

# Eisen(III)-Komplexe von Verbindungen der Glutarsäure mit Hydroxylamin

R. KARLÍČEK und V. JOKL

Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät  
der Karls-Universität, 501 65 Hradec Králové

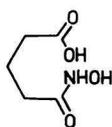
Eingegangen am 6. August 1980

In der Arbeit werden spektrophotometrisch und mittels Papierelektrophorese die Eigenschaften von Eisen(III)-Komplexen der *N*-Hydroxyglutaramsäure, des *N*-Hydroxyglutarimids und der Glutarodihydroxamsäure in Lösung studiert. Es werden die Zusammensetzung, die spektrophotometrischen Charakteristiken und Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplexe angeführt.

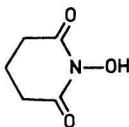
Properties in solution of Fe(III) complexes of *N*-hydroxyglutaramic acid, *N*-hydroxyglutarimide, and glutarodihydroxamic acid have been studied by spectrophotometry and paper electrophoresis. The composition, spectrophotometric characteristics, and stability constants of the individual complexes are presented.

Методами спектрофотометрии и бумажного электрофореза были изучены свойства комплексов Fe(III) с *N*-гидроксиглутарамовой и глутародигидроксамовой кислотами и с *N*-гидроксиглутаримидом в растворах. Приводится состав, спектрофотометрические характеристики и константы устойчивости отдельных комплексов.

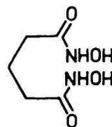
Die Arbeit knüpft an das Studium von Karbonsäurederivaten mit einer funktionellen Hydroxamgruppe an [1]. Gegenstand dieser Mitteilung ist das Studium der Eigenschaften von Komplexen der Hydroxyglutaramsäure *I*, des *N*-Hydroxyglutarimids *II* und der Glutarodihydroxamsäure *III* mit Eisen(III)-Ionen und deren Vergleich mit den Eigenschaften von Komplexen der von der Iminodiessigsäure abgeleiteten Stickstoffanaloge [2].



*I*



*II*



*III*

## Experimenteller Teil

### Geräte und Chemikalien

Zur pH-Messung der Lösungen wurden die pH-Meter PHM-52 mit kombinierter Elektrode GK 2321C und PHM-64 mit GK 2401C (Radiometer) benutzt. Zur Regulierung des pH der Lösungen wurden 1 M-HClO<sub>4</sub> bzw. 1 M-NaOH mit einer Kolben-Mikrobürette ABU 12 (Radiometer) zugegeben. Die spektrophotometrischen Messungen wurden am Registrier-Spektrophotometer Unicam 1700 unter Verwendung von 1 cm- und 100 ml-Küvetten (3,48 cm) durchgeführt.

Herstellung und azidobasische Eigenschaften der studierten Verbindungen wurden in der früheren Mitteilung [3] beschrieben; alle übrigen Chemikalien sind analytisch rein.

### Studium der Komplexe in Lösung

Die Bildung der einzelnen Komplexe wurde durch Messen der Absorptionsspektren von Lösungen mit unterschiedlichem Ligandenüberschuß in einem breiten pH-Bereich studiert; in allen Lösungen wurde die Ionenstärke durch Zugabe von 1 M-NaClO<sub>4</sub> auf den Wert  $I = 0,1$  eingestellt. Sehr ausführliche Messungen ermöglichte die Kopplung des Spektrophotometers mit Selektor der Wellenlängen und Drucker mit dem pH-Meter und der Kolben-Mikrobürette, was eine fortschreitende Regulierung des pH und gleichzeitige Messung der Absorbanz und des pH der Lösungen erlaubt [4]. Durch Auswertung derart gewonnener A—pH-Kurven mittels graphischer und logarithmischer Analyse [5] wurde die Existenz der jeweiligen Gleichgewichte in den Lösungen festgestellt, die molaren Absorptionskoeffizienten und die Werte der Gleichgewichtskonstanten der Komplexe; zwecks Ermittlung ihrer Zusammensetzung wurden die Kurven der Molverhältnisse graphisch analysiert. Die Ladung der entstandenen Komplexe wurde mittels Papierelektrophorese bestimmt [6].

## Ergebnisse

### System Fe(III)—N-Hydroxyglutaramsäure

Bei den Absorptionskurven der Lösungen mit zehnfachem Ligandenüberschuß kommt es mit Abnahme der Azidität zu einer Verschiebung des Maximums der Absorptionsbande von 500 zu 420 nm; gleichzeitig durchlaufen alle Absorptionskurven der Lösungen von pH 4,5—8 einen bei 470 nm, der Lösungen von pH 8,5—10,0 einen bei 515 nm liegenden isosbestischen Punkt. Aus den ausgewerteten A—pH-Kurven (Abb. 1, Kurve 1) gehen die Existenzbereiche der jeweiligen Reaktionsprodukte hervor, deren Zusammensetzung wir mit der Methode der Molverhältnisse feststellten. Die Kurven der Abhängigkeit der Absorbanz von der Ligandenkonzentration ( $c_M = \text{konst.}$ ) und Metallionenkonzentration ( $c_L = \text{konst.}$ )

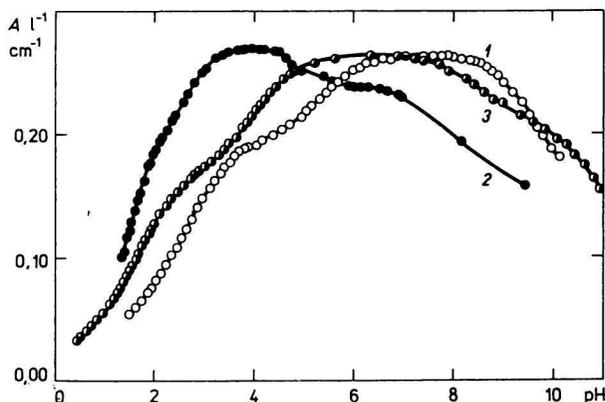


Abb. 1.  $A$ —pH-Kurven der Eisen(III)-Komplexe.

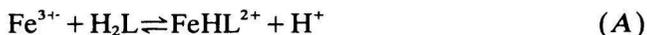
Kurve 1: System Fe(III)— $N$ -Hydroxyglutaramsäure;  $c_M = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $c_L = 9,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ; 430 nm.

Kurve 2: System Fe(III)— $N$ -Hydroxyglutarimid;  $c_M = 1,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $c_L = 9,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ; 500 nm.

Kurve 3: System Fe(III)—Glutarodihydroxamsäure;  $c_M = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $c_L = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ; 430 nm.

haben für Lösungen von  $\text{pH} \sim 1,7$  exponentialen Charakter; die graphische Analyse zeugt aber eindeutig davon, daß im stark sauren Bereich ein Komplex der Zusammensetzung  $M:L = 1:1$  entsteht (Abb. 2). Die graphische Analyse der Abhängigkeit  $A-c_L$  der Lösungen von  $\text{pH} 4,5$  weist darauf hin, daß der in diesem Bereich existierende Komplex die Zusammensetzung  $M:L = 1:2$  hat; die Zusammensetzung des in Lösung bei  $\text{pH} 6-8,5$  existierenden Komplexes konnte mit der angeführten Methode nicht ermittelt werden.

Da die graphische Analyse der  $A$ —pH-Kurven von Lösungen mit  $\text{pH} 1,5-2,2$  nur unter Voraussetzung der Abspaltung eines einzigen Wasserstoffions bei der Komplexbildung linear ist, muß für den gegebenen Bereich das Gleichgewicht  $A$  in Betracht gezogen werden



Die Werte des durch graphische Analyse sowohl der  $A$ —pH-Kurven als auch der  $A-c_L$ - und  $A-c_M$ -Kurven festgestellten molaren Absorptionskoeffizienten stimmen gut überein (Tabelle 1). Ebenso sind die aus den einzelnen Abhängigkeiten errechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion  $A$  in guter Über-

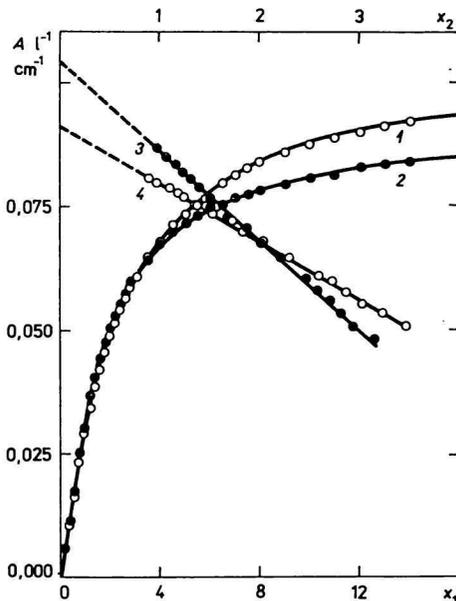


Abb. 2. Molverhältnisse des Systems Fe(III)—*N*-Hydroxyglutaramsäure und ihre graphische Analyse, 540 nm.

Kurve 1:  $x_1 = c_L/c_M$ ; Kurve 2:  $x_1 = c_M/c_L$ ; Kurve 3:  $x_2 = A/(c_L - A/\epsilon_1) \cdot 10^{-2}$ ; Kurve 4:  $x_2 = A/(c_M - A/\epsilon_1) \cdot 10^{-2}$ .

Kurve 1 und 3:  $c_M = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ; pH 1,66.

Kurve 2 und 4:  $c_L = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ; pH 1,70.

Tabelle 1

Werte der molaren Absorptionskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten der Bildung des Komplexes  $\text{FeHL}^{2+}$  der *N*-Hydroxyglutaramsäure  
 $I = 0,1 \text{ mol l}^{-1} (\text{NaClO}_4)$ ;  $20^\circ\text{C}$ ; 540 nm

Geprüfte Abhängigkeit	Transformation	$a$ $\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$	$\log *K_1$
$A$ —pH	$A = f(A \cdot [\text{H}])$	1043	2,16
	$c_M/A = f([\text{H}])$	1047	2,15
$A$ — $c_L$	$A = f\{A/(c_L - A/\epsilon_1)\}$	1035	2,19
$A$ — $c_M$	$A = f\{A/(c_M - A/\epsilon_1)\}$	1040	2,20

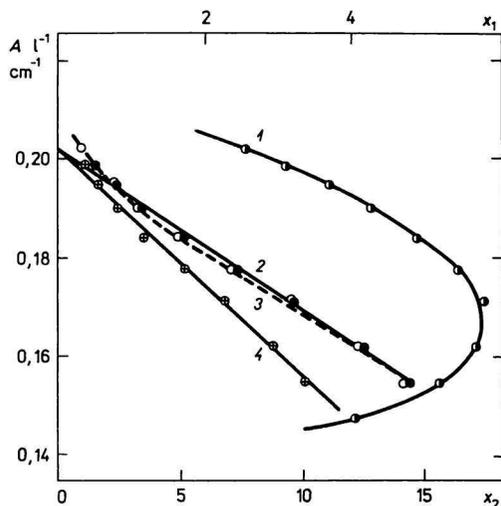


Abb. 3. Graphische Analyse der  $A$ — $\text{pH}$ -Kurve des Systems  $\text{Fe(III)}$ — $N$ -Hydroxyglutaramsäure.

$c_M = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $c_L = 9,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $\text{pH } 2,45\text{—}3,32$ ;  $470 \text{ nm}$ .

Kurve 1:  $x_1 = (A - \varepsilon_M \cdot c_M) \cdot [\text{H}] \cdot 10^2$ .

Kurve 2:  $x_2 = (A - \varepsilon_M \cdot c_M) \cdot [\text{H}]^2 \cdot (K_{a1} \cdot [\text{H}]^{-1} + 1) \cdot 10^8$ .

Kurve 3:  $x_2 = (A - \varepsilon_M \cdot c_M) \cdot [\text{H}]^2 \cdot 10^8$ .

Kurve 4:  $x_1 = (A - \varepsilon_M \cdot c_M) \cdot [\text{H}] \cdot ([\text{H}] \cdot K_{a1}^{-1} + 1) \cdot 10^3$ .

einstimmung (Tabelle 1), wobei bei der Ausrechnung aus den  $A$ — $\text{pH}$ -Kurven eine teilweise Hydrolyse der  $\text{Fe(III)}$ -Ionen ( $K_H = [\text{Fe(OH)}][\text{H}]/[\text{Fe}]$ , für  $I = 0,1$ ,  $\log K_H = -2,63$  [7]) in Erwägung gezogen wurde.

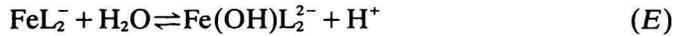
Auf Grund der festgestellten Zusammensetzung des Komplexes, der graphischen Analyse der  $A$ — $\text{pH}$ -Kurven (Abb. 3) und des Ergebnisses der Elektrophorese (der in Lösung bei  $\text{pH } 3,5$  existierende Komplex ist elektroneutral) werden in Lösungen von  $\text{pH } 2,4\text{—}3,5$  die Gleichgewichte  $B$  und  $C$  angenommen



Wie der Verlauf der  $A$ — $\text{pH}$ -Kurven (Abb. 1, Kurve 1) anzeigt, kommt es im Bereich von  $\text{pH } 4,5\text{—}6,5$  zur Bildung eines weiteren Komplexes und dies nach Ergebnissen der graphischen Analyse unter gleichzeitiger Abspaltung eines einzigen Wasserstoffions. Da auch durch Papierelektrophorese für den Komplex in einer Lösung von  $\text{pH } 6,8$  eine negative Ladung festgestellt worden war, kann Komplexbildung nach Gleichgewicht  $D$  angenommen werden



Die Bildung eines weiteren Komplexes unter gleichzeitiger Abspaltung eines Protons im pH-Bereich 8,5—10 kann durch Gleichgewicht *E* ausgedrückt werden



Die Werte der molaren Absorptionskoeffizienten der Komplexe sind in Tabelle 2 angeführt, eine Übersicht der jeweiligen Konstanten befindet sich in Tabelle 3.

Tabelle 2

Werte der molaren Absorptionskoeffizienten der Eisen(III)-Komplexe der *N*-Hydroxyglutaminsäure  
 $I = 0,1 \text{ mol l}^{-1} (\text{NaClO}_4)$ ;  $20^\circ\text{C}$

Komplex	Existenzbereich pH	$\lambda$ nm	$a$ $\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$	
FeHL <sub>2</sub>	2,4—4,3	500	1765	1945 <sup>b</sup>
		470	2020	2130 <sup>b</sup>
		450	1985	2000 <sup>b</sup>
FeL <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,5—8	450	2460	
		430	2630	
		400	2470	
Fe(OH)L <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	8,5—10	450	1400	
		430	1580	
		400	1750	

b) Durch Auswertung der  $A-c_L$ -Kurven für pH 4,5 ermittelte Werte.

Tabelle 3

Werte der einzelnen Konstanten der Komplexe der *N*-Hydroxyglutaminsäure  
 $I = 0,1 \text{ mol l}^{-1} (\text{NaClO}_4)$ ;  $20^\circ\text{C}$

Gleichgewicht	Konstante	log der Konstante
$[\text{FeHL}] \cdot [\text{H}] / [\text{Fe}] \cdot [\text{H}_2\text{L}]$	$*K_1$	2,17
$[\text{FeHL}] / [\text{Fe}] \cdot [\text{HL}]$	$\beta_{1\text{H}}$	6,54
$[\text{FeHL}_2] \cdot [\text{H}] / [\text{FeHL}] \cdot [\text{HL}]$	$*K_{1\text{H}}$	1,88
$[\text{FeHL}] \cdot [\text{H}]^2 / [\text{FeHL}] \cdot [\text{H}_2\text{L}]$	$*K_{2\text{H}}$	-2,50
$[\text{FeHL}_2] / [\text{Fe}] \cdot [\text{HL}] \cdot [\text{L}]$	$\beta_{2\text{H}}$	17,80
$[\text{FeL}_2] \cdot [\text{H}] / [\text{FeHL}_2]$	$*K_2$	-5,03
$[\text{FeL}_2] / [\text{Fe}] \cdot [\text{L}]^2$	$\beta_2$	22,16
$[\text{Fe}(\text{OH})\text{L}_2] \cdot [\text{H}] / [\text{FeL}_2]$	$*K_{\text{OH}}$	-9,54

## System Fe(III)—N-Hydroxyglutarimid

Die Bildung der Fe(III)-Komplexe untersuchten wir in Lösungen mit zehnfachem Ligandenüberschuß in einer Spanne von pH 1,5—9,3 und in Lösungen mit fünfzigfachem Ligandenüberschuß in einer Spanne von pH 1,3—8,2. In ihrem Verlauf ähneln die Absorptionskurven dieser Lösungen jenen des Systems Fe(III)—N-Hydroxyglutaramsäure. Existenz- und Übergangsbereiche der einzelnen Komplexe gehen am deutlichsten aus den ausgewerteten A—pH-Kurven hervor (Abb. 1, Kurve 2). Daß es sich bei der Bildung der einzelnen Komplexe um einfache Gleichgewichte in Lösungen ohne Nebenreaktionen, ohne zeitliche Einstellung oder Zersetzung handelt, davon zeugt der in der Nähe von 550 nm liegende isosbestische Punkt, den alle Kurven der Lösungen von pH 2,2—3,7 durchlaufen und der isosbestische Punkt bei 480 nm, den alle Kurven der Lösungen von pH 3,7—6,0 durchlaufen.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung und der molaren Absorptionskoeffizienten der einzelnen Produkte führten wir graphische Analysen der A—c<sub>L</sub>-Abhängigkeiten, die für pH 1,9 und für pH 4,0 exponentialen Charakter haben, durch. Es resultierte eine Zusammensetzung der Komplexe im Verhältnis M : L = 1 : 1 und M : L = 1 : 2.

Auf Grund der angegebenen Zusammensetzung der Komplexe und der Zahl der abgegebenen Wasserstoffionen in den einzelnen Bereichen kann angenommen werden, daß sich in den Lösungen mit Ligandenüberschuß fortschreitend folgende Gleichgewichte einstellen:

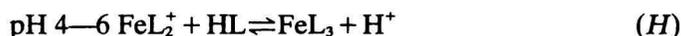


Tabelle 4

Werte der molaren Absorptionskoeffizienten der Komplexe des N-Hydroxyglutarimids  
I = 0,1 mol l<sup>-1</sup> (NaClO<sub>4</sub>); 20°C

Komplex	Existenzbereich pH	<i>a</i> mol <sup>-1</sup> l cm <sup>-1</sup>		
		500 nm	450 nm	400 nm
FeL <sup>2+</sup>	1,3—2,3	1270	1320	960
FeL <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,5—3,7	1420	2060	1910
FeL <sub>3</sub>	4 —7	1200	—	2610

Tabelle 5

Werte der einzelnen Konstanten der Komplexe des *N*-Hydroxyglutarimidis  
 $I = 0,1 \text{ mol l}^{-1} (\text{NaClO}_4); 20^\circ\text{C}$

Gleichgewicht	Konstante	log der Konstante
$[\text{FeL}] \cdot [\text{H}] / [\text{Fe}] \cdot [\text{HL}]$	$*K_{11}$	0,54
$[\text{FeL}] / [\text{Fe}] \cdot [\text{L}]$	$\beta_1$	8,19
$[\text{FeL}_2] \cdot [\text{H}] / [\text{FeL}] \cdot [\text{HL}]$	$*K_{12}$	-1,16
$[\text{FeL}_2] / [\text{Fe}] \cdot [\text{L}]^2$	$\beta_2$	14,67
$[\text{FeL}_3] \cdot [\text{H}] / [\text{FeL}_2] \cdot [\text{HL}]$	$*K_{13}$	-2,98
$[\text{FeL}_3] / [\text{Fe}] \cdot [\text{L}]^3$	$\beta_3$	19,34

Die Werte der molaren Absorptionskoeffizienten und der Konstanten der einzelnen Komplexe sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefaßt.

### System *Fe(III)*—Glutarodihydroxamsäure

In diesem System studierten wir die Bildung der einzelnen Komplexe in Lösungen mit zehnfachem Ligandenüberschuß in einem Bereich von pH 0,5—11. Auch in diesem System weisen die Absorptionskurven der Lösungen im sichtbaren Bereich des Spektrums eine ausdrucksvolle Absorptionsbande mit einem Maximum bei 500 nm (pH < 1,2) auf, wobei es mit Aziditätsabnahme zu einer hyperchromen und hypsochromen Verschiebung bis zu einem Bereich von 420 nm (pH 10) kommt; dabei durchlaufen alle Absorptionskurven der Lösungen von pH 3,3—7,5 einen isosbestischen Punkt bei 475 nm. Die gewonnenen *A*—pH-Abhängigkeiten (Abb. 1, Kurve 3) weisen darauf hin, daß es im sauren und neutralen Bereich fortschreitend zur Bildung dreier unterschiedlicher Reaktionsprodukte kommt, deren Existenzbereiche sich überlappen.

Die Ergebnisse der Methode der Molverhältnisse zeigen, daß der in Lösungen von pH 3,2 existierende Komplex eine Zusammensetzung im Verhältnis *M* : *L* = 1 : 1 hat (Abb. 4, Kurve 2), und der Bruch der Kurve  $A = f(c_L/c_M)$  für Lösungen von pH 6,5 zeigt eine Zusammensetzung des Komplexes im Verhältnis 1 : 2 (Abb. 4, Kurve 3) an. Ebenso weisen die Job-Kurven der isomolaren Lösungen, die für Lösungen von pH 3—7 gemessen wurden, im Bereich von 400—500 nm einen Verlauf auf, der die Existenz von Komplexen der angegebenen Zusammensetzung bestätigt.

Für den im stark sauren Medium (pH < 1,5) existierenden Komplex hat die Abhängigkeit  $A = f(c_L/c_M)$  einen exponentialen Charakter (Abb. 4, Kurve 1); die

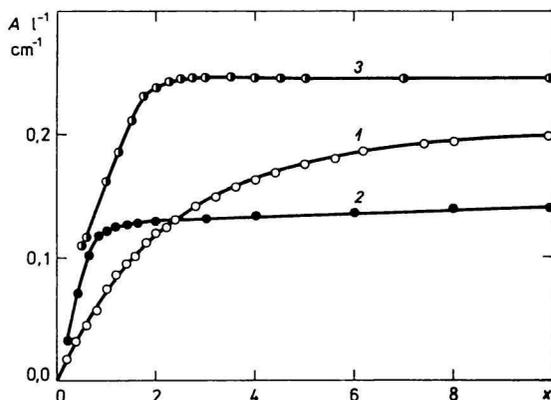


Abb. 4. Molverhältnisse des Systems Fe(III)—Glutarodihydroxamsäure.

$$x = c_L/c_M.$$

Kurve 1: pH 1,23;  $c_M = 2,0 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>; 475 nm.

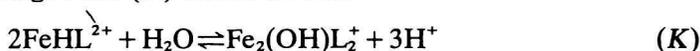
Kurve 2: pH 3,23;  $c_M = 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>; 475 nm.

Kurve 3: pH 6,50;  $c_M = 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>; 450 nm.

graphische Analyse bestätigt aber eindeutig die Zusammensetzung des Komplexes im Verhältnis M : L = 1 : 1.

Da die graphische Analyse der A—pH-Kurven für Lösungen von pH < 1,5 bestätigt, daß es bei der Komplexbildung gleichzeitig zur Abspaltung eines einzigen Protons kommt, kann ebenso wie bei der Monohydroxamsäure das Gleichgewicht (A) in Betracht gezogen werden. Die Werte der durch Auswertung der A—pH- und A— $c_L$ -Kurven ermittelten molaren Absorptionskoeffizienten sind in Tabelle 6 zusammengefaßt; der für die einzelnen Lösungen errechnete Durchschnittswert der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (A) ist in Tabelle 7 angeführt.

Ebenso hat der im Bereich von pH 1,5—3 entstehende Komplex eine Zusammensetzung im Verhältnis M : L = 1 : 1. Die graphische Analyse unter Voraussetzung der Bildung eines einkernigen Komplexes und unter gleichzeitiger Abspaltung eines, zweier oder dreier Protonen ist aber nicht linear (Abb. 5, Kurve 1—3); linear ist sie unter Annahme der Bildung eines zweikernigen Komplexes und unter gleichzeitiger Abspaltung dreier Wasserstoffionen (Kurve 4). Da ebenfalls die elektrophoretische Beweglichkeit im angegebenen pH-Bereich die positive Ladung des entstehenden Komplexes bestätigt, kann die Bildung des zweikernigen Komplexes durch das Gleichgewicht (K) erfaßt werden



Auf Grund der Auswertung der Kurven der Molverhältnisse und der Job-Kurven für Lösungen von pH 6,5 und aus Ergebnissen der Analyse der A—pH-Kurven ist

Tabelle 6

Werte der molaren Absorptionskoeffizienten der Komplexe der Glutarodihydroxamsäure  
 $I = 0,1 \text{ mol l}^{-1} (\text{NaClO}_4); 20^\circ\text{C}$

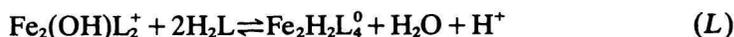
Komplex	Geprüfte Abhängigkeit	Transformation	$a$ $\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$		
			475 nm	450 nm	430 nm
$\text{FeHL}^{2+}$	$A-pH$	$A = f(A \cdot [H])$	1115	965	830
		$c_M/A = f([H])$	1120	980	820
	$A-c_L$	$A = f\{A/(c_L - A/\epsilon_1)\}$	1180	1050	840
		$c_M/A = f\{1/(c_L - A/\epsilon_1)\}$	1180	1050	830
$\text{Fe}_2(\text{OH})\text{L}_2^+$	$A-pH$	$c_M/A = f\left\{\frac{(A - \epsilon_1 \cdot c_M) \cdot [H]^3}{(\epsilon_1 \cdot c_M - 2A) \cdot A}\right\}$	3660	3650	3330
$\text{Fe}_2\text{H}_2\text{L}_4^0$	$A-pH$	$c_M/A = f\{(2A - \epsilon_{22} \cdot c_M) \cdot [H]/A\}$	4970	5350	5030
$\text{Fe}_2\text{L}_4^{2-}$	$A-pH$	$A = f\{(\epsilon_{24} \cdot c_M - 2A) \cdot [H]^2\}$	—	—	4440

Tabelle 7

Werte der einzelnen Konstanten der Komplexe der Glutarodihydroxamsäure  
 $I = 0,1 \text{ mol l}^{-1} (\text{NaClO}_4); 20^\circ\text{C}$

Gleichgewicht	Konstante	log der Konstante
$[\text{FeHL}] \cdot [\text{H}]/[\text{Fe}] \cdot [\text{H}_2\text{L}]$	$*K_1$	2,69
$[\text{FeHL}]/[\text{Fe}] \cdot [\text{HL}]$	$\beta_{1H}$	11,61
$[\text{Fe}_2(\text{OH})\text{L}_2] \cdot [\text{H}]^3/[\text{FeHL}]^2$	$*K_{22}$	-1,76
$[\text{Fe}_2(\text{OH})\text{L}_2]/[\text{Fe}]^2 \cdot [\text{L}]^2 \cdot [\text{OH}]$	$\beta_{22}$	56,74
$[\text{Fe}_2\text{H}_2\text{L}_4] \cdot [\text{H}]/[\text{Fe}_2(\text{OH})\text{L}_2] \cdot [\text{H}_2\text{L}]^2$	$*K_{24}$	2,24
$[\text{Fe}_2\text{H}_2\text{L}_4]/[\text{Fe}]^2 \cdot [\text{HL}]^2 \cdot [\text{L}]^2$	$\beta_{24}$	66,34
$[\text{Fe}_2\text{L}_4] \cdot [\text{H}]^2/[\text{Fe}_2\text{H}_2\text{L}_4]$	$*K$	16,9

ersichtlich, daß es im schwach sauren Medium zur Bildung eines weiteren zweikernigen, nach Ergebnissen der Elektrophorese elektroneutralen Komplexes mit der Zusammensetzung  $M:L = 2:4$  unter gleichzeitiger Abspaltung eines einzigen Wasserstoffions kommt:



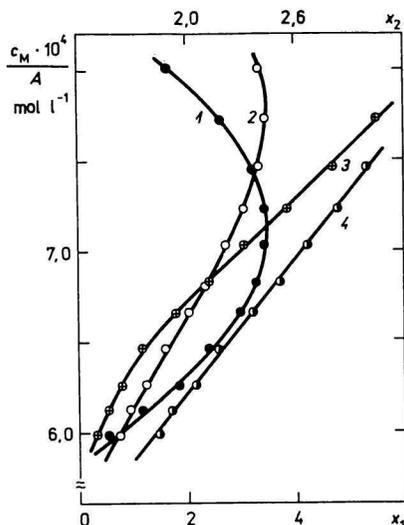


Abb. 5. Graphische Analyse der A—pH-Kurve des Systems Fe(III)—Glutarodihydroxamsäure.

$c_M = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $c_L = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ; pH 1,6—2,5; 457 nm.

Kurve 1:  $x_2 = \{(A - \varepsilon_1 \cdot c_M)/A\} \cdot [H] \cdot 10^3$ .

Kurve 2:  $x_1 = \{(A - \varepsilon_1 \cdot c_M)/A\} \cdot [H]^2 \cdot 10^5$ .

Kurve 3:  $x_1 = \{(A - \varepsilon_1 \cdot c_M)/A\} \cdot [H]^3 \cdot 10^7$ .

Kurve 4:  $x_1 = \{(A - \varepsilon_1 \cdot c_M) \cdot [H]^3 / (\varepsilon_1 \cdot c_M - 2A)\} \cdot A \cdot 10^6$ .

Dieser zweikernige Komplex ist in einem verhältnismäßig breitem Bereich von pH 5—7,5 stabil. In Lösungen von höherem pH kommt es aber zur Bildung eines weiteren Produktes unter gleichzeitiger Abspaltung von zwei Wasserstoffionen



Die Werte der molaren Absorptionskoeffizienten der Komplexe sind in Tabelle 6 angeführt, die Gleichgewichtskonstanten und Stabilitätskonstanten in Tabelle 7.

### Diskussion

N-Hydroxyglutaramsäure, als Derivat mit einer funktionellen Karbohydroxamgruppe, sowie auch Glutarodihydroxamsäure bilden im stark sauren Bereich mit Eisen(III)-Ionen zuerst rotviolette Hydrogenkomplexe  $\text{FeHL}^{2+}$ . Die optischen Eigenschaften dieser Komplexe sind jenen von Komplexen anderer aliphatischer und aromatischer Monohydroxamsäuren (Tabelle 8) sehr ähnlich. Unterschiede in den Werten der Stabilitätskonstanten stehen mit der unterschiedlichen Basizität der Hydroxamsäuren im Zusammenhang. Auf Grund dessen kann auch eine übereinstimmende strukturelle Anordnung unter Koordination mittels zweier Sauerstoff-Donatoratome der Karbohydroxamgruppe und die Ausbildung eines

Tabelle 8

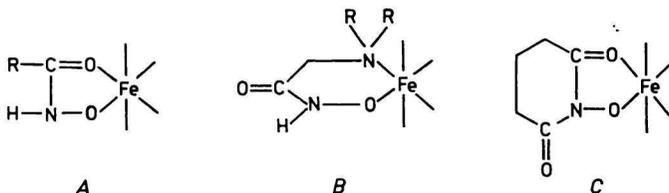
## Eigenschaften der Eisen(III)-Komplexe der Hydroxamsäuren

Hydroxamsäure	$pK_{a1}$	Komplex				Literatur
		Zusammensetzung	$\lambda_{\max}$ nm	$a$ $\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1}$	$\log \beta_1$	
I	4,37	$\text{FeHL}^{2+}$	490	1340	6,54	diese Arbeit
II	7,65	$\text{FeL}^{2+}$	480	1360	8,19	diese Arbeit
III	8,91	$\text{FeHL}^{2+}$	500	1160	11,61	diese Arbeit
aceto-	9,37	$\text{FeL}^{2+}$	500	1235	11,42	[8, 9]
benzo-	8,79	$\text{FeL}^{2+}$	510	1450	11,06	[8, 9]
IV	6,99	$\text{FeHL}^{2+}$	480	372	8,52	[2]

IV. *N*-Karbonylmethylaminoaceto-hydroxamsäure.

fünfgliedrigen Chelatringes [10] (Schema A) vorausgesetzt werden. Dagegen sind die deutlich unterschiedlichen Eigenschaften des in seiner Zusammensetzung analogen Komplexes der *N*-Karbonylmethylaminoaceto-hydroxamsäure, besonders seine geringe Färbung zweifellos eine Folge der Bildung eines strukturell unterschiedlichen Komplextyps (Schema B).

*N*-Hydroxyglutarimid tritt als zyklische Hydroxamsäure bei der Bildung von Eisen(III)-Komplexen als zweizähliger Ligand auf. Deshalb ist diese Verbindung durch Bildung und Eigenschaften der Komplexe  $\text{FeL}^{2+}$ ,  $\text{FeL}_2^+$  und  $\text{FeL}_3$  anderen Monohydroxamsäuren sehr ähnlich, auch wenn die Stabilität der Komplexe in diesem Falle geringer ist (Schema C).



Bei der *N*-Hydroxyglutaramsäure wiesen wir die Bildung dreier Komplexe der Zusammensetzung  $M:L=1:2$  nach und zwar in Lösungen von pH 2,4–4 den Hydrogenkomplex  $\text{FeHL}_2$ , in Lösungen von pH 4,5–8 den Komplex  $\text{FeL}_2^+$ , der weiter zunächst unter Bildung des Komplexes  $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}_2^-$  hydrolysiert. Unter experimentellen Bedingungen mit zehnfachem Ligandenüberschuß gegenüber dem Metallion gelang uns in diesem Bereich nicht der spektrophotometrische Nachweis der Existenz eines Komplexes der Zusammensetzung  $M:L=1:3$ , den andere

aliphatische und aromatische Monohydroxamsäuren bilden. Diese Tatsache kann mit der Anwesenheit zweier weiterer Donator-Karboxylgruppen erklärt werden. Andererseits führen aber *Bhargava* und *Sogani* [11] in Lösungen von pH 4—8,9 mit neunzigfachem Ligandenüberschuß für das System Fe(III)—*N*-Hydroxysuccinam-säure den Komplex M:L = 1:3 an, wenn auch mit einem ungewöhnlich niedrigem Wert des molaren Absorptionskoeffizienten ( $\epsilon = 1200, 425 \text{ nm}$ ).

Die Glutarodihydroxamsäure tritt in stark saurem Medium als zweizähliger Ligand auf, wo an der Koordination des Fe(III) nur eine der zwei funktionellen Karbohydroxamgruppen beteiligt ist. Das in Lösungen von pH 3—7 anwesende zweikernige Chelat  $\text{Fe}_2\text{H}_2\text{L}_4$  ist sehr stabil und auch im alkalischen pH-Bereich wurde keine Bildung von Hydroxokomplexen festgestellt. Es kann also vorausgesetzt werden, daß beide Zentralatome des Fe(III) koordinativ durch drei zweizählige Karbohydroxamgruppen gesättigt sind, wobei zwei Reagensmoleküle zwischen diesen Zentralatomen Verbindungsbrücken bilden. Jedes der weiteren zwei Ligandmoleküle nimmt an der Koordination nur mit einer Karbohydroxamgruppe teil; die zweite beteiligt sich nicht an der Komplexbildung und ist beim angegebenen Komplex undissoziiert. Erst bei  $\text{pH} > 8$  kommt es zur Dissoziation der Protonen aus diesen freien Karbohydroxamgruppen unter Bildung des Komplexes  $\text{Fe}_2\text{L}_4^{2-}$ . Die angeführte Hydroxamsäure ist also ein vierzähliges Reagens, wo jede der Karbohydroxamgruppen ein anderes Eisenatom koordiniert; daher kann die Verbindung besser als zweifacher bifunktionaler Ligand charakterisiert werden. Mit dieser Eigenschaft, die räumlich die Bildung von zweikernigen Komplexen bedingt, ist die studierte Verbindung der Piperazin-*N,N'*-diacetoxyhydroxamsäure [12] ähnlich, die mit Fe(III) die Komplexe gleicher Zusammensetzung liefert. Auch bei den Derivaten des *N*-Phenylhydroxylamins und zwar der Glutaryl-bis-*N*-phenylhydroxamsäure wurde ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{L}(\text{LH})_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [13] isoliert. Bei dem Analog der Glutarodihydroxamsäure, der Iminodiacetoxyhydroxamsäure, bestätigten wir ebenfalls in einem breiten pH-Bereich einen zweikernigen elektroneutralen Komplex, allerdings von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{L}_3$ , was in diesem Falle durch eine andere räumliche Anordnung der an den Aminstickstoff gebundenen Acetoxyhydroxamgruppen bedingt ist [2].

### Literatur

1. Karliček, R. und Jokl, V., *Folia Pharm. Univ. Carol.* 1, 23 (1977).
2. Karliček, R. und Majer, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, 151 (1972).
3. Karliček, R. und Jokl, V., *Chem. Zvesti* 34, 762 (1980).
4. Karliček, R., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 40, 3825 (1975).
5. Sommer, L., Kubáň, V. und Havel, J., *Folia Fac. Rerum Natur. Univ. Brno* 11, 1 (1970).
6. Jokl, V., *J. Chromatogr.* 13, 451 (1964).

7. Sillén, L. G. und Martell, A. E., *Stability Constants of Metall Complexes*. Chemical Society Monograph, London 1965.
8. Brandt, W. W., *Rec. Chem. Progr.* 21, 159 (1960).
9. Schwarzenbach, G. und Schwarzenbach, K., *Helv. Chim. Acta* 46, 1390 (1963).
10. Zinner, G. und Ketz, E., *Pharm. Ztg.* 121, 910 (1976).
11. Bhargava, S. P. und Soganj, N. C., *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 255, 210 (1971).
12. Karliček, R., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 40, 78 (1975).
13. Ghosh, N. N. und Sarkar, D. K., *J. Indian Chem. Soc.* 47, 562 (1970).

Übersetzt von A. Muchová