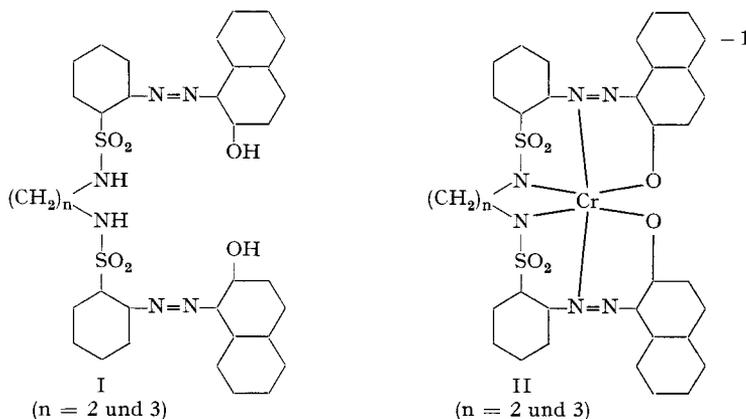


105. Über pentacyclische Azofarbstoff- Chrom (III)- und Kobalt(III)-Komplexe vom «DREW-PFITZNER»-Typus

von G. Schetty

(23. II. 67)

Die Idee, sechszählige symmetrische Disazofarbstoffe an das Chromatom unter Bildung fünf annellierter Ringe, denen allen das Metallatom gemeinsam ist, zu koordinieren, um in dieser Weise quasi «verknüpfte» 1:2-Komplexe zu erhalten, konnte mit Farbstoffen der allgemeinen Formel I verwirklicht werden [1]. Es sind anionische Chrom(III)-Komplexe der allgemeinen Formel II als Cäsiumsalze sicher gestellt worden, und es konnte wahrscheinlich gemacht werden, dass die beiden dreizähligen Azofarbstoffhälften der Disazofarbstoffmolekel je an den Ecken zweier

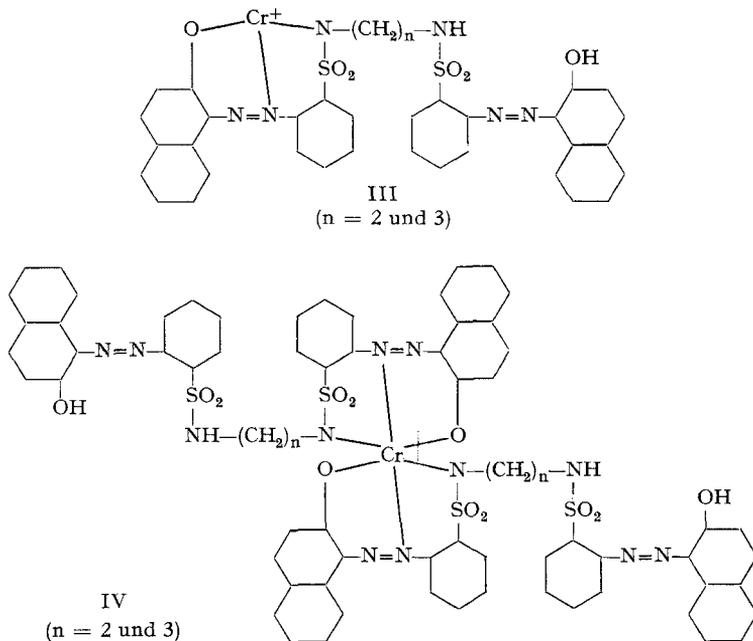


gegenüber und parallel liegender Dreiecke des Valenzoktaeders koordiniert sind [2]. In Anlehnung an die Bezeichnung «Sandwich-Komplexe» für solche 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, in welchen die beiden Farbstoffmolekeln parallel zueinander liegend an das Metallatom koordiniert sind, haben wir die Verbindungen II pentacyclische Komplexe vom «Sandwichtypus» genannt.

In der zweiten Koordinationsart der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe sind die beiden Farbstoffmolekeln senkrecht zueinander angeordnet (DREW-PFITZNER-Anordnung). Entsprechende pentacyclische Azokomplexfarbstoffe sind bis jetzt nicht bekannt geworden. Es schien uns in mehrfacher Hinsicht interessant, einen solchen Komplextypus zu erschliessen.

An sich ist es überraschend, dass sich die Farbstoffe I zu Pentacyclen II koordinieren. Mit Sicherheit wird zuerst ein 1:1-Komplex III gebildet und erst dann kann durch geeignetes Einklappen des Hydroxyazoresrestes die Ausbildung des Pentacyclus zustande kommen. Es war durchaus denkbar, dass diesem Einklappen, das nur eine der vielen möglichen Bewegungen des noch nicht koordinierten Molekelteils ist, die Anlagerung einer zweiten Molekel I unter Ausbildung eines klassischen

1:2-Komplexes IV zuvorkommen könnte. Aus diesen Überlegungen allein schon war es interessant zu untersuchen, ob sich nach dem gleichen Prinzip, d. h. aus einem zweckentsprechenden Disazofarbstoff auch ein Pentacyclus darstellen lässt, in wel-



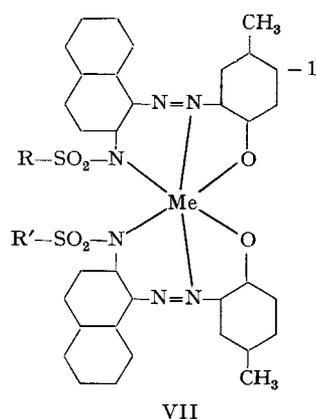
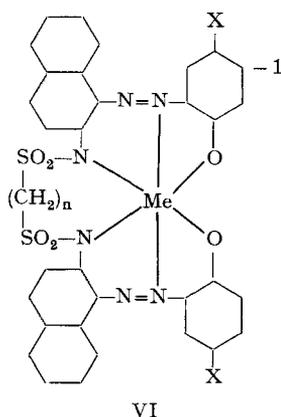
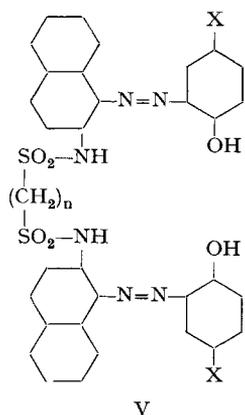
chem die beiden Monoazofarbstoffhälften senkrecht zueinander stehend an das Metallatom koordiniert sind (DREW-PFITZNER-Anordnung). Auch müssten solcherlei quasi «verknüpfte» DREW-PFITZNER-Komplexe interessante Rückschlüsse auf die Natur des Valenzoktaeders ermöglichen.

Für unsere Fragestellungen erschienen uns Disazofarbstoffe der allgemeinen Formel V besonders zweckmässig. Die daraus ableitbaren Komplexe der Formel VI sind als verknüpfte 1:2-Komplexe VII zu betrachten, wobei im Pentacyclus die Indices R und R' (der Formel VII) für die Bindestriche der Brücke $-(\text{CH}_2)_n-$ zu stehen gekommen sind.

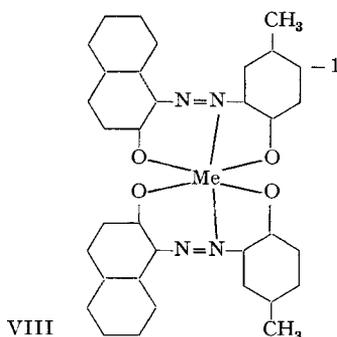
Früher hatten wir festgestellt, dass *o*-Hydroxy-*o'*-alkyl- und aryl-sulfonylaminodiarylazofarbstoffe jeweils nur einen einzigen und nicht isomerisierbaren 1:2-Komplex ausbilden, dem daher die DREW-PFITZNER-Anordnung zugeschrieben werden muss [3]¹⁾. Auch hatten wir auf ihre Ähnlichkeit mit 1:2-Komplexen von analogen *o, o'*-Dihydroxydiarylazofarbstoffen (im vorliegenden Falle mit VIII), hingewiesen²⁾ [4]. Und da der exakte Beweis für die DREW-PFITZNER-Anordnung vom 1:2-Chromkomplextypus aus 2-Amino-1-phenol \rightarrow β -Naphthol mit FOURIER-Analysen erbracht worden ist [5], darf die für die Komplexe VII, somit auch die für die pen-

¹⁾ Darüber wurde von G. SCHETTY in seinem Vortrag vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 6. 5. 1965 berichtet, was jedoch im Résumé [3] nicht festgehalten worden ist.

²⁾ Im Interesse eines exakten Anschlusses an unsere neuen Verbindungen haben wir diesen schon früher angestellten Vergleich nochmals mit streng analogen Farbstoffen durchgeführt.

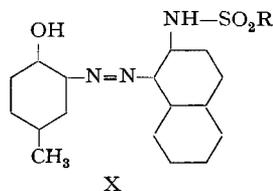
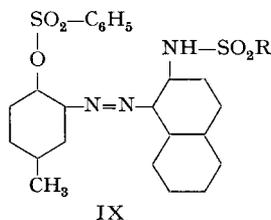


- a R = R' = -CH₃
 b R = R' = -CH₂CH₃
 c R = R' = -CH₂CH₂CH₃



tacyclischen Komplexe VI angenommene Koordinationsweise, d. h. die Grundlage für unsere Studie, als gesichert betrachtet werden.

Die metallfreien *o*-Hydroxy-*o*'-alkylsulfonamino-azofarbstoffe X haben sich durch Kuppeln derentsprechenden 2-Alkylsulfonaminonaphthaline mit 1-Diazo-2-*O*-phenylsulfonyloxy-5-methylbenzol und alkalischen Verseifen der so erhaltenen Farbstoffe IX in guten Ausbeuten darstellen lassen. Jedoch scheiterten alle Versuche, in analoger Weise den Disazofarbstoff V (X = -CH₃, n = 1) darzustellen. Es wurden lediglich harzige Produkte erhalten, die, aus ihren Chromatogrammen zu schließen, Gemische waren. Vermutlich hatte auch die zwischen den beiden Sulfonylegruppen sitzende saure Methylengruppe gekuppelt. Dagegen gelang die Darstellung von V (X = CH₃, n = 3), allerdings nur unter Verwendung von 100% Überschuss an Diazoniumver-



- a R = -CH₃
 b R = -CH₂-CH₃
 c R = -CH₂-CH₂-CH₃

bindung. Das für die Darstellung eines entsprechenden Farbstoffs $n = 2$ notwendige Zwischenprodukt (Kupplungskomponente) konnten wir auch nach mehreren Versuchen³⁾ nicht darstellen.

Beim Chromieren der Farbstoffe X (sowohl in Formamid als auch in Glykol) fiel uns erstmals die Bildung geringer Mengen von bathochromeren Nebenprodukten auf, die an Alox nur wenig langsamer als die Hauptprodukte wandern. Einen entsprechenden Komplex haben wir aus dem Chromierprodukt von Xa isoliert. Die stark von den Werten für den 1:2-Komplex VIIa abweichenden Analysenzahlen zeigen, dass es sich nicht um ein Isomeres, sondern offensichtlich um einen von VIIa chemisch verschiedenen Komplex handeln muss, dessen Struktur wir jedoch nicht aufgeklärt haben. Die Bildung einer analogen Nebenverbindung haben wir beim Kobaltieren des Farbstoffes Xa nicht beobachten können.

Durch Chromieren des Disazofarbstoffs V ($X = CH_3$, $n = 3$) wurde ein Produkt erhalten, das beim Chromatographieren an Alox (Methanol als Entwickler) viel einer hängenden, äusserst langsam wandernden Zone (vermutlich Komplexe der Formeln III und IV analoger Zusammensetzung) und sehr wenig einer wandernden Zone ergab. Letztere erwies sich beim Weiterentwickeln als Doppelzone, bestehend aus viel rotviolettem Adsorbat und wenig blauvioletter, dicht an das Ende der Hauptzone anschliessender Nebenzone, die wir (aus Mangel an Substanz) nicht weiter verfolgt haben. Vermutlich enthielt sie einen von der Grundkonstitution chemisch verschiedenen Komplex, analog dem erwähnten Nebekomplex von VIIa. Aus der rotvioletten Zone konnte ein Komplex als Cäsiumsalz isoliert werden, dessen Analysen gut mit dem Pentacyclus VI ($X = CH_3$, $n = 3$, Me = Cr) übereinstimmen. Die Kobaltierung von V ($X = CH_3$, $n = 3$) mit Kobalt(II)-acetat führte ebenfalls, jedoch in noch wesentlich geringeren Anteilen zum entsprechenden Pentacyclus VI (Me = Co).

Die Kobaltierung von dreizähligen Azofarbstoffen mit Kobaltisalzen zu Kobaltokomplexen, die dann durch Oxydation in die Kobaltkomplexe übergehen, verläuft ganz wesentlich rascher (vermutlich mit der Geschwindigkeit einer Ionenreaktion) als die langsame, sich meistens über Stunden erstreckende Chromierungsreaktion mit Cr(III)-Salzen⁴⁾. Wenn die eingangs für den Metallisierungs-Mechanismus der Disazofarbstoffe I entwickelte Vorstellung, wonach sich zuerst ein Monoazorest koordiniert, auf die Metallisierung des Disazofarbstoffs V übertragen wird, so wird unter der Annahme einer Ionenreaktion für die Kobaltierung verständlich, dass ein zur Koordination geeigneter Zusammenstoss des erst dreizählig koordinierten Kobaltkomplexes mit einer weiteren Disazofarbstoffmolekel dem Einklappen zuvorkommen kann.

Nachdem nachgewiesen worden ist, dass Disazofarbstoffe V tatsächlich, wenn auch zur Hauptsache unter Bildung weiterer, nicht abgeklärter Verbindungen, sowohl zu Chrom(III)- als auch zu Kobalt(III)-Komplexen der allgemeinen Formel VI koordinieren können, ist die Möglichkeit zu aussagekräftigen Vergleichen der «offenen» mit den «verknüpften» Komplexen gegeben, wobei im Vorliegenden über Vergleiche der Elektronenspektren berichtet wird.

Die Elektronenspektren der metallfreien Farbstoffe (Fig. 1) besitzen folgende Merkmale: Die Spektren der Monoazofarbstoffe Xa-c weichen nur geringfügig voneinander ab, d. h. die Natur des an der Sulfonylgruppe sitzenden Alkylrests ist hier

³⁾ Kondensation von β -Naphthylamin mit Äthandisulfochlorid.

⁴⁾ Die kinetischen Verhältnisse sind hier wesentlich komplizierter, da jeweils nicht Cr^{3+} -Ionen, sondern immer nur Komplexe des dreiwertigen Chroms (Aquo-, Acetato-, Formiato- usw. Chromisalze) umgesetzt werden.

nicht signifikant, was auch zu erwarten war. Das Spektrum des Disazofarbstoffs Va zeigt prinzipiell wohl den gleichen Verlauf wie die Spektren der vergleichbaren Monoazofarbstoffe, jedoch liegt sein Hauptmaximum etwas tiefer, während sein Nebenmaximum etwas erhöht ist. Dieses Phänomen geht vermutlich darauf zurück, dass sich im Disazofarbstoff bei noch so grosser Verdünnung zwei Azomolekeln immer in Nähe befinden und daher teilweise zu interner Dimerisation gelangen.

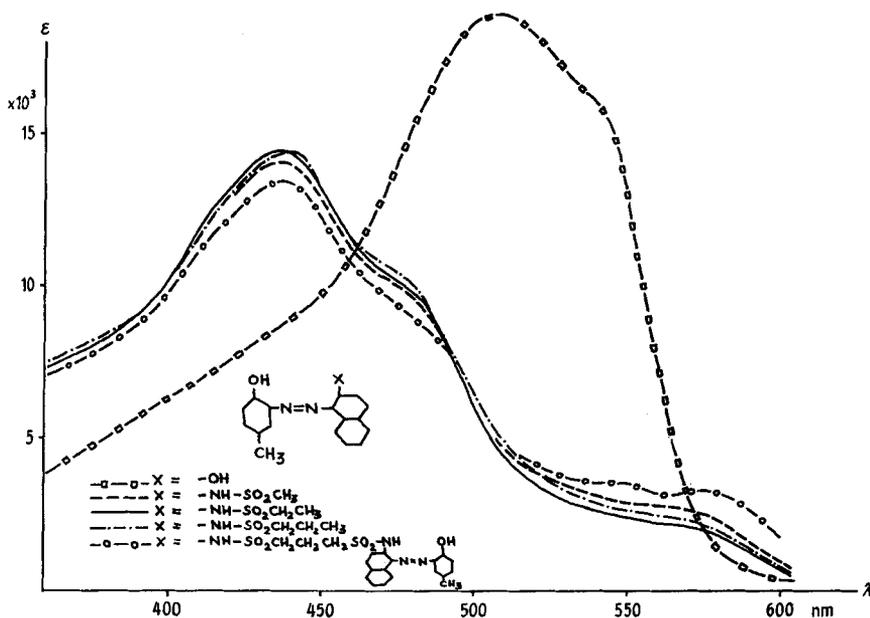


Fig. 1. Absorptionsspektren in 95% Dimethylformamid + 5% Eisessig, Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-6} \text{M}$ (Für Disazofarbstoff ist $\epsilon/2$ aufgetragen)

Dieser partiellen Dimerisation sollten umgekehrt die Monoazofarbstoffe beim Aufkonzentrieren unterliegen, d. h. der Faktor ϵ_1/ϵ_2 müsste dabei kleiner werden. Tatsächlich lässt sich diese Verminderung mindestens als Tendenz beim Farbstoff Xb, den wir als einziges Beispiel untersucht haben, nachweisen:

$$\text{Konz. } 4 \cdot 10^{-5} \text{M } \epsilon_1/\epsilon_2 = 7,08; \quad \text{Konz. } 4 \cdot 10^{-3} \text{M } \epsilon_1/\epsilon_2 = 6,27.$$

Starke Abweichung besteht zwischen den *o*-Hydroxy-*o'*-alkylsulfonylaminoazofarbstoffen und dem analogen *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoff. Die Spektren der *o*-Hydroxy-*o'*-alkylsulfonylaminoazofarbstoffe sollen im folgenden Sp1, dasjenige des *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffs mit Sp2 bezeichnet werden. Sp1 unterscheidet sich von Sp2 durch eine um ca. 70 nm nach der kurzwelligen Seite verschobene Lage des Hauptmaximums und durch eine herabgesetzte Extinktion.

Im Bestreben, Hinweise für die Gründe dieser Unterschiede zu finden, haben wir die zur Azogruppe *o*-ständigen Substituenten systematisch variiert und den Einfluss dieser Variationen auf das Elektronenspektrum untersucht. Die dabei erhaltenen Spektren sind in Fig. 2 abgebildet und in Tabelle 1 zusammengestellt.

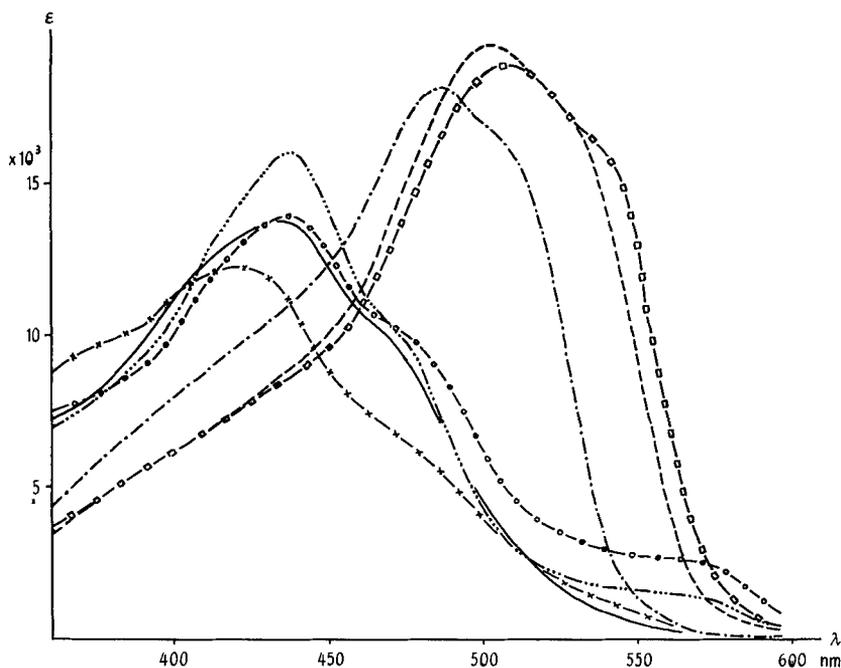
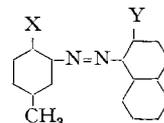
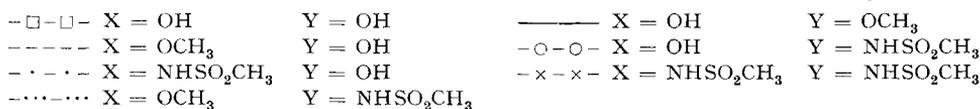


Fig. 2. Absorptionsspektren in 95% Dimethylformamid + 5% Eisessig, Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-5} M$

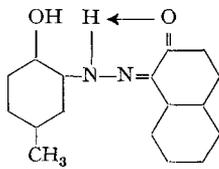


Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die *phenolische* Hydroxylgruppe ohne prinzipielle Veränderung des Spektrums durch die Methoxy- oder Methylsulfonylaminogruppe ersetzt werden kann. Dagegen ändert sich das Spektrum in signifikanter Weise beim Abtausch der *naphtholischen* Hydroxylgruppe gegen die genannten Substituenten. Diese Verhältnisse lassen vermuten, dass der *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoff vorwiegend in der Naphtochinonhydrazonform XVII, der *o*-Hydroxy-*o'*-alkyl-

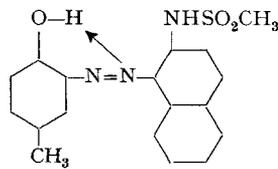
Tabelle 1. Zuordnung der Absorptionsspektren der Farbstoffe

Nr.	X	Y	Spektrtypus
Xa	OH	NHSO ₂ CH ₃	Sp 1
XI	OH	OH	Sp 2
XII	OCH ₃	NHSO ₂ CH ₃	Sp 1
XIII	OH	OCH ₃	Sp 1
XIV	NHSO ₂ CH ₃	NHSO ₂ CH ₃	Sp 1
XV	OCH ₃	OH	Sp 2
XVI	NHSO ₂ CH ₃	OH	Sp 2

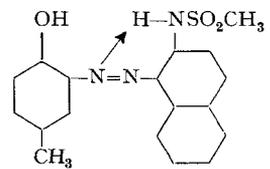
sulfonylamino-azofarbstoff hingegen vorwiegend in einer der Azoformen XVIII vorliegt. Die Naphtochinonhydrazoneform ist gegenüber der Azoform offensichtlich



XVII



XVIII a



XVIII b

bathochrom, und ihr Elektronenspektrum besitzt im Sichtbaren eine grössere Absorptionsfläche.

Diese stark verminderte Absorptionsfläche der Azoform wird nun auch im 1:2-Cr-Komplex VIIa (Fig. 3) und besonders krass im 1:2-Co-Komplex VIIa (Fig. 4)

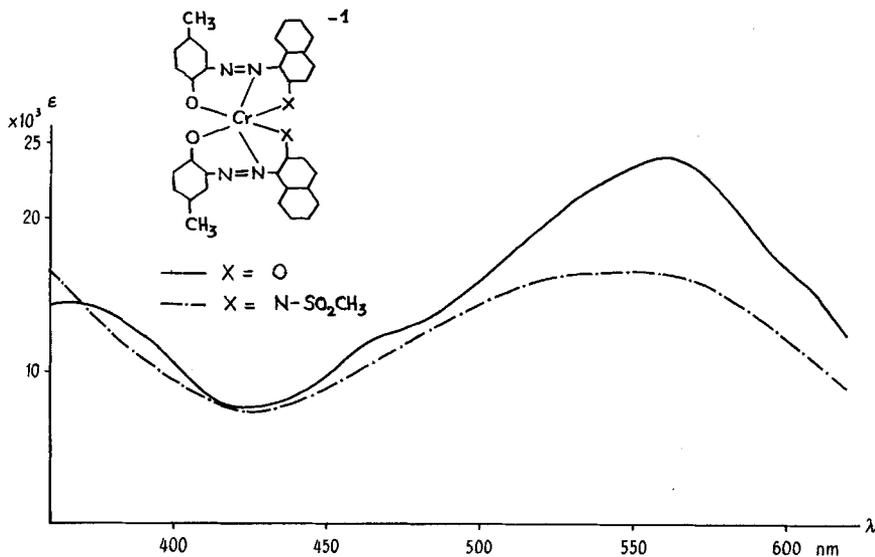


Fig. 3. Absorptionsspektren in Methanol, Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-5}M$

manifest. Der Hypsochromeffekt ist jedoch nur noch sehr verschwommen erkennbar. Es ist auch denkbar, dass die Elektronen in den «Alkylsulfonylamino»-Chelaten nicht delokalisiert sind, während die aus den *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen gebildeten metallhaltigen Ringsysteme aromatischen Charakter besitzen.

So wie die Natur des am Sulfonylrest sitzenden Alkylrestes in den metallfreien Farbstoffen (Xa-c) ohne grossen Einfluss auf das Elektronenspektrum ist, bleiben diese Verhältnisse auch in den 1:2-Cr-Komplexen erhalten. Ihre durch zwei sehr flache und undeutliche Maxima (bei ca. 530 bzw. ca. 555 nm) von gleicher Extinktion gekennzeichneten Spektren sind unter sich sehr ähnlich (Fig. 5). Das Spektrum des pentacyclischen Cr-Komplexes VI (Fig. 5) weicht dagegen von denen der 1:2-Cr-Komplexe (VIIa-c) in markanter Weise ab: Anstelle des sehr breit verlaufenden Maximums ist hier ein wohlgeformter Sinus ausgebildet, dessen ϵ_{max} deutlich erhöht und um ca. 40 nm nach der langwelligen Seite verschoben ist.

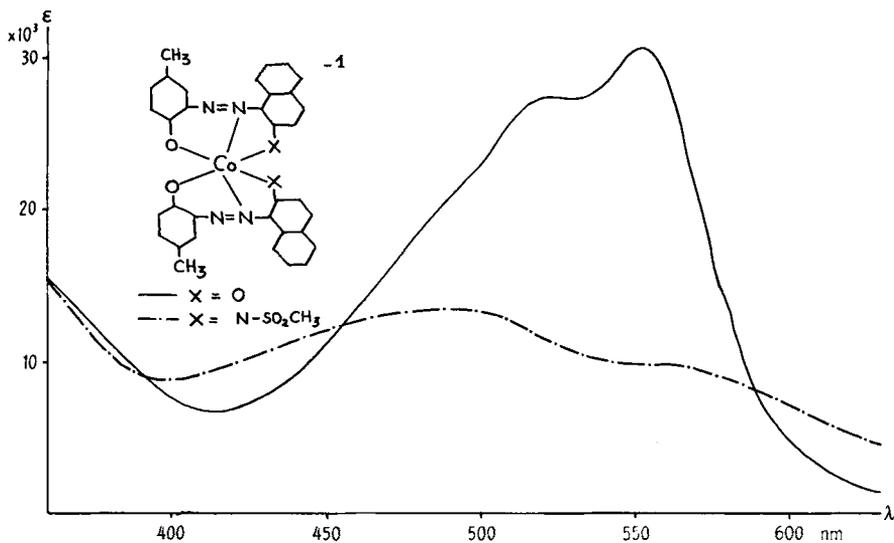


Fig. 4. Absorptionsspektren in Methanol, Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-5}M$

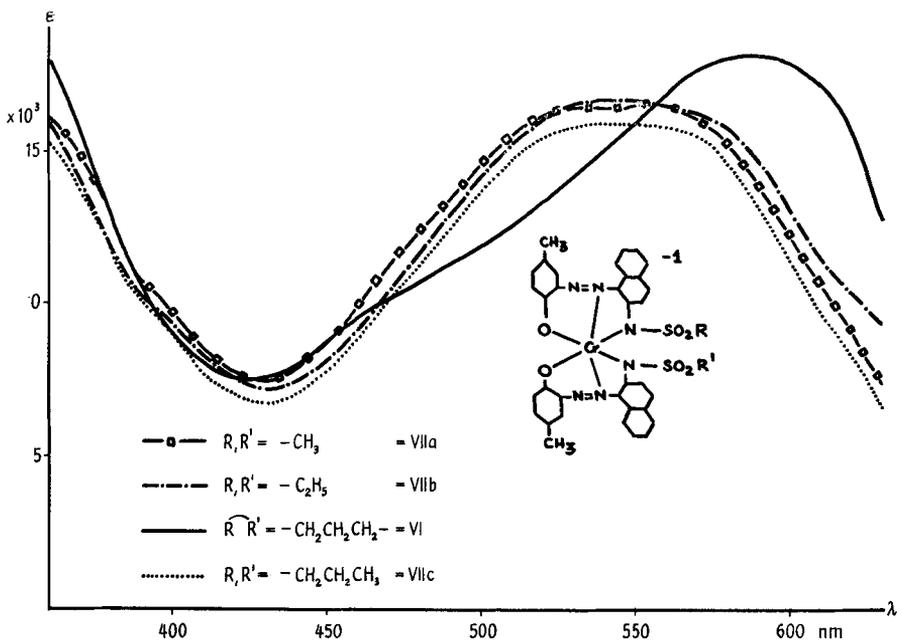


Fig. 5. Absorptionsspektren in Methylcellosolve, Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-5}M^5$)

Der 1:2-Co-Komplex VIIa besitzt bei 493 nm ($\epsilon_1 = 13500$) und bei 563 nm ($\epsilon_2 = 9900$) deutliche Maxima (Fig. 6). Auch im entsprechenden Pentacyclus VI ($X = CH_3$, $Me = Co$) sind diese Maxima vorhanden und zwar ist ϵ_1 auf 12200 ab-

⁵⁾ Die Spektren bleiben auch bei Konz. $1 \cdot 10^{-6}M$ identisch.

gefallen während sich ϵ_2 auf 12500 erhöht hat, wobei sich beide nach der kurzwelligen Seite hin, nämlich nach 450 nm und 535 nm verschoben haben.

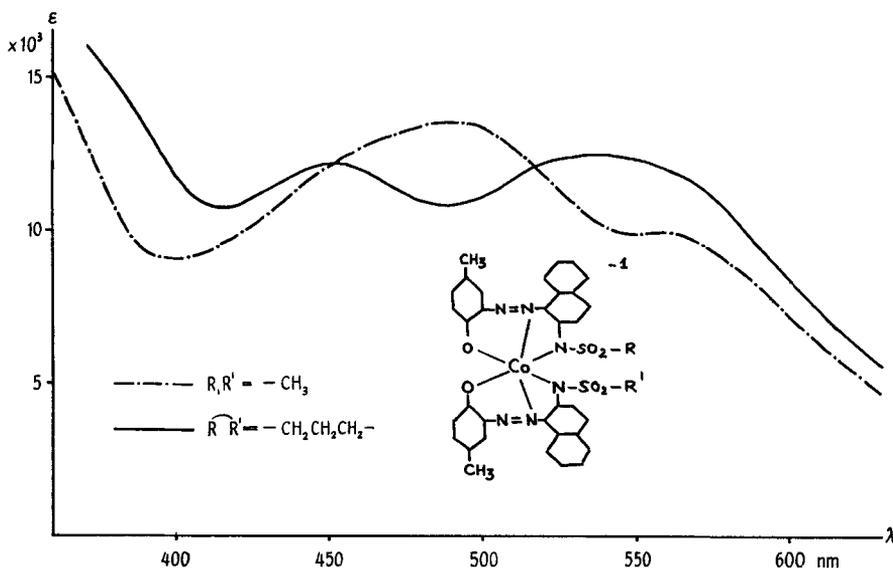


Fig. 6. Absorptionsspektren in Methanol, Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-5} M$

Diese Veränderungen der Elektronenspektren beim «Verknüpfen» der beschriebenen 1:2-Cr- und Co-Komplexe zu Pentacyclen lassen den Schluss zu, dass sich dabei die Lage der beiden Azofarbstoffe geändert haben muss, d. h. dass die beschriebene Brückenbildung eine Deformation des Valenzoktaeders zur Folge hat.

Experimenteller Teil

A. Zwischenprodukte. – *Benzolsulfonsäure-2'-nitro-4'-methylphenylester*. Durch alkalische Kondensation von 2-Nitro-4-methyl-1-hydroxy-benzol mit Benzolsulfonsäurechlorid in Wasser. Smp. 65° (aus Äthanol).

$C_{13}H_{11}O_5NS$	Ber. C 53,24	H 3,78	N 4,78	S 10,93%
	Gef. „ 53,52	„ 3,75	„ 4,80	„ 10,79%

Benzolsulfonsäure-2'-amino-4'-methylphenylester. Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung nach BÉCHAMP. Smp. $111,5^\circ$ (aus Äthanol).

$C_{13}H_{13}O_3NS$	Ber. C 59,30	H 4,98	N 5,32	S 12,18%
	Gef. „ 59,23	„ 4,94	„ 5,40	„ 12,31%

N,N-Dimesylamino-2-nitro-4-methylbenzol. Durch Kondensation von 4-Methyl-2-nitro-anilin mit Methansulfonsäurechlorid bei 0° in Pyridin. Smp. $185-186^\circ$ (aus Methanol).

$C_9H_{12}O_6N_2S_2$	Ber. C 35,06	H 3,92	N 9,09	S 20,80%
	Gef. „ 35,20	„ 4,00	„ 9,15	„ 20,93%

N,N-Dimesylamino-2-amino-4-methylbenzol. Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung nach BÉCHAMP. Smp. 161° (aus Äthanol).

$C_9H_{14}O_4N_2S_2$	Ber. C 38,83	H 5,07	N 10,06	S 23,04%
	Gef. „ 38,98	„ 5,02	„ 10,12	„ 23,10%

Methansulfonsäure-2-naphtylamid. In eine Lösung von 72 g β -Naphtylamin (0,5 Mol) in 500 ml Pyridin wurden bei $0-5^\circ$ 32,6 g Methansulfonsäurechlorid (Theorie + 20%) eingetropt. Nach

Rühren über Nacht bei Zimmertemperatur wurde unter Kühlung mit 600 ml konz. Salzsäure versetzt (kongoblaue Reaktion), der ausgefallene kristalline Niederschlag abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen, in 500 ml Wasser und 50 ml 10 N NaOH aufgenommen und zur Entfernung von unverändertem β -Naphthylamin mit Wasserdampf destilliert. Die zurückbleibende schwach mimosa-alkalisch reagierende Lösung wurde mit 20% des Volumens an Kochsalz versetzt und das ausgefallene Natriumsalz nach Abkühlen auf 10° abfiltriert, in 500 ml heissem Wasser gelöst, mit 50 ml konz. Salzsäure ausgesäuert, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 97 g (88% d. Th.), Smp. 159°–160°. Nach Umkristallisieren aus 1400 ml Chloroform verblieben 76 g (69%) rein weisse, kristalline Substanz vom Smp. 162–163°.

$C_{11}H_{11}O_2NS$	Ber. C 59,71	H 5,01	N 6,33	S 14,49%
	Gef. „ 59,44	„ 4,91	„ 6,32	„ 14,49%

Äthansulfonsäure-2-naphthylamid. Darstellung analog dem Methansulfonsäure-2-naphthylamid. Umkristallisiert aus Ligroin Smp. 81–82°.

$C_{12}H_{13}O_2NS$	Ber. C 61,51	H 5,31	N 5,96	O 13,61	S 13,61%
	Gef. „ 61,30	„ 5,56	„ 5,95	„ 13,58	„ 13,52%

n-Propansulfonsäure-2-naphthylamid. Darstellung analog dem Methansulfonsäure-2-naphthylamid. Umkristallisiert aus Toluol + Petroläther (1:1). Smp. 106–107°.

$C_{13}H_{15}O_2NS$	Ber. C 62,65	H 6,03	N 5,62	O 12,85	S 12,85%
	Gef. „ 62,33	„ 6,12	„ 5,72	„ 12,78	„ 12,80%

Methandisulfonsäure-bis-2-naphthylamid. In eine Lösung von 100 g β -Naphthylamin (0,7 Mol) in 200 ml Pyridin wurden unter Eiskühlung bei 0–5° innert 3/4 Std. 75 g Methandisulfonsäurechlorid (0,35 Mol) zuge tropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde mit 195 ml 10 N Salzsäure in 200 ml Wasser versetzt. Der ausgefallene Kristallbrei wurde abfiltriert, gründlich mit salzsaurem Wasser ausgewaschen, in 2,5 l warmem Wasser mit 70 ml 10 N NaOH gelöst, geklärt und bei 50° mit konz. Salzsäure ausgesäuert, filtriert und gewaschen. Das dabei isolierte Produkt vom Smp. 222–224° wurde aus 8 l Äthanol umkristallisiert: 83,6 g (56%), Smp. 234–235°. Der Smp. stieg nicht mehr beim weiteren Umkristallisieren.

$C_{21}H_{18}O_4N_2S_2$	Ber. C 59,14	H 4,25	N 6,57	S 15,04%
	Gef. „ 59,06	„ 4,14	„ 6,59	„ 14,91%

Propan-1,3-disulfonsäure-bis-2-naphthylamid. Analog dem Methandisulfonsäure-bis-2-naphthylamid. Ausbeute 65%. Smp. 180–181° (aus Äthanol).

$C_{23}H_{22}O_4N_2S_2$	Ber. C 60,77	H 4,88	N 6,16	S 14,11%
	Gef. „ 60,50	„ 4,78	„ 6,31	„ 13,81%

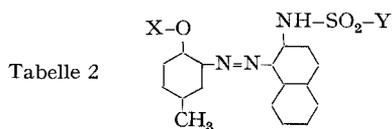
B. Azofarbstoffe. – *Benzolsulfonsäure-2'-amino-4'-methylphenylester* \rightarrow *Methansulfonsäure-2-naphthylamid.* 26,3 g Benzolsulfonsäure-2'-amino-4'-methylphenylester (0,1 Mol) in 250 ml Äthanol + 30 ml 10 N Salzsäure bei 0–3° diazotiert und bei 0–3° in eine Lösung von 0,105 Mol Methansulfonsäure-2-naphthylamid in 80 ml Methylcellosolve. 11 ml 10 N NaOH und 15 g wasserfreier Soda (bleibt suspendiert) eingetropft. Nach 15 Std. Rühren bei 0–5° wurde der ausgefallene rotbraune Farbstoff abfiltriert, mit 300 ml Äthanol und 0,5 l heissem Wasser gewaschen und getrocknet. 44,7 g oranges Pulver vom unscharfen Smp. 200–206°; nach Umkristallisieren aus Eisessig Smp. 215–216,5°.

$C_{24}H_{21}O_5N_3S_2$	Ber. N 8,48	S 12,93%	Gef. N 8,55	S 13,00%
-------------------------	-------------	----------	-------------	----------

Farbstoff Xa. 22,0 g obigen Farbstoffs (0,04 Mol) wurden während 1 Std. in 500 ml Methylcellosolve und 100 ml 2 N NaOH auf 100–105° erhitzt. Dann wurde mit 110 ml 2 N HCl ausgesäuert. Nach Erkalten wurde der auskristallisierte Farbstoff abfiltriert, mit 300 ml 40-proz. Äthanol und 500 ml Wasser gewaschen und getrocknet. 11,3 g braunes kristallines Pulver vom Smp. 209–211°. Nach Umkristallisieren aus 80-proz. Essigsäure Smp. 214–215°.

$C_{18}H_{17}O_3N_3S$	Ber. C 60,83	H 4,82	N 11,83	S 9,02%
	Gef. „ 60,85	„ 4,82	„ 11,70	„ 8,96%

Analog wurden die in Tabelle 2 verzeichneten Farbstoffe hergestellt.



Nr.	X	Y	Smp.		%C	%H	%N	%S
	-SO ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	159-161°	Ber.			8,25	12,56
				Gef.			8,42	12,62
Xb	-H	-C ₂ H ₅	185-186°	Ber.	61,76	5,17	11,37	8,68
				Gef.	61,83	5,44	11,30	8,54
	-SO ₂ -C ₆ H ₅	-C ₃ H ₇	178-180°	Ber.			8,03	12,25
				Gef.			8,16	12,09
Xc	-H	-C ₃ H ₇	183-184°	Ber.	62,64	5,52	10,96	8,36
				Gef.	62,74	5,58	11,06	8,41

Alle aus 80-proz. Essigsäure umkristallisiert.

Farbstoff XI. Durch sodaalkalische Kupplung von diazotiertem 2-Hydroxy-5-methyl-anilin mit β -Naphthol in Wasser, alkalische Isolierung des ausgefallenen Farbstoffs, Aussäuern mit HCl nach Anschlammern in heissem Wasser und Umkristallisieren aus Essigsäure. Smp. 222-224°.

C₁₇H₁₄O₂N₂ Ber. C 73,37 H 5,07 N 10,07% Gef. C 73,37 H 4,89 N 10,09%

Farbstoff XII. Aus diazotiertem 2-Methoxy-5-methyl-anilin und Kuppeln mit Methansulfonsäure-2-naphtylamid analog Farbstoff XI.

C₁₉H₁₉O₃N₃S Ber. N 11,40 S 8,68% Gef. N 11,57 S 8,61%

Farbstoff XIII. 0,02 Mol 1-Amino-2-naphtolmethyläther wurden in 50 ml Äthanol bei Gegenwart von 7 ml 10N HCl diazotiert und die Diazoniumverbindung in eine Lösung von 0,02 Mol *p*-Kresol in 30 ml Äthanol, 2,3 ml 10N NaOH und 5,5 g kalz. Soda gegossen. Danach wurde durch Zugabe von 2N NaOH phenolphthaleinalkalisch gestellt und erwärmt, bis die Diazoniumverbindung verschwunden war. Der als Harz ausgefallene Farbstoff wurde isoliert, aus Äthanol und etwas Essigsäure und schliesslich aus Äthanol umkristallisiert. Smp. 118-121°.

C₁₈H₁₆O₂N₂ Ber. N 9,59% Gef. N 9,78%

Farbstoff XIV. N,N-Dimesylamino-2-amino-4-methylbenzol wurde in Methylcellosolve diazotiert und im gleichen Lösungsmittel mit Methansulfonsäure-2-naphtylamid sodaalkalisch gekuppelt. Nach beendeter Kupplung wurde mit 5 Äquivalenten 10N NaOH versetzt, 5 Min. auf 70° erhitzt und durch Zugabe von konz. HCl ausgesäuert, abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen. Smp. 209-210° unter Zersetzung. Der Smp. stieg nicht mehr beim Umkristallisieren aus Methylcellosolve.

C₁₉H₂₀O₄N₄S₂ Ber. C 52,77 H 4,66 N 12,96 S 14,83%
Gef. „ 52,46 „ 4,77 „ 12,72 „ 15,03%

Farbstoff XV. Diazotieren von 2-Methoxy-5-methyl-anilin in Eisessig und Kuppeln mit β -Naphthol in Eisessig + Natriumacetat. Umkristallisiert aus verdünntem Äthanol. Smp. 159-162°.

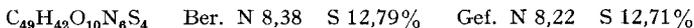
C₁₈H₁₆O₂N₂ Ber. C 73,95 H 5,52 N 9,58% Gef. C 73,68 H 5,54 N 9,31%

Farbstoff XVI. Darstellung analog XIV durch Kuppeln mit β -Naphthol. Umkristallisiert aus verdünnter Essigsäure. Smp. 237-239°.

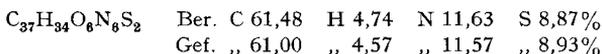
C₁₈H₁₇O₃N₃S Ber. C 60,83 H 4,82 N 11,82 S 9,02%
Gef. „ 60,82 „ 4,78 „ 12,08 „ 9,19%

Disazofarbstoff Benzolsulfonsäure-2'-amino-4'-methyl-phenylester \rightleftharpoons *Propan-1,3-disulfonsäure-bis-2-naphtylamid.* 53,8 g (0,2 Mol) Diazokomponente wurden in 750 ml Dioxan bei 40° gelöst und mit 50 ml Methylcellosolve und 70 ml 10N HCl versetzt und auf 6° abgekühlt. Innert ca. 10 Min. wurden 0,2 Mol (33,2 ml) Natriumnitritlösung bei maximal 9° zugegropft und die goldgelbe Lösung durch Filtrieren geklärt. Diese Diazoniumlösung wurde innert 2 Min. in eine auf 3° abgekühlte Suspension von 22,7 g (0,05 Mol) Propan-1,3-disulfonsäure-bis-2-naphtylamid, 10,0 ml 10N NaOH

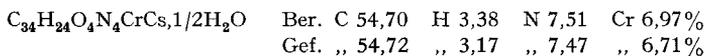
und 55 g wasserfreier Soda in 500 ml Dimethylformamid gegossen. Dabei bildete sich eine orange Lösung, in der schon nach wenigen Min. keine Ausgangsdiazoniumverbindung (dagegen das Diazoxid des 1-Amino-2-hydroxy-5-methylbenzols) mehr nachweisbar war. Die Lösung wurde auf 1 l Wasser gegossen, wobei sich ein öliges Harz ausschied, das nach Stehen über Nacht teilweise fest geworden war. Es wurde durch Abdkantieren isoliert, mehrere Male mit heissem Wasser ausgequetscht, in 200 ml siedendem Eisessig aufgenommen und die Lösung mit 100 ml 1,5 N HCl versetzt. Dabei kristallisierte der Farbstoff rasch aus. Nach Erkalten wurde er abfiltriert, mit ca. 50 ml 85-proz. Essigsäure, dann mit Wasser, anschliessend mit Alkohol gewaschen und schliesslich aus 600 ml siedender Methylcellosolve (+ Aktivkohle) umkristallisiert. Der in verfilzten Nadelchen kristallisierte Farbstoff wurde abfiltriert, mit 1 l Äthanol gewaschen und im Vakuum bei 120–130° getrocknet: 21,4 g (42,7%) oranges Pulver, Smp. (korr.) 212–213,5°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methylcellosolve Smp. (korr.) 216–217°.



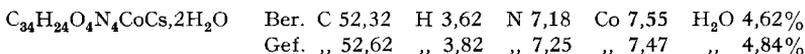
Disazofarbstoff V mit X = CH₃, n = 3. 20,0 g (0,02 Mol) obigen Farbstoffs wurden in 150 ml Methylcellosolve angeschlämmt und im Wasserbad auf ca. 95° erhitzt. Danach wurden 25 ml 10 N NaOH zugegeben, wobei sich fast momentan eine tiefbraune Lösung bildete. Nach 25 Min. Verweilen im siedenden Wasserbad wurde mit 30 ml 10 N HCl ausgesäuert, wobei der Farbstoff als dicke rotbraune Paste ausfiel. Heiss abfiltriert, mit 100 ml Alkohol und 500 ml destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 120–130° getrocknet: 13,3 g (91%) weinrotes Pulver, Smp. (korr.) 223–224,5°. In Dimethylformamid kalt gelöst und mit dem 4fachen Volumen Äthanol versetzt: Smp. (korr.) 226–227°.



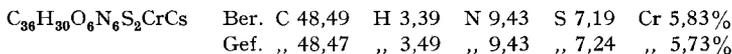
C. Metallkomplexe. – *1:2-Cr-Komplex VIII.* Durch Chromierung von Farbstoff XI in Formamid mit Cr^{III}-Acetat bei 100–105°, Reinigung durch Chromatographieren an Alox, als Cs-Salz isoliert, bei 120–130° im Vakuum getrocknet.



1:2-Co-Komplex VIII. Kobaltierung in siedendem Äthanol mit Co^{II}-Acetat, chromatographiert an Alox (Methanol als Entwickler), als Cäsiumsalz isoliert, bei 120–130° im Vakuum getrocknet.



1:2-Cr-Komplex VIIa. 11,0 g Farbsäure Xa (0,03 Mol) wurden in 70 ml Formamid, 3,0 ml¹ 10 N NaOH und 0,018 Mol Cr^{III}-Acetat 6 Std. auf 100–105° erhitzt. Die dunkelgrauviolette Suspension wurde auf 1 l heisse 10-proz. Kochsalzlösung gegossen, heiss abfiltriert und der Filterkuchen mit je 0,5 l 5-proz., 2-proz. und 0,5-proz. Kochsalzlösung gewaschen. Trocken: 11,3 g dunkelviolett Pulver. Zur Reinigung wurden 9,0 g an Alox (BROCKMANN, Äthanol als Entwickler) chromatographiert und das Eluat nach Einengen mit 5,0 g Cs₂CO₃ in 15 ml dest. Wasser versetzt. Das dabei auskristallisierte violettschwarze Pulver wurde abfiltriert, mit wenig Äthanol und dann mit heissem Wasser gewaschen und bei 120–130° im Vakuum getrocknet. Erwies sich im Dünnschichtchromatogramm als einheitlich.



Eine gleich hinter der Hauptzone nachwandernde etwas bläuerne Nebenzone wurde gesondert abgetrennt, nochmals durch Chromatographieren gereinigt und die stark eingeeengte Lösung mit Cs₂CO₃-Lösung gefällt. Der in dieser Weise isolierte und bei 130–140° getrocknete Komplex (36 mg) ergab folgende Analysenwerte:



Aus diesen Werten errechnet sich die Summenformel C₇₈H₈₉O_xN_{8,56}S_{2,48}CrCs_y. Es kann sich demnach nicht um einen isomeren Komplex der Formel VIIa handeln.

1:2-Cr-Komplex VIIb. Dargestellt analog Komplex VIIa.

$C_{38}H_{34}O_6N_6S_2CrCs$	Ber. C 49,62	H 3,73	N 9,14	S 6,97	Cr 5,66%
	Gef. „ 49,67	„ 3,83	„ 9,48	„ 7,16	„ 5,20%

1:2-Cr-Komplex VIIc. Dargestellt analog Komplex VIIa.

$C_{40}H_{38}O_6N_6S_2CrCs$	Ber. C 50,69	H 4,04	N 8,87	S 6,77	Cr 5,49%
	Gef. „ 50,77	„ 4,16	„ 8,87	„ 6,70	„ 5,39%

1:2-Co-Komplex VIIa. 3,6 g Farbstoff Xa (0,01 Mol) wurden in 100 ml Äthanol suspendiert und durch Zugabe von 5,0 ml 2N NaOH mit brauner Farbe gelöst. Nach Erhitzen zum Sieden wurde mit 0,006 Mol Co^{II}-Acetat, gelöst in 5 ml Wasser, versetzt, 2 Std. gekocht, filtriert, eingedampft, chromatographiert (Methanol als Entwickler), als Cäsiumsalz isoliert und bei 150° im Vakuum getrocknet.

$C_{36}H_{30}O_6N_6S_2CoCs$	Ber. C 48,12	H 3,37	N 9,35	S 7,14	Co 5,56%
	Gef. „ 48,06	„ 3,15	„ 9,33	„ 7,10	„ 6,44%

Cr-Komplex VI mit $X = CH_3$, $n = 3$. – Methode a). 3,1 g Farbstoff V ($X = CH_3$, $n = 3$) = 0,0043 Mol wurden in 30 ml Formamid mit 0,86 ml 10N NaOH gelöst und nach Zugabe von 0,0052 Mol Chrom(III)-acetat während 5 Std. auf 100–105° erhitzt. Die noch heisse, braunviolette Lösung wurde auf 300 ml heisse 20-proz. Kochsalzlösung gegossen. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und mit 10-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet (2,65 g dunkles Pulver). Im Dünnschichtchromatogramm uneinheitlich. An Alox chromatographiert (Methanol), violette Hauptzone isoliert, Eluat auf 25 ml eingengt und mit 0,5 g Cs_2CO_3 in 5 ml dest. Wasser versetzt. Nach einigem Stehen wurde das ausgefallene Kristallinat abfiltriert, mit wenig Methanol und dann mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum bei 120–130° getrocknet: 0,2 g schwarzes, kristallines Pulver, einheitlich im Dünnschichtchromatogramm (Alox).

$C_{37}H_{30}O_6N_6S_2CrCs$	Ber. C 49,17	H 3,35	N 9,30	S 7,10	Cr 5,76%
	Gef. „ 49,17	„ 3,57	„ 8,99	„ 6,85	„ 5,51%

Methode b). 6,51 g Farbstoff (0,009 Mol) wurden in 100 ml Glykol nach Zugabe von 1,8 ml 10N NaOH und 0,011 Mol Cr^{III}-Acetat 7 Std. auf 100–105° erhitzt, dann wurde wie nach Methode a) aufgearbeitet, beim Chromatographieren jedoch Äthanol verwendet. Das bei 140–150° getrocknete Cäsiumsalz, ein blauschwarzes Kristallmehl, enthielt noch 1 Molekel Äthanol. Sein Spektrum war mit jenem des nach Methode a) dargestellten Komplexes identisch.

$C_{37}H_{30}O_6N_6S_2CrCs, C_2H_6O$	Ber. C 49,32	H 3,82	N 8,85	S 6,75	Cr 5,48%
	Gef. „ 49,35	„ 4,16	„ 8,85	„ 6,95	„ 5,19%

Co-Komplex VI mit $X = CH_3$, $n = 3$. 6,51 g Farbstoff V ($X = CH_3$, $n = 3$) (0,009 Mol) in 100 ml Äthanol und 9,0 ml 2N NaOH verrührt und beim Siedepunkt mit 0,011 Mol Kobalt(II)-acetat in 5 ml Wasser versetzt, 6 $\frac{1}{2}$ Std. zum Sieden erhitzt, eingedampft, in 200 ml Methanol aufgenommen, filtriert, Filtrat an Alox chromatographiert, dabei wandernde Hauptzone abgetrennt, eingedampft, in 30 ml Äthanol gelöst und mit 2 g Cäsiumcarbonat (in 30 ml Wasser) versetzt. Die nach einigem Stehen ausgefallenen schwarzen Kriställchen filtriert, im Vakuum bei 120° getrocknet.

$C_{37}H_{30}O_6N_6S_2CoCs, 1\frac{1}{2}C_2H_6O$	Ber. C 49,04	H 4,01	N 8,58	S 6,55	Co 6,02%
	Gef. „ 49,50	„ 3,99	„ 8,64	„ 6,66	„ 6,07%
	Ber. Co:N:S:H:C = 1:6	:2	:39	:40	
	Gef. Co:N:S:H:C = 1:5,99	:2,02	:38,4	:40,0	

Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chromanalysen unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Spektrographen Typ BECKMAN DK 2 unter der Leitung von Herrn Dr. R. ZBINDEN aufgenommen. Die Herren Dres. E. STEINER und G. KLEIN haben mir die Alkansulfonsäurechloride, die Alkandisulfonsäurechloride und das Äthan- bzw. Propansulfonsäure-2-naphtylamid dargestellt. Herr Prof. Dr. E. HEILBRONNER hat mich bei der Interpretation der Elektronenspektren beraten. Allen diesen Herren danke ich für ihre Mithilfe.

SUMMARY

For the first time pentacyclic azo dyestuff chromium(III) and cobalt(III) complexes with DREW-PFITZNER configuration have been produced. Comparison of their electronic spectra with those of analogous 1 : 2 complexes enables novel conclusions as to the shape of the octahedron formed by the metal-binding atoms.

Wissenschaftliche Laboratorien der
J. R. GEIGY AG, Basel
Farbstoffabteilung

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY & H. ACKERMANN, *Angew. Chem.* **70**, 222 (1958).
[2] G. SCHETTY, *Helv.* **48**, 1042 (1965).
[3] *Chimia* **19**, 436 (1965).
[4] G. SCHETTY, *Helv.* **49**, 462 (1966).
[5] R. GRIEB & A. NIGGLI, *Helv.* **48**, 317 (1965).

106. Die Kristall- und Molekelstruktur des Naphtalin-chromtricarbonyl $C_{10}H_8Cr(CO)_3$

von V. Kunz und W. Nowacki¹⁾

(28. II. 67)

1. *Einleitung.* Naphtalin-chromtricarbonyl $C_{10}H_8Cr(CO)_3$ lässt sich nach FISCHER *et al.* [1] herstellen. Das Ziel unserer Arbeit war, auf Grund einer Strukturanalyse die Konstitution dieser Molekel zu ermitteln und die Möglichkeit einer Änderung der Längen der (C-C)-Bindungen des Naphtalins unter dem Einfluss der Komplexierung abzuklären.

2. *Physikalische Eigenschaften, Gitterkonstanten und Raumgruppen.* Unter dem Mikroskop lassen sich zwei Kristallarten des ziegelroten Naphtalin-chromtricarbonyls unterscheiden: Nadeln und dünne, stets verzwilligte Schindeln.

Dreh- und WEISSENBERG-Aufnahmen ergaben für die nadelförmigen Kristalle die Gitterkonstanten $a = 13,98 \pm 0,017$, $b = 11,71 \pm 0,02$, $c = 6,78 \pm 0,04$ Å (= Nadelachse) und die Raumgruppe $D_{2d}^4-P2_12_12_1$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt demnach $1109,9$ Å³, was eine Dichte von $1,58$ g cm⁻³ ergibt, wenn als Zellinhalt 4 Formeleinheiten angenommen werden; gefunden wurde $1,56$ g cm⁻³.

Für die schindelförmigen Kristalle ergab sich eine triklinen Elementarzelle mit den Abmessungen

$$\begin{array}{ll} a = 12,37 \pm 0,032 \text{ \AA} & \alpha = 107^\circ 22' \pm 08' \\ b = 6,58 \pm 0,016 \text{ \AA} & \beta = 96^\circ 44' \pm 05' \\ c = 7,36 \pm 0,023 \text{ \AA} & \gamma = 92^\circ 50' \pm 04' \end{array}$$

Als Raumgruppen sind möglich C_1^1-P1 oder $C_1^1-P\bar{1}$. Das Volumen der Elementarzelle wird $565,5$ Å³. Mit 2 Formeleinheiten als Zellinhalt ergibt sich eine Dichte von $1,55$ g cm⁻³ (gefunden $1,55$ g cm⁻³).

¹⁾ Mitt. Nr. 177 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.