

HANS R. HENSEL

## Neue tricyclische Metallkomplexfarbstoffe

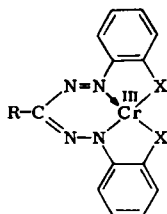
Aus dem Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,  
Ludwigshafen am Rhein  
(Eingegangen am 4. Juli 1963)

Durch Kuppeln  $\beta$ -substituierter Acroleine mit Diazoniumsalzen aromatischer Amine erhältliche Arylazomalondialdehyde lassen sich mit *o*-Amino-phenolen, *o*-Amino-naphtholen und 8-Amino-chinolinen zu Mono- und Dianilen, mit Carbonsäurehydraziden zu Bishydrazonen kondensieren, die mit Salzen der II. und VI.–VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems tricyclische Metallkomplexe bilden. Tieffarbige Metallkomplexe entstehen ferner aus Azofarbstoffen, die man durch Kuppeln *N'*-acylierter  $\beta$ -Naphthyl-hydrazine mit Diazoniumsalzen von *o*-Amino-phenolen oder *o*-Amino-benzoessäuren erhält.

Komplexverbindungen von Metallen mit drei kondensierten Ringsystemen sind schon früher hergestellt worden. Man begegnet ihnen zunächst bei den zweiseitig substituierten Derivaten des Äthylendiamins. Sowohl Äthylendiamintetraessigsäure<sup>1)</sup> (Trilon B), als auch Disalicylal-äthylendiamin<sup>2)</sup> sind besonders von P. PFEIFFER auf ihr Verhalten als Komplexbildner untersucht worden. Mit zweiwertigen Metallen entstehen tricyclische Komplexe, in denen das Metallatom kovalent an die Sauerstoffatome und über Nebervalenzen an die beiden Stickstoffatome gebunden ist. Da aber diese Verbindungen kein oder ein nur wenig ausgedehntes System konjugierter Doppelbindungen enthalten, haben sie als Farbstoffe keine Bedeutung erlangt.

Als Vorläufer tricyclischer Metallkomplexfarbstoffe darf man Azofarbstoffe auf der Basis von 2-Amino-phenoxyessigsäure<sup>3)</sup> und *o*-Chinolylamino-*o'*-hydroxy-azofarbstoffe<sup>4)</sup> ansehen.

Eine systematische Erforschung tricyclischer Metallkomplexfarbstoffe hat R. WIZINGER<sup>5)</sup> mit seinen Formazanarbeiten eingeleitet. Formazane, u. a. durch Kuppeln von Diazoniumsalzen mit Arylhydrazonen aromatischer Aldehyde erhältlich, die metallaffine *o*-Substituenten tragen, bilden mit Metallen der Koordinationszahl 6 tricyclische, tiefgrüne Verbindungen. Es ist erwiesen, daß in ihnen die drei Hauptvalenzen und eine Nebervalenz des Chrom- bzw. Kobaltatoms in einer Ebene liegen, während die beiden restlichen Neben-



Formazyl-Komplexe

R = CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

X = -O-, -COO-

<sup>1)</sup> P. PFEIFFER und W. OFFERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1 [1942]; **76**, 847 [1953].

<sup>2)</sup> P. PFEIFFER, E. BREITH, E. LÜBBE und T. TSUMAKI, Liebigs Ann. Chem. **503**, 84 [1933].

<sup>3)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Dtsch. Reichs-Pat. 61 053 [1890]; Frdl. **3**, 725.

<sup>4)</sup> I.G. FARBENINDUSTRIE AG, Dtsch. Reichs-Pat. 748 913 [1939].

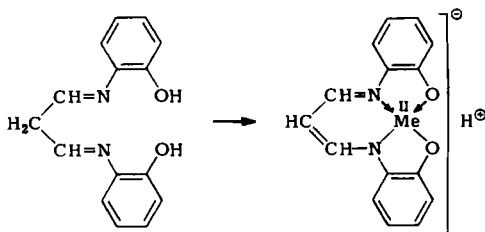
<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta, **32**, 901 [1949]; **36**, 531 [1953]; Angew. Chem. **61**, 33 [1949]; Z. Naturforsch. **9b**, 729 [1954]; vgl. auch H. ZIEGLER, Belgische Chem. Industrie **22**, 533 [1957].

valenzen mit Liganden aus dem Lösungsmittel in einer anderen Ebene, senkrecht zur ersten, besetzt sind.

Ein weiterer Typ tricyclischer Metallkomplexfarbstoffe ist in den Laboratorien der Firma J. R. GEIGY AG entwickelt worden<sup>6)</sup>. Die diesen Komplexen zugrundeliegenden Azofarbstoffe erhält man durch Kuppeln diazotierter *o*-Amino-phenole mit [2-Carboxy-phenyl]- $\beta$ -naphthyl-amin und ähnlichen Verbindungen. Chrom und Kobalt bilden Neutralkomplexe, denen im Gegensatz zu den Formazyl-Komplexen ein dreidimensionaler Bau zugeschrieben wird. Die coloristischen Eigenschaften dieser brillanten grünen Farbstoffe werden durch die Besetzung der restlichen Koordinationsstellen des Metallatoms mit bifunktionellen Komplexbildnern von der Art der Salicylsäure oder des 8-Hydroxy-chinolins noch gesteigert.

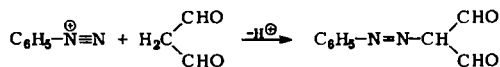
Bei einem analog gebauten Typ enthält der 2-ständige Phenylaminorest der Kupplungskomponente anstelle der Carboxyl- eine Hydroxylgruppe<sup>7)</sup>.

Der Gedanke, aus Bis-[*o*-hydroxy]-anilen des Malondialdehyds tricyclische Metallkomplexe aufzubauen, stammt von B. EISTERT und Mitarbb.<sup>8)</sup>. Derartige Komplexe gleichen formal



den WIZINGERSCHEN Formazyl-Komplexen<sup>5)</sup>, mit dem Unterschied, daß sie anstelle zweier Stickstoffatome zwei Methingruppen enthalten. Sie sind daher, im Gegensatz zu jenen, nur schwach farbig.

Andererseits fand schon L. CLAISEN<sup>9)</sup>, daß sich Malondialdehyd, ähnlich wie andere  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, mit Diazoniumsalzen zu farbigen Azoverbindungen kuppeln läßt.



#### A. KOMPLEXE, DIE SICH VOM MALONDIALDEHYD ABLEITEN

Die Farbstoffe, über die im folgenden berichtet wird, vereinigen in sich die von EISTERT<sup>8)</sup> und CLAISEN<sup>9)</sup> befolgten Prinzipien. Es sind tricyclische Metallkomplexe des Malondialdehyds, die mit einer in *meso*-Stellung angegliederten, auxochrom wirkenden Arylazogruppierung verknüpft sind.

Malondialdehyd ist wenig beständig. Leichter zu handhaben sind Derivate seiner tautomeren Form, des  $\beta$ -Hydroxy-acroleins. CLAISEN verwendete  $\beta$ -Äthoxy-acroleinacetal, das sich offenbar unter den sauren Bedingungen der Kupplungsreaktion in Malondialdehyd umwandelt. Bequemer geht man vom Propargylalkohol aus. Dieser nach W. REPPE<sup>10)</sup> aus

<sup>6)</sup> G. SCHETTY und H. ACKERMANN, *Angew. Chem.* **70**, 222 [1958]; I. R. GEIGY AG (Erf. H. ACKERMANN), Dtsch. Bundes-Pat. 1 006 533, 1 006 988; C. 1960, 12 170.

<sup>7)</sup> FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. E. ENDERS), Dtsch. Bundes-Pat. 1 101 659 [1958]; C. 1961, 17 396.

<sup>8)</sup> B. EISTERT und H. HASSELQUIST, *Ark. Kemi* **4**, 233 [1952]; B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, *Chem. Ber.* **88**, 939 [1955].

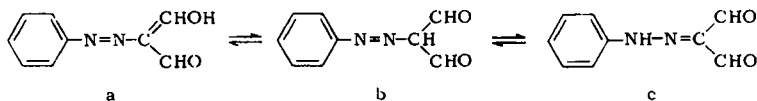
<sup>9)</sup> *Ber. dtsch. chem. Ges.* **36**, 3668 [1903].

<sup>10)</sup> W. REPPE und Mitarbb., *Liebigs Ann. Chem.* **596**, 32 [1955]; vgl. Beilstein, 4. Aufl., E III 1, 1970.

Acetylen und Formaldehyd leicht zugängliche Alkohol wird durch Chromschwefelsäure zu Propargylaldehyd oxydiert<sup>11)</sup>, den man wegen seiner Polymerisationsneigung durch Anlagerung von sek. Aminen<sup>12)</sup> oder Phenolen<sup>13)</sup> stabilisiert.

Die im folgenden beschriebenen Arylazomalondialdehyde wurden aus dem beständigen  $\beta$ -Diäthylamino-acrolein ( $C_2H_5)_2N-CH=CH-CHO$ ) gewonnen. Es läßt sich mit aktiven Diazoniumsalzen schon in stark saurem Bereich glatt kuppeln<sup>14)</sup>. Dabei wird der Diäthylaminorest hydrolytisch abgespalten. Mit weniger aktiven Diazoniumsalzen kuppelt man bei pH 4–6. Die Ausbeuten an Arylazomalondialdehyden liegen im allgemeinen über 80% d. Th. Versuche, reaktionsträgere Diazoniumsalze in schwach alkalischem Medium zu kuppeln, führten meist zu Verharzungen. Offenbar herrschen hier Reaktionen der Aldehydgruppe vor.

Die Arylazomalondialdehyde sind gelbe bis braune Verbindungen, die sich in Natriumcarbonatlösung unter Farbvertiefung lösen. Mit Eisen(III)-chlorid geben sie, im Gegensatz zu anderen  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, keine Farbreaktion. Daraus ist zu schließen, daß von den drei tautomeren Formen a–c die enolische Form a am Gleichgewicht nur wenig beteiligt ist.



$\beta$ -Dialkylamino-acroleine erlangten vor allem Bedeutung als Vorprodukte für die Synthese von 2-Amino-pyrimidin, das durch Kondensation mit Guanidin erhalten wird<sup>15)</sup>. Bei der Einwirkung von Brom auf  $\beta$ -Diäthylamino-acrolein erhielten wir in wäßriger Lösung Bromalondialdehyd, in Benzol oder Chloroform  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -diäthylamino-acrolein. Durch Kondensation von äquimolaren Mengen Arylazomalondialdehyden mit Arylhydrazinen werden 4-Arylazo-1-aryl-pyrazole, mit Harnstoffderivaten die entsprechenden 5-Arylazo-pyrimidine erhalten. Reduzierende Spaltung der Azobrücke in diesen Produkten führt zu heterocyclischen Aminen, die sonst nur schwer zugänglich sind. Zum Beispiel erhält man 4-Amino-1-phenyl-pyrazol<sup>16)</sup> aus 4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazol; ferner 2,5-Diamino-pyrimidin<sup>17)</sup> aus 2-Amino-5-benzolazo-pyrimidin, das seinerseits durch Kondensation von Benzolazomalondialdehyd mit Guanidin hergestellt wird<sup>18)</sup>. Kondensation mit Thioharnstoff führt zu 2-Mercapto-pyrimidinderivaten mit austauschbaren Alkylmercaptogruppen<sup>19)</sup>.

11) F. WILLE und L. SAFFER, Liebigs Ann. Chem. 568, 40 [1950]; Org. Syntheses 36, 67 [1956]; vgl. Beilstein, 4. Aufl., E III 1, 3040; BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. PASEDACH und M. SEEFELDER), Dtsch. Bundes-Pat. 958 919 [1954]; C. 1957, 10333.

12) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. F. WILLE), Dtsch. Bundes-Pat. 944 852 [1949], 946 439 [1950], 946 440 [1951]; C. 1957, 2815, 7114.

13) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. SPÄNIG und A. WEICKMANN), Dtsch. Bundes-Pat. 948 872 [1955]; C. 1957, 7176.

14) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. SPÄNIG und H. R. HENSEL), Dtsch. Bundes-Pat. 947 468 [1955]; C. 1957, 5705.

15) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. PASEDACH und M. SEEFELDER), Dtsch. Bundes-Pat. 951 990 [1954]; C. 1959, 4632.

16) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Franz. Pat. 1 164 523 [1956]; C. 1960, 1676.

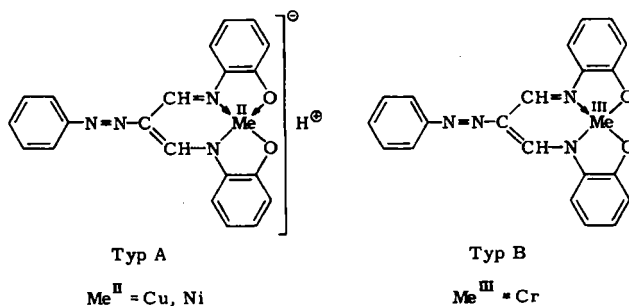
17) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Franz. Pat. 1 148 205 [1956]; C. 1959, 5632.

18) AMER. CYANAMID COMP., Amer. Pat. 2 675 375 [1951]; C. 1956, 11 075.

19) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. SPÄNIG und H. R. HENSEL), Dtsch. Bundes-Pat. 955 507 [1955]; C. 1957, 10 015.

## 1. Aminophenol-Komplexe

Arylazomalondialdehyde reagieren mit *o*-Amino-phenolen in Gegenwart von Salzen zwei- oder dreiwertiger Schwermetalle zu Komplexfarbstoffen. Mit zweiwertigen Metallen der Koordinationszahl 4 entstehen anionische (A), mit dreiwertigen neutrale (B) Typen:



Von den Verbindungen des Typs A haben wir vor allem die des Kupfers und des Nickels untersucht. Je nach den Substituenten in den Phenylresten vereinigt man die Komponenten in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln. Besonders gut eignet sich Dimethylformamid. Es genügt, die Komponenten im Molverhältnis 1:2 bei 50–60° zu lösen und mit der wäßrigen Lösung des Metallsalzes zu versetzen. Die Metallkomplexe kristallisieren vielfach beim Abkühlen aus. Ihre Farbe ist gegenüber den Arylazomalondialdehyden stark vertieft und verschiebt sich unter dem Einfluß elektrophiler Substituenten von Orange nach Rot.

Coloristisch wertvoll sind besonders die Komplexe des Kupfers und des Nickels. Sie ziehen aus neutralem bis schwach saurem Bad gut auf. Ihre Ausfärbungen auf Wolle und Polyamidfasern sind farbstark, zeigen sehr gutes Egalisiervermögen und besitzen gute Licht- und Waschechtheiten<sup>20)</sup>.

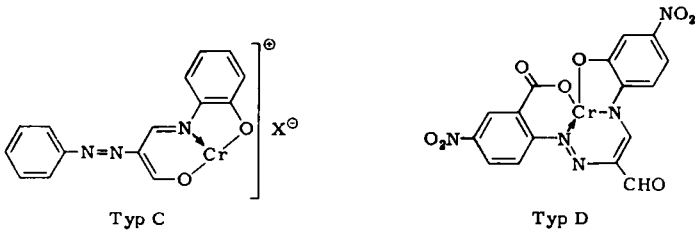
Von den dreiwertigen Metallen ist vor allem das Verhalten des Chroms gegenüber den Anilen aus Arylazomalondialdehyden und *o*-Amino-phenolen untersucht worden. Je nach dem Molverhältnis der Komponenten und dem pH-Wert entsteht entweder ein kationischer 1:1-Typ (C) oder ein neutraler 1:2-Typ (B), die sich jedoch nicht eindeutig trennen lassen. Die Farbe der Chromkomplexe ist durchweg rotbraun und wird durch Substituenten in den Phenylresten nur wenig beeinflusst<sup>21)</sup>.

Zu grünen bis violetten Farbtönen gelangt man bei Verwendung von Arylazomalondialdehyden, die in *o*-Stellung zur Azobrücke einen zur Komplexbildung befähigten Substituenten tragen. Kuppelt man beispielsweise diazotierte 5-Nitro-anthranilsäure mit  $\beta$ -Diäthylamino-acrolein und kondensiert man den so gewonnenen 4-Nitro-2-carboxy-benzolazo-malondialdehyd im Molverhältnis 1:1 mit 5-Nitro-

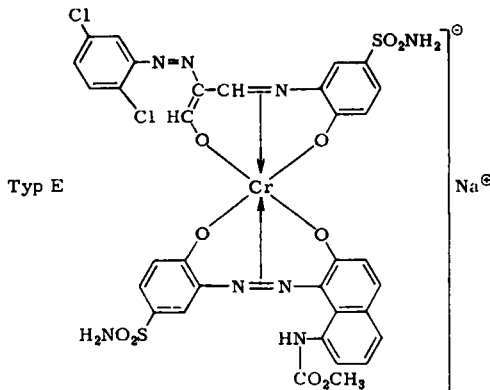
<sup>20)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. R. HENSEL, B. EISTERT, H. BAUMANN und J. DEHNERT), Dtsch. Bundes-Pat. 1047964 [1957]; C. 1960, 16944.

<sup>21)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. BAUMANN und H. R. HENSEL), Dtsch. Bundes-Pat. 1106013 [1958]; C. 1962, 15776.

2-amino-phenol in Gegenwart eines Chromsalzes, so erhält man einen grünen Farbstoff, dem vermutlich die tricyclische Struktur D zukommt <sup>22)</sup>.



Interessante Oliv- und Grautöne erhält man durch *Mischkomplexbildung* mit *o,o'*-Dihydroxy-azofarbstoffen <sup>23)</sup>. Hierzu wird der 1:1-Chromkomplex eines Azofarbstoffs mit dem Monoanil aus einem Arylazomalondialdehyd und *o*-Amino-phenol in Gegenwart eines säurebindenden Puffers längere Zeit erhitzt. Die so gebildeten anionischen 1:2-Chrommischkomplexe liefern auf Wolle aus neutralem bis schwach saurem Bad sehr egale Färbungen, die in ihrer Nuance, je nach dem Substituenten, zwischen



Oliv, Grau und Braunviolett schwanken. Einen neutralen Grauton liefert beispielsweise der Farbstoff vom Typ E, der durch mehrstündiges Erhitzen äquimolarer Mengen des 1:1-Chromkomplexes aus 2-Amino-1-hydroxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid und 1-Carbomethoxyamino-7-hydroxy-naphthalin mit 2,5-Dichlor-benzolazo-malondialdehyd und 2-Amino-1-hydroxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid in Dimethylformamid in Gegenwart von Natriumacetat erhalten wird.

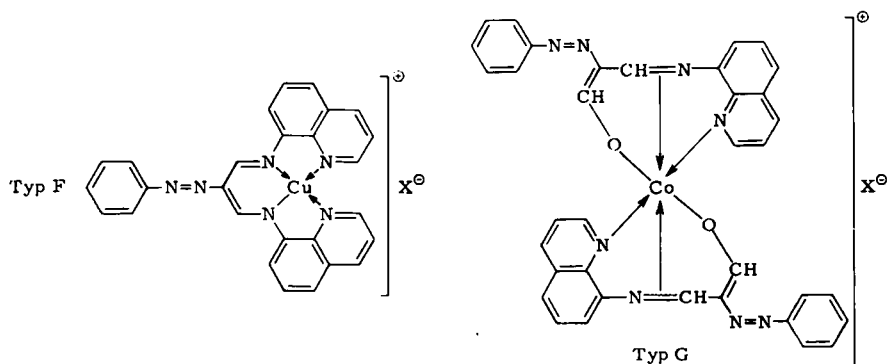
## 2. Aminochinolin-Komplexe

Kondensiert man Arylazomalondialdehyde statt mit *o*-Amino-phenolen mit 8-Amino-chinolin und dessen Derivaten, so entsteht ein neues metallaffines System, das

<sup>22)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. BAUMANN und H. R. HENSEL), Dtsch. Bundes-Pat. 1061459 [1957]; C. 1962, 1805.

<sup>23)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. BAUMANN und H. R. HENSEL), Dtsch. Bundes-Pat. 1110348 [1958]; C. 1962, 15776.

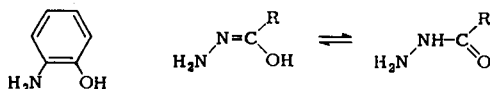
sich gegenüber den einzelnen Metallen unterschiedlich verhält. Kupfer zum Beispiel bildet den kationischen Typ F, der als intramolekularer 1:2-Komplex anzusehen ist.



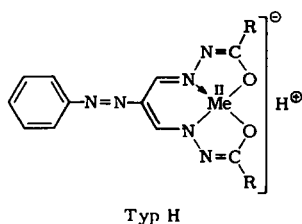
Als kationische Verbindungen liefern diese Komplexe auf Polyacrylnitril orangerote Ausfärbungen von hoher Lichtechtheit. Mit Kobalt hingegen herrscht die Bildung des intermolekularen 1:2-Typs G aus zwei Molekülen des 1:1-Kondensationsproduktes vor.

### 3. Carbonsäurehydrazid-Komplexe

Dem *o*-Amino-phenol vergleichbar ist die Iminform der Carbonsäurehydrazide:



Entsprechend dieser Überlegung bilden Arylazomalondialdehyde mit Carbonsäurehydraziden tricyclische Metallkomplexe vom Typ H<sup>24)</sup>, die jedoch säureempfindlich sind. Mit Chrom werden in diesem Fall keine Komplexe erhalten. Die brillantesten



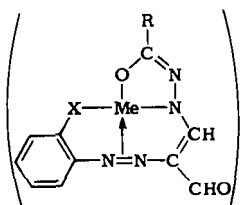
Farbtöne liefern Nickel und Zink. Die Verbindungen eignen sich zum Färben von Polyamidfasern aus neutralem Bad. Auffallend an diesem Typ ist der starke Einfluss der Substituenten im Arylrest des Malondialdehyds auf den Farbton. Beispielsweise ist der Nickelkomplex des 1:2-Kondensationsproduktes aus 4-Chlor-benzolazomalondialdehyd und Benzhydrazid scharlachrot. Ersetzt man das Chloratom durch

<sup>24)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. BAUMANN und H. R. HENSEL), Dtsch. Bundes-Pat. 1 060 524 [1957]; C. 1963, 12982.

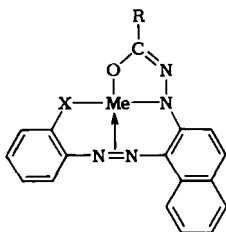
eine Nitrogruppe, so wird die Farbe nach Tiefblau verschoben. Mit Polyazosystemen auf der Seite des Malondialdehyds werden sogar Türkistöne erreicht.

#### B. KOMPLEXE, DIE SICH VON ACYLIERTEN $\beta$ -NAPHTHYL-HYDRAZINEN ABLEITEN

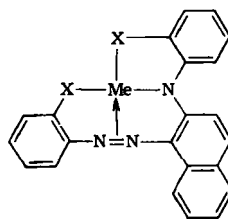
Der Gedanke, auch bei den Carbonsäurehydrazidkomplexen durch Einbeziehung des Arylrestes auf der linken Formelseite, wie beim Typ D, zu tricyclischen Komplexen der hypothetischen Formel J zu gelangen, ließ sich experimentell nicht verwirklichen. Dagegen führte diese Überlegung zu einem realisierbaren neuen Typ K, der den eingangs erwähnten von der Firma I. R. GEIGY AG entwickelten Komplexen vom Typ L ähnlich ist.



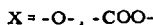
Typ J



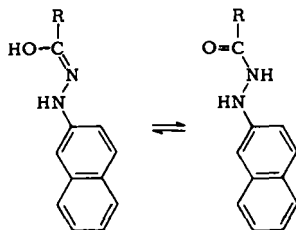
Typ K



Typ L



Denkt man sich nämlich die freie Aldehydgruppe in der Formel J zum Naphthalinergüst ergänzt, so ergibt sich das System eines am N-2 acylierten  $\beta$ -Naphthyl-hydrazins:



Über die Kupplungsfähigkeit eines derartigen Systems war bisher nichts bekannt. Es überraschte umso mehr, als sich acylierte Phenylhydrazine nur unter bestimmten Bedingungen ankuppeln lassen<sup>25)</sup>. Im Gegensatz zu den freien Naphthylhydrazinen kuppeln acylierte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyl-hydrazine recht gut in 4- bzw. 1-Stellung<sup>26)</sup>. Zur Darstellung der Vorprodukte dient die Bucherer-Reaktion, indem man das betreffende Naphthol entweder mit Hydrazin umsetzt und dann mit einem Säurechlorid bzw. Säureamid acyliert<sup>27)</sup>, oder indem man das Naphthol direkt mit einem Carbonsäurehydrazid reagieren läßt<sup>28)</sup>.

25) FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. H. RAAB und G. HAGELLOCH), Dtsch. Bundes-Pat. 1014069 [1954]; C. 1958, 7266; vgl. S. I. BURMISTROW, J. allg. Chem. (russ.) 19, 893 [1949]; C. 1949, E 4379.

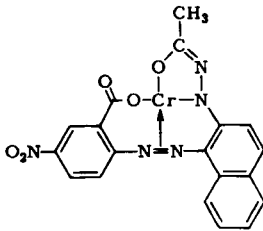
26) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. BAUMANN und H. R. HENSEL), Dtsch. Bundes-Pat. 1126051 [1958]; C. 1963, 12607.

27) BEILSTEINS Handbuch 4. Aufl., XV, S. 571 ff.

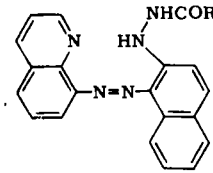
28) FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. E. ENDERS), D. A. S. 1142872 [1960]; vgl. Belg. Pat. 615753 [1962].

Für die Darstellung von Metallkomplexfarbstoffen interessierten besonders die Kupplungsreaktionen diazotierter *o*-Amino-phenole und *o*-Amino-benzoesäuren mit acylierten  $\beta$ -Naphthyl-hydrazinen. Die Kupplungsenergie wird durch die Anwesenheit negativer Substituenten im Diazoniumrest erhöht.

Eingehend haben wir den roten Azofarbstoff aus 5-Nitro-anthranilsäure und *N*-[ $\beta$ -Naphthyl]-*N'*-acetyl-hydrazin untersucht. Bei der Metallisierung wird die Absorption stark nach längeren Wellen verschoben. Der Kupferkomplex ist violett, der Zinkkomplex blau; mit den koordinativ sechswertigen Metallen Nickel, Chrom und Kobalt werden grüne Farbtöne erzielt. Es ist anzunehmen, daß nur in letzteren Fällen tricyclische Komplexe unter Einbeziehung des Acylrestes vorliegen. Zum Färben von Wolle eignen sich besonders Chromkomplexe vom Typ M. Sie liefern brillante grüne Ausfärbungen von guten Echtheiten. Zieh- und Egalisiervermögen werden durch Einführung von Sulfonamid- oder Alkylsulfonresten noch verbessert <sup>26)</sup>.



Typ M



Typ N

Die zum Vergleich hergestellten Azofarbstoffe mit  $\beta$ -Naphthylamin als Kupplungskomponente liefern Metallkomplexe von sehr viel geringerer Stabilität. Vom Farbstoff aus 5-Nitro-anthranilsäure und  $\beta$ -Naphthylamin ist überhaupt kein beständiger Chromkomplex bekannt.

Brillante, jedoch weniger stabile bicyclische Komplexe erhält man mit 8-Amino-quinolin und seinen Derivaten als Diazokomponente. Der Zinkkomplex des roten Azofarbstoffs vom Typ N ist leuchtend blau, der Kupferkomplex violett. Mit  $\text{Co}^{\text{II}}$ - und Nickelsalzen werden schwerlösliche, grüne Komplexe erhalten.

Die Entwicklung dieser Arbeiten über tricyclische Metallkomplexe war das Ergebnis eines laufenden Gedankenaustausches mit den Herren Dr. H. PFITZNER und Dr. H. BAUMANN, denen ich für ihre zahlreichen Anregungen danke.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*4-Chlor-benzol-(1 azo 2)-malondialdehyd*: 128 g (1000 mMol) *p-Chlor-anilin* werden in 2.5 l Wasser/250 ccm 35-proz. Salzsäure gelöst und bei 5° mit einer wäbr. Lösung von 70 g *Natriumnitrit* im Laufe 1 Stde. diazotiert. Nach Beseitigung des Nitritüberschusses läßt man 140 g (1100 mMol)  $\beta$ -*Diäthylamino-acrolein* in 250 ccm Wasser rasch zulaufen. Das gelbe Kupplungsprodukt beginnt nach kurzer Zeit auszufallen. Man rührt 1 Stde. bei 10°, 4 Stdn. bei Raumtemperatur und saugt anschließend ab. Ausb. 208 g (99% d. Th.). Aus Eisessig hellgelbe Prismen vom Schmp. 157—159°.

$C_9H_7ClN_2O_2$  (210.6) Ber. C 51.34 H 3.34 Cl 16.82 N 13.30 O 15.20  
Gef. C 51.16 H 3.44 Cl 16.70 N 13.21 O 15.40

In analoger Weise werden die in Tabelle, S. 106 aufgeführten Arylazomalondialdehyde hergestellt und, soweit nicht anders vermerkt, aus Eisessig umkristallisiert.

*4-Amino-1-phenyl-pyrazol*: Man löst 25 g (100 mMol) gelbes *4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazol* vom Schmp. 126°, durch Erhitzen äquimolarer Mengen Benzolazomalondialdehyd und Phenylhydrazin in Äthanol/Eisessig erhältlich, in 500 ccm Dioxan und *hydriert* nach Zugabe von 20 g Raney-Nickel bei geringem Überdruck. Nach Aufnahme von 4.5 l Wasserstoff filtriert man ab, engt die farblose Dioxanlösung ein und kristallisiert den Rückstand aus Wasser um. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 101°. Ausb. 13 g (82% d. Th.).

$C_9H_9N_3$  (159.2) Ber. C 67.87 H 5.70 N 26.43 Gef. C 67.72 H 5.59 N 26.10

*2.5-Diamino-pyrimidin*: 100 g (500 mMol) *2-Amino-5-benzolazo-pyrimidin* (Schmp. 210°), hergestellt durch Umsetzung von Benzolazomalondialdehyd mit Guanidincarbonat in 6-proz. NatriumäthylatLösung, werden in 3 l Wasser/30 g Raney-Nickel suspendiert und bei Raumtemperatur *hydriert*. Im Laufe von 4 Stdn. werden 23 l Wasserstoff aufgenommen. Man filtriert und engt die farblose Lösung i. Vak. ein. Aus Propanol farblose Prismen vom Schmp. 206°. Ausb. 52 g (94% d. Th.).

$C_4H_6N_4$  (110.1) Ber. C 43.63 H 5.47 N 50.90 Gef. C 43.72 H 5.75 N 49.89

$\alpha$ -*Brom- $\beta$ -diäthylamino-acrolein*: Zu 63 g (500 mMol)  $\beta$ -*Diäthylamino-acrolein* in 500 ccm wasserfreiem Benzol läßt man unter Kühlung bei 15° 80 g *Brom* tropfen. Man rührt 12 Stdn. bei Raumtemperatur, wobei das Hydrobromid z. Tl. fest ausfällt, schüttelt mit Natriumcarbonatlösung, wäscht die Benzolschicht neutral, trocknet und engt i. Vak. auf 200 ccm ein. Durch Zugabe von Ligroin erhält man eine kristalline Fällung vom Schmp. 77—78°. Ausb. 86 g (83% d. Th.).

$C_7H_{12}BrNO$  (206.1) Ber. C 40.80 H 5.83 Br 38.8 N 6.79 O 7.77  
Gef. C 41.11 H 5.98 Br 38.3 N 6.92 O 7.45

*Dianil aus Benzolazomalondialdehyd und 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4)-amid, Cu-Komplex (Typ A)*: Man löst 9 g (50 mMol) Benzolazomalondialdehyd und 19 g (100 mMol) *2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4)-amid* in 200 ccm Dimethylformamid bei 60—70° und läßt unter Rühren eine wäbr. Lösung von 13 g kristallinem Kupfersulfat zulaufen. Nach kurzer Zeit entsteht ein dicker, rotbrauner Niederschlag des Metallkomplexes. Man rührt noch 1 Stde. bei 50—70°, verdünnt mit 200 ccm Wasser, kühlt auf 20° und saugt ab. Ausb. 27 g (93% d. Th.). Zur Analyse fällt man den Metallkomplex aus Dimethylformamid/Wasser um und kocht ihn mit Äthanol/Wasser aus.

$C_{21}H_{18}N_6O_6S_2Cu$  (578.1) Ber. C 43.40 H 3.14 N 14.53 Cu 11.00  
Gef. C 43.17 H 3.30 N 14.26 Cu 10.6

*Dianil aus 4-Chlor-benzolazomalondialdehyd und 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4)-amid, Ni-Komplex (Typ A):* 11 g (50 mMol) 4-Chlor-benzolazomalondialdehyd und 19 g (100 mMol) 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4)-amid werden in 300 ccm warmem Dimethylformamid gelöst und mit der wäbr. Lösung von 12 g Nickelacetat versetzt. 29 g (93% d. Th.) braunrote Verbindung folgender Zusammensetzung:

$C_{21}H_{17}ClN_6O_6S_2Ni \cdot H_2O$  (625.7)

Ber. C 40.70 H 3.06 Cl 5.68 N 13.45 O 17.92 S 10.25 Ni 9.39

Gef. C 39.65 H 3.03 Cl 5.60 N 12.70 O 19.80 S 10.12 Ni 9.32

*Monoanil aus 4-Nitro-2-methoxy-benzolazomalondialdehyd und 5-Nitro-2-amino-phenol, 1:1-Chromkomplex (Typ D):* 10 g (40 mMol) 4-Nitro-2-methoxy-benzolazomalondialdehyd und 7.6 g (40 mMol) 5-Nitro-2-amino-phenol werden in 500 ccm Dimethylformamid bei 50° gelöst und nach Zugabe von 12 g kristallinem Chrom(III)-chlorid 10 Stdn. auf 120 bis 130° erhitzt. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man 17 g (97% d. Th.) einer schwarzen Verbindung, die sich in Dimethylformamid, Diäthylenglykol u. ä. mit grüner Farbe löst.

$C_{15}H_8N_5O_7Cr \cdot H_2O$  (440.3) Ber. C 40.90 H 2.27 N 15.90 O 29.10 Cr 11.81

Gef. C 40.92 H 2.72 N 16.28 O 29.0 Cr 11.40

*Monoanil aus 4-Nitro-2-carboxy-benzolazomalondialdehyd und 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4)-amid, Cu-Komplex (Typ D):* Man löst 11 g (40 mMol) 4-Nitro-2-carboxy-benzolazomalondialdehyd, erhalten durch Kuppeln von 5-Nitro-anthransäure mit  $\beta$ -Diäthylamino-acrolein, und 7.7 g (40 mMol) 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4)-amid in 250 ccm Dimethylformamid, fügt eine wäbr. Lösung von 10 g kristallinem Kupfersulfat hinzu und rührt 30 Min. bei 100°. Kristalliner braunroter Niederschlag, Ausb. 18 g (91% d. Th.).

$C_{16}H_{10}N_5O_8SCu$  (495.8) Ber. C 38.72 H 2.06 N 14.11 O 25.80 S 6.45 Cu 12.81

Gef. C 38.42 H 2.38 N 14.39 O 25.4 S 6.2 Cu 12.9

*Dianil aus 2,4-Dichlor-benzolazomalondialdehyd und 8-Amino-chinolin, Cu-Komplex (Typ F):* 5.0 g (20 mMol) 2,4-Dichlor-benzolazomalondialdehyd und 5.7 g (40 mMol) 8-Amino-chinolin werden in 150 ccm Dimethylformamid bei 60° gelöst und mit einer wäbr. Lösung von 5 g  $CuSO_4$  versetzt; man hält nach 1 Stde. auf 60–80° und läßt dann auskristallisieren. 10 g metallisch glänzende Prismen, die sich in Dimethylformamid mit orangeroter Farbe lösen.

$C_{27}H_{17}Cl_2N_6Cu]HSO_4$  (657.0) Ber. C 49.35 H 2.76 Cl 10.8 N 12.79 Cu 9.67

Gef. C 49.82 H 2.85 Cl 10.9 N 12.75 Cu 9.67

*Monoanil aus 4-Chlor-benzolazomalondialdehyd und 8-Amino-chinaldin, 1:2-Co-Komplex (Typ G):* 11 g (53 mMol) 4-Chlor-benzolazomalondialdehyd und 16 g (100 mMol) 8-Amino-chinaldin löst man in 250 ccm Dimethylformamid (60–80°) und fügt eine wäbr. Lösung von 12 g  $Co^{II}$ -Acetat hinzu. Man rührt 2 Stdn. auf dem Dampfbad und läßt erkalten. Die Kristalle werden gesammelt und mit heißem Äthanol gewaschen. Ausb. 22 g.

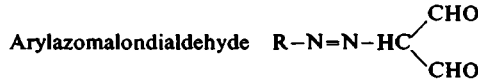
$C_{38}H_{28}Cl_2N_8O_2Co$  (758.5) Ber. C 60.10 H 3.72 Cl 9.34 N 14.76 Co 7.76

Gef. C 59.83 H 3.72 Cl 8.90 N 14.28 Co 7.70

*Bishydraton aus Benzolazomalondialdehyd und Benzhydrazid, Ni-Komplex (Typ H):* 9 g (50 mMol) Benzolazomalondialdehyd und 14 g (100 mMol) Benzhydrazid werden in 400 ccm heißem Propanol gelöst und mit einer wäbr. Lösung von 13 g Nickelacetat versetzt. Man rührt 30 Min. bei 80°. Beim Abkühlen erhält man den Ni-Komplex (22 g, 93% d. Th.) in tiefweinroten Prismen, die im Mikroskop starken Pleochroismus von Orange nach Rot zeigen.

$C_{23}H_{18}N_6O_2Ni$  (469.1) Ber. C 58.81 H 3.84 N 17.90 O 6.82 Ni 12.52

Gef. C 58.31 H 4.39 N 18.15 O 7.0 Ni 12.30



R	Aussehen, Schmp. (°C)	Ausb. (%d. Th.)	Summenformel Analyse
2-Chlorphenyl	schwefelgelbe, dünne Blättchen, 107—109	100	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2$ (210.6) Ber. C 51.34 H 3.34 Cl 16.82 N 13.30 O 15.20 Gef. C 51.36 H 3.51 Cl 16.60 N 13.26 O 15.20
2.5-Dichlorphenyl	goldgelbe Prismen, 201	95	$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (245.1) Ber. C 44.05 H 2.46 Cl 28.85 N 11.41 O 13.05 Gef. C 44.14 H 2.67 Cl 28.30 N 11.47 O 13.70
2.4.5-Trichlorphenyl	goldgelbe Prismen, 166	85	$\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (279.6) Ber. C 38.60 H 1.79 Cl 38.1 N 10.01 O 11.45 Gef. C 38.60 H 1.92 Cl 37.2 N 10.22 O 12.30
4-Nitrophenyl	dunkelbraune Drusen, 204	92	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ (221.2) Ber. C 48.80 H 3.20 N 19.00 O 28.95 Gef. C 48.84 H 3.51 N 18.97 O 28.80
3-Nitrophenyl	gelbbraune Prismen, 199	78	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ (221.2) Ber. C 48.80 H 3.20 N 19.00 O 28.95 Gef. C 48.67 H 3.62 N 18.97 O 29.20
4-Nitro-2-methoxyphenyl	braune, vierseitige Tafeln, pleochroitisch von Hell- nach Dunkelgelb 210—211	90	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$ (251.2) Ber. C 47.80 H 3.61 N 16.73 O 31.85 Gef. C 47.76 H 4.05 N 16.61 O 31.90
4-Chlor-2-methoxyphenyl	goldgelbe, lange Prismen, pleochroitisch von Gelb nach Braun, 195—197	97	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_3$ (240.7) Ber. C 49.90 H 3.77 Cl 14.74 N 11.65 O 19.95 Gef. C 49.72 H 4.04 Cl 14.40 N 11.35 O 20.50
4-Acetaminophenyl	rotbraune Drusen, 206	74	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (233.2) Ber. C 56.60 H 4.75 N 18.02 O 20.60 Gef. C 56.62 H 4.99 N 17.54 O 21.1
3-Acetaminophenyl	rotbraune Prismen, Zers.-P. 260	35	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (233.2) Ber. C 56.60 H 4.75 N 18.02 O 20.60 Gef. C 56.42 H 4.82 N 17.88 O 20.9
2-Brom-4.6-dinitrophenyl	rotbraune, sechs- seitige Blättchen, 169—171	80	$\text{C}_9\text{H}_5\text{BrN}_4\text{O}_6$ (345.1) Ber. C 31.30 H 1.46 Br 23.3 N 16.24 O 27.80 Gef. C 31.90 H 1.90 Br 22.2 N 16.45 O 27.5
4-Chlor-2-nitrophenyl	dunkelgelbe, gedrungene, vierseitige Prismen 185—187	90	$\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}_4$ (255.6) Ber. C 42.30 H 2.37 Cl 13.87 N 16.45 O 25.05 Gef. C 42.26 H 2.65 Cl 13.80 N 16.65 O 24.50
3-Nitro-4-methylphenyl	braune, vier- seitige Prismen, pleochroitisch von Gelb nach Rotbraun, 179—182	60	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ (235.2) Ber. C 51.02 H 3.85 N 17.85 O 27.20 Gef. C 51.01 H 4.04 N 17.95 O 27.2
4-Aminosulfonylphenyl	hellgelbe Drusen, > 360	88	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (255.3) Ber. C 42.30 H 3.55 N 17.86 O 25.08 S 12.55 Gef. C 42.47 H 4.01 N 16.06 O 25.20 S 12.50

R	Aussehen, Schmp. (°C)	Ausb. (% d. Th.)	Summenformel Analyse
2.5-Dimethoxy- 4-amino- sulfonyl- phenyl	dunkelgelbe Blättchen, 212 (Zers.)	95	$C_{11}H_{13}N_3O_6S$ (315.3) Ber. C 41.90 H 4.15 N 13.32 O 30.42 S 10.16 Gef. C 42.27 H 4.25 N 12.52 O 31.20 S 10.10
2.5-Dimethoxy- 4-äthyl- sulfonyl- phenyl	gelbe, lange Prismen, pleochroitisch von Hell- nach Dunkelgelb, 247–248	95	$C_{13}H_{16}N_2O_6S$ (328.4) Ber. C 47.55 H 4.91 N 8.54 O 29.20 S 9.76 Gef. C 47.91 H 5.22 N 8.33 O 30.00 S 8.70
2-Methoxy- 4-amino- sulfonyl- phenyl	gelbe Blättchen, >360	95	$C_{10}H_{11}N_3O_5S$ (285.3) Ber. C 42.10 H 3.86 N 14.72 O 28.02 S 11.23 Gef. C 42.21 H 4.30 N 14.04 O 28.80 S 10.9
4-[Hexa- methylen- imino- sulfonyl]- phenyl	gelbe, gedrungene Prismen, 173	60	$C_{15}H_{19}N_3O_4S$ (337.4) Ber. C 53.40 H 5.63 N 12.45 O 18.95 S 9.50 Gef. C 53.43 H 5.76 N 12.12 O 19.50 S 9.40
4-Anilino- sulfonyl- phenyl	gelbe Blättchen, 176–178	88	$C_{16}H_{13}N_3O_5S$ (359.4) Ber. C 53.43 H 3.62 N 11.69 O 22.25 S 8.92 Gef. C 53.41 H 3.95 N 11.75 O 21.80 S 8.90
2-Carboxy- phenyl	hellgelbe, lange Prismen, 228	95	$C_{10}H_8N_2O_4$ (220.2) Ber. C 54.55 H 3.63 N 12.72 O 29.08 Gef. C 54.20 H 3.85 N 13.04 O 29.20
3.5-Dichlor- 2-carboxy- phenyl	gelbe Prismen, Zers.-P. 170	65	$C_{10}H_5Cl_2N_2O_4$ (288.0) Ber. C 41.65 H 1.74 Cl 24.65 N 9.72 O 22.20 Gef. C 41.82 H 2.05 Cl 24.30 N 9.60 O 22.3
4-Carboxy- phenyl	gelbe Prismen, Zers.-P. 260	74	$C_{10}H_8N_2O_4$ (220.2) Ber. C 54.55 H 3.63 N 12.72 O 29.08 Gef. C 54.62 H 3.70 N 12.50 O 28.70
4-Carb- äthoxy- phenyl	goldgelbe Prismen, 156–158	97	$C_{12}H_{12}N_2O_4$ (248.0) Ber. C 58.03 H 4.84 N 11.30 O 25.80 Gef. C 57.82 H 5.20 N 11.1 O 26.1
2-Carbo- methoxy- phenyl	hellgelbe, sechs- seitige Prismen, 121–122	90	$C_{11}H_{10}N_2O_4$ (234.1) Ber. C 56.40 H 4.27 N 11.95 O 27.35 Gef. C 56.65 H 4.40 N 11.56 O 27.70
4-Nitro- 2-carboxy- phenyl	dunkelgelbe Prismen aus Eisessig/ Dimethyl- formamid, 257 (Zers.)	78	$C_{10}H_7N_3O_6$ (265.2) Ber. C 45.25 H 2.64 N 15.84 O 36.20 Gef. C 45.24 H 3.07 N 15.75 O 36.1
4-Trifluor- methyl- 2-carboxy- phenyl	gelbe Prismen, 239 (Zers.)	98	$C_{11}H_7F_3N_2O_4$ (288.3) Ber. C 45.85 H 2.43 F 19.76 N 9.71 O 22.20 Gef. C 45.62 H 2.25 F 19.60 N 9.85 O 22.50
Benzol- (1,3,4-)- phenyl	gelbbraune Prismen aus Eisessig/Dimethyl- formamid, 214	98	$C_{15}H_{12}N_4O_2$ (280.3) Ber. C 64.30 H 4.29 N 19.98 O 11.42 Gef. C 64.45 H 4.51 N 20.30 O 11.10
5-Carboxy- 1.3.4-tri- azolyl-(2)	blaßgelbe Prismen, >360	80	$C_6H_5N_5O_4 \cdot 2H_2O$ (247.0) Ber. C 29.15 H 3.64 N 28.32 O 38.84 Gef. C 29.50 H 3.70 N 28.30 O 38.50

*Bishydrazon aus 4-Chlor-benzolazomalondialdehyd und Isonicotinsäurehydrazid, Ni-Komplex (Typ H)*: Aus 10.5 g (50 mMol) 4-Chlor-benzolazomalondialdehyd, 14 g (100 mMol) Isonicotinsäurehydrazid und 13 g Nickelacetat in 500 ccm 80-proz. Propanol erhält man, analog oben, 20 g (80% d. Th.) des *Ni-Komplexes*. Braunrote Blättchen, stark pleochroitisch von Orange nach Rot.

$C_{21}H_{15}ClN_8O_2Ni$  (505.6) Ber. C 49.90 H 2.99 Cl 7.10 N 22.17 O 6.33 Ni 11.61  
Gef. C 49.40 H 3.31 Cl 6.7 N 21.86 O 7.20 Ni 11.70

*2-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(6)-amid*: 2 Mol *2-Hydroxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-amid* werden mit 380 g *Natriumdисульфит* ( $Na_2S_2O_5$ ) und 3 l 25-proz. *Ammoniak* 8 Stdn. in einem 8-l-Rollautoklaven auf 150° erhitzt. Das kristalline *2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(6)-amid* wird durch Dekantieren und mehrmaliges Auswaschen mit Wasser gereinigt. Ausb. 444 g (100% d. Th.). Man löst diese Menge (2 Mol) in 3.5 l heißem Wasser/400 ccm Salzsäure, filtriert und fällt das *Hydrochlorid* durch Zugabe von 1500 g NaCl und 380 ccm Salzsäure aus. Dann kühlt man durch Zugabe von Eis auf 10° ab, versetzt in einem Guß mit 640 ccm 23-proz. *Natriumnitritlösung*, rührt 1 Stde. bei 10° und läßt die Suspension des Diazoniumsalzes in die Lösung von 1400 g kristallinem *Zinn(II)-chlorid* in 5 l Wasser rasch einlaufen. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird abgesaugt und das Rohprodukt 2mal mit 5-proz. Salzsäure gewaschen. Ausb. an *2-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(6)-amid-hydrochlorid* 492 g (91% d. Th.). Aus Wasser Schmp. 224°.

$C_{10}H_{11}N_3O_2S \cdot HCl$  (273.6) Ber. C 43.90 H 4.40 Cl 12.98 N 15.35 O 11.70 S 11.70  
Gef. C 44.07 H 4.62 Cl 12.85 N 15.18 O 11.60 S 11.62

*N'-Formylderivat*: Durch 2stdg. Erwärmen obigen *Hydrochlorids* in überschüss. *Formamid* auf 100–110°; Schmp. 260°.

$C_{11}H_{11}N_3O_3S$  (265.0) Ber. C 49.80 H 4.15 N 15.85 O 18.11 S 12.07  
Gef. C 49.41 H 4.33 N 15.80 O 18.60 S 11.90

*N'-Acetylderivat*: Durch 2stdg. Erhitzen des *Hydrochlorids* mit überschüss. *Acetamid* auf 130°; zersetzt sich ab 170°.

$C_{12}H_{13}N_3O_3S$  (279.0) Ber. C 51.60 H 4.66 N 15.05 O 17.20 S 11.46  
Gef. C 50.27 H 4.76 N 14.12 O 17.20 S 11.10

*[4-Nitro-2-carboxy-benzol-(1azo 1)-[2-(β-acetyl-hydrazino)-naphthalin]*: 83 g (500 mMol) *5-Nitro-2-amino-benzoesäure* werden in 2 l Wasser/20 g *Natriumhydroxid* heiß gelöst und zusammen mit 150 ccm 23-proz. *Natriumnitritlösung* in 2 l Eiswasser/180 ccm Salzsäure eingegossen. Man rührt 4 Stdn. bei 5°, filtriert und läßt in die Diazolösung 110 g (550 mMol) *N-[β-Naphthyl]-N'-acetyl-hydrazin* in 1 l *Dimethylformamid* im Laufe 1 Stde. einlaufen. Nach 4stdg. Rühren bei 10° läßt man einige Zeit bei Raumtemperatur stehen. Der in dunkelroten Kristallen ausfallende Farbstoff wird abgesaugt. Ausb. 196 g (100% d. Th.).

$C_{19}H_{15}N_5O_5$  (393.4) Ber. C 57.94 H 3.81 N 17.79 O 20.33  
Gef. C 57.25 H 3.96 N 18.01 O 20.82

Den *Chromkomplex (Typ M)* des oben genannten Farbstoffs erhält man durch Erhitzen mit der äquimolaren Menge kristallinem *Chrom(III)-chlorid* in *Dimethylformamid*. Die Komplexbildung ist bei 130° in 1 Stde. beendet; sie wird durch Puffern mit 50-proz. *Natriumacetatlösung* beschleunigt. Ausfällen mit Wasser liefert eine einheitliche grüne *Chromkomplexverbindung*.

$C_{19}H_{12}N_5O_5Cr \cdot 3H_2O$  (496.2) Ber. C 46.00 H 3.63 N 14.10 O 25.80 Cr 10.48  
Gef. C 46.18 H 3.75 N 13.90 O 26.05 Cr 10.20

[4-Nitro-2-carboxy-benzol]-⟨1azo1⟩-[2-(β-acetyl-hydrazino)-6-aminosulfonyl-naphthalin]: Zu der aus 33 g (200 mMol) 5-Nitro-anthransäure in der üblichen Weise bereiteten Diazolösung gibt man unter Eiskühlung 70 g (250 mMol) 2-[β-Acetyl-hydrazino]-naphthalin-sulfonsäure-(6)-amid in 400 ccm Dimethylformamid und läßt bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Ausb. 95 g (100% d. Th.) roter Farbstoff.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>S (472.2) Ber. C 48.35 H 3.39 N 17.79 O 23.71 S 6.78  
Gef. C 47.95 H 3.48 N 17.65 O 23.90 S 6.90

[5-Nitro-4-methansulfon-phenol]-⟨2azo1⟩-[2-(β-acetyl-hydrazino)-naphthalin]: Man löst 23 g (100 mMol) 5-Nitro-2-amino-4-methansulfon-phenol\*) in 100 ccm Eisessig/50 ccm Salzsäure und diazotiert mit 30 ccm 23-proz. Natriumnitritlösung bei 10°. Nach 2 Stdn. fügt man eine 60° warme Lösung von 25 g (125 mMol) N-[β-Naphthyl]-N'-acetyl-hydrazin in 200 ccm Eisessig zu und rührt das Gemisch 3–4 Stdn. bei 40–50°. Verdünnen mit 200 ccm Wasser ergibt 39 g (89% d. Th.) roten Farbstoff.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S (443.2) Ber. C 51.45 H 3.84 N 15.80 O 21.65 S 7.21  
Gef. C 51.76 H 3.92 N 15.30 O 20.90 S 7.60

Erhitzt man 10 g dieses Farbstoffs mit derselben Menge kristallinem Chrom(III)-chlorid in 150 ccm Dimethylformamid/10 ccm 50-proz. wäbr. Natriumacetatlösung 30 Min. auf 120°, so erhält man beim Fällern mit Wasser 12 g einer grünen Chromkomplexverbindung.

[5-Nitro-phenol]-⟨2azo1⟩-[2-(β-acetyl-hydrazino)-6-sulfo-naphthalin]: 45 g (200 mMol) 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Brönner-Säure) werden diazotiert und in der Lösung von 100 g kristallinem Zinn(II)-chlorid in 50 ccm Salzsäure/1 l Wasser reduziert. Die in quantitativer Ausb. erhaltene 2-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(6) löst man in 160 ccm 5-proz. Natronlauge, verdünnt auf 3 l und läßt bei 50° im Laufe 1/2 Stde. 80 ccm Acetanhydrid zutropfen. Das Ende der Acetylierung erkennt man am Ausbleiben der Hydrazinreaktion (N<sub>2</sub>-Entwicklung mit Cu<sup>II</sup>-Salzen).

In diese Lösung läßt man bei 10–15° eine aus 31 g (200 mMol) 5-Nitro-2-amino-phenol, 600 ccm 6-proz. Salzsäure und 14 g Natriumnitrit bereitete Diazolösung einlaufen. Nach 5 stdg. Rühren bei 10–15° und 1–2-täg. Stehenlassen bei 20° lassen sich 83 g (86% d. Th.) roter Farbstoff absaugen.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S·2H<sub>2</sub>O (481.4) Ber. C 44.90 H 3.98 N 14.54 O 29.90 S 6.66  
Gef. C 44.3 H 3.43 N 14.18 O 30.0 S 6.52

Mit Kupfersalzen bildet dieser Farbstoff in Dimethylformamid spontan eine blaue, mit Zinksalzen eine blaugrüne Komplexverbindung. Chromsalze liefern in Diäthylenglykol bei 100° nach 10–15 Min. eine grüne Komplexverbindung.

\*) Von dieser Verbindung wurde uns von der Firma J. R. GEIGY AG, Basel, freundlicherweise 1 kg als Weihnachtsgeschenk (1958) zugeschickt.