

## SUMMARY

Investigations by X-ray and electron diffraction show that sodium chloride will be bound by casein, if the salt is added in aqueous solution to the protein and if the water is then removed under isothermal and nearly reversible conditions. This confirms earlier results obtained by water sorption measurements. The diffraction method is a simple and safe way for determining the maximum salt binding capacity of the protein. 90 to 95 moles of NaCl are bound by 10<sup>6</sup> g of casein, which is more than 80% of the amount calculated from the amino-acid composition of the protein.

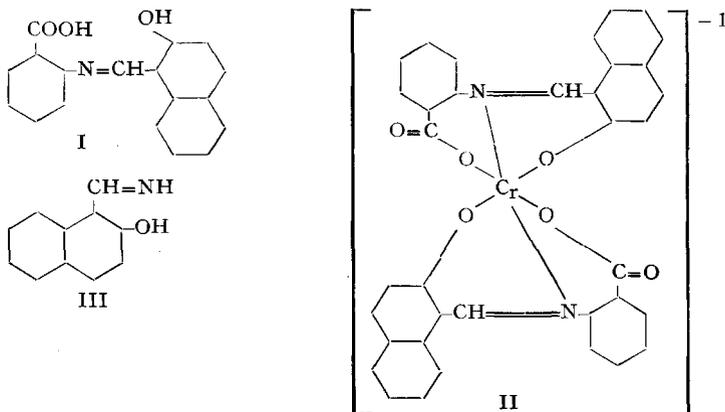
Institute für anorganische und organische Chemie  
der Universität Bern

### 95. Über isomere 1:2-Chromkomplexe aus der *o*-Carboxy-*o*'-hydroxy-azomethinreihe

von G. Schetty

(22. II. 62)

Nachdem wir Isomeriefälle bei 1:2-Chrom- und Kobalt-Komplexen aus *o*-Hydroxy-*o*'-carboxy-azofarbstoffen nachweisen konnten<sup>1)</sup>, interessierte uns die Frage nach den Verhältnissen bei den entsprechenden Chromkomplexen der Azomethinreihe. Diese Untersuchung schien uns schon deshalb sinnvoll, weil in diesen Komplexsystemen nur *ein* koordinierendes Stickstoffatom vorhanden ist. Damit wird eine Isomeriemöglichkeit, wie sie bei den Azoverbindungen durch Koordinieren des einen oder des anderen Stickstoffatoms denkbar ist<sup>2)</sup>, ausgeschlossen.



<sup>1)</sup> G. SCHETTY & W. KUSTER, Helv. 44, 2193 (1961). Der Name des diesem Komplex zugrunde liegenden Azokörpers, auf S. 2196, Zeile 4, als 1-(2'-Carboxy)-1'-(2''-hydroxynaphthyl)-azobenzol angegeben, wird jetzt durch Vereinbarung mit der Redaktion der H.C.A. in (2-Carboxyphenyl)-azo-(2-hydroxy-1-naphthalin) umgewandelt.

<sup>2)</sup> Diese Möglichkeit haben wir bis jetzt nicht diskutiert, da sie uns deshalb wenig wahrscheinlich schien, weil sie die Bildung je eines 7- und 5-Ringes voraussetzen würde. Die Ausbildung von 7-Ringen mit Chrom als Heteroatom ist durch Untersuchungen von H. PFITZNER (IG-FARBENINDUSTRIE, 11. wissenschaftl. Aka vom 20.5.1937; nach dem Krieg veröffentlichter interner Bericht der IG-FARBENINDUSTRIE) infrage gestellt worden.

Als Modell für die vorliegende Untersuchung wählten wir den 1:2-Chromkomplex II aus N-(2-Carboxyphenyl)-C-(2-hydroxy-1-naphtyl)-methylenimin (I), dem genaueren Analogon zum Komplex I unserer vorangegangenen Mitteilung<sup>1</sup>).

Wir erhielten auch hier ein Gemisch von 1:2-Chromkomplexen, aus dem wir 3 (die wir mit A, B und C bezeichnen) durch chromatographische Trennung in Substanz fassen und durch Erhitzen in Wasser ineinander überführen konnten. (Fig. 1.) Damit sind diese Komplexe als Isomere sichergestellt, die wir in Analogie zu den isomeren Komplexen der *o*-Hydroxy-*o*'-carboxy-azoreihe als Stereoisomere ansprechen.

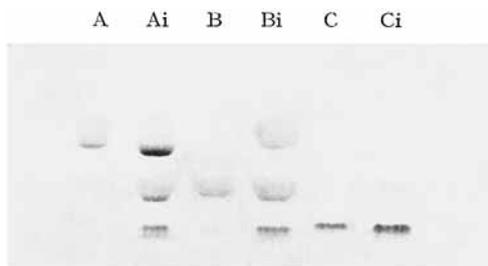


Fig. 1. Anthranilsäure + 2-Hydroxy-1-naphtaldehyd 1:2-Cr-Komplex (II). Isomerisierung der Fraktionen A-C in Wasser

A, B, C = reine Isomere

Ai, Bi, Ci = Isomere A, B und C nach Isomerisieren.

Im Gegensatz zu den isomeren 1:2-Komplexen aus Anthranilsäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol war die Trennung der vorliegenden Azomethinkomplexe an Alox schwieriger. Die Wandergeschwindigkeit der einzelnen Komplexe ist geringer, zudem bildeten sich nur «verwaschene», undeutlich sich trennende Zonen aus, von denen sich eine als ein (nicht näher untersuchter) Komplex aus 2-Hydroxy-1-naphtaldehyd + Formamid, dem für die Chromierung verwendeten Lösungsmittel) erwies.

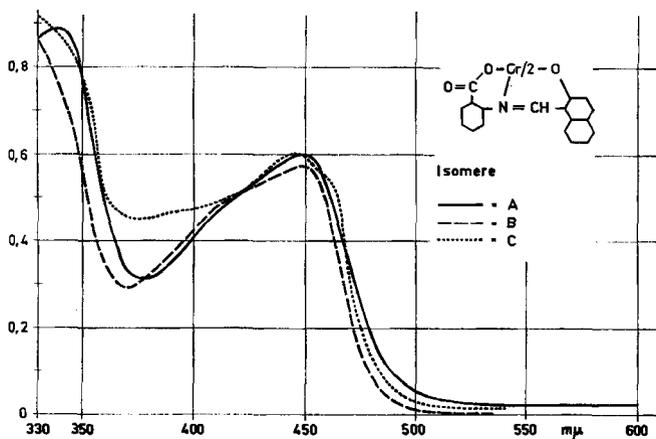
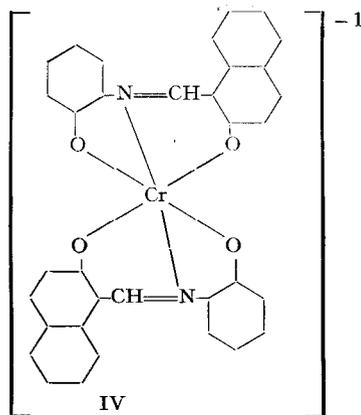


Fig. 2. Absorptionsspektren der Komplexe A-C in Methanol  
Konzentration für B =  $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

Wie die entsprechenden Chromkomplexe aus der *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-azoreihe, unterscheiden sich auch hier die einzelnen Isomeren durch ihre Absorptionsspektren, wenngleich nicht so ausgesprochen im sichtbaren, deutlich jedoch im unsichtbaren kurzwelligen Spektralbereich (Fig. 2).

Nach diesen Ergebnissen untersuchten wir den zum Komplex II analogen 1:2-Chromkomplex IV der *o, o'*-Dihydroxyazomethinreihe. Weder erhielten wir Anhaltspunkte für die Bildung von Isomeren, noch liess der Komplex nach längerem Erhitzen in Wasser chromatographisch weitere Zonen erkennen, die als Isomere hätten angesprochen werden können. Auch dieser Befund geht vollkommen parallel mit den Erfahrungen am 1:2-Chromkomplex aus *o*-Aminophenol  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphтол<sup>1)</sup>.



### Experimenteller Teil

Die Azomethinfarbstoffe wurden durch Erhitzen von äquimolaren Mengen Anthranilsäure bzw. 2-Aminophenol mit 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd während ca. 2 Std. in Äthylalkohol unter Rückfluss dargestellt. Sie kristallisierten beim Erkalten in guten Ausbeuten aus.

**Die verwendeten Azomethinfarbstoffe.** – *Anthranilsäure + 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (I)*. Gelbes Pulver aus Methylcellosolve. Smp. 256–257°<sup>3)</sup>.

$C_{18}H_{13}O_3N$  Ber. C 74,20 H 4,50 N 4,81% Gef. C 73,37 H 4,37 N 4,81%

*2-Aminophenol + 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd*. Gelbe Kristalle aus Methylcellosolve + Essigester. Smp. 255–256°.

$C_{17}H_{13}O_2N$  Ber. C 77,54 H 4,98 N 5,32% Gef. C 77,57 H 4,93 N 5,41%

**Versuche mit Chromkomplexen.** – *1:2-Chromkomplex Anthranilsäure + 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (II), Trennung in Isomere*. 29,1 g Farbsäure (0,1 Mol) wurden in einem Gemisch von 500 ml Formamid und 100 ml Methylcellosolve mit 0,55 Mol Chromacetat  $\frac{5}{4}$  Std. auf 100–105° erhitzt. Die lindengrüne Lösung wurde auf 2 l heisse 20-proz. Kochsalzlösung gegossen, mit 2,5 ml konz. Salzsäure schwach kongoblau gestellt, nach Erkalten abfiltriert, der Niederschlag mit 1,5 l 20-proz. Kochsalzlösung neutral gewaschen und getrocknet: 25 g grüngelbes Pulver. Die chromatographische Reinigung bzw. Trennung der Isomeren wurde an Alox nach BROCKMANN (Höhe der Säule 125 cm, Durchmesser 6 cm) durchgeführt. Das Rohprodukt wurde in 125 ml Methylcellosolve bei 80° grösstenteils gelöst, die Lösung von einem dunkelgrauen Rückstand filtriert, an der Säule adsorbiert und letztere mit 30 l eines Gemisches von Aceton/Methanol (10:1 Vol.-Teile) zur gründlichen Entfernung des Lösungsmittels und wandernder Verunreinigungen durchgespült. Das Spülluat war schwach gelb gefärbt. Danach wurde mit 2 l Aceton/Methanol (1:1) ent-

<sup>3)</sup> Alle Smp. im «BÜCHI»-Schmelzpunktapparat bestimmt, nicht korrigiert.

wickelt und aus der ziemlich unscharfen Zone der mittlere, farbstärkste Teil getrennt aufgefangen und bei ca. 10° im Vakuum zur Trockne verdampft und schliesslich im Vakuum bei 180–190° getrocknet. Dunkelolives Pulver.

Ber. N:C:Cr = 2:36:1    Gef. C 62,45    H 3,45    N 4,06    Cr 7,51%  
 Gef. N:C:Cr = 2:35,9:0,996

Die Substanz erwies sich im Dünnschicht-Chromatogramm als nicht ganz einheitlich (teilweise Isomerisierung durch die Aufarbeitung), weshalb 0,1 g nochmals an Alox (nach BROCKMANN; Länge der Säule 40 cm, Durchmesser 1 cm) gereinigt wurde, worauf das Produkt sich als chromatographisch einheitlich erwies (= Komplex A).

Beim Weiterentwickeln mit Aceton/Methanol (1:1) wurden nach 13 l eines hellgelben, einheitlichen Zwischeneluats (verworfen) 25 l eines chromatographisch weitgehend einheitlichen Eluats aufgefangen. Dieses wurde bei Raumtemperatur unter Vakuum im Rotationsverdampfer auf 110 ml eingengt, wobei ein gelbes Pulver auskristallisierte, das filtriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum bei 180–190° getrocknet wurde. Ockergelbes Pulver (= Komplex B). Im Dünnschicht-Chromatogramm einheitlich.

Gef. C 59,14    H 3,17    N 3,87    Cr 7,26%  
 Gef. N:C:Cr = 2:35,6:1,01

Danach wurde mit 20 l Methanol entwickelt, das schmutzig gelbe Eluat auf 80 ml eingengt, das ausgefallene Pulver abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum bei 140–150° getrocknet. Olives Pulver (= 1:3 (?) -Komplex aus III).

Gef. C 55,08    H 3,53    N 5,83    Cr 6,52%  
 Gef. N:C:Cr = 3:33,1:0,904

Das nun nachlaufende Eluat (35 l Methanol) entsprach einer Zone, die sich über die ganze Säule verteilte, die nur allmählich farbschwächer wurde, ohne völlig zu verschwinden. Das Eluat wurde im Rotationsverdampfer auf 80 ml eingengt, das dabei ausgefallene kristalline Pulver abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 180–190° getrocknet. Olivegelbes Pulver.

Gef. C 38,24    H 2,81    N 2,37    Cr 4,83%  
 Gef. C:N:Cr = 36:1,87<sup>4)</sup>:1,04

Die Substanz hatte durch den Aufkonzentrierprozess wieder A und B gebildet. Sie wurde daher nochmals chromatographiert (Methanol als Entwickler), wobei die beiden vorlaufenden Zonen (A+B) verworfen wurden. Nach dieser Reinigung war der Komplex chromatographisch rein (= Komplex C).

*Isomerisierung von IIA, IIB und IIC.* 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. 1).

*1:2-Chromkomplex o-Aminophenol + 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (IV).* Chromierung in Formamid, 6 Std. 100–105°. Rohprodukt durch zweimalige Chromatographie an Alox gereinigt, bei 90–100° im Vakuum getrocknet. Braunes Pulver.

Gef. N 3,87    Cr 7,06%  
 Ber. Cr:N = 1:2    Gef. Cr.:N = 1:2,04

Ich danke die Mikroanalysen unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, und die Chromanalysen unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH.

#### SUMMARY

N-(2-Carboxyphenyl)-C-(2-hydroxy-1-naphthyl)-methylenimine, which is an analogue of (2-carboxyphenyl)-azo-(2-hydroxy-1-naphthalene), is shown to form several isomeric 1:2-chromium complexes, which are stereoisomers.

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

<sup>4)</sup> Entspricht einem absoluten Fehler von -0,16% N, welcher innerhalb der Fehlergrenze liegt!