Das, J. Indian Chem. Soc. **50**, 431 (1973).
- ¹² J. P. Tandon und R. N. Prasad, Mh. Chem. **104**, 1064 (1973).
- ¹³ J. P. Tandon und R. N. Prasad, Z. Naturforsch. **28 b**, 63 (1973).
- ¹⁴ R. N. Prasad und J. P. Tandon, Z. Naturforsch. **28 b**, 153 (1973).
- ¹⁵ R. N. Prasad und J. P. Tandon, J. Inorg. Nucl. Chem. **36**, 1473 (1974).
- ¹⁶ D. C. Bradley und W. Wardlaw, J. Chem. Soc. **1950**, 3450.
- ¹⁷ S. Prasad und L. Prasad Pandey, J. Proc. Inst. Chemists [India] **36**, 293 (1964).
- ¹⁸ B. D. Sarma und J. C. Bailar, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5476 (1955).
- ¹⁹ C. S. Marvel, S. A. Aspey und E. A. Dudley, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4905 (1956).
- ²⁰ J. E. Kovacic, Spectrochim. Acta **23 A**, 183 (1967).
- ²¹ V. P. Sokolov, V. A. Kogan, O. A. Osipov und L. G. Kolomin, Zh. neorg. Khim. **14**, 2401 (1969); Chem. Abstr. **71**, 119143e (1969).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. R. N. Kapoor
Department of Chemistry
University of Delhi
110007 Delhi
Indien