

## 65. Über Formazyllkomplexe.

### II. Über die Kuppelungsprodukte von diazotierten *o*-Aminophenolen und Benzoyl-essig-*o*-carbonsäure

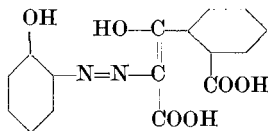
von R. Wizinger und H. Herzog.

(9. XII. 52.)

Das 1915 eingereichte D.R.P. 416 379<sup>1)</sup> der *CIBA* nimmt in der Entwicklungsgeschichte der komplexbildenden Farbstoffe einen besonderen Platz ein. Es schützt nämlich das Verfahren zur Erzeugung echter Töne auf der tierischen Faser, indem man mit fertigen Chromkomplexen von Azofarbstoffen in saurem Bade färbt. So wird das umständliche Färben auf Vorbeize oder das Nachchromieren erspart. Ein später entnommenes Patent, das DRP. 338 086<sup>2)</sup>, beansprucht ein Verfahren zur Darstellung von löslichen Chromkomplexen von Azofarbstoffen in alkalischem Medium. Diese beiden Patente leiten die Entwicklung der inzwischen so wichtig gewordenen Neolanfarbstoffe ein<sup>3)</sup>.

Von den zehn im DRP. 416 379 angeführten Farbstoffen sind acht *o*, *o'*-Dioxyazokörper. Erwähnt wird ferner das Kupplungsprodukt von diazotierter Naphthionsäure mit Salicylsäure und schliesslich ein etwas ungewöhnliches Produkt, der Farbstoff aus diazotiertem 4-Chlor-2-aminophenol und Benzoylessig-*o*-carbonsäure. Im etwas jüngeren DRP. 351 648<sup>4)</sup> wird ausserdem noch die Chromierung der Kupplungsprodukte von 4-Nitro-2-aminophenol resp. von Pikraminsäure mit Benzoylessig-*o*-carbonsäure erwähnt.

Die Patente sprechen nur von Azofarbstoffen. Demnach herrschte die Meinung, dass auch die Kupplungsprodukte von diazotierten *o*-Aminophenolen mit Benzoylessig-*o*-carbonsäure einfache Dioxyazo-farbstoffe seien im Sinne der Formel



<sup>1)</sup> Frdl. 14, 1500.

<sup>2)</sup> Frdl. 13, 511.

<sup>3)</sup> Schon 1912 hatte die *B.A.S.F.* die Darstellung löslicher Chromkomplexe von Oxyanthrachinonsulfosäuren und Oxyazofarbstoffen beschrieben, deren Verwendbarkeit zum Färben von Wolle nach Art der sauren Farbstoffe aber zunächst nicht festgestellt. Die Produkte wurden zur Herstellung von Tinten und für den Baumwolldruck empfohlen (D.R.P. 280505, 281859, 282647, 282987, 284855, 284856). Später hat dann auch die *B.A.S.F.* ein den Neolanfarbstoffen entsprechendes Sortiment entwickelt (Palatinechtfarbstoffe).

<sup>4)</sup> Frdl. 14, 983.

Anlässlich einer Unterhaltung über Formazylkomplexe<sup>1)</sup> wurde von Seiten der *CIBA Aktiengesellschaft* darauf hingewiesen, dass das gesamte Verhalten dieser Farbstoffe weit eher für eine Formazylstruktur spräche. Während bei allen übrigen Beispielen die Chromkomplexe auch durch Nachchromieren mit Dichromat auf der Faser erzeugt werden können, blässt nun hierbei dieser Farbstoff aus. Bekanntlich gehen Formazyle bei Oxydation in saurer Lösung in farblose Tetrazoliumsalsze über. Für einen Azokörper der angegebenen Struktur wäre kaum mehr als Gelb zu erwarten und für den Chromkomplex allerhöchstens Rot. Der Grundkörper ist aber bordeauxrot und der Cr-Komplex gelbstichig grün. Derartig starke bathochrome Effekte waren beim Chromieren von Dioxyazokörpern noch nie festgestellt worden, waren aber bei Dioxyformazylen von *R. Wizinger & A. Brulard* mehrfach beobachtet worden<sup>2)</sup>.

Es erschien daher reizvoll, die Konstitution des Farbstoffes aus Chloraminophenol und Benzoylessig-o-carbonsäure aufzuklären, um festzustellen, ob sich nicht unter den ersten Neolanen bereits Formazylfarbstoffe befänden.

In den genannten Patentschriften wird die Darstellung der Farbstoffe aus Benzoylessig-o-carbonsäure nicht beschrieben. Die Benzoyl-essig-o-carbonsäure ist zugänglich durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Kaliumacetat zu Phtalylessigsäure<sup>3)</sup> und anschliessende Aufspaltung mit Alkali<sup>4)</sup>. Der in der Literatur angegebene Zersetzungspunkt bedarf der Korrektur. Er liegt nicht, wie angegeben, bei ca. 270°<sup>5)</sup>, sondern bei 170°.

Schon die ersten Kupplungsversuche von diazotiertem Chloraminophenol mit Benzoylessig-o-carbonsäure im Molverhältnis 1 : 1 in alkalischer Lösung zeigten, dass es sich bei dem Farbstoff des Patentes nur um ein Kupplungsprodukt 2 : 1, d. h. um einen Formazylkörper handeln kann. Schliesslich ergab sich, dass man am besten in zwei Stufen arbeitet. Zunächst kuppelt man mit einem Mol diazotiertem Chloraminophenol in sodaalkalischer Lösung und dann mit dem zweiten Mol in stark ätzalkalischer Lösung. Die Gewinnung eines analysenreinen Produktes, gelang schliesslich durch sorgfältiges Umkristallisieren aus Eisessig + Wasser. Das Analysenergebnis lässt keinen Zweifel darüber, dass der Farbstoff ein Formazylkörper folgender Konstitution ist:

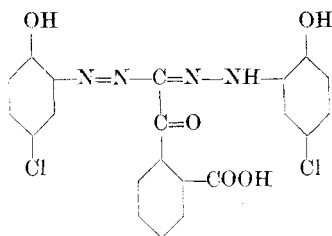
<sup>1)</sup> S. hierzu: *R. Wizinger & V. Biro*, *Helv.* **32**, 901 (1949); *R. Wizinger*, *Ang. Ch.* **61**, 35 (1949).

<sup>2)</sup> *A. Brulard*, *Diss.*, Basel 1951.

<sup>3)</sup> *S. Gabriel & A. Neumann*, *B.* **26**, 952 (1893).

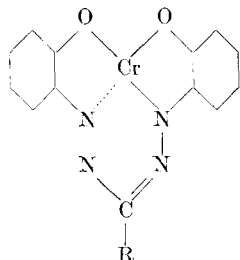
<sup>4)</sup> *S. Gabriel & A. Michael*, *B.* **10**, 1551 (1877).

<sup>5)</sup> *A. Michael & S. Gabriel*, *B.* **10**, 391 (1877); *S. Gabriel*, *B.* **17**, 2521 (1884); *W. Roser*, *B.* **17**, 2619 (1884).



In festem Zustand ist der Farbstoff dunkelbordeauxrot. In Alkohol löst er sich blaurot ( $\lambda_{\max}$  530  $m\mu$ ). Mit konz. Schwefelsäure tritt die für Formazyle charakteristische tiefe Halochromiefarbe auf (blaugrün). Die in Wasser praktisch unlösliche freie Farbsäure löst sich in Alkalien intensiv rotviolett.

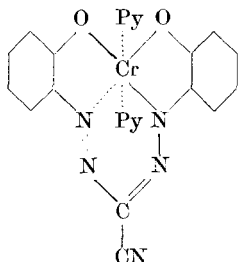
Den Chromkomplex stellten wir sowohl nach den Angaben des D.R.P. 338 086 mit einer alkalischen Lösung von Chromhydroxyd her, als auch nach D.R.P. 715 082 (*B.A.S.F.*, Erfinder *K. Holzach & H. Pfitzner*) durch Erwärmen mit Chromfluorid in Formamid, sowie schliesslich mit Trichlorotripyridinchrom in Pyridin. Die drei Chromkomplexe sind nicht identisch, aber einander sehr ähnlich. Sie lösen sich in Alkohol, Eisessig oder Pyridin grün mit verschiedener Nuance. Beachtlich ist, dass die Lage der Maxima durch die Natur der Lösungsmittel ziemlich stark beeinflusst wird, bis zu ca. 60  $m\mu$  (vgl. Experimenteller Teil). Da aber die Absorptionsbanden relativ flach sind, kommt die Verschiebung in subjektivem Farbeindruck nicht auffallend zum Ausdruck. Nach den erhaltenen Analysenzahlen kommt ein Atom Chrom auf einen Formazylrest. Die Komplexe enthalten mit Sicherheit die Gruppierung



Es darf als sicher gelten, dass diese Gruppierung eben gebaut ist<sup>1)</sup>. Ausserdem müssen in Diagonalstellung noch zwei Liganden vorhanden sein, da Chrom bekanntlich die Koordinationszahl 6 betätigt. Die Natur dieser Liganden variiert mit der Darstellung der Komplexe und kann etwa Pyridin,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Formamid,  $\text{OH}^-$  und anderes sein.

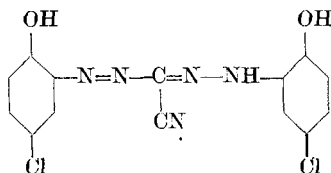
<sup>1)</sup> *R. Wizinger*, *Ang. Ch.* **61**, 35 (1949). — *H. von Tobel*, Diss., Basel 1952. — *A. Brulard*, l. c.

In der bereits erwähnten Dissertation von *A. Brulard* sind mehrere derartige tricyclische Chromkomplexe beschrieben, in denen Pyridin als Ligand auftritt, z. B.



Dieser Komplex steht konstitutionell dem unserigen sehr nahe und besitzt wie dieser grüne Farbe. *Brulard* hatte ebenfalls beobachtet, dass die Absorption der Komplexe stark vom Lösungsmittel abhängig ist.

Um nun zu einem Formazylykörper zu kommen, der denjenigen des D.R.P. 416 379 noch ähnlicher ist, wurde aus 4-Chlor-2-aminophenol und Cyanessigsäure folgendes Formazyly aufgebaut:



Es ist dem Formazyly aus Benzoylessig-o-carbonsäure in jeder Hinsicht ausserordentlich ähnlich. Die mesoständige Cyangruppe bewirkt lediglich einen hypsochromen Effekt von ca. 25  $m\mu$ . Die Unterschiede der subjektiven Farben sowohl der neutralen wie der alkalischen Lösungen beider Formazyle sind nur gering, ebenso die der Halochromiefarben. Auch hier stellten wir die Chromkomplexe nach den drei angegebenen Methoden her. Der mit Trichlorotripyridinchrom erhaltene Komplex zeigt zwei deutlich ausgeprägte Maxima bei 695 und 758  $m\mu$ . Es hat also im Gegensatz zum Grundkörper im Chromkomplex eine bathochrome Verschiebung stattgefunden. Die Ausfärbungen des mit alkalischem Chromhydroxyd erhaltenen Komplexes auf Wolle ist ebenfalls grün wie beim *CIBA*-Farbstoff, aber stark blautichig.

Ergänzend sei noch hinzugefügt, dass das Bis-oxyphenyl-meso-cyanformazan, unser Dichlorkörper, sowie der Formazylykörper aus Chloraminophenol und Benzoylessig-o-carbonsäure nahezu gleichfarbene Cu- (violett bis blau), Ni- (violettrot bis violett) und Co-Komplexe (blau bis blauviolett) geben.

Somit ist festgestellt, dass bereits vor rund 35 Jahren Formazylochromkomplexe als technisch interessante Farbstoffe empfohlen wurden, ohne dass ihre Konstitution erkannt war.

### Experimenteller Teil.

1. 2, 2'-Dioxy-5, 5'-dichlor-formazylo-carbonsäure. 30 g 4-Chlor-2-aminophenol (0,2 Mol) werden bei 50° in 42 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 300 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und nach Filtrieren bei -10° mit 14 g Natriumnitrit in 50 cm<sup>3</sup> Wasser diazotiert. Die Hälfte der Diazoniumlösung wird zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 21 g Benzoylessig-o-carbonsäure (0,1 Mol) und 150 g Kristallsoda in 300 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen und das Ganze im Dunkeln einen Tag stehengelassen. Dann fügt man unter Turbinieren 20 g festes NaOH zu und hält durch Zugabe von Eis auf 0°. Nun fügt man die zweite Hälfte der Diazoniumlösung hinzu und lässt zwei Tage im Eisschrank stehen. Der Formazylkörper wird abgenutscht und aus Eisessig + Wasser umkristallisiert.

Dunkelbordeauxrotes Pulver. Zersp. ca. 190°. Karminrot löslich in Alkohol, Dioxan, Eisessig, Aceton, Pyridin. Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. In Wasser unlöslich, mit Ammoniak und Alkali intensiv violette Lösung. Mit konz. Schwefelsäure tiefblaue Halochromie.

$\lambda_{\max}$ . 530 m $\mu$ in Alkohol			
$C_{21}H_{14}O_5N_4Cl_2$	Ber. C 53,29	H 2,98	N 11,84%
	Gef. „ 53,00	„ 2,84	„ 11,80%

Chromkomplexe. a) *Aus Chromhydroxyd*<sup>1)</sup>: 1,5 g frisch gefälltes lufttrockenes Chromhydroxyd werden bei 70° in 20 cm<sup>3</sup> 30-proz. Natronlauge gelöst und zu einer Paste aus 2,5 g Formazylkörper und 15 cm<sup>3</sup> 70° heissem Wasser gegeben. Das Gemisch wird 3 Std. am Rückfluss erhitzt (Ölbadtemp. 110°). Dann wird mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt, kurz aufgekocht und von nicht umgesetztem Chromhydroxyd abfiltriert. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt noch vorhandener freier Formazylkörper aus. Aus der nochmals abfiltrierten Lösung wird der Chromkomplex mit Kochsalz ausgesalzen. Zur weiteren Reinigung kann die freie Farbsäure mit verd. Salzsäure ausgefällt und nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wieder in das Natriumsalz umgewandelt werden.

Dunkelgrünes Pulver. Bis 300° noch nicht geschmolzen. Mit klarer grüner Farbe löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Lösung in Pyridin schmutzig grüngrau.

$\lambda_{\max}$ . 668 m $\mu$  (620 m $\mu$ ) in Eisessig; 678 m $\mu$  (630 m $\mu$ ) in Alkohol; 735 m $\mu$  (672 m $\mu$ ) in Pyridin.

b) *Aus Chromfluorid und Formamid*<sup>2)</sup>: Zu einer Lösung von 2 g des Formazyls in 50 cm<sup>3</sup> Formamid wird eine solche von 1 g Chromfluorid in 20 cm<sup>3</sup> Formamid gegeben. Nach vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und der Chromkomplex ausgesalzen.

$\lambda_{\max}$ . 660 m $\mu$  (610 m $\mu$ ) in Eisessig; 672 m $\mu$  (622 m $\mu$ ) in Alkohol; 725 m $\mu$  (668 m $\mu$ ) in Pyridin.

c) *Aus Trichlorotripyridinchrom*: Eine Lösung von je 2 g Formazylkörper und Trichlorotripyridinchrom<sup>3)</sup> in 100 cm<sup>3</sup> Pyridin wird eine Std. unter Rückfluss erhitzt und dann mit 200 cm<sup>3</sup> heissem Wasser versetzt. Der Chromkomplex fällt sofort aus. Reinigung durch vorsichtiges Umfällen aus heissem Pyridin und Wasser.

Dunkelgrünes Pulver. Bis 300° noch nicht geschmolzen. Lösungsfarben und Verlauf der Absorptionskurven sind nahezu denjenigen des Komplexes aus Formamid gleich.

$\lambda_{\max}$ . 663 m $\mu$  (616 m $\mu$ ) in Eisessig; 674 m $\mu$  (620 m $\mu$ ) in Alkohol; 720 m $\mu$  (680 m $\mu$ ) in Pyridin.

2. 2, 2'-Dioxy-5, 5'-dichlor-cyanformazylo. 30 g 4-Chlor-2-aminophenol werden wie unter 1. diazotiert. Andererseits wird eine Lösung von cyanessigsäurem

<sup>1)</sup> Siehe D.R.P. 338086, Frdl. 13, 511.

<sup>2)</sup> Vgl. D.R.P. 715082.

<sup>3)</sup> C. 1907, II, 778, P. Pfeiffer, Z. anorg. Ch. 55, 97 (1907).

Natrium hergestellt, welche in 50 cm<sup>3</sup> 10,6 g enthält<sup>1)</sup>. Hierzu wird unter Kühlen eine Lösung von 30 g NaOH in 80 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben. Bei 0° lässt man die Diazoniumlösung langsam zur alkalischen Lösung der Cyanessigsäure zufließen. Nach 4 Std. wird der Formazykörper mit Essigsäure ausgefällt. Reinigung durch Lösen in Alkohol und vorsichtigen Ausfällen durch Zusatz von mit Essigsäure angesäuertem Wasser.

Dunkelbordeauxrote, mikrokristalline Nadeln von Smp. 210°. Unlöslich in Wasser und Petroläther. Schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Löslich in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln mit blautichig roter Farbe. In Ammoniak intensiv blauviolette, in Alkali intensiv rotviolette Lösung. Mit konz. Schwefelsäure charakteristische tiefblaue Halochromie.

$\lambda_{\max.}$  504 m $\mu$  ( $\pm$  4 m $\mu$ ) in Alkohol.

$C_{14}H_9O_2N_5Cl_2$  Ber. C 48,02 H 2,59 N 19,85%  
Gef. „ 48,22 „ 2,66 „ 20,00%

Chromkomplex. Darstellung analog wie bei 1. aus Chromhydroxyd in alkalischer Lösung, aus Chromfluorid und Formamid und aus Trichlorotripyridinchrom.

Löslichkeitsverhältnisse und färberisches Verhalten analog wie bei 1.

$\lambda_{\max.}^2)$  700 m $\mu$  (650 m $\mu$ ) in Alkohol; 758 m $\mu$  (695 m $\mu$ ) in Pyridin.

*Cu-Komplex*: Eine Lösung von 2 g Formazykörper in 80 cm<sup>3</sup> Alkohol und eine mit wenig Eisessig angesäuerte konz. wässrige Lösung von 2 g Kupferacetat werden zusammengegeben, 5 Min. unter Rückfluss erhitzt und dann mit viel Wasser versetzt.

Dunkelblaues Pulver. Bei 350° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Ligroin, Benzol, Chloroform, Äther, mässig löslich in Alkohol, gut in Aceton und Pyridin. Farbe der Lösung violett bis blau. In Eisessig violettblau löslich (keine stärkere Aufspaltung). In konz. Schwefelsäure blausviolette Lösung.

$\lambda_{\max.}$  620 m $\mu$  in Alkohol.

*Ni-Komplex*: Darstellung wie beim Cu-Komplex.

Violettrottes Pulver. Bei 350° noch nicht geschmolzen. Ein wenig besser löslich als der Kupferkomplex. Farbe der alkoholischen Lösung violettrot. In Pyridin dunkelviolett. In Ammoniak und Alkali mässig löslich (rotviolett). Mit Eisessig Aufspaltung. In konz. Schwefelsäure tiefblaue Halochromie. Die alkoholische Lösung zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 550 m $\mu$ , daneben ein niedrigeres, flaches Maximum bei ca. 725 m $\mu$ .

*Co-Komplex*: 1,75 g Formazykörper in 65 cm<sup>3</sup> Alkohol und 2 g Kobaltacetat und 50 cm<sup>3</sup> 60-proz. Alkohol werden zusammen 1 Std. am Rückfluss erhitzt. Dann wird mit essigsäurehaltigem Wasser ausgefällt.

Dunkelblaues Pulver. Bei 350° noch nicht geschmolzen. In Wasser spurenweise löslich. Unlöslich in Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Mässig löslich in Alkohol, Aceton, Dioxan, Äther und Pyridin. Farbe der Lösung blau bis blauviolett. In Eisessig ohne Zersetzung löslich. In Alkali dunkelblauviolett, in Ammoniak grünlichblau löslich. In konz. Schwefelsäure tiefblaue Lösung.

$\lambda_{\max.}$  638 m $\mu$  in Alkohol.

### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass die grüne, beständige Chromkomplexe bildenden Kuppelungsprodukte aus diazotierten o-Aminophenolen und Benzoyl-essig-o-carbonsäure nicht wie bisher angenommen o,o'-Dioxyazokörper sind, sondern Formazystruktur besitzen.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.

<sup>1)</sup> Nach Angaben von Org. Syntheses, Collective Volume I, Second Edition, p. 181 unter Verdünnung der Lösung auf 1,2 l statt auf 1 l.

<sup>2)</sup> Des Cr-Komplexes aus Pyridin mit Trichlorotripyridinchrom.