

## Nebenvalenzringverbindungen. V. Spektrochemische Untersuchungen über die innerkomplexen Metallsalze von Salicylaldehyd-äthylendiimin und seinen verwandten Verbindungen.

Von Tokuichi TSUMAKI.

(Eingegangen am 10. August 1938.)

In der IV. Mitteilung<sup>(1)</sup> habe ich die Absorptionskurve des innerkomplexen Kobaltsalzes von Salicylaldehyd-äthylendiimin angegeben und durch Anwendung der Shibata-Tsuchidasche Theorie,<sup>(2)</sup> dem Komplexsalze eine asymmetrische Konstitution zuerteilt, weil in der Kurve die dritte Absorptionsbande zur Erscheinung kam.

Später habe ich mit R. Tsuchida<sup>(3)</sup> die Absorptionsspektren des organischen Restes des obenerwähnten Komplexes gemessen und dadurch eine nähere Erklärung der Absorptionskurve des Komplexsalzes gegeben. Die sterische Konfiguration des Salzes ist dabei bestätigt worden.

Um tiefere Kenntnisse von den inneren Komplexsalzen der Salicylaldehyd-äthylendiimin-Reihe mit verschiedenen Metallen zu erhalten, habe ich nun die spektrochemischen Untersuchungen über diese Verbindungen ausgeführt.

(a) Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfer wurde nach Pfeiffer und Breith<sup>(4)</sup> dargestellt. Die Extinktionskoeffizienten wurden gemessen. Lösungsmittel: Methylalkohol. Konzentration: 0.0005 Mol/l. Schichtdicke: 0.02–5.0 cm. Die Absorptionskurve ist in Abb. 1 mit dicker Linie angegeben. Zur Vergleichung sind dabei die vor kurzem von mir<sup>(3)</sup> gemessenen Absorptionskurven des *o*-Methoxybenzaldehyd-äthylendiimins und Salicylaldehyd-äthylendiimins mit dünnen Linien gezeigt.

*o*-Methoxybenzaldehyd-äthylendiimin hat zwei Absorptionsbanden bei  $98 \times 10^{13}$  sek.<sup>-1</sup> und  $120 \times 10^{13}$  sek.<sup>-1</sup>

Salicylaldehyd-äthylendiimin zeigt drei Banden bei  $75 \times 10^{13}$  sek.<sup>-1</sup>,  $95 \times 10^{13}$  sek.<sup>-1</sup> und  $117 \times 10^{13}$  sek.<sup>-1</sup>. Die Bande bei  $75 \times 10^{13}$  sek.<sup>-1</sup> ist, wie in der Mitteilung von Tsuchida und mir<sup>(3)</sup> erklärt, die zweite Bande, welche durch die Wasserstoff-Brücke zwischen Stickstoffatom und Hydro-

(1) Tsumaki, dies Bulletin, **13** (1938), 252.

(2) Shibata, *J. Chem. Soc. Japan*, **36** (1915), 1243; Tsuchida, *ibid.*, **59** (1938), 586; dies Bulletin, **13** (1938), 388; *ibid.*, **13** (1938), 436.

(3) Tsuchida und Tsumaki, dies Bulletin, **13** (1938), 527.

(4) Pfeiffer, Breith, Lübke und Tsumaki, *Ann.*, **503** (1933), 84.

xylgruppe verursacht wird. Sie ist also die zweite Bande des absorbierenden Zentrums,  $O-H \leftarrow N$ , in einer Nebenvale n z r i n g v e r b i n d u n g. Die letzten zwei Banden des Salicylaldehyd-äthylendiimins sind die speziellen<sup>(3)</sup> Banden, welche den zwei Banden des *o*-Methoxybenzaldehyd-äthylendiimins entsprechen.

Nun dem Anschein nach hat das Kupfer-Komplexsalz des Salicylaldehyd-äthylendiimins, wie in Abb. 1 gezeigt, drei Absorptionsbanden bei  $53 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$ ,  $84 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  und  $111 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$ , während das Kobalt-Komplexsalz fünf Banden zeigt.<sup>(3)</sup> Die Kurve des Kupfer-Komplexes scheint aber bei näherer Betrachtung, wie weiter unten angegeben, auch fünf Banden zu enthalten.

Es ist bekannt,<sup>(5)</sup> dass die koordinative Bindung den Absorptionsbanden der Liganden einen bathochromisch-hypochromischen Einfluss gibt, mit anderen Worten, dass die speziellen Banden, die auf den Liganden beruhen, weniger absorbierend sind und längere Wellenlängen haben als die entsprechenden Banden der Liganden in freiem Zustande. Den Einfluss kann man auch bei der Vergleichung der Absorptionsbanden des Salicylaldehyd-äthylendiimins mit den des *o*-Methoxybenzaldehyd-äthylendiimins deutlich betrachten.

Wenn Salicylaldehyd-äthylendiimin ein inneres Komplexsalz des Kupfers bildet, müssen die speziellen Absorptionsbanden des Komplexes durch den bathochromisch-hypochromischen Einfluss im Gebiete der längeren Wellen als die Banden des *o*-Methoxybenzaldehyd-äthylendiimins erscheinen.

Die Absorption bei ca.  $84 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  soll also eine spezielle Bande und die zweite Bande des Komplexes enthalten.

Die Bande bei  $53 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  ist die erste Absorptionsbande, die in der unvollständigen Übergangsschale des Kupfer-Ions begründet ist.<sup>(6)</sup>

Die Absorption bei ca.  $111 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  kann nicht aus einer speziellen Bande bestehen, weil der maximale Extinktionskoeffizient grösser als der des *o*-Methoxybenzaldehyd-äthylendiimins ist.<sup>(7)</sup> Die Absorption enthält also ausser einer speziellen Bande noch die dritte<sup>(8)</sup> Absorptionsbande.

(b) *o*-Oxyacetophenon-äthylendiimin-kupfer wurde nach Pfeiffer und Tsumaki<sup>(4)</sup> dargestellt. Die Extinktionskoeffizienten wurden gemessen. Lösungsmittel: Methylalkohol. Konzentration: 0.0005 Mol/l.

(5) Tsuchida und Kobayashi, dies Bulletin, **13** (1938), 471.

(6) Tsuchida, *J. Chem. Soc. Japan*, **59** (1938), 731; dies Bulletin, **13** (1938), 388.

(7) Der maximale Extinktionskoeffizient der speziellen Bande muss durch den hypochromischen Einfluss viel kleineren Wert haben.

(8) Tsuchida, *J. Chem. Soc. Japan*, **59** (1938), 586; dies Bulletin, **13** (1938), 388; *ibid.*, **13** (1938), 436.

Schichtdicke: 0.02–5.0 cm. Die Absorptionskurve ist in Abb. 2 mit dicker Linie angegeben. Zur Vergleichung ist dabei die vor kurzem von mir<sup>(3)</sup> gemessene Absorptionskurve des *o*-Oxyacetophenon-äthylendiimins mit dünner Linie gezeigt. Die Absorptionskurve des Salzes wird mit analoger Weise mit der Erklärung der Kurve des Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfers analysiert.

Die Bande bei  $56 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  ist die erste Absorptionsbande. Die Bande bei  $85 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  ist die zweite Absorptionsbande. Die Bande bei  $92 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  ist eine spezielle Bande. Die Absorption bei  $111 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  enthält eine spezielle Bande und die dritte Bande.

(c) Salicylaldehydimin-kupfer wurde nach Ettling<sup>(9)</sup> dargestellt. Die Extinktionskoeffizienten wurden gemessen. Lösungsmittel: Methylalkohol. Konzentration: 0.0005 Mol/l. Schichtdicke: 0.02–15.0 cm. (Abb. 3).

Die Bande bei  $52 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  ist die erste Bande. Die Absorption bei  $84 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  enthält eine spezielle Bande und die zweite Bande. Die Bande bei  $105 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  ist eine spezielle Bande. Die Bande bei  $113 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  ist die dritte Bande.

(d) *o*-Oxyacetophenon-äthylendiimin-nickel wurde nach Pfeiffer und Lübke<sup>(4)</sup> dargestellt. Die Extinktionskoeffizienten wurden gemessen. Lösungsmittel: Äthylalkohol. Konzentration: 0.0001 Mol/l. Schichtdicke: 0.08–15.0 cm. (Abb. 4).

Die Bande bei  $75 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  ist die erste Absorptionsbande. Die Absorption bei  $92 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  besteht aus einer speziellen Bande und der zweiten Bande. Die Absorption bei  $120 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  enthält andere spezielle Bande und die dritte Bande.

(e) Salicylaldehyd-äthylendiimin-magnesium wurde nach Pfeiffer und Tsumaki<sup>(4)</sup> dargestellt. Die Extinktionskoeffizienten wurden gemessen. Lösungsmittel: Methylalkohol. Konzentration: 0.0005 Mol/l. Schichtdicke: 0.02–15.0 cm. (Abb. 5).

Die Absorption bei  $\text{ca. } 90 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  scheint zwei Absorptionsbanden zu enthalten: eine spezielle Bande bei  $\text{ca. } 91 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  und die zweite Bande bei  $\text{ca. } 82 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$ . Es fehlt der Kurve an der ersten Bande, weil Magnesium nicht das Übergangselement ist. Der maximale Extinktionskoeffizient der Absorptionsbande bei  $\text{ca. } 120 \times 10^{13} \text{ sek.}^{-1}$  ist ungefähr gleich mit dem der entsprechenden Bande des *o*-Methoxybenzaldehyd-äthylendiimins. Trotzdem wird die Existenz der dritten Bande erlaubt, weil der Extinktionskoeffizient der speziellen Bande durch hypochromischen Einfluss einen kleineren Wert haben muss.

---

(9) Ettling, *Ann.*, **35** (1840), 265.

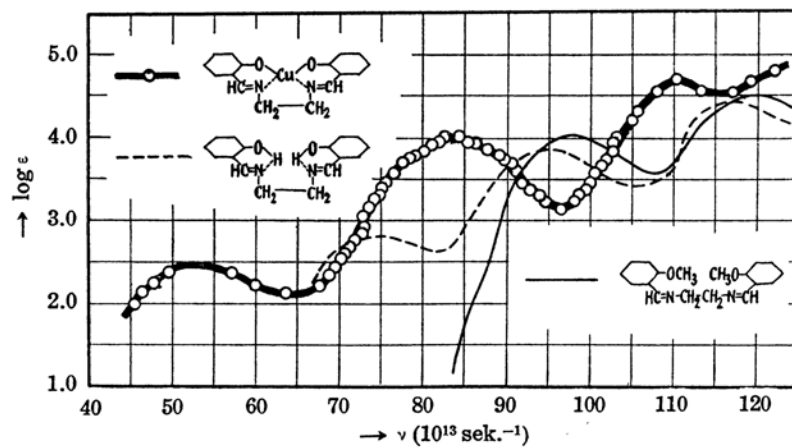


Abb. 1.

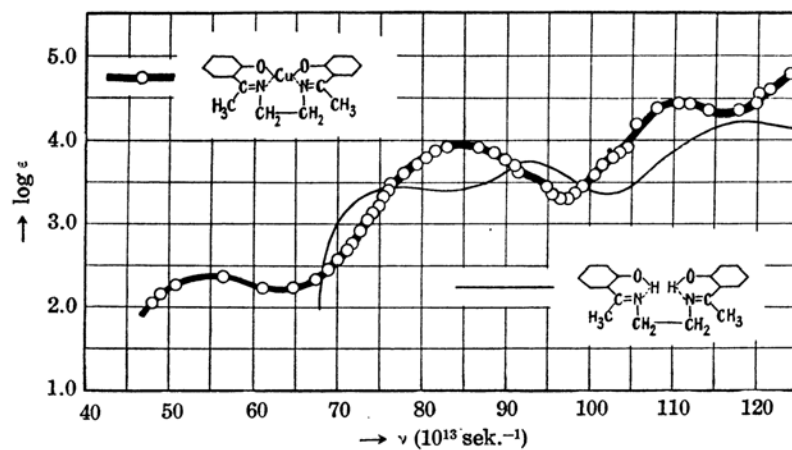


Abb. 2.

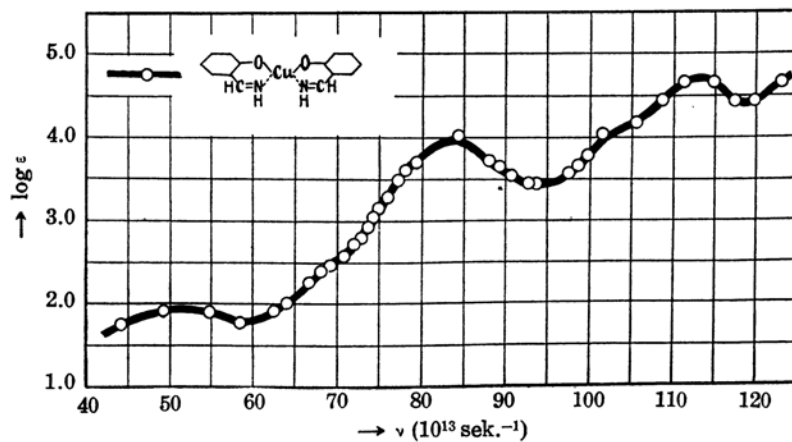
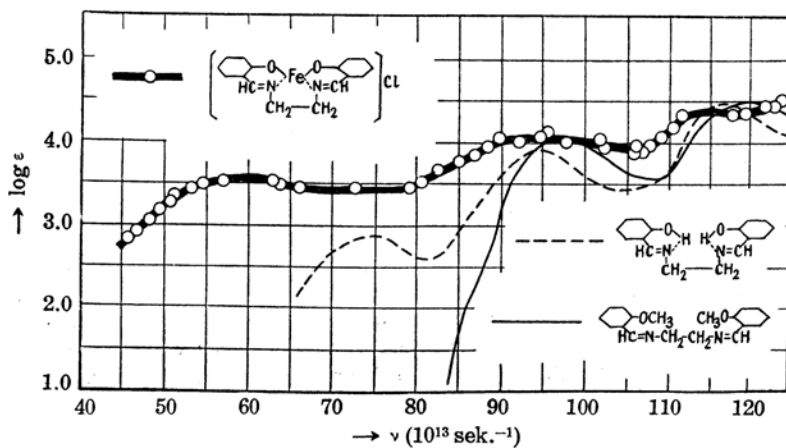
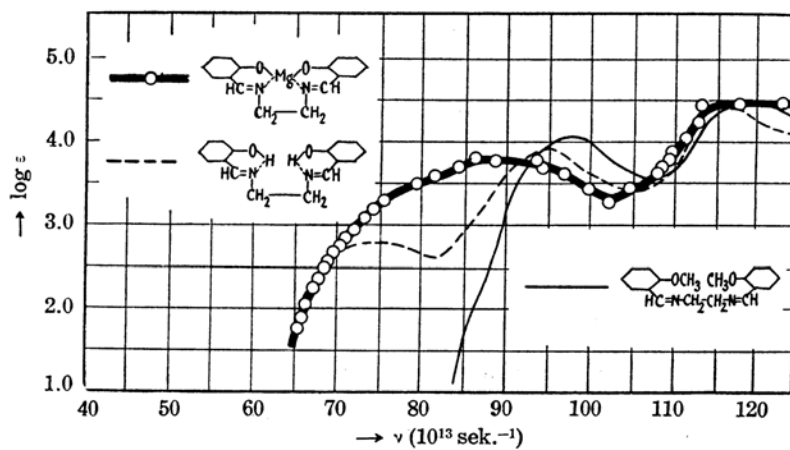
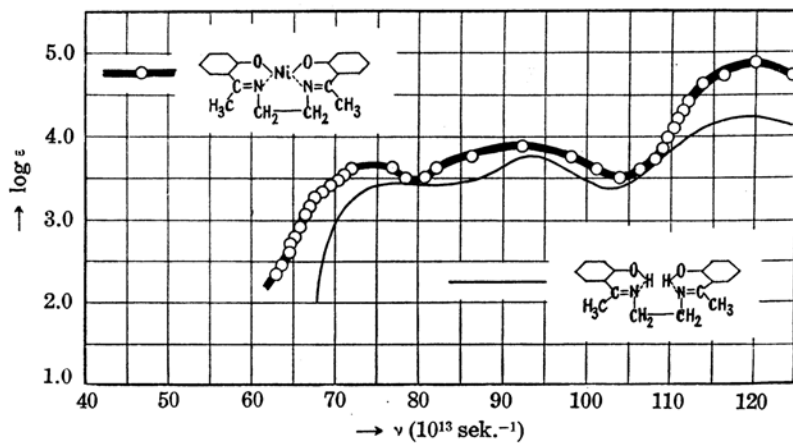


Abb. 3.



(f) Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferri-chlorid wurde nach Pfeiffer und Tsumaki<sup>(4)</sup> dargestellt. Die Extinktionskoeffizienten wurden gemessen. Lösungsmittel: Äthylalkohol. Konzentration: 0.0001 Mol/l. Schichtdicke: 0.08–5.0 cm. (Abb. 6).

Die Bande bei  $60 \times 10^{13}$  sek.<sup>-1</sup> ist die erste Bande. Die Bande bei  $93 \times 10^{13}$  sek.<sup>-1</sup> besteht aus der zweiten Bande und einer speziellen Bande. Die Kurve hat noch eine Absorptionsbande bei  $115 \times 10^{13}$  sek.<sup>-1</sup>. Der maximale Extinktionskoeffizient ist kleiner als der der entsprechenden Bande des *o*-Methoxybenzaldehyd-äthylendiimins und ungefähr gleich dem des Salicylaldehyd-äthylendiimins. Es ist schwer in diesem Falle zu versichern, ob der Extinktionskoeffizient der speziellen Bande des Komplexsalzes einen noch kleineren Wert zeigt, mit anderen Worten, ob die Existenz der dritten Bande erlaubt werden kann. In Erwägung der hypochromischen Neigung der speziellen Bande gibt es aber die Möglichkeit der Existenz der dritten Bande.

In allen Absorptionskurven der obenerwähnten Metall-Komplexsalze ausser dem Eisensalz kamen also mit Sicherheit die dritten Absorptionsbanden zur Erscheinung.

Wendet man nun die Shibata-Tsuchidasche Theorie über die dritten Bande auf diese Metall-Komplexsalze an, so muss die Konfiguration der Salze so aufgestellt werden, dass zwei Sauerstoffatome im organischen Rest miteinander in Trans-Stellungen die Koordinationsstellen einnehmen. Diese Metallsalze besitzen also wie das entsprechenden Kobaltsalz<sup>(1)(3)</sup> eine asymmetrische Konstitution.

### Zusammenfassung.

**I. Mitteilung.**<sup>(10)</sup> (1) Zahlreiche *o*-Oxyaldehyd- und *o*-Oxyketon-äthylendiimin-Komplexsalze, welche tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe enthalten, wurden dargestellt. Als Metalle benutzte ich Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium, Mangan, Eisen und Magnesium. Als die organischen Komponenten der Komplexe wurden Salicylaldehyd, Resobenzophenon und *o*-Oxyacetophenon gebraucht.

(2) Das häminartige Chlorid des Eisenkomplexes wurde dargestellt.

(3) Einige Komplexsalze von *o*-Oxyxanthon und *o*-Oxyanthrachinon wurden dargestellt.

---

(10) *Ann.*, **503** (1933), 84. In der Mitteilung habe ich mit P. Pfeiffer, E. Breith und E. Lübke eine Untersuchung über tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe mitgeteilt. Der Anteil der Mitarbeiter an der Darstellung der einzelnen Verbindungen ist durch die Anfangsbuchstaben ihrer Namen gekennzeichnet. Die vorliegende Zusammenfassung der I. Mitteilung enthält nur die Experimente, die ich selbst ausgeführt habe.

**II. Mitteilung.**<sup>(11)</sup> (1) Einige innerkomplexe Eisenverbindungen des Salicylaldehyd-äthylendiimins und Phenylnitrosohydroxylamins wurden dargestellt.

(2) Bei der Darstellung der Verbindungen habe ich in allen Fällen als Ausgangsmaterial Ferrosulfat gebraucht und das Eisen in den erhaltenen Substanzen ist immer dreiwertig.

(3) Bei diesen Reaktionen erhielt ich 2 Typen der komplexen Ferri-Verbindungen, d.h.  $(\text{>})_3\text{Fe}$  und  $(\text{>Fe<})_2\text{O}$ . Die hämatinartige Hydroxyd-Form  $(\text{>Fe<})\text{OH}$  wurde auch erhalten, welche in alkalischer Lösung unbeständig ist und leicht in die Oxyd-Form  $(\text{>Fe<})_2\text{O}$  übergeht.

(4) Ein innerkomplexes Eisensalz von neuem Typus, d.h. Trisalicylaldehyd-diimin-eisen, wurde isoliert.

**III. Mitteilung.**<sup>(12)</sup> (1) Trisalicylaldehyd-diimin-Komplexsalze von Eisen und Mangan wurden untersucht.

(2) Die Mangan-Komplexverbindungen des Salicylaldehyd-benzylimins wurden dargestellt.

**IV. Mitteilung.**<sup>(1)</sup> (1) Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt, welches aus Benzol in rotbraunen Nadeln krystallisiert, absorbiert in festem Zustande den Luftsauerstoff und geht in die schwarze Sauerstoff-Anlagerungsverbindung über. Erhitzt man die oxydierte Verbindung, so verliert sie leicht wieder den Sauerstoff und nimmt an Gewicht bis zum ursprünglichen Werte ab, wobei die rotbraune Farbe zurückkehrt. Das Kobaltatom bindet sich locker an ein Sauerstoffmolekül, ganz in Analogie zur Bindungsweise des Oxyhämoglobins.

(2) Diese merkwürdige Anlagerung ist besonders auffallend bei dem pulverförmigen Kobaltsalze, welches aus der chloroformhaltigen Verbindung durch Abspaltung des Chloroforms erhalten wird.

(3) Die qualitative und quantitative Bestimmung des angelagerten Sauerstoffs wurde ausgeführt.

(4) Um deutlich zu machen, dass die Erscheinung der Absorption des Luftsauerstoffs eine Anlagerung ist, habe ich eine spektrochemische Untersuchung ausgeführt.

(5) Durch Anwendung der Shibata-Tsuchidasche Theorie auf die Kobalt-Komplexsalze wurde die Konfiguration der Salze angegeben.

(6) Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalti-hydroxyd und Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalti-chlorid wurden dargestellt.

---

(11) Tsumaki, dies Bulletin, **10** (1935), 74.

(12) Tsumaki, dies Bulletin, **13** (1938), 579.

**V. Mitteilung.**<sup>(13)</sup> (1) Die Extinktionskoeffizienten von den innerkomplexen Kupfersalzen des Salicylaldehyd-äthylendiimins, *o*-Oxyacetophenon-äthylendiimins und Salicylaldimins, dem Nickelsalze des *o*-Oxyacetophenon-äthylendiimins, dem Magnesiumsalze des Salicylaldehyd-äthylendiimins und dem Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferri-chlorid wurden gemessen.

(2) Die Absorptionskurven der Komplexsalze wurden erklärt durch Vergleichung mit den der organischen Liganden in freiem Zustande. In allen Kurven ausser dem Eisensalze kamen die dritten Absorptionsbanden zur Erscheinung. Beim Eisensalze gibt es die Möglichkeit der Existenz der dritten Bande.

(3) Durch Anwendung der Shibata-Tsuchidasche Theorie über die dritte Bande wurde die sterische Konfiguration der Salze festgestellt.

Bei diesen Untersuchungen wurden die unten beschriebenen 37 neuen Verbindungen dargestellt und charakterisiert:

1. Resobenzophenon-äthylendiimin-nickel.
2. *o*-Oxyxanthon-nickel.
3. *o*-Oxyxanthon-nickel + 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N.
4. *o*-Oxyanthrachinon-nickel + 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N.
5. *o*-Oxyanthrachinonimin-nickel.
6. *o*-Oxyanthrachinonimin-nickel + 2H<sub>2</sub>O.
7. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrioxyd.
8. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferri-acetat.
9. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferri-benzoat.
10. Mandelsaures Salz des Salicylaldehyd-äthylendiimin-eisens.
11. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferri-*d*-campfer- $\beta$ -sulfonat.
12. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferri-*d*- $\alpha$ -bromcampfer- $\alpha$ -sulfonat.
13. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferri-chlorid.
14. *o*-Oxyacetophenon-äthylendiimin-ferri-oxyd.
15. Salicylaldehyd-äthylendiimin-mangan + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>.
16. Salicylaldehyd-äthylendiimin-mangani-hydroxyd.
17. Salicylaldehyd-äthylendiimin-magnesium.
18. Salicylaldehyd-äthylendiimin-zink +  $\frac{1}{2}$  C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>.
19. Salicylaldehyd-äthylendiimin-cadmium.
20. Salicylaldehyd-äthylendiimin-cadmium + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N.
21. Salicylaldehyd-kobalt.
22. Salicylaldehyd-kobalt + 2H<sub>2</sub>O.
23. Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt.
24. *o*-Oxyacetophenon-äthylendiimin-kupfer.
25. *o*-Oxyacetophenon-äthylendiimin.
26. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferri-hydroxyd + 2H<sub>2</sub>O.

---

(13) Tsumaki, dies Bulletin, **13** (1938), 583.



27. Trisalicylaldehyd-diimin-eisen.
28. Trisalicylaldehyd-diimin-eisen +  $C_6H_5NO_2$ .
29. Phenylnitrosohydroxylamin-ferrioxyd +  $2C_2H_5OH$ .
30. Phenylnitrosohydroxylamin-eisen.
31. Trisalicylaldehyd-diimin-mangan.
32. Salicylaldehyd-benzylimin-mangan.
33. Salicylaldehyd-benzylimin-mangani-hydroxyd +  $2H_2O$ .
34. Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt +  $CHCl_3$ .
35. Sauerstoff-Anlagerungsverbindung des Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobaltes.
36. Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalti-hydroxyd.
37. Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalti-chlorid.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Paul Pfeiffer, Herrn Prof. Dr. Koichi Matsubara und Herrn Prof. Dr. Yuji Shibata für ihre freundlichen Ratschläge und Ermutigung meinen besten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. Ryutaro Tsuchida danke ich auch herzlichst für seine freundliche Unterstützung bei der spektrochemischen Untersuchung.

*Osaka-Hochschule, Osaka.*

---