

KETTENLÄNGENEFFEKTE IN PARAFFINEN—VIII¹

DIE VERSCHIEBUNG DER UV-MAXIMA VON EISEN(III)-CHELATEN VERSCHIEDEN SUBSTITUIERTER β -DICARBONYLVERBINDUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ALKYLKETTENLÄNGE

A. SCHÜTTLER, U. KRAATZ, H. WAMHOFF und F. KORTE

Organisch-Chemisches Institut der Universität D 53 Bonn

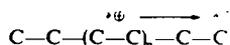
(Received in Germany 16 May; Received in the UK for publication 22 June 1972)

Zusammenfassung—Die UV-Spektren von Eisen(III)-chelaten alkylsubstituierter β -Dicarbonylverbindungen werden untersucht; eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von zunehmender Alkylkettenlänge wird beobachtet. Dieser Effekt wird durch eine induktive Wechselwirkung der innerhalb der Paraffinkette delokalisierten σ -Elektronen mit dem Metallchelate erklärt.

Abstract—The UV spectra of iron(III)-chelates obtained from alkyl-substituted β -dicarbonyl compounds have been investigated and a bathochromic shift of the absorption maxima with increasing alkyl chain length has been observed. This effect can be explained by inductive interaction of the σ -electrons delocalized in the paraffin chain with the metal chelate.

AUFBAUEND auf den Arbeiten von Sir Robert Robinson^{3a} konnten wir zeigen, dass Alkylsubstituenten mit steigender Gliederzahl auf die Nitrierung von Methyl-alkylhydrochinonäthern^{3b} und auf das leichtverschiebbare Keto-Enol-Gleichgewicht von β -Dicarbonylverbindungen¹ einen messbaren Einfluss ausüben. Da ein induktiver Effekt auf die Lage des chelatisierenden Protons zwangsläufig zu einer Veränderung des elektronischen Zustandes im Chelatring führen muss, haben wir die UV-Absorption von Eisen-(III)-chelaten einiger alkylsubstituierter β -Dicarbonylverbindungen in Abhängigkeit von der Kettenlänge untersucht. Eine solchermaßen sukzessive elektronische Beeinflussung des Chelatringes sollte dann zu einer Verschiebung der charge-transfer-Absorptionsbanden führen.

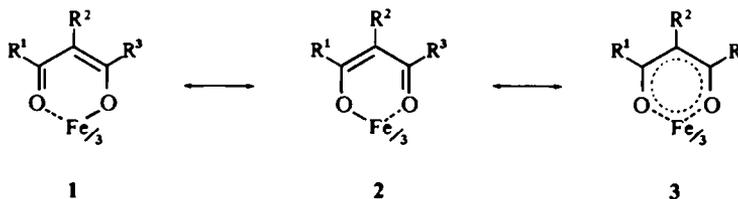
Jener elektronische Einfluss induktiver Art, den eine Alkylgruppe auf ein Acceptor-System ausüben kann, wird durch ein früher vorgeschlagenes "Stäbchenmodell" folgendermaßen erklärt⁴: Im C—C Bindungsgerüst der Alkylkette besitzen die σ -Elektronen eine gewisse Beweglichkeit zwischen ihren Ladungsschwerpunkten. Befindet sich eine solche Alkylkette als Substituent an einem Elektronenacceptor, z.B. einem Aromatenkern oder—wie im vorliegenden Fall—einem Chelatring, so wird innerhalb der Alkylkette die Ausbildung einer Ladungsverteilung diskutiert, deren induktiver Einfluss am Kettenende zur Wirkung kommt:



Durch die Wahl geeigneter sensibler Acceptoren-Systeme kann man diesen Effekt experimentell nachweisen. Rechnungen nach der Extended Hückel Theorie⁵ sowie neuere experimentelle Ergebnisse bei der Nitrierung von Aryl-Alkylverbindungen⁶ stützen diese Modellvorstellung.

Ein Substituenteneinfluss auf die Lage der Absorptionsbanden von Fe-III-chelaten der β -Dicarbonylverbindungen ist schon früher an einzelnen Beispielen untersucht worden,⁷ jedoch nie unter dem Gesichtspunkt, homologe Reihen durchzumessen. Ausserdem stehen die früher erhaltenen Ergebnisse zum Teil im Widerspruch mit dort geäußerten Vermutungen einer Rotverschiebung bei Eisen-(III)-chelaten α -alkylsubstituierter β -Dicarbonylverbindungen.⁷

Wie neuere Untersuchungen lehren, liegen in den Metallchelaten die Bindungsverhältnisse nicht fixiert wie in 1 oder 2 vor, sondern es wird eine mesomere Struktur 3 mit delokalisierten Doppelbindungen diskutiert.^{8,9}



Auf Grund der beim Acetylaceton gefundenen Ergebnisse¹⁰ darf man annehmen, dass die Komplexe Eisen:β-Dicarbonylverbindung im Verhältnis 1:3 vorliegen, was in den Formeln jeweils durch Fe/3 angedeutet ist.

Im Rahmen dieser Problemstellung haben wir die Eisen(III)-chelate folgender β-Dicarbonylverbindungen untersucht:

2-Alkyl-acetessigesterderivate ¹¹	4, 5
2-Alkyl-benzoylessigsäureäthylesterderivate ¹¹	7
2-Alkyl-β-diketoverbindungen ¹²	6
1-Alkyl-3-acetyl-2-piperidone ¹³	8

Wie die Tabellen 1–5 der Messwerte zeigen findet man eine bathochrome Verschiebung der Eisen(III)chelatabsorption mit steigender Alkylkettenlänge. Bei den Acetessigester- und 3-Acetylpiperidonderivaten befindet sich im Bereich 200–400 nm noch eine zweite Chelatabsorptionsbande, die gleichfalls mit steigender Kettenlänge bathochrom verschoben wird.

TABELLE 1. EISEN(III)-CHELATE DER α-N-ALKYLSUBSTITUIERTEN ACETESSIGESTER 4 a–h

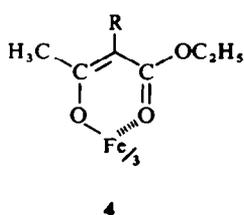
R	$\lambda_{\max}^{400-800 \text{ nm}}$	$\lambda_{\max}^{200-400 \text{ nm}}$	
	4a H	500	334
	b CH ₃	545	348
	c C ₂ H ₅	560	353
	d C ₃ H ₇	565	355
	e C ₄ H ₉	565	356
	f C ₅ H ₁₁	568	358
	g C ₈ H ₁₇	572	359
	h C ₁₂ H ₂₅	573	360

TABELLE 2. EISEN(III)-CHELATE γ-ALKYLSUBSTITUIERTER ACETESSIGESTERDERIVATE 5 a–d

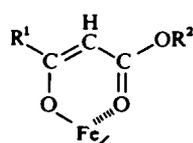
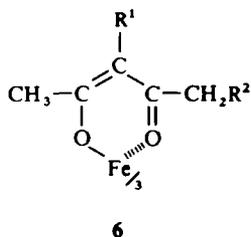
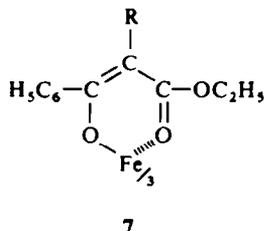
R ¹	R ²	$\lambda_{\max}^{400-800 \text{ nm}}$	
	5a C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	505
	b C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	510
	c CH ₃	—C(CH ₃) ₃	505
	d CH ₃	CH ₃	500

TABELLE 3. EISEN(III)-CHELATE DER β -DIKETOVERBINDUNGEN 6 a-g

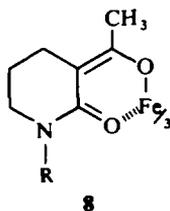
	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{max}}^{400-800\text{nm}}$
6a	H	H	470
b	H	CH ₃	472
c	H	C ₂ H ₅	474
d	H	C ₃ H ₇	474
e	H	C ₄ H ₉	475
f	H	C ₈ H ₁₇	475
g	CH ₃	H	502

TABELLE 4. EISEN(III)-CHELATE 2-n-ALKYLSUBSTITUIERTER BENZOYL-ESSIGESTER 7 a-g



	R	$\lambda_{\text{max}}^{400-800\text{nm}}$
7a	H	515
b	CH ₃	537
c	C ₂ H ₅	543
d	C ₃ H ₇	545
e	C ₄ H ₉	551
f	C ₅ H ₁₁	554
g	C ₈ H ₁₇	556

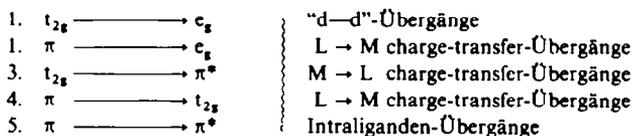
TABELLE 5. EISEN(III)-CHELATE N-n-ALKYLSUBSTITUIERTER 3-ACETYL-PIPERIDONE 8 a-i



	R	$\lambda_{\text{max}}^{400-800\text{nm}}$	$\lambda_{\text{max}}^{200-400\text{nm}}$
8a	H	535	278
b	CH ₃	553	298
c	C ₂ H ₅	555	304
d	C ₃ H ₇	555	310
e	C ₄ H ₉	557	312
f	C ₆ H ₁₃	557	317
g	C ₁₀ H ₂₁	560	318
h	C ₁₂ H ₂₅	562	320
i	C ₁₆ H ₃₃	564	321

Es erscheint bei diesen Messungen nicht sinnvoll, die Grösse der jeweiligen Extinktion anzugeben, da diese weitgehend eine Funktion der Eisenkonzentration darstellen (Dissoziation der Komplexe?). Aus den Werten ist zu entnehmen, dass α -Substituenten einen ungleich grösseren Einfluss auf die bathochrome Verschiebung ausüben als ein γ -Substituent oder eine Kettenverlängerung der Estergruppe der Acetessigester wie bei 5 oder 8. In Übereinstimmung mit früheren Messergebnissen^{1, 3, 14, 15} aus anderen Messreihen beobachtet man auch in vorliegenden Falle einen stärkeren Anstieg mit den ersten 5 Gliedern der Messreihe. Bei weiterer Kettenverlängerung tritt Konvergenz zu einem Grenzwert ein.

Im Chelatkomplex ist das Eisen oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, wobei folgende Elektronenübergänge möglich sind¹⁶:



Die verbotenen d—d-Übergänge sind in Komplexen des 3-wertigen Eisen mit d^5 -Konfiguration im Vergleich zu den Charge-transfer-Banden sehr schwach und werden von diesen meist völlig verdeckt.

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Intraliganden-Übergänge konnten durch Spektrenvergleich mit der reinen β -Dicarbonylverbindung (unter gleichen Konzentrationsbedingungen) ausgeschlossen werden. Ebenso konnten durch Messungen verschieden konzentrierter $FeCl_3$ -Lösungen auftretende charge-transfer-Banden zwischen dem Eisen und dem Lösungsmittel Methanol ausgeschlossen werden. Bei den neu hinzugekommenen Absorptionsbanden, die nur im Spektrum der Chelate auftreten, dürfte es sich also nur um reine charge-transfer-Banden zwischen Eisen und der entsprechenden β -Dicarbonylverbindung handeln. Für diesen Fall kommen die Übergänge 2.—4. in Frage. Aus energetischen Gründen¹⁷ ist anzunehmen, das es sich bei den Übergängen im sichtbaren Bereich (400–800 nm) um charge-transfer-Übergänge vom Ligand zum Metall ($\pi \rightarrow t_{2g}$) handelt. Bei den Übergängen zwischen 200–400 nm lassen sich auch die unter 2. und 3. diskutieren, wobei der 2. Übergang der energetisch höhere ist. Eine direkte Zuordnung ist aber ohne eine genaue Kenntnis der jeweiligen Energiezustände nicht möglich. Der elektronenschiebende Einfluss der Alkylketten erleichtert die charge-transfer-Übergänge vom Liganden zum Metall, wodurch die beobachtete bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden als Übergang: $\pi \rightarrow e_g$ gedeutet werden kann.

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Bereitstellung des UV-Spektrophotometers sowie für Sachbeihilfen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für die spektroskopischen Untersuchungen diente ein Cary 15 Spektrophotometer. Die Messung erfolgte in Methanol. In 100 ml Lösungsmittel befanden sich 10^{-3} Mol β -Dicarbonylverbindung und 10 mg $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Bei den unsubstituierten β -Dicarbonylverbindungen **4a**, **5a** und **6a** wurde wegen der wesentlich stärkeren Extinktion die Konzentration um den Faktor 10 verkleinert.

Im Bereich 200–400 nm zeigten die Acetessigesterderivate **4a–h** so hohe Extinktionen, dass in 1/10 Verdünnung gemessen werden musste. In allen Messungen ist die Eisenkonzentration deshalb so niedrig angesetzt, damit die Eisen-Chelat-Absorption nicht von den stärkeren Eisen-Methanol-Absorptionen überdeckt wurden.

Um sicherzustellen, dass es sich bei den beobachteten Banden um reine charge-transfer-Banden des Eisen- β -Dicarbonyl-Komplexes handelt, wurden die jeweiligen Messlösungen auch gegen eine Lösung der β -Dicarbonylverbindung entsprechender Konzentration vermessen.

LITERATUR

- ¹ VII.-Mitteil.: H. Wamhoff, G. Höfer, H. Lander und F. Korte, *Liebigs Ann.* **722**, 12 (1969)
- ² Aus der Diplomarbeit A. Schüttler, Universität Bonn (1971)
- ³ ^a Sir R. Robinson and J. C. Smith, *J. Chem. Soc.* 392 (1926); Sir R. Robinson, *J. Indian Chem. Soc.* **38**, 445 (1961)
- ^b F. Korte, H. Schumacher, W. Klein und G. Daffertshofer, *Tetrahedron* **24**, 5601 (1968).
- ⁴ F. Korte und H. Höfer, *Ibid.* **21**, 1287 (1965)

- ⁵ H. D. Scharf, J. Fleischhauer und F. Korte, *Ibid.* **26**, 2071 (1970)
- ⁶ L. Brandt und R. Verbesselt, *Ibid.* **28**, 29 (1972)
- ⁷ H. Henecka, *Chem. Ber.* **81**, 179 (1948)
- ⁸ B. Bock, K. Flatao, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, *Angew. Chem.* **83**, 239 (1971)
- ⁹ P. F. Lindley und A. W. Smith, *Chem. Comm.* 1355 (1970)
- ¹⁰ R. B. Roof, *Acta Crystallogr.* **9**, 781 (1956)
- ¹¹ Die Darstellung der alkylierten Derivate erfolgte nach der allgemeinen Alkylierungsmethode für β -Dicarbonylverbindungen von H. E. Zaugg et al., *J. Org. Chem.* **26**, 644 (1961)
- ¹² G. T. Morgan, H. Drew und C. R. Porter, *Chem. Ber.* **58**, 333 (1925); G. T. Morgan und E. Holmes, *J. Chem. Soc.* **125**, 761 (1924)
- ¹³ K. J. Ploner, H. Wamhoff und F. Korte, *Chem. Ber.* **100**, 1675 (1967)
- ¹⁴ S. Piekarski, F. Meziou und P. Federlin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4055, 4063 (1967)
- ¹⁵ F. Korte, W. Klein und E. D. Schmid, *Tetrahedron* **22**, 93 (1966)
- ¹⁶ K. J. Ho und E. Livingstone, *Austr. J. Chem.* **21**, 1986 (1968)
- ¹⁷ G. A. Heath und R. L. Martin, *Ibid.* **23**, 1721 (1970)