

- [17] C. Heller & H. M. McConnell, J. chem. Physics 32, 1535 (1960); A. Horsfield, J. R. Morton & D. H. Whiffen, Molec. Physics 4, 425 (1961).
 [18] F. Gerson, E. Heilbronner & B. Weidmann, Helv. 47, 1951 (1964); see also *op. cit.* [2], p. 107.
 [19] K. Markau & W. Maier, Z. Naturforsch. 16a, 636 (1961).
 [20] A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969); see also G. R. Luckhurst, Molec. Physics 11, 205 (1966).
 [21] E. de Boer & C. McLean, J. chem. Physics 44, 1334 (1966).
 [22] K. Müllen, Thesis, University of Basel, 1971.
 [23] D. W. J. Cruickshank, Acta cryst. 10, 504 (1957).
 [24] M. Karplus & G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 35, 1312 (1961); M. T. Melchior, *ibid.* 50, 511 (1969).

290. Über den Verteilungssatz der Auxochrome bei Azokörpern IV. Azokörper mit zueinander *p*-ständigen Auxochromen

von K. Kokkinos und R. Wizinger

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(3. XI. 71)

Summary. In azo compounds with CH₃O groups in *o*-position to the azo groups the introduction of the weak auxochromes CH₃- and CH₃O- into the *p*-position to the methoxy groups (*m*-position to the chromophor) causes relatively strong bathochromic effects, in conformity with the rule of repartition.

In unserer dritten Mitteilung [1] über den Verteilungssatz der Auxochrome bei Azokörpern wurde an einigen Derivaten des 2-Hydroxy-azobenzols und des 2-Hydroxy-4'-nitro-azobenzols gezeigt, dass – in Übereinstimmung mit dem Verteilungssatz – Auxochrome in *p*-Stellung zur Hydroxygruppe eine sehr beachtliche Farbvertiefung hervorrufen, trotzdem sie nicht in Konjugation mit dem Azochromophor stehen. Wir haben dieses Gebiet nun ein wenig weiter ausgebaut durch Einbeziehung von Azokörpern mit Methoxygruppen in 2-Stellung zur Azogruppe.

In der Reihe der symmetrischen 2,2'-Dimethoxy-azokörper standen uns zur Verfügung: 2,2-Dimethoxy-azobenzol (I), 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethyl-azobenzol (II) und 2,2', 5,5'-Tetramethoxy-azobenzol (III).

Das 2,2'-Dimethoxy-azobenzol (I) stellten wir dar nach Starke [2] durch Reduktion von *o*-Nitro-anisol mit Zinkstaub in alkoholischer Natronlauge. Das 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethyl-azobenzol (II) erhielten wir nach Brasch & Freyss [3] durch Kuppeln von diazotiertem 3-Amino-4-kresolmethyläther mit *p*-Kresol zu 2-Methoxy-2'-hydroxy-5,5'-dimethyl-azobenzol (IIa) und Methylierung des letzteren mit Methyljodid in alkalischer Kalilauge. Die Absorptionsspektren der drei Azokörper I, II und IIa waren noch nicht untersucht. Bezüglich des 2,2', 5,5'-Tetramethoxy-azobenzols (III) sei auf Mitteilung I [4] verwiesen.

Die Messungen in alkoholischen Lösungen ergaben für I, II und III:

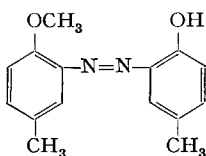
	A	$\lambda_{\max}$ in nm (log ϵ)
I	H-	312 (3,877), 368 (4,017)
II	CH ₃ -	314 (3,938), 381 (4,056)
III	CH ₃ O-	315 (3,809), 411 (3,890) ¹⁾

1) Bezüglich weiterer Details an den Absorptionsspektren s. Experimentelles.

Alle drei Substanzen weisen also im Gebiet über 300 nm zwei Maxima auf. Das kurzwellige Maximum, welches beim Grundkörper bei 312 nm liegt, spricht auf die Einführung von Methyl- bzw. Methoxy-Gruppen in 5- und 5'-Stellung kaum an. Dagegen ändert sich die Lage des längerwelligen Maximums dabei beachtlich. Für unser Problem ist also zunächst einmal dieses Maximum ausschlaggebend.

Die beiden Methylgruppen bewirken einen bathochromen Effekt von 13 nm, die beiden Methoxygruppen einen solchen von 43 nm. Da diese zusätzlichen Auxochrome sich in *m*-Stellung zum Azochromophor befinden, müssen diese Effekte als sehr erheblich gewertet werden. Obwohl es sich bei der Methyl- und der Methoxy-Gruppe um schwach wirksame Auxochrome handelt, tritt der Verteilungssatz hier deutlich in Erscheinung. Gegenüber I und II ist bei III $\log \epsilon$ etwas – rund 0,12 Zehnerpotenzen – abgesunken. Das gleiche typische Phänomen wurde, wie bereits in Mitteilung I [4] erwähnt, auch in vielen anderen Reihen angetroffen [5].

Das zur Darstellung von 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethyl-azobenzol (II) s. oben benutzte 2-Methoxy-2'-hydroxy-5,5'-dimethyl-azobenzol (IIa) zeigt den gleichen Spektraltypus wie I bis III:

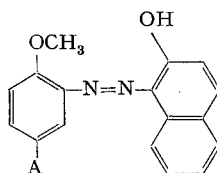


$\lambda_{\max}$ in nm ($\log \epsilon$)

IIa 322 (4,092), 409 (4,077) (in Eisessig)

Gegenüber II ist das langwellige Maximum um rund 28 nm bathochrom verschoben. Dieser verhältnismässig starke Effekt der Hydroxylgruppe dürfte durch die bathochrome Wirkung der Wasserstoffbrücke verursacht sein.

Die Wirkung der zu einer Methoxylgruppe *p*-ständigen Methyl- und Methoxy-Gruppe haben wir noch an den Azofarbstoffen IV, V und VI untersucht:



Lösungsmittel: Eisessig

	A	$\lambda_{\max}$ in nm ($\log \epsilon$)
IV	H-	313 (3,856), breite Schulter ca. 400–445, 508 (4,366)
V	CH ₃ -	315 (3,855), breite Schulter ca. 400–445, 514 (4,362)
VI	CH ₃ O-	314 (3,913), breite Schulter ca. 380–445, 521 (4,350)

Auch hier ändert sich die kurzwellige Bande kaum. Die breiten Schultern zwischen ca. 400–445 nm ($\log \epsilon$ ca. 3,8) weisen zumindest keine stärkeren Unterschiede auf. Massgebend sind wiederum die langwelligen Maxima. Die 5-ständige CH₃-Gruppe bringt eine bathochrome Verschiebung des Maximums um 6 nm, die CH₃O-Gruppe eine solche von 13 nm mit sich. Da bei diesen drei Farbstoffen die langwelligen Banden im Sichtbaren liegen, wirken sich die bathochromen Verschiebungen auf die subjektiven Farbempfindungen viel deutlicher aus als bei I, II, IIa und III, wo ein grosser Teil der langwelligen Banden sich noch im UV. verbirgt. Bei

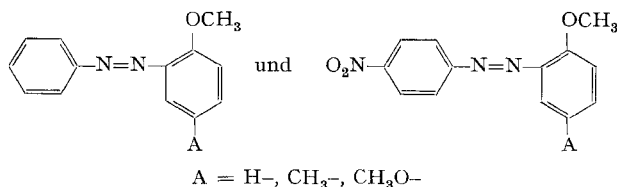
I bis III variieren die Lösungsfarben in Eisessig nur zwischen zitronengelb und orangegeb. IV löst sich in Eisessig rot, V karminrot, VI rotviolett. Die bathochrome Wirkung der zueinander *p*-ständigen Auxochrome ist also auch hier recht beachtlich, trotzdem es sich um schwache Auxochrome handelt.

Das Anisol-2-azo- β -naphtol (IV) ist schon seit 1904 unter der Bezeichnung Pigmentpurpur A (*Hoechst*) bzw. Sudan R (*Agfa*) im Handel. Ein Absorptionsspektrum ist aber noch nicht veröffentlicht worden. Wir haben den Farbstoff nach den Angaben von *Ferreri* [6] – Kuppeln von diazotiertem *o*-Anisidin mit β -Naphtol in alkalischer Lösung – dargestellt. Überraschenderweise sind V und VI noch nicht beschrieben worden. Die Darstellung durch Kuppeln von diazotiertem 2-Methoxy-5-methylanilin bzw. von diazotiertem Amino-hydrochinondimethyläther mit β -Naphtol in alkalischer Lösung bereitete keinerlei Schwierigkeiten.

Es ist unbedingt nötig, das Gebiet noch nach mehreren Richtungen auszubauen. Man sollte glauben, dass dies in relativ kurzer Zeit durchführbar sein sollte, da doch schon viele Zehntausende von Azofarbstoffen dargestellt worden sind. Bei der Durchsicht der Literatur ergibt sich jedoch, dass sogar in den einfachsten Reihen – z. B. bei den Azobenzolderivaten mit zwei Auxochromen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung – ganz erhebliche Lücken bestehen.

Sicherlich sind viele der gesuchten Azokörper in der Industrie schon dargestellt und geprüft worden, doch wurden weder Analysen noch genaue Absorptionsspektren veröffentlicht. Bei den technisch interessierenden Produkten erwähnen die Patentschriften in der Regel nur die subjektiven Farbtöne. Daher sind sogar manche klassischen Azofarbstoffe, die seit Jahrzehnten in grossem Maßstabe fabriziert werden, in der wissenschaftlichen Literatur (z. B. im *Beilstein*) nicht auffindbar.

Als wir versuchten, die beiden sehr einfachen Reihen



in unsere Betrachtung einzubeziehen, stellten wir fest, dass einzig das 2-Methoxy-azobenzol beschrieben war. Von den fünf fehlenden Azokörpern haben wir inzwischen drei dargestellt [4] [7]. Die Ergebnisse bestätigen wiederum die bisher beobachtete Regel. Eine ausführliche Mitteilung soll jedoch erst nach der Abrundung des Kapitels erfolgen.

Experimentelles (Absorptionsmaxima und -minima in nm, log ϵ in Klammern angegeben). – 2,2'-Dimethoxy-azobenzol (I) [2]. Aus Methanol orangefarbene Kristalle. Smp. 153°. In Äthanol: $\lambda_{\max}$ 312 (3,877), 368 (4,017); $\lambda_{\min}$ 324 (3,866).

2-Methoxy-2'-hydroxy-5,5'-dimethyl-azobenzol (IIa) [3]. Aus Äthanol rote Nadelchen. Smp. 128°. In Eisessig: $\lambda_{\max}$ 322 (4,092), 403 (4,077); $\lambda_{\min}$ 351 (3,928). In Äthanol + NaOH: $\lambda_{\max}$ 316 (4,064), 470 (3,966); $\lambda_{\min}$ 388 (3,662).

2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethyl-azobenzol (II). Aus IIa nach [3]. Aus Benzol orangefarbene Kristalle. Smp. 179°. In Äthanol: $\lambda_{\max}$ 314 (3,938), 381 (4,056); $\lambda_{\min}$ 340 (3,878).

Anisol-2-azo- β -naphtol (IV) [6]. Aus Äthanol goldglänzende rotgelbe Kristalle. Smp. 180°. In Eisessig: $\lambda_{\max}$ 313 (3,856), breite Schulter von ca. 400–445, 508 (4,366); $\lambda_{\min}$ 345 (3,420).

2-Methoxy-5-methyl-benzol-azo- β -naphthol (V). Diazoniumlösung von 13,7 g 2-Methoxy-5-methyl-anilin, 165 ml Wasser, 48 ml konz. Salzsäure und 7 g Natriumnitrit in 15 ml Wasser tropfen lassen zu gut gekühlter Lösung von 14,4 g β -Naphthol in 150 ml 10-proz. Natronlauge: Tiefroter Niederschlag. Absaugen, mit verd. Natronlauge und dann mit Wasser auswaschen. Umkristallisieren aus Äthanol. Tiefrote goldglänzende Nadelchen. Smp. 165°. In Äthanol: $\lambda_{\max}$ 314 (3,90), breite Schulter von ca. 400–445, 509 (4,349); $\lambda_{\min}$ 344 (3,388). In Eisessig: $\lambda_{\max}$ 315 (3,858), breite Schulter von ca. 400–445, 514 (4,362); $\lambda_{\min}$ 346 (3,378).

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292,0) Ber. C 73,95 H 5,52 N 9,58% Gef. C 73,71 H 5,07 N 9,58%

2,5-Dimethoxybenzol-azo- β -naphthol (VI). Diazoniumlösung aus 15,2 g Aminohydrochinon-dimethyläther, 30 ml Wasser, 34 ml konz. Salzsäure und 7 g Natriumnitrit in 24 ml Wasser tropfen lassen zu gut gekühlter Lösung von 14,4 g β -Naphthol in 150 ml 10-proz. Natronlauge: Tiefroter Niederschlag. Am anderen Morgen kristallinen Brei absaugen, auswaschen mit verd. Natronlauge und dann mit Wasser. Umkristallisieren aus Äthanol. Tiefrote Nadelchen. Smp. 156°. In Äthanol: $\lambda_{\max}$ 315 (3,878), breite, langsam ansteigende Schulter zwischen ca. 385–445, 516 (4,318); $\lambda_{\min}$ 345 (3,362). In Eisessig: $\lambda_{\max}$ 314 (3,913), breite Schulter von ca. 380–445, 521 (4,350); $\lambda_{\min}$ 346 (3,398).

$C_{18}H_{16}N_2O_3$ (308,7) Ber. C 70,11 H 5,22 N 9,08% Gef. C 69,99 H 5,27 N 9,10%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 3. Mitt. Helv. 54, 338 (1971).
- [2] F. Starke, J. prakt. Chem. [2] 59, 207 (1899).
- [3] R. Brasch & F. Freyss, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 1963 (1891).
- [4] 1. Mitt. Helv. 54, 330 (1971).
- [5] R. Wizinger, Chimia 9, 339 (1965).
- [6] G. Ferreri, Gazz. chim. ital. 41, 720 (1911).
- [7] K. Kokkinos, Dissertation, Basel 1964.

291. Die Synthese von überbrückten Cobaloximen

von J. Rétey

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule Zürich, 8006 Zürich

(15. X. 71)

Summary. Chloro-pyridino-bis (glyoximato)-cobalt(III) complexes (cobaloximes) have been synthesized in which two corners are connected by a bridge consisting of 10 or 12 methylene groups. These compounds are designed to mimic some important features of the active site of coenzyme B₁₂ dependent enzymes.

Für die Umlagerungen, welche durch Coenzym-B₁₂ in Verbindung mit spezifischen Proteinen katalysiert werden, kennt man keine analogen Reaktionen in der organischen Chemie. Das Finden von funktionsfähigen Modellsystemen wäre aus zwei Gründen erstrebenswert: erstens als Beitrag zum Verständnis des Mechanismus dieser ungewöhnlichen enzymatischen Prozesse, zweitens als Einführung von neuartigen, nach einem vorgedachten Plan gebauten Katalysatoren in die organische Chemie.

Die zur Diskussion stehenden Umlagerungen können durch Gl. (1) allgemein formuliert werden¹⁾. Über die Rolle des Coenzym-B₁₂ bei diesen Umlagerungen ist nur

¹⁾ Eine Zusammenstellung und Beschreibung der Coenzym-B₁₂-abhängigen Reaktionen findet man in neueren Übersichtsartikeln [1].