de cristallisation des composés $2H_3PO_4,H_2O$, $NH_4H_5(PO_4)_2$ et $NH_4H_5(PO_4)_2,H_2O$ sont très petits.

5) Le diagramme de solubilité du même système a été établi à 50° pour les domaines de saturation du phosphate monocalcique, du phosphate monoammonique et du sel double D[1].

6) Les isothermes de saturation du système quaternaire Ca^{++}–NH_4^+–H^+–PO_4^{---}–H_2O étant connues pour 0°, 25° et 50°, il devient possible de construire la polytherme de saturation de ce système pour l'intervalle de 0° à 50°. Cette polytherme comprend les domaines de saturation de $CaH_4(PO_4)_2,H_2O$, $NH_4H_2PO_4$ et du sel double D[1].

7) Un procédé est décrit qui permet de déterminer les 4 coordonnées d'une solution saturée d'un ou de deux de ces sels. Un diagramme représentant, pour l'intervalle de 0° à 50°, l'ensemble des solutions saturées simultanément de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique est construit.

Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne

---

271. Über isomere 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe der o-Hydroxy-o'-carboxyazoreihe

von **Guido Schetty** und **Werner Kuster**

(13. IX. 61)

Über die chemische Zusammensetzung von 1:2-Chromkomplexen von o,o'-Dihydroxy- und o-Hydroxy-o'-carboxyazo-Farbstoffen haben erstmals DREW & FAIRBAIRN[1]) publiziert, und zwar bereits mit einem Vorschlag für ihre räumliche Anordnung, wonach die beiden Azofarbstoffreste senkrecht zueinander stehend an das im Zentrum eines Oktaeders sitzende Metallatom koordiniert sein sollten: «...the medium planes of the two azo-residues being inclined perpendicularly to one another.» Heute ist diese Anschauung über den sterischen Aufbau dieser Ende der vierziger Jahre technisch wichtig gewordenen Komplextypen[2]) allgemein anerkannt. Schon vor der DREW'schen Veröffentlichung hatte H. PFITZNER[3]) das gleiche Postulat ausgesprochen, und er hat es auch später nochmals vertreten[4]). PFEIFFER & SAURE[5]) konnten den 1:2-Chromkomplex aus Anthranilsäure → Phenylmethyl-pyrazolon in zwei optisch aktive Antipoden spalten, was die räumliche (nicht planare) Anordnung der Farbstoffreste bewies. Sie diskutierten auch die verschiedenen Möglichkeiten ihrer räumlichen Anordnung im Komplex.

Immer Oktaeder-Valenzstruktur des koordinativ 6-wertigen Metallatoms voraussetzend, kamen sie auf 5 theoretische Möglichkeiten, wobei sie seltsamerweise die von

[1]) H. D. K. DREW & R. E. FAIRBAIRN, J. chem. Soc. *1939*, I, 829.

[2]) Vgl. dazu G. SCHETTY, Soc. Dyers & Colour. *71*, 705 (1955).

[3]) IG-FARBENINDUSTRIE, 13. wissenschaftliche Ako vom 8. 9. 1938 (nach dem Krieg veröffentlichter interner Bericht der IG-FARBENINDUSTRIE).

[4]) H. PFITZNER, Angew. Chem. *62*, 244 (1950).

[5]) P. PFEIFFER & S. SAURE, Ber. deutsch. chem. Ges. *74*, 935 (1941).

DREW & PFITZNER postulierte (sechste) Möglichkeit ausser acht liessen. PFEIFFER & SAURE betonten jedoch, dass es ihnen nicht gelungen sei, isomere Racemate aufzufinden. Da bis jetzt keine Anhaltspunkte für die Existenz von Isomeren gefunden worden sind, werden allgemein die 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe als einheitliche Verbindungen aufgefasst, für deren räumliche Deutung das DREW-PFITZNER'sche Modell als das einzig wahrscheinliche verwendet wird.

Anlässlich von Chromierstudien am Monoazofarbstoff Anthranilsäure → β-Naphtol konnten wir nun im Chromatogramm vier Reaktionsprodukte feststellen, von denen sich drei durch derart verschiedene Wandergeschwindigkeiten in der Alox-Säule unterschieden, dass sie weitgehend rein gefasst werden konnten.

I

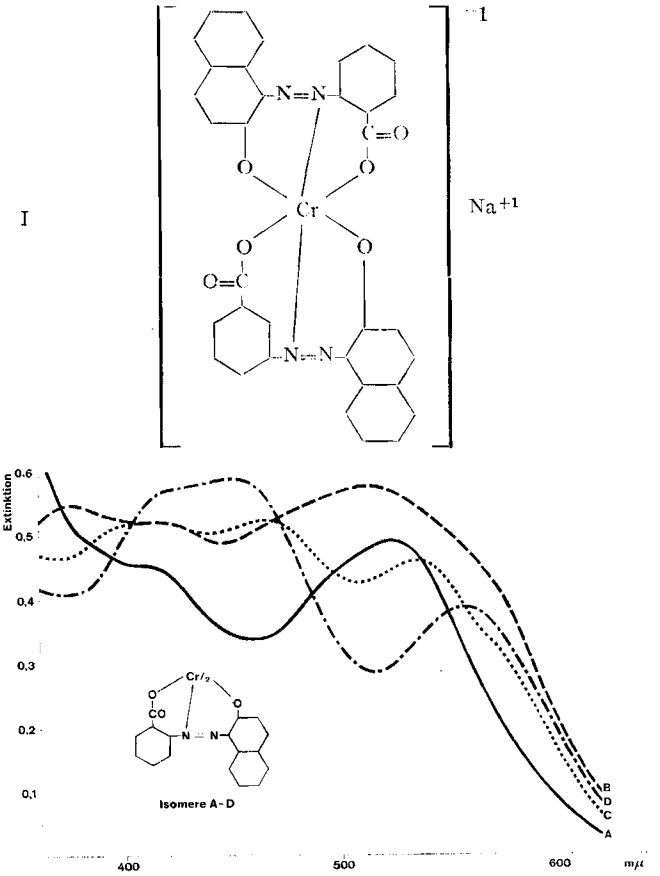


Fig. 1. *Absorptionsspektren der Chromkomplexe I, A–D*
Lösungsmittel: Methanol; Konzentration B–D: $4 \cdot 10^{-5}$ M

Die 4 Fraktionen bezeichnen wir mit A, B, C und D, wobei A die raschest und D die langsamst wandernde Verbindung vorstellt.

Die Elementaranalysen des Gesamtreaktionsproduktes sowie der Substanzen B, C und D stimmen auf die Summenformel von I, womit erstmals bewiesen ist, dass 1:2-Metallkomplexfarbstoffe in isomeren Formen vorkommen können.

Die vier Isomeren unterscheiden sich deutlich durch ihre Lösungsfarbe und durch ihre Absorptionskurven (Fig. 1). Der Kurvenverlauf von A ist dem von B ähnlich, wobei $\lambda_{max.}$ von A nur ca. 10 mμ langwelliger als $\lambda_{max.}$ von B ist. Auffallend ist der Absorptionsanstieg von A im kurzwelligen Bereich. C und D zeigen unter sich und im Vergleich mit A und B stark abweichende Kurvenbilder.

In Lösung isomerisiert sich jede der 4 Verbindungen sehr leicht, was ihre Reindarstellung erschwert. Schon blosses Erhitzen in Wasser isomerisiert B, C und D wieder zu A, B, C und D (Fig. 2). Dabei ist A jeweils als deutliche, wenn auch nur als schwache Zone erkennbar. Mengenmässig ist A von vorneherein in sehr untergeordneter Menge (siehe unten) vorhanden. Zudem wandelt es sich derart leicht in B um, dass es uns nicht gelungen ist, A in Substanz annähernd isomerenrein zu fassen. Umgekehrt haben alle bis zur Substanz aufgearbeiteten B-Zonen bei der chromatographischen Prüfung wieder Spuren von A (siehe Fig. 2) aufgezeigt. Diese Verhältnisse lassen keine Zweifel darüber, dass es sich auch bei A um ein Isomeres handelt. Auch der in Substanz isolierte C-Komplex enthält immer eine geringe Menge von B, ein Hinweis für den leichten Übergang von C in B. A bis D stehen offensichtlich in einem Gleichgewicht, das wahrscheinlich vom Lösungsmittel abhängig ist. Bei allen Isomerisierversuchen konnten auch die Rückbildung des metallfreien Farbstoffs (Anthranilsäure $\rightarrow$ β-Naphtol, im Chromatogramm als nicht wandernder, oranger Rückstand nachgewiesen) und ein pH-Abfall beobachtet werden. Letzterer ist als Folge der Entchromung nach Gleichung II verständlich.

$$[F_2Cr]^{-1} + Na^{+1} + 3\,H_2O = Cr(OH)_3 + 2\,FH^{-1} + H^+ + Na^{+1} \qquad II$$

(FH^{-1} = Anion des Monoazofarbstoffs FH_2)

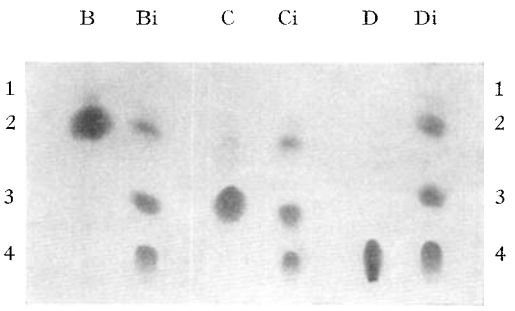
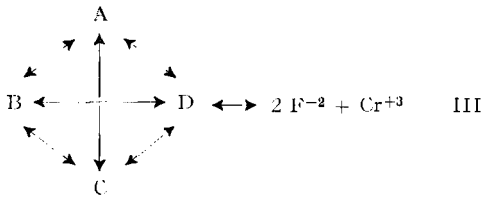


Fig. 2. *Anthranilsäure → β-Naphtol 1:2-Cr-Komplex (I)*
Isomerisierung der Fraktionen B–D in Wasser
B, C, D = reine Isomere
Bi, Ci, Di = Isomere B, C und D nach Isomerisieren

In auffallender Weise ist die Bildung des metallfreien Farbstoffs beim Isomerisieren von D stark erhöht (vgl. Fig. 3)[6]. Diese Verhältnisse legen die Vermutung nahe, dass A, B, C und D untereinander, jedoch nur D im Gleichgewicht mit dem metallfreien Farbstoff stehen (Schema III). Die Stabilität der einzelnen Isomeren

[6]) Chromatogramme an der Aloxsäule von B, C und D nach Erhitzen in Wasser. Entwickelt wurde nur bis zur Trennung in 3 Zonen. Die vorlaufende Zone A hat sich hierbei noch nicht abgetrennt. Deutlich sichtbar ist die Menge metallfreien Farbstoffs bei D als oranger, nicht wandernder «Deckel».

hängt zudem deutlich vom pH ab. Mit steigendem pH sinkt die Beständigkeit von A, B und C (bei A und B mehr als bei C), während die von D anzusteigen scheint, was aus entsprechenden Isomerisierversuchen deutlich hervorgeht.



III

(F^{-2} = zweiwertiges, theoretisches Anion von 1-(2'-Carboxy)-1'-(2''-hydroxynaphtyl)-azobenzol)

Fig. 4 zeigt am Dünnschichtenchromatogramm qualitativ das Resultat von Isomerisierungsversuchen an B als Funktion vom pH. Während bei 2 (pH 4,1–4,0) die Zonen B und C kräftig vorhanden sind, sinkt B bei 3 (pH 7,1–6,9) schon stark ab und ist im alkalischen Gebiet bei 4 (pH 10,3–10,0) praktisch nicht mehr vorhanden. C ist im neutralen Gebiet noch kräftig, im alkalischen Gebiet nur noch spärlich vorhanden. Der Versuch im sauren Gebiet ist gleichzeitig von der Bildung des 1:1-Chromkomplexes, der bei 2 als nicht wandernder roter Fleck erkennbar ist, begleitet.

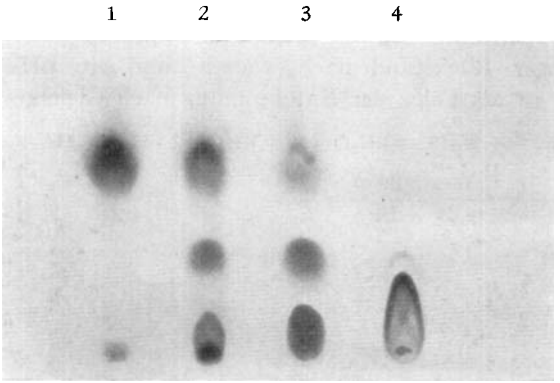


Fig. 4. *Anthranilsäure → β-Naphtol 1:2-Cr-Komplex (I)*
Isomerisierung der Fraktion B als Funktion vom pH
1 Fraktion B
2 isomerisiert bei pH 4,1– 4,0
3 „ „ „ 7,1– 6,9
4 „ „ „ 10,3–10,0

Durch spektrophotometrische Bestimmung der einzelnen Isomeren fanden wir im Gesamtreaktionsprodukt 3,5% A, 48% B sowie je 25% C und D. Aus dem beschriebenen Verhalten des Isomerengemisches muss jedoch geschlossen werden, dass diese Zahlen ausschliesslich für die gerade bei der Darstellung und nachfolgenden Behandlung (Auflösen in heisser Methylcellosolve) des Isomerengemisches herrschenden Bedingungen Geltung haben. Zwischen den Komplexen B, C und D bestehen deutliche, noch nicht quantitativ untersuchte Löslichkeitsunterschiede: B ist z. B. in Alkohol leichter löslich als C und D.

Nach diesen Ergebnissen interessierte die Frage, ob beim zu I analogen Kobalt-(III)-Komplex die gleichen Verhältnisse bestehen. Tatsächlich lässt sich dieser an

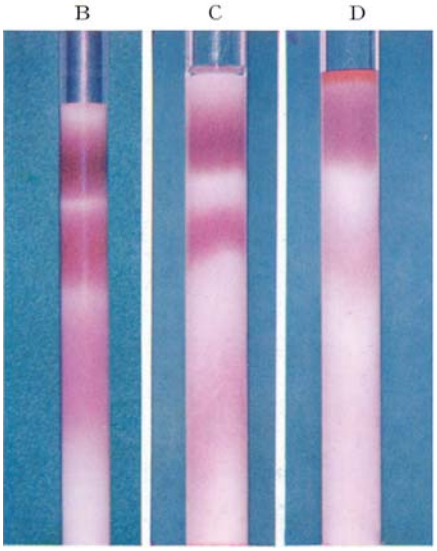


Fig. 3

Anthranilsäure → β-Naphtol 1:2-Cr-Komplex (I)
Isomerisierung der Fraktionen B, C und D in Wasser

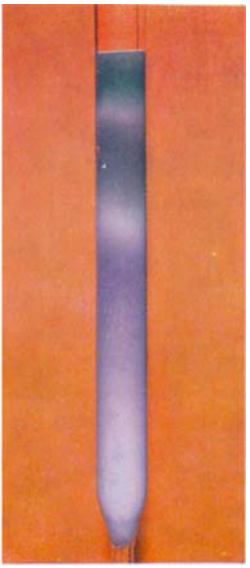


Fig. 5

Anthranilsäure → β-Napthol 1:2-Co-Komplex
Auftrennung in Isomere an Alox

Alox in eine bordeauxrote, eine olive und eine grüne Zone aufspalten (Fig. 5). (Vgl. auch Absorptionsspektren Fig. 6.) Von der raschest wandernden bordeauxroten Zone trennt sich an einer längeren Alox-Säule eine nur wenig rascher wandernde Vorzone ab. Damit konnten auch hier 4 Isomere nachgewiesen werden.

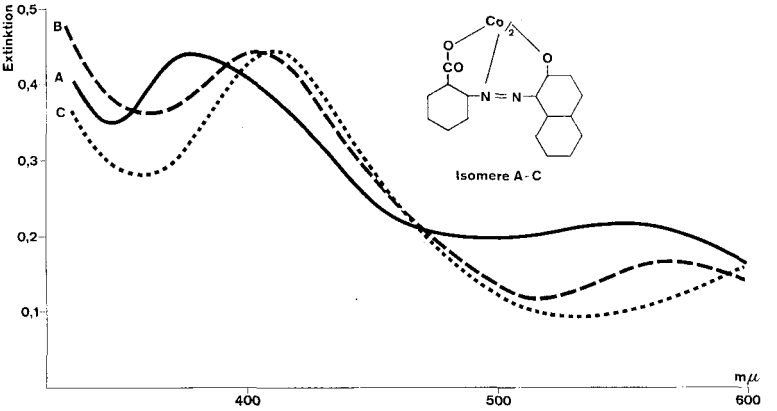


Fig. 6. *Absorptionsspektren der 1:2-Co-Komplexe Anthranilsäure → β-Naphtol*
Lösungsmittel: Methanol

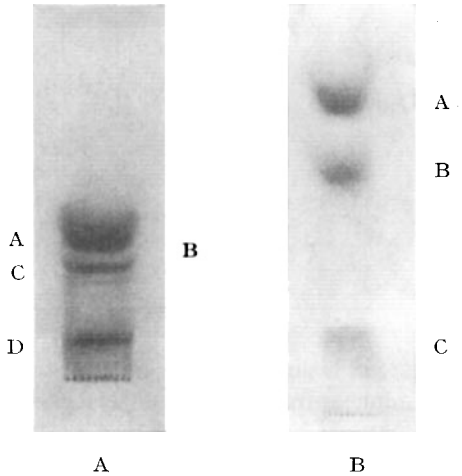
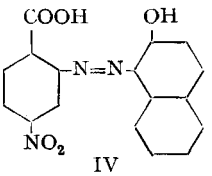


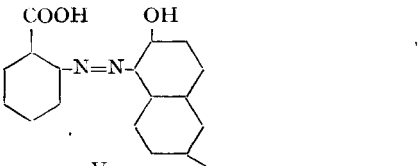
Fig. 7. *Dünnschichtenchromatogramme von 1:2-Cr-Komplexen*
A. 4-Nitro-2-aminobenzoesäure → β-Naphtol
B. Anthranilsäure → 2,6-Naphtolsulfäthanolamid

Um festzustellen, ob Substituenten im Benzol- oder im Naphtalin-Kern die geschilderten Verhältnisse zu ändern vermögen, untersuchten wir die 1:2-Chromkomplexe aus den Azofarbstoffen IV und V und fanden auch hier wieder jeweils mehrere Zonen: 4 für den Komplex aus IV bzw. 3 für den Komplex aus V (Fig. 7A und 7 B). (Die Zonen sind jeweils mit A, B etc. in der Reihenfolge sinkender Wanderungsgeschwindigkeiten bezeichnet.) Im Gegensatz zu den Isomeren aus I überwiegen hier mengenmässig die Zonen A. Zudem weisen hier diese Zonen gegenüber B

derart erhöhte Wandergeschwindigkeiten auf, dass sie sich sauber abtrennen lassen. Diese Versuche beweisen nicht, dass die jeweils mit den gleichen Buchstaben bezeichneten Zonen einander zugeordnet werden dürfen, doch zeigen sie, dass Substituenten das beobachtete Phänomen quantitativ zu beeinflussen vermögen.



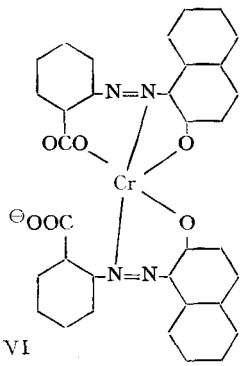
IV



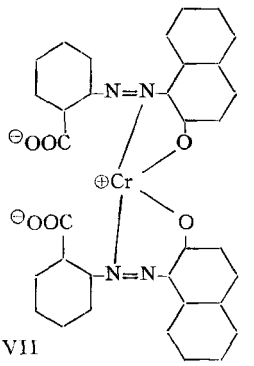
V

Bei allen Untersuchungen an den Komplexen aus IV konnte eine orange vorlaufende Zone beobachtet werden, die sich als 3-Nitroanilin → β-Naphtol erwies, das offensichtlich durch Decarboxylierung von IV im Komplexverband entstanden war.

In erster Linie stellt sich nun die Frage nach der Natur der beobachteten Isomerie. Die zum Teil sehr viel kleinere Wandergeschwindigkeit der Zonen C und D an Alox liess vermuten, dass es sich bei diesen Verbindungen um die koordinativ ungesättigten Komplexe VI und VII handle. Für diese Hypothese schien auch die oben



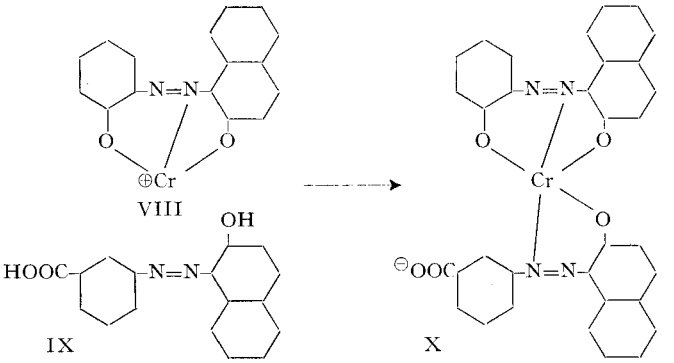
VI



VII

beschriebene hohe Tendenz von D zu sprechen, sich zu entmetallisieren, da bekanntlich die Stabilität der Komplexe mit abnehmender Ringzahl sinkt, d. h. 2-zähnig koordinierende Liganden weniger stabile Komplexe ergeben als 3-zähnig koordinierende. Chromkomplexe von o-Hydroxyazofarbstoffen mit je einem 2- und einem 3-zähnigen Liganden sind bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Es musste daher ihre Existenzfähigkeit untersucht werden. Wir versuchten, den o-Hydroxyazofarbstoff m-Aminobenzoesäure → β-Naphtol (IX) an den 1:1-Chromkomplex aus o-Aminophenol → β-Naphtol (VIII) zu Komplex (X) anzulagern, um damit in eindeutiger Reaktion einen (unter Vernachlässigung der koordinierten Wassermolekeln) koordinativ ungesättigten, Verbindung VI analogen Komplex in die Hand zu bekommen. Die Bildung von X konnte jedoch nicht einmal in Spuren beobachtet werden, was die Existenzmöglichkeit solcher Komplexe unwahrscheinlich macht. Zudem müssten solche koordinativ «ungesättigten» Chromkomplexe als Aquo-Komplexe bei etwa pH 8 titrierbare Hydroxosäuren ausbilden: Alle Fraktionen I B–D verhielten

sich jedoch bei der Titration mit HCl ihrer mit NaOH auf pH 14 gestellten Lösung (in Methylcellosolve/Wasser) wie Salze starker Säuren ohne Ausbildung eines Puffergebietes, das dem Hydroxo-Salz hätte zugeordnet werden können. Damit war auch ein weiteres Argument geliefert dafür, dass es sich bei den isolierten Iso-



meren um koordinativ gesättigte Verbindungen der Formel I handelt. Die beobachteten Isomeren können daher nur noch als Stereomere im Sinne der eingangs erwähnten PFEIFFER'schen Anschauungen gedeutet werden.

Die von PFEIFFER abgeleiteten Raumformeln der Stereomeren haben ein Merkmal gemeinsam: Die zwei an das sechsbindige Metallatom koordinierten Azofarbstoffe

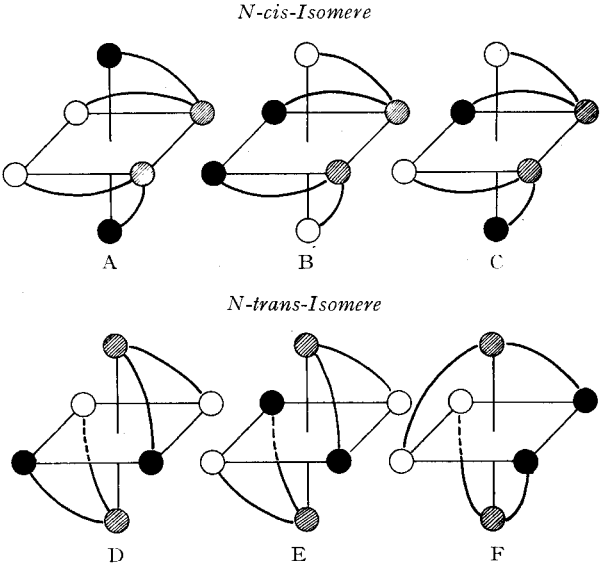


Fig. 8. *Schematische Modelle der Stereomeren*

● = N-Atom
● = COO-Gruppe
○ = O-Atom

liegen in zwei parallelen Ebenen. Wir bezeichnen sie daher im Gegensatz zu dem DREW-PFITZNER'schen Modell als «Sandwich-Formeln». Alle diese Stereomere lassen sich in zwei Gruppen einteilen: In der einen stehen die beiden komplexgebundenen Stickstoffatome in *cis*-, in der andern in *trans*-Stellung zueinander. Auf Grund der Ungleichheit der beiden durch die dicyclische Koordination an das Metallatom entstandenen Ringsysteme kommt PFEIFFER zur Unterscheidung von 5 Raumisomeren (Fig. 8, A–E), die sich um ein weiteres (DREW-PFITZNER'sche Form, Fig. 8, Form F) erweitern lassen.

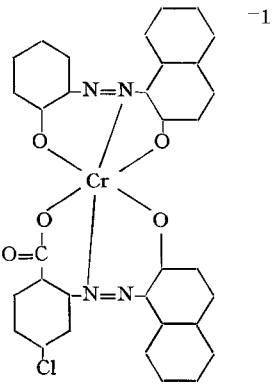
Es stellte sich nun die Frage, welche Molekelteile der untersuchten Komplexe für die beobachtete unterschiedliche Wandergeschwindigkeit an Alox verantwortlich gemacht werden müssen. Diese Unterschiede auf die verschiedene räumliche Lage der Benzol- und Naphtalinkerne zurückzuführen, scheint uns nicht glaubhaft. Zwanglos deutbar werden dagegen die chromatographischen Unterschiede, wenn das Wesen der Asymmetrie der annellierten Ringe in den beiden chromatographisch sich stark unterschiedlich verhaltenden metallisierten sauren Gruppen R-O- und R-COO- gesucht wird. Die chromatographisch kritisch sich verschieden verhaltenden Carboxygruppen (in Fig. 8 mit schwarzen Kreisflächen symbolisiert) stehen in *cis*- oder in *trans*-Stellung (*cis*-Verbindungen = B, C, D und F). Es ist wahrscheinlich, dass sich dieser Abstandsunterschied durch verschiedene Wandergeschwindigkeiten äussert. Ebenso sollte sich der Abstandsunterschied der Stickstoffatome im Chromatogramm auswirken. Diese Überlegungen machen es verständlich, dass im Falle der 1:2-Chrom- und Kobalt-Komplexe aus Anthranilsäure → β-Naphtol 4 Isomere haben beobachtet werden können, wobei wahrscheinlich 2 Fraktionen Doppelfraktionen sind, die sich wegen zu geringer sterischer Verschiedenheit unter unseren Versuchsbedingungen nicht auftrennen. Die einzelnen Fraktionen hätten folgende sterische Merkmale:

zu erwartende Zonen	Stellung der N-Atome	Stellung der –COO-Gruppen	in Fig. 8
1	*cis*	*trans*	A
1	*cis*	*cis*	B
	cis	*cis*	C
1	*trans*	*trans*	E
1	*trans*	*cis*	D
	trans	*cis*	F

Im Lichte dieser Anschauungen würde beim Ersetzen einer oder gar beider Carboxygruppen durch die Hydroxygruppe ein für die Chromatographie kritisches Merkmal hinfällig, und als die chromatographische Trennung ermöglichende Ursache verbliebe nur noch die Stickstoff-*cis-trans*-Isomerie. Tatsächlich konnten wir im Einklang mit dieser Theorie bei der chromatographischen Untersuchung des 1:2-Chromkomplexes aus o-Aminophenol → β-Naphtol, sowie beim Mischkomplex XI nur eine Zone beobachten.

Wenn so die Existenz stereoisomerer koordinativ gesättigter 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe der o-Hydroxy-o'-carboxyazoreihe bewiesen ist, so können wir noch nicht entscheiden, ob die 6 bis jetzt theoretisch voraussehbaren Stereomeren tatsächlich gebildet werden, d. h. ob die maximal 4 nachgewiesenen Isomeren einheitlich

sind oder ob sie noch die weiteren 2 zu erwartenden enthalten. Obwohl wir noch keinem der Isomeren eine bestimmte sterische Anordnung zuordnen können, muss doch die Annahme, die beiden an das Metallatom koordinierten Azofarbstoffreste



XI

stehen ausschliesslich senkrecht zueinander, aufgegeben werden. Diese Anordnung hat nicht mehr Wahrscheinlichkeit als die parallele (Sandwich) und kann bestenfalls in einem einzelnen Isomeren im Gleichgewicht vorhanden sein.

Die Bildung stereomerer 1:2-Metallkomplexe wird sich wohl kaum auf die Chrom- und Kobalt-Komplexe von o-Hydroxy-o'-carboxyazofarbstoffe beschränken, doch lassen unsere erst im Anfang stehenden Untersuchungen noch keine eindeutigen Schlüsse zu.

Experimenteller Teil

Die Monoazofarbstoffe wurden durch soda-alkalische Kupplung bei 0–3° dargestellt, als Natriumsalze isoliert, durch Salzsäure in die Farbsäuren übergeführt und diese durch Umkristallisieren gereinigt. Die verwendeten Farbsäuren waren mikroanalysenrein.

Bei den chromatographischen Versuchen ist die Aluminiumoxidqualität von ausschlaggebender Bedeutung. Für die präparativen Chromatogramme wurde Alox nach BROCKMANN verwendet (Säulen von 55 cm Höhe und 6 cm Durchmesser). Die zu chromatographierenden Farbstoffe wurden in Methylcellosolve gelöst, filtriert und auf der Säule adsorbiert. Zur Entfernung der Cellosolve und von Verunreinigungen wurden die Säulen mit Aceton durchgespült und schliesslich mit Methanol entwickelt. Die qualitativen Dünnschichtchromatogramme wurden an einer Aluminiumoxiddünnschicht (Qualität FLUKA, bei 120° getrocknet), mit Methanol als Entwickler durchgeführt. Die Dünnschichtchromatographie ergab im allgemeinen die bessere Trennung.

Die verwendeten Azofarbstoffe. – *Anthranilsäure → β-Naphtol.* Rotes Pulver aus Eisessig. Smp. 278° [7]).

$C_{17}H_{12}O_3N_2$ Ber. C 69,84 H 4,14 N 9,59% Gef. C 69,82 H 4,12 N 9,73%

4-Chlor-2-amino-benzoesäure → β-Naphtol. Rotes Pulver aus Dimethylformamid + Methylcellosolve, Smp. 350° unter Zers.

$C_{17}H_{11}O_3N_2Cl$ Ber. C 62,46 H 3,39 N 8,58 Cl 10,86%
Gef. ,, 62,66 ,, 3,66 ,, 8,84 ,, 10,86%

---

[7]) Alle Smp. im «BÜCHI»-Schmelzpunktsapparat bestimmt, nicht korrigiert.

[8]) Diese Werte stimmen gut mit der Formel $C_{34}H_{20}O_6N_4CrNa$, 3,5 H_2O überein:
Ber. C 56,79 H 3,79 N 7,80 Cr 7,24%
Den Beweis für das Vorhandensein von Kristallwasser haben wir, da für unsere Problemstellung vorerst nebensächlich, nicht erbracht.

m-Aminobenzoesäure → β-Naphtol. Rotoranges Pulver aus Eisessig, Smp. 247–249°.

$C_{17}H_{12}O_3N_2$ Ber. C 69,84 H 4,14 N 9,59%
Gef. ,, 70,07; 69,62 ,, 4,11; 4,09 ,, 9,61%

4-Nitro-2-aminobenzoesäure → β-Naphtol. Oranges Pulver aus Cellosolve, Smp. 332° unter Zers.

$C_{17}H_{11}O_5N_3$ Ber. C 60,52 H 3,29 N 12,47% Gef. C 60,53 H 3,17 N 12,77%

Anthranilsäure → 2,6-Naphtolsulfäthanolamid. Die analysenreine Kupplungskomponente vom Smp. 164° (umkrist. aus Wasser) erwies sich als chromatographisch einheitlich, weshalb wir das bei der Kupplung anfallende Mononatriumsalz ohne weitere Reinigung verwendeten.

o-Aminophenol → β-Naphtol. Grün bronzierende Kriställchen aus Eisessig, Smp. 194-195°.

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 72,7 H 4,58 N 10,6% Gef. C 72,6 H 4,73 N 10,6%

Versuche mit Metallkomplexen. – 1. *1:2-Chromkomplex Anthranilsäure → β-Naphtol, Isomerengemisch I.* 14,2 g Farbsäure (0,05 Mol) wurden in 75 ml Formamid mit 5,5 ml 10N NaOH verrührt und nach Zugabe von 0,03 Mol Chromacetat 20 Std. auf 105–108° erhitzt. Die entstandene rotbraune Lösung wurde auf 1 l 80° warme, 25-proz. Kochsalzlösung gegossen. Der ausgefällte Niederschlag wurde abfiltriert, mit 800 ml Wasser gewaschen und getrocknet. 16,5 g violettbraunes Pulver. Rohprodukt in 100 ml Methylcellosolve bei 90° gelöst, von anorganischen Rückständen filtriert und an Alox chromatographiert unter Verwendung von Methanol. Alle wandernden Anteile gesamthaft gesammelt, im Vakuum eingedampft und im Vakuum bei 150–160° getrocknet: 11,0 g dunkelbraunes Pulver. Aus dem Chrom- und Stickstoff-Gehalt errechnet sich eine Ausbeute von 77% d. Th. bezogen auf Monoazofarbstoff.

Gef. N 7,86% Cr 7,30%[8])
Ber. Cr: N = 1:4 Gef. Cr: N = 1:4,00

Trennung von I in 4 Isomere. Die ganze Menge obigen Isomerengemisches wurde nochmals genau gleich chromatographiert, jedoch wurden die einzelnen Fraktionen getrennt aufgefangen und bei Zimmertemperatur im Vakuum eingedampft. Zone C und Zone D wurden ein weiteres Mal chromatographiert. Zone A konnte nur unmittelbar nach Isolierung spektrophotometrisch untersucht werden. Zur Analyse wurden die Trockensubstanzen im Vakuum bei 150–160° getrocknet. Spektren siehe Fig. 1.

Analysen der Fraktionen B, C und D: Ber. Cr:N:C = 1:4:34.

Fraktion B (dunkelbraunes Pulver)	Gef. C 56,60 H 3,25 N 7,80 Cr 7,36%[8]) Cr:N:C = 1:3,99:33,99
Fraktion C (braunes Pulver)	Gef. C 57,04 H 3,32 N 7,96 Cr 7,24%[8]) Cr:N:C = 1:4,08:34,14
Fraktion D (rotbraunes Pulver)	Gef. C 58,33 H 3,52 N 8,04 Cr 7,38% Cr:N:C = 1:4,05:34,27
	Stimmt gut mit der Formel $C_{34}H_{20}O_6N_4CrNa$, 2,5 H_2O überein:
	Ber. C 58,19 H 3,59 N 7,99 Cr 7,42%

Isomerisierversuche in Wasser von I B, I C und I D. Je 10 mg Subst. wurden in 5 ml dest. Wasser 15 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wurde eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Fig. 2 und 3).

Isomerisierversuche von I B bei verschiedenem pH. Je 10 mg B wurden in 5 ml dest. Wasser unter Zugabe von 1 Tropfen 2N Essigsäure (Nr. 2, pH 4,1), ohne Zusatz (Nr. 3, pH 7,7), unter Zugabe von 1 ml 2N Sodalösung (Nr. 4, pH 10,3) 22 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, eingedampft und chromatographiert (Fig. 4).

2. *1:2-Kobaltkomplex Anthranilsäure → β-Naphtol.* 8,8 g Farbsäure (0,03 Mol) wurden in 70 ml Formamid mit 3,3 ml 10N Natronlauge verrührt, mit 0,018 Mol Kobalt(II)-acetat und 3,4 ml Wasserstoffsuperoxyd (30-proz.) versetzt und $1^1/_2$ Std. auf 95–100° erhitzt. Die olivefarbene, trübe Lösung wurde in 0,5 l 20-proz. Kochsalzlösung gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde

warm abfiltriert, mit je 0,5 l 10-, 5- und 2-proz. Kochsalzlösung und schliesslich mit 100 ml dest. Wasser gewaschen und getrocknet: 9,2 g schwarzes Pulver. Chromatogramm siehe Fig. 5.

Gef. N 7,99 Co 8,20 C 57,62%
Co:N:C = 1:4,09:34,44

Die Rohsubstanz wurde an der Alox-Säule in 3 Fraktionen (entsprechend Fig. 5) getrennt (Spektren siehe Fig. 6) und analysiert.

Fraktion 1 Gef. N 7,77 Co 8,16% Co:N = 1:4,00
Fraktion 2 Gef. N 7,57 Co 7,88% Co:N = 1:4,13
Fraktion 3 Gef. N 4,45 Co 4,86% Co:N = 1:3,92

3. *1:2-Chromkomplex 4-Nitro-2-aminobenzoesäure → β-Naphtol (IV).* 16,8 g Farbsäure (0,05 Mol) wurden in 135 ml Formamid mit 5,5 ml 10N NaOH verrührt, nach Zugabe von 0,03 Mol Chromacetat während 16 Std. auf 100–105° erhitzt und in 2 l heisse 10-proz. Kochsalzlösung gegossen. Der ausgefallene Farbstoff wurde abfiltriert und mit je 1 l 10-, 5-, 2- und 1-proz. Kochsalzlösung und schliesslich mit 50 ml Wasser gewaschen und getrocknet. 16,8 g dunkelviolettes Pulver. Durch Chromatographie wurden 0,4 g des Rohproduktes gereinigt, wobei alle Eluate vereint und nach Abdestillieren des Methanols im Vakuum bei 150–160° getrocknet wurden. Die Cr- und N-Werte beweisen das Vorliegen eines 1:2-Chromkomplexes.

Gef. Cr 6,13; 6,03 N 9,90%
Ber. Cr:N = 1:6 Gef. Cr:N = 1:6,02

Die Dünnschicht-Chromatographie ergab eine deutliche Aufspaltung in 4 bordeauxrote bzw. braune Zonen (A–D, Fig. 7A). Diesen Zonen wandert eine sehr schwache orange Zone voraus, die sich durch vergleichende Papierchromatographie (WHATMAN Nr. 3MM, Essigester als Entwickler) als 3-Nitroanilin → β-Naphtol identifizieren liess.

4. *1:2-Chromkomplex Anthranilsäure → 2,6-Naphtolsulfäthanolamid (V).* Chromierung in Formamid (18 Std., 100–105°). Isoliert wurde der Komplex durch Eingiessen in Kochsalzlösung, Filtrieren und Auswaschen. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt und bei 120–130° getrocknet.

Gef. Cr 5,10; 4,97 N 8,32%
Ber. Cr:N = 1:6 Gef. Cr:N = 1:6,13

Im Dünnschichtenchromatogramm bildeten sich 3 Zonen A–C (Fig. 7B).

5. *1:2-Chromkomplex o-Aminophenol → β-Naphtol.* Die Suspension von 13,2 g Farbsäure (0,05 Mol) in 200 ml heissem Wasser wurde nach Versetzen mit 8 ml 10N Natronlauge und 0,027 Mol Natriumdisalicylatochromiat in wässeriger Lösung (107 ml) während 24 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene Komplex wurde noch warm abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet: 14,9 g. Das Rohprodukt wurde in 100 ml siedendem Alkohol gelöst, nach Versetzen mit Aktivkohle filtriert, das Filtrat mit 100 ml dest. Wasser versetzt, auf 50 ml eingeengt und erkalten gelassen. Dabei fielen bronzierende Kriställchen aus, die abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Nach Trocknen im Vakuum bei 110° 11,2 g.

$C_{32}H_{20}O_4N_4CrNa, H_2O$ Ber. C 62,2 H 3,59 N 9,10 Cr 8,43%
Gef. ,, 61,8 ,, 3,98 ,, 9,24 ,, 8,44%

6. *1:1-Chromkomplex o-Aminophenol → β-Naphtol.* 26,4 g Farbsäure (0,1 Mol) wurden in 800 ml Alkohol, 20 ml Ameisensäure (95-proz.), 0,3 Mol Chromacetat in 800 ml Wasser während 12 Std. im rotierenden Emailautoklaven auf 120–125° erhitzt. Die Lösung wurde von einem Rückstand abfiltriert, auf 460 ml eingeengt und erkalten gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 1 l Wasser gewaschen und im Vakuum bei 70–80° getrocknet: 33 g dunkles Pulver.

Gef. N 7,45 Cr 11,48%
Ber. N:Cr 2:1 Gef. N:Cr 2:0,805

Das Produkt war demnach zu ca. 20% mit entsprechendem 1:2-Chromkomplex verunreinigt, der sich auch tatsächlich chromatographisch nachweisen liess.

7. *Gemischter Chromkomplex XI aus o-Aminophenol → β-Naphtol und 4-Chlor-2-aminobenzoesäure → β-Naphtol.* 9,0 g 1:1-Chromkomplex o-Aminophenol → β-Naphtol (= ca. 0,02 Mol obigen Rohproduktes) und 0,02 Mol Farbsäure 4-Chlor-2-aminobenzoesäure → β-Naphtol wurden in 100 ml 0,2N Natronlauge und 10 ml Alkohol während 5 Std. zum Sieden erhitzt, wobei die Wasser-

stoffionenkonzentration durch Zutropfen von insgesamt 12 ml 1N NaOH zwischen pH 7,5–8,0 gehalten wurde. Die Reaktionsmasse wurde auf 500 ml 20-proz. Kochsalzlösung gegossen und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit wenig 10-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. 14,2 g dunkles Pulver. Im Chromatogramm folgte auf eine blauviolette Zone (1:2-Chromkomplex von o-Aminophenol → β-Naphtol) eine rotviolette Zone, die getrennt aufgefangen und nochmals chromatographiert wurde.

$C_{33}H_{19}O_5N_4ClCrNa, H_2O$	Ber.	C 58,26	H 3,11	N 8,24	Cl 5,22	Cr 7,65%
	Gef.	,, 58,48	,, 3,08	,, 8,18	,, 5,23	,, 7,49%

Bei längerem Erhitzen in Wasser disproportionierte sich die Substanz teilweise in die 1:2-Chromkomplexe aus o-Aminophenol → β-Naphtol und 4-Chlor-2-aminobenzoesäure → β-Naphtol. Im Dünnschichtenchromatogramm waren daher noch die Isomeren des o-Hydroxy-o'-carboxyazofarbstoff-Komplexes erkennbar, wobei die dem Isomeren C entsprechende, der Hauptzone des Mischkomplexes nachwandernde schwache Zone 2 Komponenten, eine braune und eine violette, enthielt. Die Natur des mengenmässig äusserst geringen Anteils konnten wir nicht aufklären.

Wir verdanken die Mikroanalysen unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chrom- und Kobaltanalysen unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH.

SUMMARY

Some 1:2-chromium and cobalt complexes of the o-hydroxy-o'-carboxy azo series can be separated chromatographically into isomers which can be termed stereoisomers.

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

---

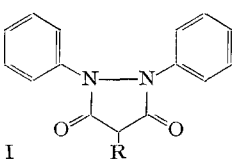
272. Synthese von 2-substituiertem 2,3-Dihydro-1*H*-dibenzo [b, f]pyrazolo [1,2-d] [1,4,5] thiadiazepin-9-dioxid-1,3-dion

Über Pyrazole, 2. Mitteilung[1])

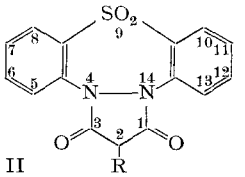
von **K. Michel** und **M. Matter**

(6. X. 61)

Um prüfen zu können, wie sich die pharmakologischen Eigenschaften von Phenylbutazon (Ia) ändern, wenn dessen Phenylreste über eine SO_2-Brücke miteinander verbunden werden, haben wir drei in 2-Stellung substituierte 2,3-Dihydro-1*H*-dibenzo[b,f]pyrazolo[1,2-d] [1,4,5] thiadiazepin-9-dioxid-1,3-dione (II) hergestellt. In der vorliegenden Mitteilung soll die Synthese dieser neuen Verbindungen beschrieben werden.



I



II

a) R = (n)-Butyl b) R = (n)-Hexyl c) R = Tetrahydrofurfuryl

[1]) 1. Mitteilung: Helv. *44*, 1025 (1961).