

Messresultate: a) Ausgangsmaterial

0,2000 g/250 ml, davon 25 ml bestimmt $E = 0,287$

b) Standardlösung

10 ml = 27,9 μg Ga $E = 0,200$ 25 ml = 69,75 μg Ga $E = 0,501$

c) Spumat

0,2000 g/250 ml, davon 25 ml bestimmt $E = 0,830$

Hieraus berechnen sich die Gehalte an Ga des Ausgangsmaterials zu 0,200% und des Spumats zu 0,578%.

7. Die *Neutronenbestrahlung* für die Aktivierungsanalyse wurde im Null-Energie-Reaktor des Physikalischen Instituts der Universität Basel vorgenommen. Bestrahlt wurde während 2 Std. 0,2 g Oxidhydrat entsprechend 0,4 mg Ga, resp. 0,2 g Spumat entsprechend 1,16 mg Ga, bei einem Flux von $3 \cdot 10^{10} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Nach einer Wartezeit von 14 Std. wurde mit einem Einkanal- γ -Spektrometer die γ -Emission des ^{72}Ga mit einer Energie von 2,2 MeV ausgewertet. Gleichzeitig wurden Eichproben mit bekanntem Ga-Gehalt mitbestrahlt. Die Berechnung erfolgte nach $A_A : A_E = G_A : G_E$ (A_A = Aktivität der Analysenprobe, A_E = Aktivität der Eichprobe, G_A = Menge Ga in der Analysenprobe, G_E = Menge Ga in der Eichprobe).

Wir danken Herrn cand. phil. H. J. ENDERLE für seine tätige Hilfe beim Zustandekommen dieser Arbeit. Für die Durchführung der Neutronen-Bestrahlungen danken wir Herrn Prof. Dr. P. HUBER, Vorsteher des Physikalischen Instituts der Universität Basel.

SUMMARY

Ga has been enriched by a factor 3 in Al-ores by flotation using 2-methyl-8-hydroxy-quinoline as collector. The Ga was assayed by colorimetry and by activation analysis.

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. ERLÉNMEYER, J. V. STEIGER & W. THEILHEIMER, *Helv.* **25**, 511 (1942).
- [2] L. L. MERRIT & J. K. WALKER, *Ind. Engng. Chemistry, Analyt. Ed.* **76**, 387 (1944); L. L. MERRIT, *Record chem. Progress* **70**, 59 (1949).
- [3] H. IRVING, E. J. BUTLER & M. F. RING, *J. chem. Soc.* **1949**, 1489.
- [4] H. & M. SEILER, *Helv.* **44**, 939 (1961).

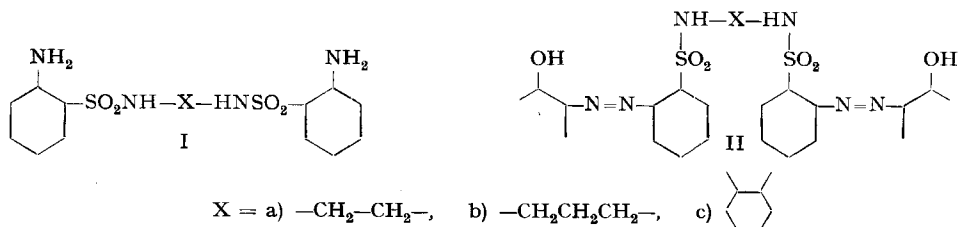
**112. Über den sterischen Bau der pentacyclischen
Chromkomplexe aus 1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan bzw.
1,3-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-propan $\rightarrow$ β -Naphthol**

von **G. Schetty**

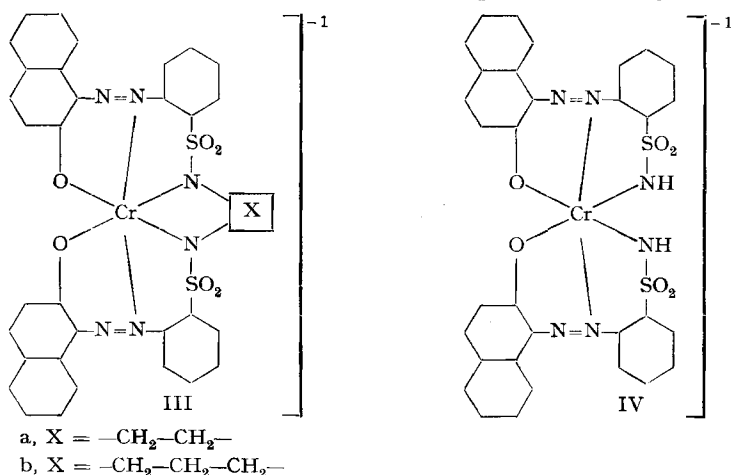
(6. V. 65)

Wir haben früher Disazofarbstoffe der Formel II durch Kuppeln der tetrazotierten Diamine I mit einer in *o*-Stellung zu einer Hydroxygruppe kuppelnden passiven Komponente dargestellt und auf ihre Chromierbarkeit untersucht; es wurde dabei festgestellt, dass sie als sechszählige Liganden fungieren, die koordinativ gesättigte Chromkomplexe auszubilden imstande sind [1]. Dem Chromkomplex aus Farbstoff IIa ($X = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, β -Naphthol als Kupplungskomponente) hatten wir die Formel

IIIa zugeschrieben und ihn formal als «verknüpften 1:2-Komplex» behandelt. So unterscheidet sich dieser pentacyclische Chromkomplex von dem allerdings bis jetzt noch nicht dargestellten und möglicherweise nicht existenzfähigen [1] 1:2-Chrom-



komplex IV durch die zusätzliche Äthylenbrücke X (in Formel III eingerahmt), welche die beiden Sulfamid-Stickstoffatome miteinander verbindet. Diese Beziehung liess uns auch eine sterische Anordnung des Komplexes vorschlagen, die in enger



Anlehnung an die damalige Auffassung über den sterischen Bau der 1:2-Metall-Komplexfarbstoffe die beiden Azo-Molekelteile des Farbstoffs II senkrecht zueinander stehend an das Metallatom koordiniert enthält (Fig. 1).

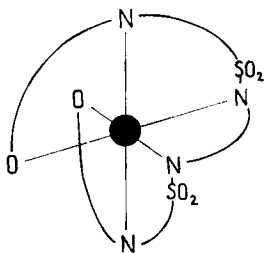
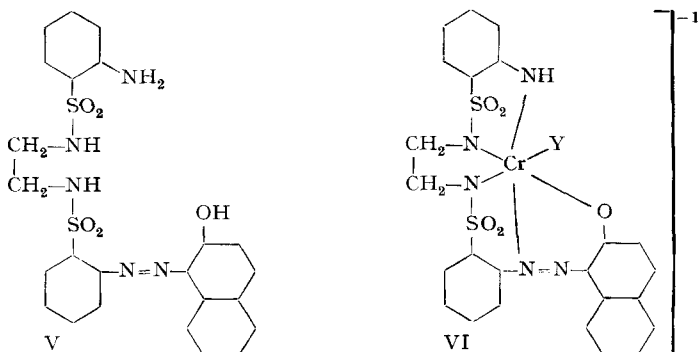


Fig. 1

Da wir seither durch spezielle Untersuchungen an 1:2-Metallkomplexfarbstoffen [2] bessere Einsicht in die sterischen Gegebenheiten solcher Komplexe gewonnen haben und dabei überdies die präparative Technik haben verfeinern können, haben wir

den pentacyclischen Chromkomplex IIIa und sein Trimethylen-Homologes sowohl präparativ Neubearbeitet als auch in bezug auf seinen sterischen Bau erneut diskutiert und versucht, ob Rückschlüsse auf frühere Untersuchungen gezogen werden können. Die präparative Neubearbeitung erwies sich als notwendig, da der damals isolierte Komplex noch nicht analysenrein war¹⁾. Auch hatten wir schon die Bildung von Nebenprodukten beobachtet, die weder ganz entfernt, noch ihrer Natur nach gedeutet werden konnten.

Das durch Chromieren des Farbstoffs IIa ($X = -CH_2CH_2-$)^{1a)} mit Chromacetat in Glykol und Natriumhydroxid erhaltene Reaktionsprodukt liess im Alox-Dünnschichtchromatogramm mit Methanol-Propanol-(9:1) als Entwickler nur undeutlich eine etwas verschiedene Färbung von Front und Schwanz erkennen. Eine saubere Auftrennung gelang indessen mit dem Gemisch von 40 Vol. techn. Essigester, 20 Vol. Methanol, 25 Vol. *n*-Propanol und 15 Vol. Wasser; dabei lief an der Front eine schwache orange Zone weit vor, gefolgt von einer kräftig bordeauxroten (Komplex A) und anschliessend einer ebenso farbstarken braunen Zone (Komplex B). Komplex B konnte auf Grund seiner Schwerlöslichkeit durch Eluieren des Rohproduktes mit einem Methanol-*n*-Propanol-Gemisch als Rückstand isoliert und durch Überführen in das Cäsiumsalz chromatographisch rein erhalten werden. Die Elementaranalysen stimmten mit der Formel IIIa überein, zudem wanderte der Komplex bei der Elektrophorese an die Anode. Bei vierzigstündigem Erhitzen in siedendem Äthanol erlitt er keinerlei chromatographisch feststellbare Veränderungen, ein Hinweis dafür, dass die als Komplex A angesprochene Substanz vermutlich keine stereomere Form von B darstellt. Wir konnten auch beobachten, dass der Komplex A beim Erhitzen des «Rohkomplexes» in Methylcellosolve auf Kosten des Komplexes B zunimmt. In dieser Weise ist es auch gelungen, den Komplex A stark anzureichern und ihn zu fassen.



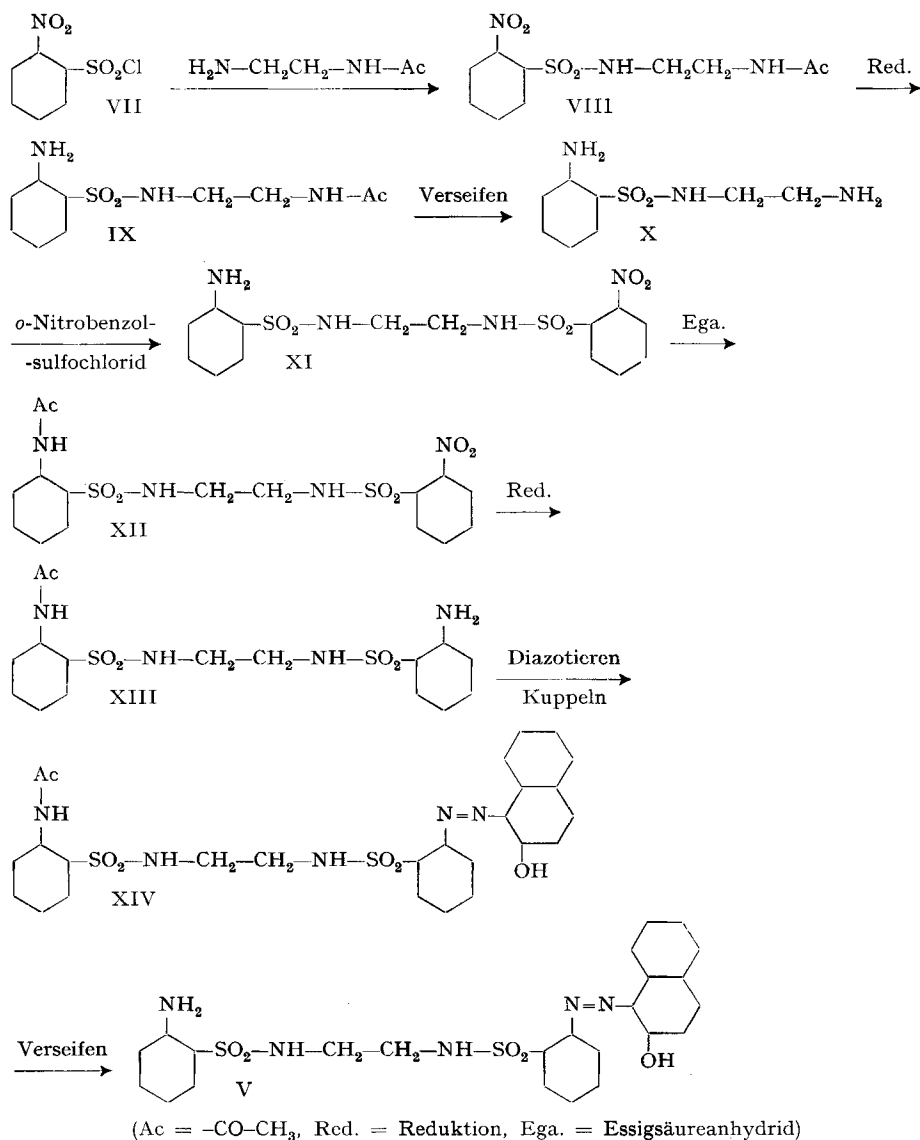
Seiner Elementaranalyse entsprechend, enthielt er auf 1 Cr 5 N- und 2 S-Atome. Er wanderte an die Anode, war demnach anionisch und ergab beim Entmetallisieren mit Oxalsäure einen Farbstoff, dessen Analysen gut auf einen Monoazofarbstoff der Formel V stimmten. Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit der Annahme eines tetracyclischen Komplexes VI, in welchem wir allerdings die Frage nach der Natur des sechsten Liganden Y offen lassen müssen. Die Bildung von Komplex VI

¹⁾ Die damals durchgeführte Analyse hatte 9,54% N und 5,45% Cr ergeben. Ber. Cr:N = 1:6; Gef. Cr:N = 1:6,44.

^{1a)} β -Naphthol als Kupplungskomponente.

muss mit einer, allerdings nicht ohne weiteres verständlichen, partiellen Reduktion des Komplexes IIIa erklärt werden.

Schliesslich wurde der Farbstoff V auf folgendem Wege synthetisiert und damit seine Konstitution bewiesen²⁾:



Wir halten fest, dass wir nur einen einzigen Komplex der Formel IIIa haben nachweisen können. Im folgenden diskutieren wir seine sterische Anordnung.

²⁾ Diese Synthesen hat Herr Dr. M. HÜRBIN durchgeführt, wofür ich ihm an dieser Stelle bestens danke.

Im Interesse besserer Anschaulichkeit sei für den Farbstoff IIa die Abkürzung XV verwendet, in welcher die Indices A usw. den koordinierenden Atomen (A und A₁



den Hydroxyl-Sauerstoffatomen, N und N₁ den zur Sulfonylgruppe in Nachbarstellung stehenden Azo-Stickstoffatomen, B und B₁ den Sulfonamid-Stickstoffatomen) entsprechen. Dem System XV stehen rein formal 5 verschiedene Anordnungsmöglichkeiten an das Valenzoktaeder offen (Fig. 2 a-e).

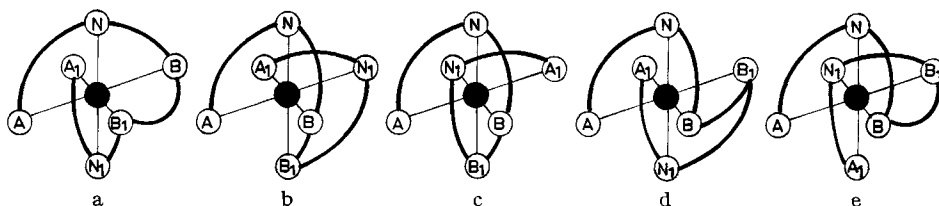
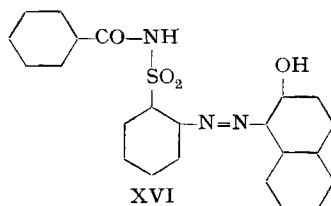


Fig. 2. Die 5 denkbaren Anordnungen des Farbstoffs IIa bzw. XV am Valenzoktaeder (perspektivische Darstellung)

Bereits früher haben wir gesehen, dass der *o*-Hydroxy-*o'*-(N-acylsulfamoyl)-Azo-farbstoff XVI «Sandwich-Komplexe» bildet [3] und damit der Regel folgt, wonach mit dem Metallatom annellierte, 6/6-Ringe ausbildende, dreizählige Diarylazofarbstoffe sich als «Sandwich» koordinieren, d. h. mit ihren Koordinationsstellen ein



gleichseitiges Dreieck des Oktaeders besetzen. Die gleiche Anordnungsweise muss daher auch von unserem streng vergleichbaren System A-N-B bzw. B₁-N₁-A₁ erwartet werden, d. h. unsere früher vorgeschlagene sterische Formel Fig. 1 bzw. Fig. 2a, in welcher die fraglichen drei Koordinationsstellen ein gleichschenkeliges Dreieck ausbilden, muss als unwahrscheinlich verworfen werden. Zur Diskussion verbleiben Anordnungen, die über die Brücke B-B₁ verknüpfte Sandwich-Komplexe darstellen (b-e, Fig. 2), wobei jedoch Schema b wegen der ungleichartigen Anordnung von N-B-B₁-N₁ (N-B-B₁ ist über ein rechtwinkliges, N₁-B₁-B über ein gleichseitiges Dreieck angeordnet) als unwahrscheinlich abzulehnen ist. Über die Frage, in welchem der drei verbleibenden Anordnungen b-e unser Komplex nun koordiniert ist, können wir nur mutmassen.

Wenn wir den Vergleich aufrecht erhalten, wonach die (in parallelen oder annähernd parallelen Ebenen liegenden) beiden Monoazofarbstoff-Teile als Oszillatoren beschrieben werden können, so besteht nur bei Anordnung d ideale Kopplungsmöglichkeit der beiden gleichgerichteten Schwingungssysteme³⁾. In Übereinstimmung

³⁾ Vergleiche dazu [2].

damit verläuft auch das Absorptionsspektrum (Fig. 3) unter Ausbildung zweier deutlicher Maxima⁴⁾.

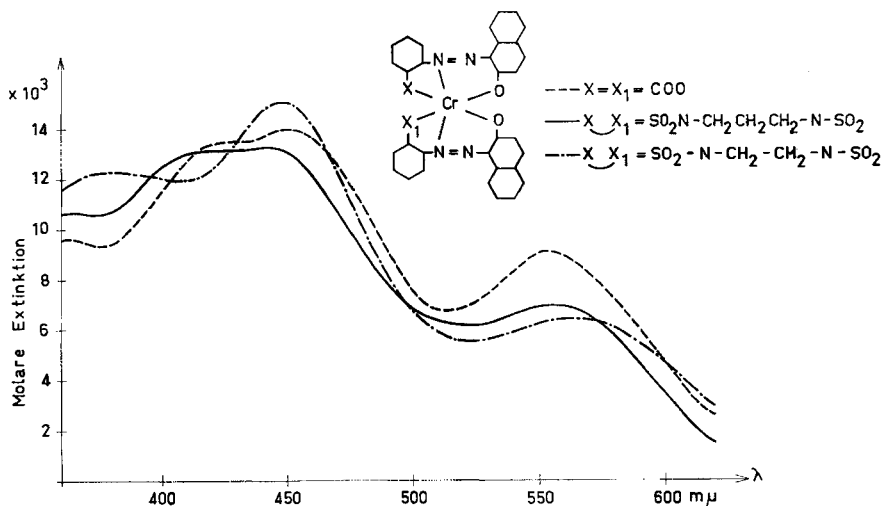


Fig. 3. Absorptionsspektren in Methanol (— und ----) bzw. Dimethylformamid (-·-·-·)

Auffallend ist, dass das Absorptionsspektrum des ebenfalls dargestellten Komplexes IIIb (Trimethylen-diamid als Brücke) von dem des Komplexes IIIa (Äthylen-diamid als Brücke) beachtlich abweicht. Es ist sowohl denkbar, dass diese Unterschiede entweder auf unterschiedliche Anordnungsweise zurückzuführen sind, oder, dass die kürzere Äthylenbrücke eine Spannung erzeugt und dadurch eine gewisse Deformation des ganzen Systems bewirkt.

Bei der Untersuchung der beiden beschriebenen pentacyclischen Cr-Komplexe ist uns eine gewisse Ähnlichkeit hinsichtlich Schwerlöslichkeit und Farbton mit jenem als D bezeichneten 1:2-Cr-Komplex aus dem Farbstoff Anthranilsäure $\rightarrow$ β -Naphthol, dem wir eine nicht näher definierte Sandwich-Anordnung zugeschrieben haben [4], aufgefallen. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die Spektren: Dasjenige des «Trimethylen-diamid-Komplexes» ist nur wenig von dem des oben erwähnten «D-Komplexes» verschieden und ist sogar gleichartig im lachen, schwach eingebuchteten Verlauf des Hauptmaximums (Fig. 3). Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die beiden verglichenen Komplexe in der gleichen Weise koordiniert sind. Wir postulieren daher für den früher beschriebenen 1:2-Cr-Komplex D aus Anthranilsäure $\rightarrow$ β -Naphthol eine Anordnung entsprechend der Projektion Fig. 4.

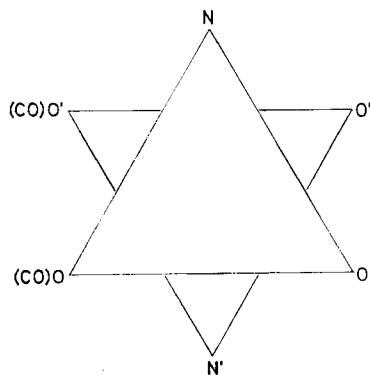


Fig. 4

⁴⁾ Das Absorptionsspektrum in Dimethylformamid bleibt innerhalb der Messfehlergrenze bei Konzentrationen von $4 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-7}$ Mol/l konstant.

Experimenteller Teil

A. Zwischenprodukte. – 1, 2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan (Ia). Kondensation von *o*-Nitrobenzolsulfochlorid (Theorie + 10%) mit Äthylendiamin in Pyridin und Reduktion der Dinitroverbindung nach BÉCHAMP. Smp. 164–165° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{18}O_4N_4S_2$	Ber. C 45,39	H 4,90	O 17,28	N 15,13	S 17,31%
	Gef. „ 45,50	„ 4,83	„ 17,28	„ 15,24	„ 17,28%

1, 3-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-propan (Ib). Entsprechend der Disulfonamidoäthan-Verbindung. Smp. 114–115° (aus Benzol).

$C_{15}H_{20}O_4N_4S_2$	Ber. C 46,86	H 5,24	O 16,65	N 14,57	S 16,68%
	Gef. „ 47,24	„ 5,21	„ 16,42	„ 14,61	„ 16,67%

2-Nitrobenzol-1-[N-(β -acetylaminöthyl)-sulfonamid] (VIII). Kondensation von *o*-Nitrobenzolsulfochlorid mit N-Monoacetyl-äthylendiamin (dargestellt nach ASPINALL [5]) bei 70–80° bei Gegenwart von wässriger Sodalösung in Chlorbenzol (Emulsion). Smp. 117–118° (aus Essigester).

$C_{10}H_{13}O_5N_3S$	Ber. C 42,09	H 4,62	N 14,35	S 11,07%
	Gef. „ 41,81	„ 4,56	„ 14,63	„ 11,16%

2-Aminobenzol-1-[N-(β -acetylaminöthyl)-sulfonamid] (IX). Durch Reduktion von VIII nach BÉCHAMP. Smp. 108° (aus Methanol/Äther).

$C_{10}H_{13}O_3N_3S$	Ber. C 46,68	H 5,88	N 16,34	S 12,46%
	Gef. „ 46,44	„ 6,13	„ 16,33	„ 12,73%

2-Aminobenzol-1-[N-(β -aminoäthyl)-sulfonamid] (X). Durch Verseifen von IX (15-proz. Salzsäure, 2 Std. Rückfluss). Leicht wasserlöslich. Smp. 98° (aus Methanol/Äther).

$C_8H_{13}O_2N_3S$	Ber. C 44,63	H 6,09	N 19,52	S 14,90%
	Gef. „ 44,83	„ 5,97	„ 19,44	„ 15,18%

2-Aminobenzol-1-[N-(β -(2-nitrobenzolsulfonyl-amino)-äthyl)-sulfonamid] (XI). Kondensation von X mit *o*-Nitrobenzolsulfochlorid in wässriger, schwach mimosa-alkalischer Lösung bei 70–80°. Smp. 155–156° (aus Eisessig).

$C_{14}H_{16}O_6N_4S_2$	Ber. C 41,99	H 4,03	N 13,99	S 16,01%
	Gef. „ 42,16	„ 4,00	„ 14,23	„ 16,00%

2-Acetylaminobenzol-1-[N-(β -(2-nitrobenzolsulfonyl-amino)-äthyl)-sulfonamid] (XII). Erhitzen von XI mit Essigsäureanhydrid in Eisessig beim Siedepunkt. Smp. 125–126° (aus Methanol).

$C_{18}H_{18}O_7N_4S_2$	Ber. C 43,43	H 4,10	N 12,66	S 14,49%
	Gef. „ 43,73	„ 4,01	„ 12,36	„ 14,36%

2-Acetylaminobenzol-1-[N-(β -(2-aminobenzolsulfonyl-amino)-äthyl)-sulfonamid] (XIII). Reduktion von XII in Wasser nach BÉCHAMP. Smp. 132–133° (aus Methanol).

$C_{16}H_{20}O_5N_4S_2$	Ber. C 46,59	H 4,89	N 13,58	S 15,55%
	Gef. „ 46,78	„ 4,93	„ 13,57	„ 15,52%

B. Metallfreie Farbstoffe. – Disazofarbstoff I Ia⁵⁾. Tetrazotierung von Ia in Eisessig/HCl. Zugabe von β -Naphthol + Natriumacetat. Rotes Pulver vom Smp. 274–275° (aus Eisessig).

$C_{34}H_{28}O_6N_6S_2$	Ber. C 59,99	H 4,15	N 12,35	S 9,42%
	Gef. „ 59,62	„ 4,11	„ 12,15	„ 9,43%

Disazofarbstoff I Ib. Entsprechend I Ia aus Ib. Orangebraunes Pulver, Zers. ca. 160° (aus Eisessig).

$C_{35}H_{30}O_6N_6S_2$	Ber. C 60,50	H 4,35	N 12,10	S 9,23%
	Gef. „ 60,06	„ 4,37	„ 11,98	„ 9,43%

Monoazofarbstoff XIV. – a) Diazotierung von XIII in Alkohol/HCl. Kupplung in alkalischer, wässrig-alkoholischer Lösung oder in 80-proz. Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat. Orangerotes Pulver, Smp. 189–190° (aus Eisessig).

$C_{26}H_{25}O_6N_5S_2$	Ber. C 55,01	H 4,44	N 12,34	S 11,30%
	Gef. „ 55,18	„ 4,35	„ 12,35	„ 11,25%

b) Durch kurzes Erwärmen des durch Entchromen von Komplex A erhaltenen Monoazofarbstoffs (siehe unten) mit Essigsäureanhydrid in 85-proz. Essigsäure, Versetzen mit Wasser und

⁵⁾ Alle mit II bezeichneten Farbstoffe sind aus β -Naphthol als Kupplungskomponente aufgebaut.

Umkristallisieren aus Alkohol. Orangerotes Pulver, Smp. 189–190°. Gibt mit nach obiger Methode dargestelltem Farbstoff keine Smp.-Erniedrigung.

$C_{26}H_{25}O_6N_5S_2$ Ber. C 55,01 H 4,44 N 12,34% Gef. C 54,71 H 4,45 N 12,39%

Monoazofarbstoff V. – a) Durch 2-std. Erhitzen zum Sieden von XIV (nach Methode a) dargestellt) mit 20-proz. Salzsäure in Alkohol, oder 2-std. Sieden in 10-proz. Natronlauge. Oranges Pulver, Smp. 177–178° (aus Alkohol).

$C_{24}H_{23}O_5N_5S_2$ Ber. C 54,84 H 4,41 N 13,33 O 15,22 S 12,20%
Gef. „ 54,48 „ 4,23 „ 13,30 „ 15,25 „ 11,94%

b) 0,9 g Komplex A (siehe unten) in 10 ml Dimethylsulfoxid und 1 g Oxalsäure werden 1 Std. im Wasserbad erhitzt. Orange Lösung auf 150 ml Wasser ausgegossen, Niederschlag filtriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet (0,85 g oranges Pulver vom Smp. 173–175°). In 200 ml sied. Äthanol gelöst (+ Aktivkohle), nach Filtrieren auf 20 ml eingengt. Kristallisiert isoliert, im Vakuum bei 100–110° getrocknet: 0,4 g oranges Pulver vom Smp. 177–178°; Misch-Smp. mit nach obiger Methode dargestelltem Farbstoff ohne Erniedrigung.

$C_{24}H_{23}O_5N_5S_2$ Ber. C 54,84 H 4,41 O 15,22 N 13,33 S 12,20%
Gef. „ 54,29 „ 4,61 „ 14,94 „ 13,11 „ 11,96%.

C. Chromkomplexe. – *Chromierung von Disazofarbstoff IIa.* 53,4 g Farbstoff IIa (ca. 0,08 Mol) (nicht umkristallisiert) in 140 ml Glykol mit 0,096 Mol Chromacetat bei Gegenwart von 6,4 g pulverisiertem Natriumhydroxid 1 Std. auf 135–140° erhitzt. Braune Suspension auf 1 l 5-proz. heisse Kochsalzlösung gegossen, Niederschlag abfiltriert, mit 1 l 5-proz. Kochsalzlösung und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Trocken: 53,7 g schwarzes Pulver. Dieses Rohprodukt spaltet sich im Dünnschichtchromatogramm (Entwickler Methanol: dest. Wasser: *n*-Propanol: Essigester (20:15:25:40 Vol.)) in eine vorwandernde orange Zone (metallfrei), 2 bordeauxrote Zonen (Komplex A) und eine knapp an diese anschliessende braune Zone (Komplex B) auf.

Komplex B. 8,0 g Rohkomplex in 250 ml *n*-Propanol:Methanol-(1:9 Vol.) zum Sieden erhitzt. Schwarzer Rückstand abfiltriert, mit 140 ml Methanol gewaschen. Rotbrauner Ablauf. Trocken: 4,6 g (= Komplex B, Na-Salz, noch unrein). 2,0 g dieses vorgereinigten Komplexes in 13 ml kaltem Dimethylformamid gelöst, von wenig Rückstand filtriert (Filter mit ca. 5 ml Methanol nachgewaschen), Lösung im Wasserbad kurz erwärmt und mit einer heissen Lösung von 2,0 g Cäsiumcarbonat in 25 ml dest. Wasser versetzt. Einige Min. im Wasserbad erhitzt, wobei ausgefallener Niederschlag sandige Form annimmt. Nach Erkalten filtriert, mit 40 ml Methanol, 15 ml dest. Wasser und 20 ml Methanol gewaschen. 14 Std. im Vakuum bei 140° getrocknet: 1,9 g schwarze, bronzierende Kriställchen. Im Dünnschichtchromatogramm einheitlich. Absorptionsspektren siehe Fig. 3.

$C_{34}H_{24}O_6N_6S_2CrCs$ Ber. C 47,40 H 2,81 N 9,75 S 7,43 Cr 6,04 Cs 15,44%
Gef. „ 47,49 „ 2,94 „ 9,96 „ 7,24 „ 6,02 „ 15,50%

Komplex A. 10,0 g Rohkomplex in 100 ml Glykol-monomethyläther werden 145 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt: Komplex B weitgehend verschwunden (Kontrolle mit Dünnschichtchromatogramm). Das Ganze im Rotavapor (Vakuum) zur Trockne verdampft, Rückstand 3 Std. in 200 ml Methylcellosolve verrührt, abfiltriert und Rückstand mit kaltem Äthanol gewaschen und getrocknet: 1,6 g rotbraunes Pulver. Chromatographisch einheitlich. Wandert bei der Elektrophorese an die Anode.

$C_{24}H_{19}O_5N_5CrNa$ Gef. N 10,00 S 9,46 Cr 7,09%
Ber. Cr : N : S = 1 : 5 : 2
Gef. Cr : N : S = 1 : 5,25 : 2,17

Chromkomplex aus IIb. 21,0 g Farbstoff IIb (ca. 0,03 Mol) und 3 ml 10 N NaOH in 100 ml Formamid mit 0,036 Mol Chromacetat 14 Std. auf 100–110° erhitzt, auf 1 l Wasser gegossen, Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet: 20,4 g braunes Pulver. 17,5 g davon in 300 ml Methylcellosolve + 300 ml Methanol bei 40° aufgenommen, vom Rückstand filtriert und an Alox (nach BROCKMANN) mit Methanol entwickelt. Braune Hauptzone abgetrennt (Eluat: 1 l) und Eluat 24 Std. bei 5° stehengelassen. Dabei gebildetes Kristallisiert abfiltriert, 12 Std. im Vakuum bei 140° getrocknet. Schwarze Kriställchen; chromatographisch rein.

$C_{35}H_{26}O_6N_6S_2CrNa, H_2O$ Ber. C 53,63 H 3,60 N 10,72 S 8,18 Cr 6,64%
Gef. „ 53,09 „ 3,67 „ 10,78 „ 8,24 „ 6,51%

Die Mikroanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chromanalysen unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH. Die Spektren wurden auf einem Spektrographen Typ BECKMAN DK 2 unter Leitung von Herrn Dr. R. ZBINDEN aufgenommen.

SUMMARY

Pentacyclic chromium complexes are produced from the bisazo dyestuffs 1,2-(resp. 3)-(2-amino-benzenesulfonamido)-ethane (resp. propane) $\rightarrow$ β -naphthol. It is concluded from their absorption spectra that their steric arrangement corresponds to a «1:2-sandwich complex» linked internally, preference being given to one of the possible coordination arrangements. Because of the great similarity of their spectra to that of a previously described «1:2-chromium-sandwich complex» from anthranilic acid $\rightarrow$ β -naphthol, it is concluded that they are arranged in the same way as the latter.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY & H. ACKERMANN, *Angew. Chem.* **70**, 222 (1958).
- [2] Zusammenfassende Darstellung: G. SCHETTY, *Chimia* **18**, 244 (1964).
- [3] G. SCHETTY, *Helv.* **45**, 1095 (1962).
- [4] G. SCHETTY & W. KUSTER, *Helv.* **44**, 2193 (1961).
- [5] S. R. ASPINALL, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 853 (1941).

113. Über die Aldolase der Kaninchenleber: Molekulargewicht, Dissoziation in Untereinheiten

Über Aldolasen, 5. Mitteilung¹⁾

von Ph. Christen, H. Göschke, F. Leuthardt und A. Schmid

(6. V. 65)

Die in der Leber vorkommende Aldolase unterscheidet sich in ihrer enzymatischen Spezifität wesentlich von der Aldolase des Muskels (LEUTHARDT, TESTA & WOLF [2]; HERS & KUSAKA [3]). PEANASKY & LARDY [4] gelang es 1958, die Aldolase der Rinderleber im kristallinen Zustand zu isolieren. GÖSCHKE & LEUTHARDT [5] stellten 1963 kristallisierte Aldolase aus Kaninchenleber nach einer wesentlich einfacheren Methode dar. Im gleichen Jahr berichteten auch RUTTER u. Mitarb. [6] über die Isolierung von Kaninchenleberaldolase, ohne jedoch die verwendete Methode bekanntzugeben. Die Leberaldolase spaltet FDP²⁾ und F-1-P²⁾ mit derselben Geschwindigkeit, während die Muskelaldolase gegen F-1-P nur eine geringe Aktivität besitzt.

Die Muskelaldolase dissoziiert unter verschiedenen Bedingungen – bei saurer und alkalischer Reaktion, in 4 M Harnstofflösung, bei Zusatz von Natriumdodecylsulfat – in 3 Untereinheiten, die sich bei der Ultrazentrifugation einheitlich verhalten und ein Molekulargewicht von einem Drittel der unveränderten Molekel besitzen müssen [7].

¹⁾ 4. Mitteilung s. [1].

²⁾ Abkürzungen: FDP = Fructose-1,6-diphosphat; F-1-P = Fructose-1-phosphat; NADH₂ = reduziertes Nicotinamid-Adenin-dinucleotid.