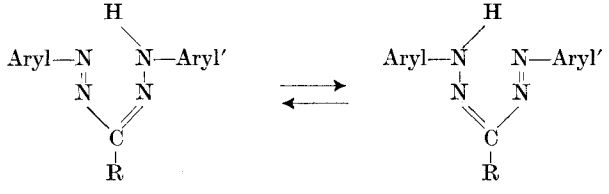
115. Über Formazylkomplexe I

von **R. Wizinger** und **V. Biro.**

(27. XII. 48.)

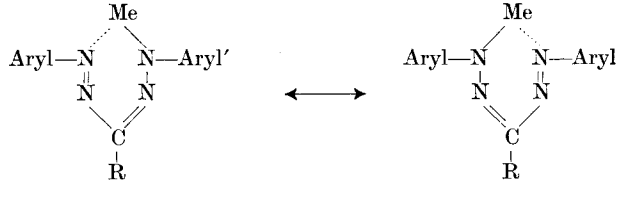
Bei Formazylverbindungen erscheint eine Tautomerie im Sinne des Formelbildes

möglich. Es ist bisher jedoch nie gelungen, einwandfrei diese Tautomerie nachzuweisen. Nach dem heutigen Stand der Erkenntnis ist dieser negative Befund verständlich. Der Wasserstoff steht nämlich den beiden Stickstoffatomen an den Enden der Formazankette räumlich so nahe, dass, selbst wenn er sich nicht gleichzeitig in der Bindungssphäre beider N-Atome befinden sollte, der wechselseitige Übergang der einen Form in die andere ganz ausserordentlich leicht erfolgen muss:

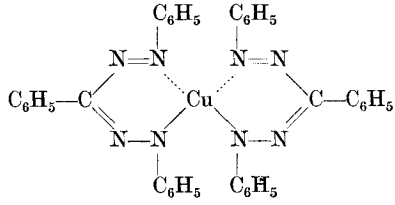


Es liegen hier die gleichen Verhältnisse vor wie bei der Tautomerie zwischen o-Oxyazokörpern und o-Chinonphenylhydrazonen oder den beiden denkbaren Enolformen von 1,3-Dicarbonylverbindungen und anderen Fällen von 1,5-Tautomerie.

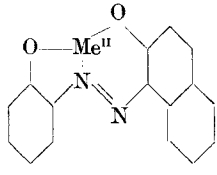
Alle derartigen Verbindungen sind, grundsätzlich wenigstens, befähigt, innere Komplexsalze zu bilden. So war auch zu erwarten, dass sich von den Formazylverbindungen innere Komplexsalze folgender Konstitution ableiten würden:



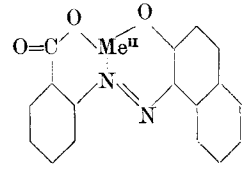
Tatsächlich beschrieben, als die vorliegende Untersuchung bereits im Gange war, *L. Hunter* und *C. B. Roberts*[1]) Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe des Formazylbenzols und einiger seiner einfachen Derivate. In diesen Komplexen gehört das Metall isolierten Ringsystemen an, die nur durch das Metall miteinander verknüpft sind, z. B.:



Unser Ziel war jedoch nicht die Darstellung von Komplexen dieses Typs, sondern solcher, in denen das Metall orthokondensierten Ringsystemen angehört, analog wie bei den Komplexen aus o,o'-Dioxyazokörpern und o-Carboxy-o'-oxyazokörpern[2]).

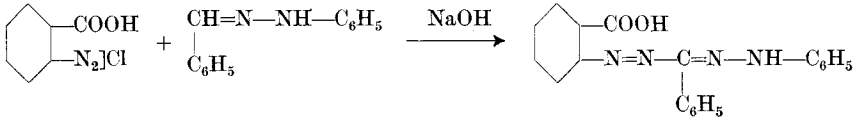


Komplex des
o-Oxybenzolazo-β-naphtols



Komplex des
o-Carboxybenzolazo-β-naphtols

Zu diesem Zweck stellten wir zunächst das 2-Carboxyformazylbenzol durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit Benzaldehydphenylhydrazon in stark alkalischer Lösung dar:

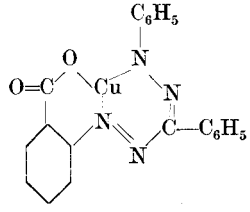


orangerote Kryställchen
Smp. 181/82°

Wie erwartet zeigt diese Formazylcarbonsäure eine ausgesprochene Fähigkeit zur Komplexbildung. Wird die orangefarbene Lösung in Methanol mit Kupferacetatlösung versetzt, so fällt nach kurzem Erwärmen der schön violette, ausserordentlich intensiv gefärbte

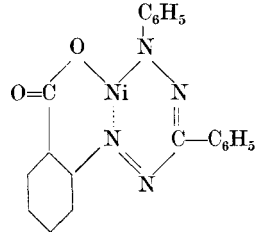
[1]) Soc. **1941**, 820.
[2]) S. hierzu *P. Pfeiffer* und *Mitarbeiter*, J. pr. [2] **149**, 238 (1937).

Kupferkomplex aus. Er bildet sich auch in wässerig-ammoniakalischer Lösung mit Tetramminkupfersalz oder aus dem Natriumsalz mit *Fehling*'scher Lösung. Durch mehrfaches Umlösen aus Alkohol lässt er sich rein erhalten. Die Analyse zeigt, dass das 2-Carboxyformazylbenzol 2 Äquivalente Kupfer bindet. Somit besitzt der Komplex die Konstitution:



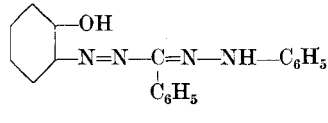
In Benzol, Chloroform, Alkohol ist er mit blaustichig violetter Farbe löslich; in Äther und Ligroin ist die Löslichkeit gering. Mit heissem Eisessig tritt Aufspaltung ein, dagegen ist der Komplex gegen verdünnte Essigsäure recht beständig. Gegen alkoholisches Alkali ist er durchaus widerstandsfähig.

Mit Nickelacetat wird ein sehr intensiv rein grüner Nickelkomplex erhalten von ganz analoger Zusammensetzung:



In Pyridin, Chloroform und in Chlorbenzol löst er sich mit grüner Farbe; im Ganzen ist aber die Löslichkeit wesentlich geringer als beim Kupferkomplex. In Eisessig tritt bereits in der Kälte Aufspaltung ein.

Wie bei den Komplexen aus o-Carboxy-o'-oxyazokörpern haben wir es hier mit zwei orthokondensierten Nebenvalenzsechserringen zu tun. Zu Komplexen mit orthokondensierten Fünfer- und Sechserring, analog zu den wichtigen Metallkomplexen der o,o'-Dioxyazokörper, gelangten wir ausgehend vom 2-Oxyformazylbenzol:



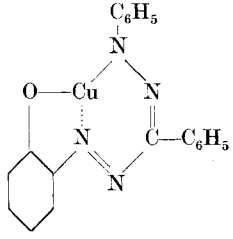
Diese Verbindung — erhalten durch Kuppeln von diazotiertem o-Aminophenol mit Benzaldehydphenylhydrazon in stark alkalischer Lösung — bildet bronzeglänzende Nadeln vom Smp. 164°. In Eisessig und neutralen organischen Medien ist die Lösungsfarbe intensiv karminrot. Mit alkoholischem Alkali tritt Farbvertiefung nach violett ein (Phenolatbildung).

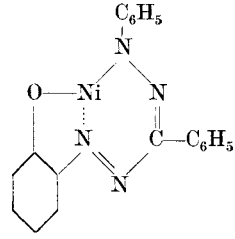
Die für Formazylkörper typische tieffarbige Halochromieerscheinung in konz. Schwefelsäure ist auch bei den beiden neuen Formazylbenzolderivaten zu beobachten. Sie ist bei der 2-Carbonsäure schwarzgrün, beim Oxykörper blaugrün.

Der Kupferkomplex des 2-Oxyformazylbenzols bildet ein dunkelviolettes, mikrokrystallines Pulver, das sich in Benzol mit blauvioletter, in Pyridin mit blauer Farbe löst. In Eisessig ist die Lösungsfarbe violettrot (partielle Aufspaltung).

Der Nickelkomplex löst sich in trockenem Chlorbenzol dunkelgrün. Er wird sogar von kochendem Eisessig nicht aufgespalten.

Nach dem Analysenbefund ersetzt wiederum das Metallatom zwei Äquivalente Wasserstoff, so dass wir in diesen Komplexen, wie eben angedeutet, die Kombination eines o-kondensierten Fünfer- und Sechserringes annehmen müssen:



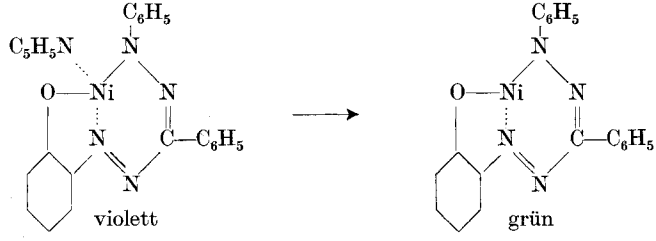


In diesen neuartigen Komplexsalzen ist das Kupfer bzw. Nickel nur mit drei Liganden verknüpft. Da Kupfer in der Regel die Koordinationszahl 4, Nickel 4 oder gar 6 betätigt, sind die Metalle hier koordinativ ungesättigt. Infolgedessen zeigen die Kupfer- und besonders die Nickelkomplexe noch die Fähigkeit, Ammoniak, Amine, Pyridin u. ä. anzulagern.

Schüttelt man die tiefviolette Benzol-Lösung des 2-Carboxyformazylbenzolkupfers mit 25-proz. Ammoniak, so schlägt die Farbe der Benzolschicht sofort nach karminrot um, während die wässerige Schicht gelb wird. Die abgetrennte benzolische Schicht wird beim Kochen wieder violett, und aus der wässerigen Schicht scheidet sich beim Eindampfen der violette Komplex wieder ab. Das 2-Carboxyformazylbenzolnickel löst sich in Pyridin mit der typischen grünen

Eigenfarbe. Auf Zusatz von Äthanolamin tritt Farbumschlag nach violett ein. Beim Erhitzen wird die Lösung wieder grün und beim Abkühlen kehrt das Violett wieder. In diesen Fällen gelang es nicht, ein Additionsprodukt mit Ammoniak bzw. Äthanolamin zu fassen, wohl aber war dies beim 2-Oxyformazylbenzolnickel möglich.

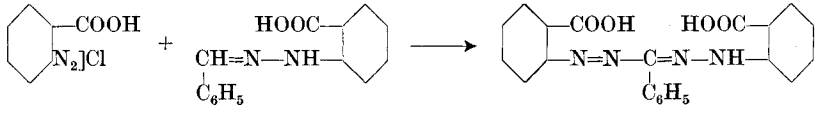
Die Eigenfarbe dieses Komplexes ist ein dunkles Grün. Mit Pyridin wird aber eine violette Lösung erhalten, aus der sich mit Wasser das Pyridinadditionsprodukt ausfällen lässt. Dieses ist beständig genug, um aus Benzol umkrystallisiert werden zu können. Es enthält ein Mol Pyridin gebunden, welches bei höherer Temperatur wieder abgegeben wird:



Weitere rotviolette bis violette Anlagerungsprodukte lassen sich beobachten bei der Zugabe von Ammoniak, primären und sekundären aliphatischen Aminen (Methylamin, Äthanolamin, Diäthylamin, Piperidin) oder von primären aromatischen Aminen (Anilin, p-Phenetidin, Benzidin) zu der Lösung des dunkelgrünen Komplexes in Benzol oder Chlorbenzol.

Farbentheoretisch bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Ausfüllung der koordinativen Lücke einen starken hypsochromen Effekt mit sich bringt.

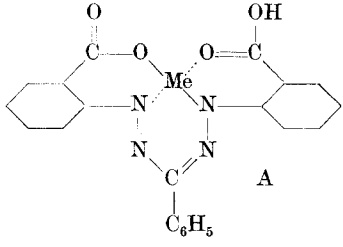
Zur Klärung der Frage, in welcher Weise sich eine zweite orthoständige Carboxylgruppe auf die Komplexbildung auswirken würde, kuppelten wir nunmehr diazotierte Anthranilsäure mit Benzaldehydphenylhydrazon-o-carbonsäure in alkalischer Lösung zu Formazylbenzol-2,2′-dicarbonsäure:



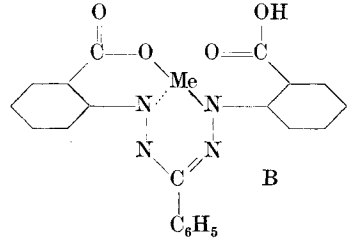
Die Verbindung krystallisiert mit 1 Mol H_2O in roten Nädelchen vom Smp. 198°. Die Lösungsfarbe (in Äthanol, Methanol, Eisessig usw.) ist orange; orangefarben sind auch die wässerigen Lösungen der Alkalisalze.

Der Kupfer- und der Nickelkomplex bilden sich ausserordentlich leicht. Sie sind blaustichig violett bzw. grün; die zweite Carboxylgruppe hat somit keinen erheblichen Einfluss auf die Farbe. Wiederum werden zwei Äquivalente H durch ein Atom Cu bzw. Ni ersetzt, die zweite Carboxylgruppe ist also an der Salzbildung nicht beteiligt; sie bedingt Löslichkeit der Komplexe in wässerigem Alkali.

Ungeklärt ist zunächst die Frage, ob die zweite Carboxylgruppe nicht doch durch Nebenvalenzbindung an der Komplexbildung beteiligt ist, d. h. welche der beiden Konstitutionsformeln (A bzw. B) zutrifft:



A



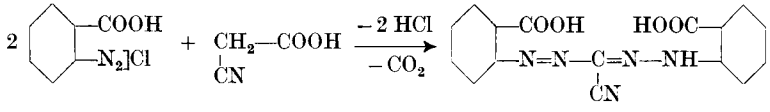
B

Me = Cu oder Ni

Im ersten Falle würde das Metall gleichzeitig drei orthokondensierten Ringsystemen angehören. Im zweiten Falle läge wiederum ein bicyclisches System vor; die Carboxylgruppe befände sich hier nicht direkt in der Bindungssphäre des Metalls. Eine absolut sichere Entscheidung ist noch nicht möglich, doch spricht für Formel B die soeben erwähnte Tatsache, dass die Einführung der zweiten Carboxylgruppe ohne grösseren Einfluss auf die Farbe der Komplexe geblieben ist, was bei einer Ausfüllung der koordinativen Lücke im Sinne von A erwartet werden dürfte. Sodann zeigt der Nickelkomplex der Formazylbenzol-2,2′-dicarbonsäure — wie der Nickelkomplex der Formazylbenzolmonocarbonsäure mit seiner koordinativen Lücke — Additionsfähigkeit gegen stark basische Amine. In Äthanolamin löst er sich unter Auftreten eines hypsochromen Effektes blau; beim Erhitzen wird die Lösung olivgrün und beim Abkühlen erneut blau.

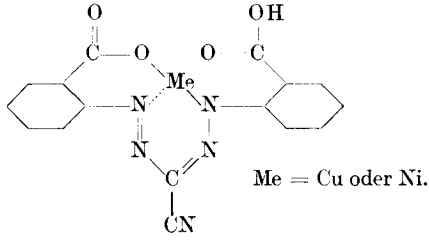
Auffallend ist aber der Einfluss der zweiten Carboxylgruppe auf die Säurebeständigkeit der Komplexe. Der Kupferkomplex der Monocarbonsäure wird von Eisessig in der Siedehitze, der Nickelkomplex schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgespalten. Die Komplexe der Dicarbonsäure sind beide auch gegen kochenden Eisessig beständig, ja sie lassen sich in siedendem Eisessig darstellen.

Eine zweite Formazylverbindung mit Carboxylgruppen in 2,2′-Stellung wurde erhalten aus 2 Mol diazotierter Anthranilsäure und cyanessigsaurem Natrium in alkalischer Lösung:



Diese Cyanformazyl-2,2′-dicarbonsäure ermöglicht es, den Einfluss des Ersatzes der mesoständigen C_6H_5-Gruppe durch NC- zu untersuchen. Die Verbindung selbst und ihre Alkalisalze sind orange, doch hat gegenüber der Formazylbenzol-2,2′-dicarbonsäure eine deutliche Gelbverschiebung stattgefunden. Deutlicher noch zeigt sich dieser hypsochrome Einfluss beim Kupferkomplex. Hier bewirkt der Ersatz von C_6H_5— durch NC— einen Übergang von blauviolett nach karminrot. Beim Nickelkomplex verschiebt sich das Absorptionsmaximum vom äusserten Rot in das mittlere Rot, doch kommt dies in der subjektiven Farbe (beide grün) nicht zum Ausdruck.

Auch hier sind beide Komplexe in siedendem Eisessig beständig. – Diese auffallende Verstärkung der Säurebeständigkeit durch die zweite Carboxylgruppe bedarf der näheren Untersuchung im grösseren Rahmen. — Analyse und Eigenschaften sprechen für den gleichen Aufbau wie bei den Komplexen der Formazylbenzoldicarbonsäure:



Me = Cu oder Ni.

Sehr interessant ist das Verhalten des grünen Ni-Komplexes gegen Amine. In Pyridin löst er sich leicht mit leuchtend karminroter Farbe. Karminrote Lösungen bilden sich auch mit Äthanolamin, Piperidin, 25-proz. wässerigem Methylamin oder Ammoniak. Beim Eingiessen der Pyridinlösung in viel Wasser wird zunächst eine blaurote Lösung erhalten, deren Farbe beim Erhitzen nach grün umschlägt; beim Abkühlen tritt die karminrote Farbe wieder auf. Aus der konzentrierten Piperidinlösung scheidet sich beim Erhitzen ein Teil des freien grünen Komplexes wieder aus, um beim Abkühlen erneut mit karminroter Farbe in Lösung zu gehen. Lässt man die ammoniakalische Lösung auf Filterpapier eindunsten, so entsteht ein

karminroter Fleck, der bereits bei gewöhnlicher Temperatur allmählich grün wird. Hervorgehoben werden muss, dass dieser Nickelkomplex Amine besser addiert als derjenige der Formazylbenzoldicarbonsäure. Alle diese Reaktionen sprechen zugunsten der bicyclischen Struktur mit koordinativer Lücke am Metall.

Während also Kupfer und Nickel mit Phenyl- bzw. Cyanformazyl-2,2'-dicarbonsäure höchstwahrscheinlich nur bicyclische Komplexe bilden, entstehen mit dreiwertigem Kobalt äusserst beständige tricyclische Systeme, wie sich einwandfrei nachweisen lässt. Hierüber wird noch zu berichten sein.

Experimenteller Teil.

2-Carboxyformazylbenzol.

12,5 g Anthranilsäure werden in einem Gemisch von 25 cm³ konz. Salzsäure und 30 g pulverisiertem Eis vorsichtig gelöst und mit einer Lösung von 7,5 g Natriumnitrit in 15 cm³ Wasser bei -5 bis 0° diazotiert. Die Diazoniumlösung wird zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 20 g Benzaldehydphenylhydrazon in 700 cm³ Methanol + 20 g Natriumhydroxyd gegeben. Nach vier Stunden wird von etwas ausgeschiedenem Benzaldehydphenylhydrazon abfiltriert und mit Essigsäure angesäuert. Der Formazylkörper fällt aus. Umkrystallisieren aus Alkohol; Ausbeute ca. 75%.

Orangerote Kryställchen. Smp. 181/82°. In den üblichen organischen Lösungsmitteln mässig bis gut löslich mit orangeroter Farbe. Löslich in wässerigen Alkalien unter Salzbildung. Die Lösung in Eisessig wird auf Salzsäurezusatz intensiv karminrot. Mit konz. Schwefelsäure schwarzgrüne Halochromie.

$C_{20}H_{16}O_2N_4$	Ber. C 69,6	H 4,65	N 16,59%
	Gef. „ 69,47	„ 4,68	„ 16,78%

a) Kupferkomplex.

Die methylalkoholische Lösung von 3 Teilen 2-Carboxyformazylbenzol wird mit einer mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von 2 Teilen Kupferacetat versetzt und das Ganze kurze Zeit erwärmt. Farbumschlag von orange nach intensiv violett. Der ausgefallene Komplex wird mit Alkohol und Wasser gründlich ausgewaschen. Völlige Reinigung durch mehrfaches Umlösen aus Alkohol.

Intensiv violettes Pulver. Smp. 228° unter Zersetzung. In Methanol, Äthanol, Chloroform, Benzol einigermassen löslich mit blauvioletter Farbe, schwer löslich in Äther und Ligroin. Von heissem Eisessig wird der Komplex aufgespalten; gegen verdünnte Essigsäure ziemlich beständig. In konz. Schwefelsäure violette Lösung. Gegen alkoholisches Alkali ist der Komplex beständig. Die violette Lösung in Benzol wird beim Schütteln mit 25-proz. Ammoniak karminrot, während die Ammoniaklösung gelb wird. Beim Kochen wird die karminrote Benzollösung wieder violett und aus der gelben ammoniakalischen Lösung scheidet sich beim Eindampfen der violette Komplex wieder ab.

$C_{20}H_{14}O_2N_4Cu$	Ber. C 59,2	H 3,46	N 13,84	Cu 15,55%
	Gef. „ 59,4	„ 3,31	„ 13,2	„ 15,8%

b) Nickelkomplex.

3,5 g 2-Carboxyformazylbenzol werden in 500 cm³ Alkohol gelöst und eine Lösung von je 3,5 g Nickelsulfat und Natriumacetat in wenig Wasser zugegeben. Nach kurzem Erwärmen werden 10 cm³ 25-proz. Ammoniak hinzugefügt. Das Ganze wird in 1500 cm³ Wasser, das mit 10 cm³ 25-proz. Ammoniak versetzt ist, gegossen. Nach kurzer Zeit fällt der Komplex krystallin aus. Reinigung für Analysenzwecke durch mehrfaches Umlösen aus Chloroform.

Dunkelgrüne Kriställchen. Zersp. ca. 270°. In Chloroform, Chlorbenzol, Pyridin mit intensiv grüner Farbe löslich. In den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich. In Eisessig Aufspaltung bereits in der Kälte. Mit konz. Schwefelsäure intensive Violettfärbung.

$C_{20}H_{14}O_2N_4Ni$	Ber. C 59,88	H 3,52	Ni 14,64%
	Gef. „ 59,65	„ 3,61	„ 14,60%

2-Oxyformazylbenzol.

5,0 g o-Aminophenol werden in 100 cm³ Methanol und 10 cm³ konz. Salzsäure gelöst und dann mit einer konzentrierten Lösung von 3,5 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser zwischen – 5 und 0° diazotiert. Diese Lösung wird zu einer solchen von 10,0 g Benzaldehydphenylhydrazon und 10,0 g NaOH in 350 cm³ Methanol bei 0° zugegeben. Das Gemisch wird rasch intensiv violett. Nach 4 Stunden wird filtriert und mit Eisessig angesäuert. Auf Zusatz von Wasser fällt die Formazylverbindung aus. Umkrystallisieren aus Äthanol. Ausbeute ca. 80%.

Dunkelviolette, bronzeglänzende Kryställchen vom Smp. 164/65°. In den üblichen organischen Lösungsmitteln mässig bis gut löslich mit intensiv karminroter Farbe. Bei Zugabe von Salzsäure zur Eisessiglösung Farbumschlag nach Violett. In konz. Schwefelsäure intensiv grünstichig blaue Halochromiererscheinung. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Alkali intensiv violett.

$C_{19}H_{16}ON_4$	Ber. C 72,1	H 5,09	N 17,48%
	Gef. „ 71,83	„ 5,19	„ 17,49%

a) Kupferkomplex.

Darstellung analog dem Kupferkomplex des 2-Carboxyformazylbenzols. Völlige Reinigung durch Umlösen aus Alkohol.

Dunkelviolettes, mikrokrystallines Pulver. Zersp. ca. 245°. Mit blauvioletter Farbe löslich in Benzol und Aceton. In Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methanol, Äthanol wenig bis mässig löslich. In Pyridin intensiv blaue Lösung. In Eisessig violettrote Lösung (partielle Aufspaltung). Mit konz. Schwefelsäure Blaufärbung.

$C_{19}H_{14}ON_4Cu$ Ber. N 14,8 Cu 16,9% Gef. N 14,58 Cu 16,8%

b) Nickelkomplex.

1 Teil Oxyformazylbenzol wird in hinreichend Äthanol gelöst und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 1 Teil Nickelsulfat und 1 Teil Natriumacetat versetzt. Nach kurzem Erwärmen fällt der Komplex aus. Völlige Reinigung durch mehrmaliges Umlösen aus Äthanol.

Schwarzgrünes Pulver. Zersp. ca. 275°. Unlöslich in Äther und Ligroin. Etwas löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform. Die Lösungsfarbe variiert von braungrün nach

braunschwarz. In Chlorbenzol und Nitrobenzol grüne Lösung; gegen Eisessig auch in der Siedehitze beständig. In konz. Schwefelsäure Blaufärbung.

$C_{19}H_{14}ON_4Ni$ Ber. N 15.03 Ni 15,74% Gef. N 14.92 Ni 15,63%

Pyridinadditionsprodukt: Der Nickelkomplex wird in Pyridin gelöst, wobei tiefe Violettfärbung eintritt, und kurze Zeit erhitzt. Die Lösung wird heiss filtriert und dann mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene Anlagerungsprodukt wird mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

Dunkelviolette Blättchen. Beim Erhitzen Abspaltung von Pyridin und Rückbildung des ursprünglichen Komplexes. In neutralen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin dunkelviolett löslich. Mit Eisessig Grünfärbung (Rückbildung des Nickelkomplexes).

$C_{19}H_{14}ON_4Ni,C_5H_5N$	Ber. N 15,5	Ni 13,1	C_5H_5N	17,5%
	Gef. „ 15,4	„ 13,1	„	17,5%

Gibt man zur braungrünen Lösung des Komplexes in Benzol Ammoniak, primäre aliphatische und aromatische Amine (Methylamin, Äthanolamin, Anilin, Phenetidin, Benzidin) oder sekundäre aliphatische Amine (Diäthylamin, Piperidin), so schlägt die Farbe nach rotviolett bis violett um (Bildung von Additionsprodukten).

Formazylbenzol-2,2'-dicarbonsäure[1]).

6,9 g Anthranilsäure werden, wie unter 2-Carboxyformazylbenzol beschrieben, diazotiert. Die Diazoniumlösung wird zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 7,0 g Benzaldehydphenylhydrazon-o-carbonsäure[2]) in 250 cm³ 5-proz. Natronlauge zugegeben. Nach 12 Stunden wird filtriert und mit Eisessig angesäuert. Die ausgefällte Formazylverbindung wird getrocknet und 3-mal aus Essigsäure umkrystallisiert. Ausbeute 75—80%.

Rote Nädelchen. Smp. 198°. Gut löslich in heissem Alkohol und in Essigsäure, in verdünntem wässerigen Alkali und in Ammoniak orangefarbene Lösung (Salzbildung). Bei Zusatz von konz. Salzsäure zur Eisessiglösung Farbumschlag von gelborange nach violett. Mit konz. Schwefelsäure blaue Halochromie.

$C_{21}H_{16}O_4N_4, 1H_2O$	Ber. C 62,04	H 4,46	N 13,79	H_2O	4,43%
	Gef. „ 61,76	„ 4,47	„ 13,75	„	4,31%

a) Kupferkomplex.

Darstellung analog zum Kupferkomplex der Formazylbenzolmonocarbonsäure oder durch Erhitzen des Grundkörpers mit Kupferacetat in Eisessig und Ausfällen mit Wasser. Völlige Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

Intensiv violettes Pulver, das bei 350° noch nicht geschmolzen ist. In Wasser spurenweise löslich. Mit verdünntem Alkali intensiv violette Lösung. In den üblichen organischen Lösungsmitteln wenig bis mässig löslich, gut in Pyridin. Farbe der Lösungen rotviolett bis blauviolett. In konz. Schwefelsäure ist die Lösung zuerst bläulich grün, um allmählich trüb rot zu werden.

$C_{21}H_{14}O_4N_4Cu$ Ber. N 12,48 Cu 14,19% Gef. N 12,78 Cu 14,5%

[1]) Diese Vorschrift wurde gemeinsam mit *H. von Tobel* ausgearbeitet.

[2]) *G. Heller* und *P. Jacobson*, B. **54**, 1115 (1921); *E. Fischer* B. **35**, 2315 (1902).

b) Nickelkomplex.

Darstellung analog zum Nickelkomplex des 2-Oxyformazylbenzols oder in Eisessiglösung mit Nickelacetat. Dunkelgrünes Pulver, das bei 320° noch nicht geschmolzen ist. In neutralen organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. In Eisessig in der Hitze ohne Aufspaltung olivgrün. Für Analysenzwecke wurde mehrfach aus grossen Mengen Alkohol umkrystallisiert. In konz. Schwefelsäure rotviolette Lösung.

Äthanolamin gibt in der Kälte eine intensiv blaue Lösung, die beim Erhitzen olivgrün wird; beim Abkühlen Rückkehr der blauen Farbe. Pyridin löst olivgrün, doch ändert sich der Farbton nach längerem Stehen nach grünlich blau.

$C_{21}H_{14}O_4N_4Ni$ Ber. Ni 13,20% Gef. Ni 13,10%

Cyanformazyl-2, 2'-dicarbonsäure.

25 g Anthranilsäure werden wie üblich mit 35 cm³ konz. Salzsäure, 70 g Eis und 14 g Natriumnitrit, welches in möglichst wenig Wasser gelöst ist, bei −5—0° diazotiert. Die Diazoniumlösung wird langsam zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 10 g cyanessigsaurem Natrium in 60 cm³ Wasser+40 g 50-proz. Natronlauge zugegeben. Während der Reaktionsdauer muss ein p_H von mindestens 9—10 eingehalten werden. Nötigenfalls muss noch Alkali zugefügt werden. Nach 4 Stunden wird filtriert und mit Eisessig angesäuert. Die ausgeschiedene Cyanformazyldicarbonsäure wird mit Wasser nachgewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute ca. 65%.

Braunrote Krystalle vom Smp. 225°, In den üblichen organischen Lösungsmitteln orange löslich, in wässerigem Alkali gelborange löslich. Die Farbe der Eisessiglösung schlägt auf Zusatz von Salzsäure nach rotviolett um. Mit konz. Schwefelsäure blaue Halochromie.

$C_{16}H_{11}O_4N_5$ Ber. C 56,90 H 3,26 N 20,78%
Gef. „ 56,72 „ 3,74 „ 20,74%

a) Kupferkomplex.

Darstellung analog zum Kupferkomplex der Formazylbenzoldicarbonsäure. Der karminrote Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Metallisch glänzendes karminrotes Pulver. Bei ca. 290° beginnende Zersetzung. In Pyridin gut löslich mit intensiv karminroter Farbe. Mässig löslich in heissem Eisessig und Essigsäureanhydrid (keine Aufspaltung). In den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich. In Wasser spurenweise löslich. Auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali Lösung unter Salzbildung. In konz. Schwefelsäure zuerst karminrote Lösung, nach längerem Stehen Farbumschlag nach blau.

$C_{16}H_9O_4N_5Cu$ Ber. C 48,2 H 2,2 N 17,6 Cu 15,9 %
Gef. „ 47,9 „ 2,3 „ 17,85 „ 15,98%

b) Nickelkomplex.

Darstellung analog zum Nickelkomplex der Formazylbenzoldicarbonsäure. Der grüne Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gründlich ausgewaschen. Für Analysenzwecke mehrfaches Umkrystallisieren aus Äthanol.

Dunkelgrünes Pulver, das bei 350° noch nicht geschmolzen ist. In den üblichen organischen Lösungsmitteln wenig löslich. Gegen siedenden Eisessig beständig. In konz. Schwefelsäure rotviolette Lösung.

Pyridin löst unter Bildung eines Additionsproduktes mit intensiv karminroter Farbe. Beim Eingiessen der Pyridinlösung in viel Wasser wird zunächst eine blaurote Lösung erhalten, deren Farbe beim Erhitzen nach hellgrün umschlägt. Beim Abkühlen oder auf Zusatz von etwas Pyridin Rückkehr der blauroten Farbe. Lässt man die tief karminrote Pyridinlösung auf Filtrierpapier eindunsten und erhitzt oder wäscht mit viel Wasser aus, so färbt sich das Papier infolge Abspaltung des Pyridins tief grün. Auch auf Zusatz von Eisessig Abspaltung des Pyridins. Mit Piperidin ähnliche Reaktionen wie mit Pyridin. Mit intensiv karminroter Farbe löst sich der Komplex ferner in 25-proz. wässerigen Ammoniak, 25-proz. wässerigen Methylamin und in Äthanolamin. Lässt man die ammoniakalische Lösung auf Filtrierpapier eindunsten, so entsteht zunächst ein karminroter Fleck, der aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit grün wird.

Anilin löst mit einer Mischfarbe, die in der Kälte mehr nach karminrot, in der Hitze mehr nach grün liegt.

$C_{16}H_9O_4N_5Ni$ Ber. N 17,79 Ni 14,91% Gef. N 17,83 Ni 14,69%

Die Komplexsalze halten hartnäckig Wasser fest; vor der Analyse muss daher längeres Trocknen bei hoher Temperatur im Vakuum oder im Wasserstoffstrom erfolgen.

Zusammenfassung.

Formazylverbindungen mit einer Carboxyl- oder Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Formazankette sind sehr starke Komplexbildner. Die Kupfer- und Nickelkomplexe zeichnen sich im allgemeinen durch intensive, klare Farbe aus. Das Metall ist gleichzeitig in 2 orthokondensierten Nebenvalenzringen gebunden. Komplexe von Formazyl-2,2'-dicarbonsäuren sind auffallend säurebeständig. Ersatz von mesoständigem Phenyl durch die NC-Gruppe bewirkt einen hypsochromen Effekt.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.