

Salzsäure aus. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird der Benzolrückstand im Vakuum destilliert. Die Fraktion $107^\circ/0,01$ Torr, 9,05 g, ist ein gelbes Öl, das sich in Alkohol in Gegenwart von Pd-Kohle bei Normaldruck und Raumtemperatur nicht hydrieren lässt und bei 2-stündigem Kochen unter Rückfluss mit verd. Salzsäure nicht verändert. Das Gas-chromatogramm weist neben dem Hauptpek noch vier schwache Pike auf. Molekulargewicht nach RAST: 260. Die Werte der Elementaranalyse liegen zwischen den Werten für Pyridyl-dipiperidinoäthan und den Multiplen von Pyridyl-piperidino-äthylen, was aus dem Ergebnis des Gas-chromatogrammes¹⁾ verständlich ist. $n_D^{20} = 1,5590$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_3$ (273,43) Ber. C 74,68 H 9,95 N 15,37%

$(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2)_n$ ($n \cdot 188,28$) Ber. C 76,55 H 8,57 N 14,82% Gef. C 75,74 H 8,90 N 15,28%

Pikrat: Smp. $210\text{--}213^\circ$ (Zers.). Hydrochlorid: schäumt bei 121° .

1-(3-Pyridyl)-2-piperidino-äthylen (XI): 4,1 g 3-Pyridylacetylen werden mit 5,6 g Piperidin im Einschlussrohr 4 Std. auf 170° erwärmt. Das überschüssige Piperidin wird im Vakuum entfernt. Im Hochvakuum destillieren dann bei $98^\circ/0,01$ Torr 5,8 g eines gelben Öles. (Bei wiederholter Destillation tritt Verharzung ein.) Ausbeute 76%; $n_D^{20} = 1,5980$. Nach dem IR.-Spektrum¹⁾ scheint es sich um die *trans*-Form zu handeln. Intensive Bande bei $10,7 \mu$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (188,28) Ber. C 76,55 H 8,75 N 14,88% Gef. C 76,23 H 8,27 N 14,39%

Ein Pikrat ist nicht darstellbar; es tritt beim Stehen der zuerst ausfallenden Produkte starke Verharzung ein. Die Hydrolyse mit HCl gibt nach der Neutralisation ein Harz, was für die Bildung von Pyridylacetaldehyd spricht.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire microchimique, Ecole de Chimie, Genève, ausgeführt.

SUMMARY

Tertiary enamines of β -(3-pyridyl)- β -oxo-propionic ester, not attainable by the normal route, are prepared using β -(3-pyridyl)- β -chloro-acrylic ester as an intermediate. The direct reaction of β -(3-pyridyl)- β -oxo-propionic ester with secondary amines yields the corresponding β -keto-amines. 3-(1-Chlorovinyl)-pyridin by reaction with piperidin yields no enamine but 1-(3-pyridyl)-1,2-dipiperidino-ethane.

Institut für organische Chemie
der Universität Bern

117. Zur Frage isomerer 1:2-Chromkomplexe der *o,o'*-Dihydroxyazo-Reihe

von G. Schetty

(8. III. 62)

Bei 1:2-Chrom- und -Kobalt(III)-Komplexen aus den *o*-Hydroxy-*o'*-carboxyazo-¹⁾ bzw. -azomethin-²⁾-Reihen haben wir mit Hilfe der Chromatographie Isomeriefälle nachweisen können. Bei Komplexen aus den entsprechenden *o,o'*-Dihydroxyazo- bzw. -azomethin-Farbstoffen ist dieser Nachweis nicht gelungen¹⁾²⁾. Wir postulierten als Arbeitshypothese, dass die für die chromatographischen Unterschiede verantwortlichen Stellen in den metallisierten polaren Gruppen R-O- und R-OOC- zu

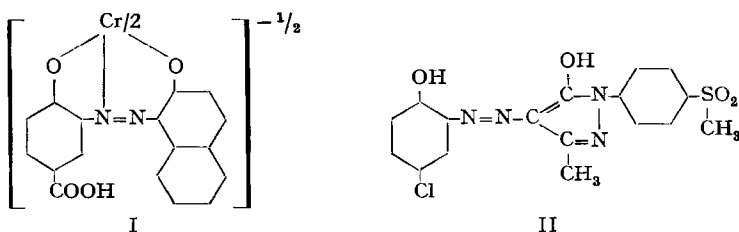
¹⁾ G. SCHETTY & W. KUSTER, Helv. 44, 2193 (1961).

²⁾ G. SCHETTY, Helv. 45, 809 (1962).

suchen sind. Mit später aufgebauten Modellen (Anthranilsäure-methylester \rightarrow β -Naphthol und 2-Aminoanisol \rightarrow β -Naphthol) konnten wir diese Theorie auch gut stützen. Wir schlossen weiter, dass in den *o,o'*-Dihydroxyazo-1:2-Komplexen durch Verlust der von der R-O-Gruppe sich unterschiedlich verhaltenden R-OOC-Gruppe die sterischen Unterschiede in den Isomeren chromatographisch nicht mehr manifest werden könnten, und daher ihr Nachweis chromatographisch nicht mehr gelinge. Die Frage, ob die *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffe überhaupt isomere 1:2-Komplexe ausbilden, blieb aber trotzdem offen.

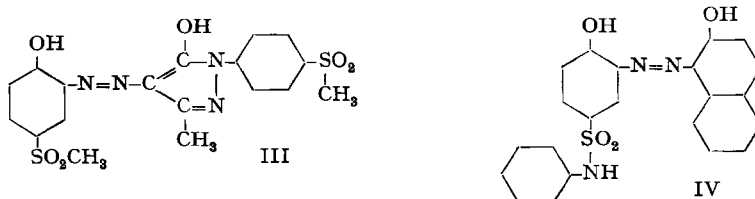
Im Bestreben, hier Klarheit zu schaffen, gingen wir von folgenden Überlegungen aus: Wenn tatsächlich beim Ersetzen der metallisierten Carboxygruppen durch Hydroxyreste die chromatographischen Unterschiede aufgehoben würden (nach den PFEIFFER'schen Modellen³⁾ stehen dann alle Hydroxyreste in *cis*-Stellung zueinander), müssten dagegen extern eingeführte, polare Substituenten die chromatographische Trennung allfälliger Isomere ermöglichen. Diese Substituenten, am äusseren Ende eines Hebels sitzend, machen die durch Verschiebung am Vakenzoktaeder entstandenen Abstandsunterschiede in übersetztem Masse mit und sollten dadurch chromatographisch sich auswirkende Unterschiede zwischen den einzelnen Isomeren ergeben.

Der 1:2-Chromkomplex von 4-Carboxy-2-aminophenol \rightarrow β -Naphthol (I), welcher die Carboxylgruppe



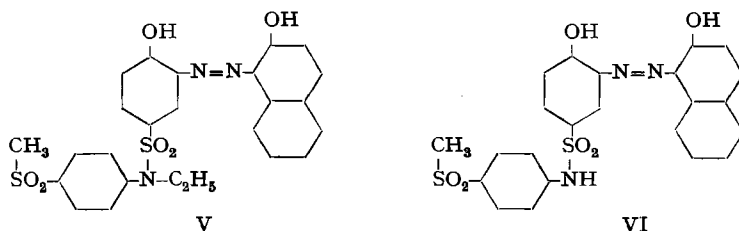
als markierende Gruppe enthält, erwies sich in Vorversuchen wegen mangelnder Wanderfähigkeit an Alox verschiedener Qualität als ungeeignet.

Die 1:2-Chromkomplexe aus den Pyrazolonfarbstoffen II und III mit der polaren Methylsulfongruppe waren im Chromatogramm einheitlich. Dagegen liess der in Formamid chromierte Azofarbstoff 2-Aminophenol-4-sulfanilid \rightarrow β -Naphthol (IV) in der Dünnschicht-Chromatographie mehrere Zonen erkennen, die sich dann allerdings an der Alox-Säule derart schlecht trennten, dass nur mit Mühe zwei Zonen in sehr geringen Mengen gefasst werden konnten, die nur eine qualitative spektroskopische Untersuchung erlaubten. Ihre Absorptionskurven im sichtbaren Bereich waren kongruent, weshalb sich die Vermutung, es könnte sich um Isomere handeln, nicht rechtfertigt.

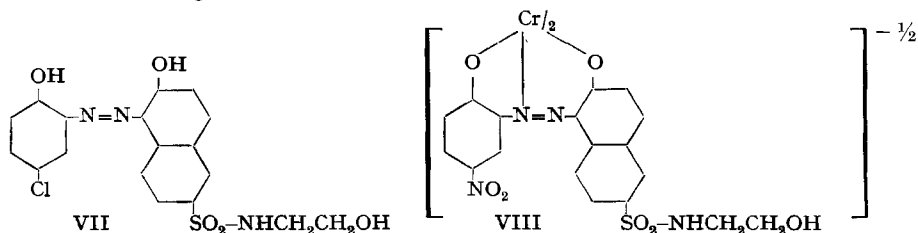


³⁾ P. PFEIFFER & S. SAURE, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 935 (1941).

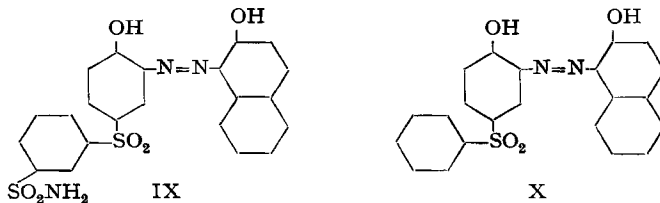
Im Dünnschicht-Chromatogramm ähnlich verhielten sich die Chromierprodukte aus den Farbstoffen V und VI: Neben einer starken Hauptzone wiesen sie mehrere schwache Nebenzonen auf, die jedoch präparativ nicht gefasst werden konnten.



Der im Naphtolkern «markierte» Farbstoff VII ergab nach Chromieren in Formamid ein präparativ nicht trennbares Gemisch von Chromkomplexen, das auch nicht auf die Formel des 1:2-Komplexes stimmte und offensichtlich ein Gemisch von Reaktionsprodukten mit Formamid (Reaktionen mit der Sulfäthanolamidgruppe) vorstellte. Die Chromierung erforderte eine Zeitdauer von 23 Std.! Dagegen erwies sich der analoge 1:2-Chromkomplex VIII, dessen Bildung in Formamid bereits nach $3\frac{1}{2}$ Std. fertig war, als einheitlich. Somit konnten auch in diesen beiden Beispielen keine Isomeren nachgewiesen werden.



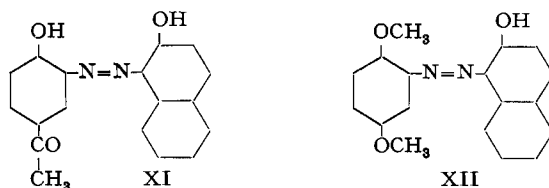
In der *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-azoreihe war der chromatographische Trenneffekt durch die im Naphtolrest 6-ständige Sulfäthanolamidgruppe auffallend verstärkt worden!¹⁾ Der Azofarbstoff IX ergab nach Chromierung in Formamid im Dünnschicht-Chromatogramm mehrere Zonen, deren eine wir chromatographisch anreichern konnten. Dass Farbstoff X, dem die Markierung in 3'-Stellung zur Sulfongruppe



fehlt, unter den gleichen Chromierbedingungen zu einem chromatographisch einheitlichen Produkt führte, liess vermuten, die gefassten Komplexe aus IX könnten Isomere vorstellen. Die schlecht stimmenden Analysen des Komplexes stellen jedoch eine solche Annahme in Zweifel, und durch die folgenden Untersuchungen können sie mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden: Durch längeres Erhitzen des

Produktes in Formamid bildete sich wieder das ursprüngliche Zonengemisch aus, dagegen veränderte es sich nicht beim Erhitzen in Glykol. Schliesslich wurde durch Metallisieren mit Disalicylatochromiat in Wasser ein weitgehend einheitliches, auf den 1:2-Komplex stimmendes Chromierprodukt erhalten. Alle diese Fakten sprechen wieder für eine unter dem Einfluss von Formamid zustandegekommene chemische Veränderung des Komplexes, die offenbar am Sulfamidstickstoff stattgefunden hat. Tatsächlich ergibt auch Toluolsulfamid bei längerem Erhitzen in Formamid Reaktionsprodukte, die wir allerdings nicht näher untersucht haben.

Nach diesen Ergebnissen erhitzen wir die durch Analysen sichergestellten und chromatographisch einheitlichen 1:2-Chromkomplexe aus IX, XI und XII⁴⁾ während längerer Zeit in Wasser zum Sieden. Bei allen diesen Versuchen konnten im Dünnschicht-Chromatogramm nur Spuren von Nebenzonen nachgewiesen werden, die jedoch wegen ihrer äusserst geringen Menge noch nicht weiter untersucht werden konnten.



Alle diese Versuche machen es sehr wahrscheinlich, dass die *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffe, im Gegensatz zu den *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-azo- und -azomethin-Farbstoffen ausschliesslich oder mindestens in stark überwiegendem Mengenverhältnis 1:2-Chromkomplexe ausbilden, welche einer sterisch einheitlichen Form entsprechen.

Experimenteller Teil

Die **Monoazofarbstoffe** wurden durch soda-alkalische Kupplung bei 0–3° dargestellt, als Natriumsalze isoliert und ohne weitere Reinigung in die Komplexe übergeführt. Die Farbstoffe VII–IX, XI und XII hingegen wurden als freie Farbsäuren umkristallisiert und analysiert.

4-Chlor-2-aminophenol → *2-Naphthol-6-sulfäthanolamid* (VII). Rotoranges Kristallpulver aus Alkohol. Smp. 273°.

$C_{18}H_{16}O_5N_3ClS$ Ber. C 51,23 H 3,82 N 9,97% Gef. C 50,83 H 3,77 N 10,06%

4-Nitro-2-aminophenol → *2-Naphthol-6-sulfäthanolamid* (Basis für VIII). Rotes Pulver aus Cellosolve + Alkohol. Smp. 275–277° (Zers.).

$C_{18}H_{16}O_7N_4S$ Ber. C 49,98 H 3,73 N 12,97% Gef. C 49,60 H 3,75 N 13,04%

2-Aminophenol-4-(phenylsulfon-3'-sulfamid) → *β-Naphthol* (IX). Rotbraunes Pulver aus Eisessig. Smp. 257–258° (Zers.).

$C_{22}H_{17}O_6N_3S_2$ Ber. C 54,62 H 3,55 N 8,69 S 13,27%
 Gef. „ 54,29 „ 3,69 „ 8,49 „ 13,15%

4-Acetyl-2-aminophenol → *β-Naphthol* (XI). Braunrote Kriställchen. Smp. 241°.

$C_{18}H_{14}O_3N_2$ Ber. C 70,56 H 4,61 N 9,15% Gef. C 70,42 H 4,51 N 9,08%

2-Aminohydrochinon-dimethyläther → *β-Naphthol* (XII). Rotbraunes Pulver aus verd. Essigsäure. Smp. 158–159°.

$C_{18}H_{16}O_3N_2$ Ber. C 70,11 H 5,23 N 9,09 OCH_3 20,14%
 Gef. „ 70,19 „ 5,06 „ 9,18 „ 20,13%

⁴⁾ Durch Entmethoxylierung den Komplex des entsprechenden *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffs bildend.

Die **1:2-Chromkomplexe** wurden, wo keine besonderen Angaben gemacht werden, bei 100–105° mit Chromacetat in Formamid dargestellt und durch präparative Chromatographie an Alox (nach BROCKMANN) gereinigt. Bei den Komplexen aus II–VI verzichteten wir auf die Analyse.

1:2-Cr-Komplex aus 4-Chlor-2-aminophenol \rightarrow *2-Naphtol-6-sulfäthanolamid (VII)*. Chromierdauer 23 Std. Gereinigter Komplex am Dünnschicht-Chromatogramm uneinheitlich. Offensichtlich teilweise Reaktion mit Formamid.

Gef. N 8,77 Cl 8,19 Cr 5,09%
Ber. Cr:N:Cl = 1:6:2 Gef. Cr:N:Cl = 1:6,40:2,37

1:2-Cr-Komplex aus 4-Nitro-2-aminophenol \rightarrow *2-Naphtol-6-sulfäthanolamid (VIII)*. Chromierdauer 3 $\frac{1}{2}$ Std. Chromatogramm einheitlich.

Gef. Cr 4,38 N 9,58%
Ber. Cr:N = 1:8 Gef. Cr:N = 1:8,12

1:2-Cr-Komplex aus 2-Aminophenol-4-(phenylsulfon-3'-sulfamid) \rightarrow *β -Naphtol (IX)*. a) Metallisierung in Formamid während 6 Std. Der chromatographisch gereinigte Komplex erwies sich im Dünnschicht-Chromatogramm als uneinheitlich. Die Analyse beweist, dass es sich um ein Reaktionsgemisch mit Formamid handeln muss.

Ber. Cr:C:N = 1:44:6 Gef. Cr:C:N = 1:49,9:6,38

Nach nochmaliger chromatographischer Reinigung blieben die Analysenwerte im Prinzip gleich: Gef. Cr:C:N = 1:49,3:6,23.

b) Metallisierung in Wasser mit Natriumdialicylatochromiat während 40 Std. beim Siedepunkt ergab ein chromatographisch weitgehend einheitliches Produkt, das durch Chromatographie einheitlich erhalten wurde

Gef. C 46,05 H 2,77 N 7,30 S 10,76 Cr 4,36%
Ber. N:C:S:Cr = 6:44:4:1 Gef. N:C:S:Cr = 6:44,2:3,86:0,97

1:2-Cr-Komplex aus 2-Aminophenol-4-phenylsulfon \rightarrow *β -Naphtol (X)*. Chromierdauer 14 Std. Chromatographiert.

Gef. C 57,84 H 3,35 N 6,08 Cr 5,31%
Ber. N:C:Cr = 4:44:1 Gef. N:C:Cr = 4:44,4:0,95

1:2-Cr-Komplex aus 4-Acetyl-2-aminophenol \rightarrow *β -Naphtol (XI)*. Die Metallisierung in Formamid führte zu einem in org. Lösungsmitteln völlig unlöslichen Pulver, das offensichtlich nicht dem 1:2-Komplex entsprach. Hingegen führte die Metallisierung mit Natriumdialicylatochromiat in Wasser (Chromierdauer 16 Std.) zum Ziele.

Gef. C 59,25 H 4,01 N 7,68 Cr 7,09%
Ber. Cr:N:C = 1:4:36 Gef. Cr:N:C = 1:4,03:36,2

1:2-Cr-Komplex aus Aminohydrochinon-dimethyläther \rightarrow *β -Naphtol (XII)*. Durch entmethoxylierende Chromierung in Formamid, 20 Std. 135–140°. Das Rohprodukt wurde durch zweimalige Chromatographie an Alox von grauen Zersetzungsprodukten gereinigt.

Gef. N 7,81 OCH₃ 8,51 Cr 7,10%
Ber. N:OCH₃:Cr = 4:2:1 Gef. N:OCH₃:Cr = 4:1,97:0,979

Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chromanalysen unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH.

SUMMARY

It is shown that, in contrast to the *o*-carboxy-*o'*-hydroxy-azo- and -azomethine dyestuffs, the *o*,*o'*-dihydroxy-azo dyestuffs form exclusively, or at least mainly, sterically homogeneous 1:2-chromium complexes.

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY A.G., Basel
Farbstoffabteilung