

BODO HIRSCH

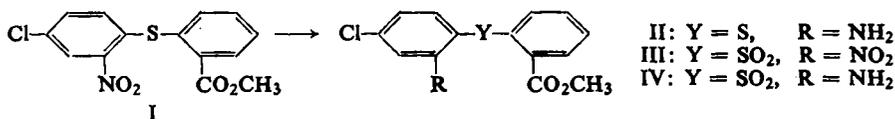
## Darstellung organischer Metallkomplexverbindungen aus Azofarbstoffen bisher unbekannter Derivate des Diphenylsulfids und des Diphenylsulfons

Aus dem Institut für Farbenchemie der Technischen Hochschule Dresden  
(Eingegangen am 26. August 1960)

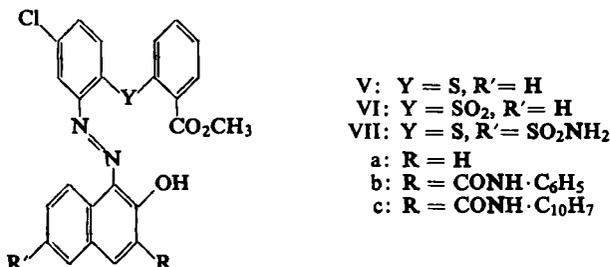
Aus Azofarbstoffen von Aminoderivaten des Diphenylsulfids und des Diphenylsulfons wurden Schwermetallkomplexe erhalten, bei denen das ätherartig gebundene S-Atom an der Komplexbildung beteiligt ist. Die Komplexe aus den Sulfonen sind weniger stabil als diejenigen aus den Sulfiden.

In Analogie zu bekannten Schwermetall-Komplexverbindungen, bei welchen eine Azogruppe und ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom an der Komplexbildung beteiligt sind<sup>1)</sup>, wurde versucht, Komplexe herzustellen, in welchen dieses Sauerstoffatom durch Schwefel oder die SO<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt ist.

Als Ausgangsbasen dienten unseres Wissens bisher noch nicht bekannte Aminoderivate des Diphenylsulfids und des Diphenylsulfons. 4'-Chlor-2'-nitrodiphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester (I) wurde entweder mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig zum Amin II reduziert oder mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd in das Sulfon III umgewandelt, das, wie vorher reduziert, das Amin IV lieferte.



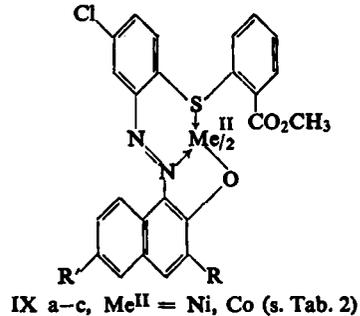
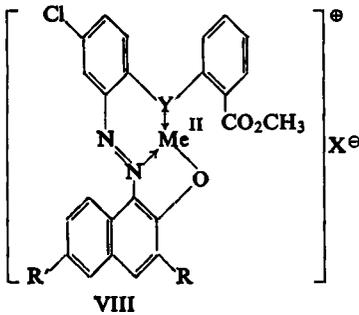
II und IV wurden in 95-proz. Schwefelsäure diazotiert und die Diazoniumsalze mit  $\beta$ -Naphtholderivaten zu *o*-Hydroxyazofarbstoffen gekuppelt.



Die Farbstoffe V und VI sind in Wasser nicht, in Äthanol sehr wenig löslich. Durch 4–5 stdg. Kochen der in Äthanol suspendierten Farbstoffe V mit in Äthanol gelösten Metallsalzen (Kupfer(II)-, Kobalt(II)- und Nickel(II)-nitrat) und in Gegen-

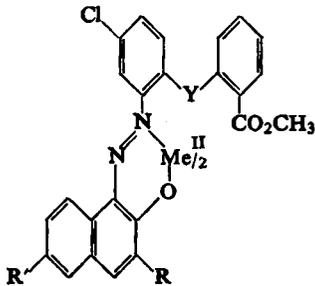
<sup>1)</sup> Vgl. H. PFITZNER, Angew. Chem. 62, 245 [1950].

wart von wenig wäßrigem Ammoniak wurden organische Schwermetallverbindungen, die in Äthanol noch schwerer löslich als V sind, isoliert. Sie ließen sich aus wäßriger Dimethylformamidlösung umkristallisieren. Man könnte erwarten, daß sich 1:1-Komplexe vom Typ VIII bilden. Auf Grund der Analysenergebnisse und ihres Verhaltens ist ihnen jedoch wohl Struktur IX zuzuschreiben.



Nach Formel IX ist das Metallatom koordinativ sechswertig gebunden, eine Formulierung, die mit den Koordinationszahlen 6 für Kobalt und 4 oder 6 für Nickel zu vereinbaren ist, zumal nicht festgestellt werden konnte, daß eine zusätzliche Anlagerung von Ammoniak-, Äthanol- oder Wassermolekülen erfolgt.

Da beim Kupfer vorwiegend nur die Koordinationszahl 4 vorherrscht, sind die entsprechenden Kupfer-Komplexverbindungen wohl wie in X — an einer Molekülhälfte dargestellt — zu formulieren.



	Y	R'	Me <sup>II</sup>
X a-c	S	H	Cu
XI a-c	SO <sub>2</sub>	H	Ni, Co, Cu
XII a	S	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Cu

a-c siehe Formeln V—VII

Unter denselben Bedingungen wie bei den Diphenylsulfid-Derivaten wurden die entsprechenden Metallkomplexverbindungen aus den Sulfonen VI dargestellt. Hierbei zeigen insbesondere die Nickel- und Kobaltkomplexe eine geringere Stabilität als die entsprechenden Diphenylsulfid-Derivate IX. Man formuliert sie daher wohl gemäß XI.

In letzter Zeit haben Schwermetallkomplexfarbstoffe technische Bedeutung erlangt, die an Stelle der üblichen wasserlöslich machenden Sulfonsäuregruppierung eine Sulfonsäureamidgruppe tragen und die in der Lage sind, aus neutralem Bade tierische Fasern mit guter Egalität anzufärben. Der Versuch schien lohnend, ähnliche Verbindungen, ausgehend von den hier beschriebenen Basen der Typen II und IV, darzustellen. Durch Diazotierung von II und Kuppeln mit 2-Hydroxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-amid wurde der Farbstoff VIIa er-

halten, dessen Kupferkomplexverbindung (XIIa) sich aus neutralem Bade mit guter Egalität ausfärben ließ und bei entsprechendem Farbton eine sehr gute Lichtechtheit (5–6) zeigte.

Herrn Dr. G. GUTBIER nebst seinen Mitarbeiterinnen vom Mikrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden danke ich für die Ausführung zahlreicher Mikroanalysen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Unter Mitarbeit von H. FNK<sup>2)</sup>

1. *4'-Chlor-2'-nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester (I)*, von F. MAYER<sup>3)</sup> bereits erwähnt, aber nicht näher beschrieben, wird nach diesem Autor durch 1stdg. Kochen von 8.4 g *Thiosalicylsäure-methylester* mit 9.6 g *2,5-Dichlor-1-nitro-benzol* und 1.1 g Natrium in 30 ccm Methanol auf dem Wasserbad erhalten. Das rotgefärbte Reaktionsgemisch, aus dem sich NaCl abgeschieden hat, wird in 300 ccm Wasser gegossen. Das Disulfid fällt als goldgelber Stoff aus und wird mehrmals aus wäbr. Methanol umkristallisiert. Ausb. 12 g (74% d. Th.). Schmp. 79°. Hellgelbe Nadeln, leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, Äthanol und Methanol.

$C_{14}H_{10}ClNO_4S$  (323.7) Ber. C 51.93 H 3.11 Cl 10.95 N 4.32  
Gef. C 52.23 H 3.53 Cl 10.76 N 4.31

2. *4'-Chlor-2'-amino-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester (II)*: Analog I. c.<sup>4)</sup> wird trockner Chlorwasserstoff in eine Suspension von 31 g  $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$  in 70 ccm kaltem Eisessig eingeleitet. In die klare farblose Lösung werden unter Kühlung mit Wasser und unter Rühren 16.2 g I, gelöst in 50 ccm Eisessig, eingetragen. Nach völligem Abkühlen wird die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt und 2–3 Tage im geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Gemisch wird in 500 ccm Wasser eingetragen, der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit 10-proz. kalter Natriumcarbonatlösung zersetzt. Das freie Amin wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff und Umkristallisieren aus 95-proz. Äthanol erhält man das farblose, nicht hygroskopische Aminhydrochlorid in 94-proz. Ausbeute. Schmp. 137°. Farblose Prismen, leicht löslich in Benzol, Äthanol, Äther, Aceton und Chloroform.

$C_{14}H_{12}ClNO_2S$  (293.7) Ber. Cl 12.06 N 4.77 Gef. Cl 12.26 N 4.93

3. *4'-Chlor-2'-nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-methylester (III)*: Die Lösung von 16.2 g I in 100 ccm Eisessig wird analog I. c.<sup>5)</sup> mit 20 ccm 30-proz.  $H_2O_2$  2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich eine blaßgelbe Masse ab, die nach einigen Stunden kristallin wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 75-proz. Äthanol wird das Sulfon i. Vak. getrocknet. Ausb. 88% d. Th., Schmp. 135°. Farblose Würfel, gut löslich in den üblichen organ. Lösungsmitteln.

$C_{14}H_{10}ClNO_6S$  (355.8) Ber. C 47.26 H 2.83 Cl 9.97 N 3.94  
Gef. C 47.21 H 3.26 Cl 9.68 N 4.05

4. *4'-Chlor-2'-amino-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-methylester (IV)*: Wie II aus 17.8 g III. Die freie Base wird durch Verdampfen des Äthers gewonnen. Ausb. 65% d. Th., Schmp. 98°. Farblose Würfel (aus 75-proz. Äthanol), leicht löslich in den üblichen organ. Lösungsmitteln.

$C_{14}H_{12}ClNO_4S$  (325.8) Ber. Cl 10.88 N 4.30 Gef. Cl 10.58 N 4.42

<sup>2)</sup> Aus der Diplomarb. H. FNK, Techn. Hochschule Dresden 1959.

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 595 [1910].

<sup>4)</sup> E. D. AMSTÜTZ, E. A. FEHNEL und J. W. WOODS, J. Amer. chem. Soc. 69, 1922 [1947].

<sup>5)</sup> J. D. LOUDON und TH. D. ROBSON, J. chem. Soc. [London] 1937, 242; J. D. LOUDON und N. SHUBMAN, ebenda 1938, 1618; B. A. KENT und S. SMILES, ebenda 1934, 422.

*Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Farbstoffe V—VII*

Die auf  $-10^{\circ}$  gekühlte Lösung von 6.6 g *II-Hydrochlorid* bzw. 7.2 g *IV-Hydrochlorid* in 8 ccm konz. Schwefelsäure wird langsam unter Rühren mit einer eiskalten Lösung von 1.5 g  $\text{NaNO}_2$  in 6 ccm 95-proz. Schwefelsäure versetzt und nach 20 Min. unter starkem Rühren in ein Gemisch von 150 g Eiswasser gegossen. Diese verdünnte Diazoniumsalzlösung wird bei weiterer Zugabe von Eis unter starkem Rühren in eine Lösung von 2.9 g  $\beta$ -Naphthol oder 5.2 g *2-Hydroxy-naphthoesäure-(3)-anilid* oder 6.25 g *2-Hydroxy-naphthoesäure-(3)- $\alpha$ -naphthylamid* oder 4.5 g *2-Hydroxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-amid*<sup>6)</sup> in 30 ccm Wasser eingetragen, wobei man gleichzeitig konz. Natronlauge (etwa 40 ccm) in dem Maße zufließen läßt, daß die Reaktion bei der Kupplung stets alkalisch bleibt. Man läßt die Reaktionslösung noch einige Stunden bei  $5-10^{\circ}$  stehen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird der Farbstoff abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, dreimal mit reichlich Äthanol ausgekocht und aus Dimethylformamid umkristallisiert.

Die Farbstoffe Va—Vc, VIa—VIc sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, mäßig löslich in Äthanol, leicht löslich in Pyridin, Dioxan, Chloroform mit orangeroter Farbe. VIIa ist unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Äthanol, Aceton, Benzol, Chloroform und ammoniakalischer oder ätzalkalischer wäßriger Lösung, daraus mit Essigsäure wieder fällbar.

*Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Komplexverbindungen IX—XII*

2 g möglichst feingepulverter Farbstoff V bzw. VI bzw. VII werden in 100 ccm Äthanol, in dem 1 g Kupfernitrat bzw. 1 g Nickelnitrat bzw. 1 g Kobaltnitrat gelöst ist, suspendiert. Um die Komplexbildung zu fördern, werden dem Gemisch 2 ccm Äthanol. Ammoniaklösung zugesetzt. Nach 4—5 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad haben sich die Komplexverbindungen gebildet; diese sind noch schwerer löslich als die Ausgangsfarbstoffe. Man läßt das Reaktionsgemisch 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, kocht die abgesaugte Komplexverbindung mit 3-proz. Essigsäure aus, bis keine Kupfer-, Nickel- bzw. Kobalt-Ionen mehr nachweisbar sind und extrahiert schließlich zweimal mit Äthanol, um evtl. vorhandene Reste nicht umgesetzten Farbstoffes zu entfernen. Die so vorgereinigten Komplexverbindungen werden schließlich aus Dimethylformamid umkristallisiert und bei  $100^{\circ}$  i. Vak. getrocknet. Die Komplexsalze von XIIa,  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni}$ , Co, sind ziemlich unbeständig; des weiteren sind die Komplexverbindungen von XIa,  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Co}$  und XIb,  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni}$  unbeständig; auf ihre Isolierung und Reindarstellung wurde verzichtet.

Die Kupferkomplexsalze Xa, XIa sind sehr wenig löslich in Äthanol, wenig löslich in Äther, Aceton, Benzol; sie sind gut löslich in Dimethylformamid, Pyridin, Chloroform mit rotbrauner Farbe; sie sind gegen heißen Eisessig nicht beständig.

Die Kupferkomplexe Xb, Xc, XIb, XIc sind schwer löslich in Äthanol, Äther, Aceton; mäßig löslich in Benzol, leicht löslich in Dimethylformamid, Pyridin, Chloroform mit braunroter Farbe; sie sind ziemlich beständig gegen heißen Eisessig. Das Kupferkomplexsalz XIIa ist fast unlöslich in Wasser; mäßig löslich in konz. wäßriger ammoniakalischer Lösung; fast unlöslich in Äther, Benzol; schwer löslich in Äthanol, Aceton, Chloroform; leicht löslich in Pyridin mit rotoranger Farbe.

<sup>6)</sup> FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDRICH BAYER & CO., LEVERKUSEN, Dtsch. Reichs-Pat. 278 091 vom 12. 2. 1913; Friedländer 12, 178 [1914/16].

Tab. 1. Übersicht über die Farbstoffe V, VI und VII

Farbstoff	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Farbe Kristallform	Summenformel Mol.-Gew.	Analysen				
					C	H	Cl	N	S
<i>Sulfide</i>									
Va	96	203	orangerote Stäbchen	$C_{24}H_{17}ClN_3O_3S$ (448.9)	Ber. 64.21 Gef. 63.68	3.82 4.15	7.90 7.84	6.24 6.52	
Vb	93	257—260	orangerote Stäbchen	$C_{31}H_{22}ClN_3O_4S$ (568.0)	Ber. 65.55 Gef. 64.72	3.90 4.14	6.24 6.52	7.40 7.31	
Vc	74	212—214	orangerote Stäbchen	$C_{35}H_{24}ClN_3O_4S$ (618.1)	Ber. 68.01 Gef. 68.40	3.91 3.98	5.73 5.98	6.80 6.60	5.19 5.60
VIIa	66		orangerotes Pulver	$C_{24}H_{18}ClN_3O_5S_2$ (528.0)	Ber. 54.59 Gef. 54.34	3.44 3.71	6.72 6.69	7.96 7.89	
<i>Sulfone</i>									
VIa	88	235	orangefarbene Stäbchen	$C_{24}H_{17}ClN_3O_5S$ (480.9)	Ber. 59.94 Gef. 60.34	3.56 3.78	7.37 7.40	5.83 6.01	
VIIb	85	242—243	ziegelrote Blättchen	$C_{31}H_{22}ClN_3O_6S$ (600.0)	Ber. 62.05 Gef. 62.42	3.70 3.87	5.91 6.15	7.00 7.02	
VIIc	80	300—302	ziegelrote Stäbchen	$C_{35}H_{24}ClN_3O_6S$ (650.1)	Ber. 65.55 Gef. 65.39	3.90 3.95	6.24 6.35	7.40 7.35	5.19 5.09

Tab. 2. Übersicht über die Komplexverbindungen IX—XII

Komplex- verbindung Formel MeII	gewonnen aus % d.Th.	Ausb. Schmp. °C	Farbe Kristallform	Summenformel Mol.-Gew.	Analysen									
					C	H	Cl	N	S	Cu	Ni	Co		
IXa Ni	Va	315—317	rotbraune, unregelmäßig ausgebildete Blättchen	$(C_{24}H_{16}ClN_2O_3S)_2Ni$ (954.5)	Ber. 60.39	3.38			5.87			6.15		
					Gef. 60.27	3.55			6.08			6.43		
IXa Co	Va	293—295	dunkle, olivgrüne Blättchen	$(C_{24}H_{16}ClN_2O_3S)_2Co$ (954.7)	Ber. 60.38	3.38			5.87			6.17		
					Gef. 60.31	3.37			6.12			6.40		
Xa Cu	Va	287—292	dunkle, rotbraune Blättchen	$(C_{24}H_{16}ClN_2O_3S)_2Cu$ (959.3)	Ber. 60.08	3.36			5.84			6.63		
					Gef. 60.12	3.47			6.10			6.51		
IXb Ni	Vb	> 360	rote, unregelmäßige Kristalle	$(C_{31}H_{21}ClN_3O_4S)_2Ni$ (1192.7)	Ber.			5.94	7.05			4.92		
					Gef.			6.27	6.87			4.91		
IXb Co	Vb	> 360	braunrotes Kristallpulver	$(C_{31}H_{21}ClN_3O_4S)_2Co$ (1192.9)	Ber. 62.42	3.55	5.94	7.05	5.38			4.94		
					Gef. 62.30	3.70	6.06	7.10	5.43			4.80		
Xb Cu	Vb	219—220	dunkelrotbraune Kristalle	$(C_{31}H_{21}ClN_3O_4S)_2Cu$ (1197.6)	Ber. 62.18	3.54	5.92	7.02				5.31		
					Gef. 62.18	3.56	5.80	6.80				5.46		
IXc Ni	Vc	276—279	rotes Kristallpulver	$(C_{35}H_{23}ClN_3O_4S)_2Ni$ (1292.9)	Ber.			5.49	6.50	4.96		4.54		
					Gef.			5.43	6.32	4.76		4.18		
IXc Co	Vc	212—218	rotbraunes Kristallpulver	$(C_{35}H_{23}ClN_3O_4S)_2Co$ (1293.1)	Ber. 65.02	3.59		6.50	4.96			4.56		
					Gef. 65.19	4.17		6.70	4.60			4.76		
Xc Cu	Vc	286—289	rotbraune Kristalle	$(C_{35}H_{23}ClN_3O_4S)_2Cu$ (1297.8)	Ber.			5.47	6.48	4.90		4.90		
					Gef.			5.22	6.35	5.15		5.15		

XIa	Ni	VIa	294—295	dunkelbraune Stäbchen	$(C_{24}H_{16}ClN_2O_3S)Ni$ (1018.5)	Ber. 56.60 3.15 Gef. 56.37 3.69	5.50 6.30 5.52 6.46	5.76 5.54
	Cu	VIa	283—285	dunkle, rotbraune Blättchen	$(C_{24}H_{16}ClN_2O_3S)_2Cu$ (1023.4)	Ber. 6.93 5.48 Gef. 7.06 5.75	6.21 5.92	
XIb	Co	VIb	209—211	braunrote Stäbchen	$(C_{31}H_{21}ClN_3O_6S)_2Co$ (1256.9)	Ber. 5.64 6.69 Gef. 5.79 6.91	4.69 4.58	
	Cu	VIb	258—261	rotbraune Würfel	$(C_{31}H_{21}ClN_3O_6S)_2Cu$ (1261.6)	Ber. 59.02 3.36 5.62 6.66 Gef. 59.76 4.00 5.51 6.98	5.04 4.76	
XIc	Ni	VIc	276—280	rote Nadeln	$(C_{35}H_{23}ClN_3O_6S)_2Ni$ (1356.9)	Ber. 61.95 3.39 5.23 6.19 4.73 Gef. 61.21 3.69 5.01 5.94 4.68	4.33 4.60	
XIc	Co	VIc	241—244	rote Stäbchen	$(C_{35}H_{23}ClN_3O_6S)_2Co$ (1357.1)	Ber. 5.23 6.19 Gef. 5.01 6.29	4.34 4.36	
XIc	Cu	VIc	263—266	rotbraune, mikrokrist. Würfel	$(C_{35}H_{23}ClN_3O_6S)_2Cu$ (1361.8)	Ber. 61.73 3.40 5.21 6.17 Gef. 62.39 3.78 5.49 6.04	4.67 4.66	
XIIa	Cu	VIIa	180—182	rote Kristalle (Würfel)	$(C_{24}H_{17}ClN_3O_3S)_2Cu$ (1117.6)	Ber. 51.59 3.04 6.34 Gef. 51.03 3.29 6.45	11.48 5.69 11.61 5.90	

*Die Nickelkomplexe IXa, XIa* sind sehr wenig löslich in Äthanol, löslich in Äther, Aceton, leicht löslich in Benzol, Pyridin, Chloroform mit rotvioletter Farbe; sie sind gegen heißen Eisessig nicht beständig.

*IXb, IXc, XIc* sind sehr schwer löslich in Äthanol, Äther; löslich in Benzol, Pyridin, Dioxan, Chloroform mit rotvioletter Farbe; sie sind gegen heißen Eisessig ziemlich beständig.

*Die Kobaltkomplexe IXa, IXc, XIc* sind fast unlöslich in Äthanol, Äther; wenig löslich in Aceton, leicht löslich in Benzol, Pyridin, Chloroform mit braunvioletter Farbe.

*IXb, XIb* sind mäßig löslich in Äther, Aceton, löslich in Benzol, leicht löslich in Dimethylformamid, Dioxan, Chloroform mit rotbrauner Farbe. Sämtliche Komplexverbindungen sind gegen heißen Eisessig nicht beständig.

---