

angegeben mit methanolischer Salzsäure verestert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an Kieselgel (MERCK) mit Chloroform chromatographiert. Das erhaltene Lactam wurde durch Kristallisation aus Aceton-Pentan und Sublimation bei 160–170° (Metallbad) unter 0,001 Torr gereinigt. Smp. 205–207°.

$C_{21}H_{24}O_3N_2$ (352,42) Ber. C 71,57 H 6,86% Gef. C 71,78 H 6,86%

UV.-Spektrum (96-proz. Alkohol): λ_{max} in $m\mu$ ($\log \epsilon$): 246 (3,86), 294 (3,42); λ_{min} in $m\mu$ ($\log \epsilon$): 225 (3,48), 296 (2,95). – IR.-Spektrum ($CHCl_3$): 3333 cm^{-1} (NH); 1736 cm^{-1} (C-COOCH₃); 1637 cm^{-1} (Sechsring-Lactam).

4. Blindversuche. – Bei vierstündigem Erhitzen von Pleiocarpinin in Chloroform unter Durchleiten von Luft entstand keine Spur des Pleiocarpinilams; ebensowenig bildete sich das Lactam, als man Pleiocarpin in Chloroform-Methanol mit Silicagel oder neutralem Aluminiumoxid in offenen Bechergläsern unter gelegentlichem Umschütteln 14 Tage am Licht stehen liess. Ein frischer Methanolextrakt der Wurzelrinde von *Pl. mutica* wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Chloroform behandelt, der Chloroformauszug an Silicagel chromatographiert und das die rasch wandernden Alkaloide enthaltende Eluat eingeeengt. Dünnschichtchromatographisch liess sich Pleiocarpinilam nachweisen.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus den Apocynaceen *Pleiocarpa tubicina* STAPP, *Pleiocarpa mutica* BENTH. und *Hunteria eburnea* PICHON wurden als erste natürliche Vertreter von N_(b)-Lactamen von Indolalkaloiden Pleiocarpinilam und Kopsinilam der Strukturformel VI bzw. VII isoliert.

Organisch-chemisches Institut der Universität, Zürich.

129. Über die räumliche Anordnung von 1:2-Metallkomplexfarbstoffen der Azo- und Azomethin-Reihe

von G. Schetty

(12. III. 62)

Isomerie konnte bis jetzt nur in solchen 1:2-Chrom- und Kobalt(III)-Azo- und -Azomethin-Komplexen nachgewiesen werden, in welchen die zum Azo- oder Azomethin-System in *o, o'*-Stellung stehenden metallisierenden Liganden die Hydroxy- und die Carboxy-Gruppen vorstellen. Bei den analogen *o, o'*-Dihydroxy-azo- und -azomethin-Systemen^{1) 2)} konnten keine isomeren 1:2-Komplexe gefunden werden. Auch konnte gezeigt werden, dass in der Regel auch keine entstehen³⁾. Dieses unterschiedliche Verhalten lässt sich nur damit erklären, dass die erstgenannten Komplexe «Sandwiche» ausbilden und dass in den zweiten Komplextypen die beiden metallisierten Farbstoffe senkrecht zueinander stehen (DREW-PFITZNER-Form)⁴⁾ und so, mit Ausnahme der hier nicht zur Diskussion stehenden Spiegelbildisomerie, keine Isomeriemöglichkeiten offen lassen. Diese Gegebenheiten brachten uns auf die Idee, den Grund für die offensichtlich unterschiedliche räumliche Anordnung in

¹⁾ G. SCHETTY & W. KUSTER, Helv. 44, 2194 (1961).

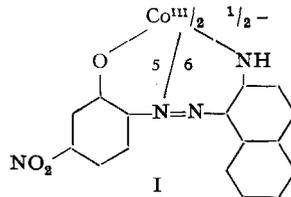
²⁾ G. SCHETTY, Helv. 45, 809 (1962).

³⁾ G. SCHETTY, Helv. 45, 1026 (1962).

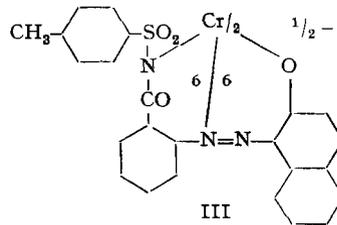
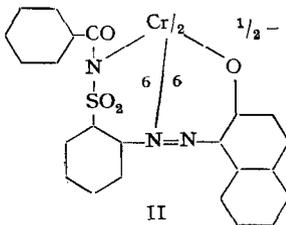
⁴⁾ Vgl. zu diesen Begriffen SCHETTY & KUSTER¹⁾.

der Verschiedenheit der Ringsysteme zu suchen: Während die *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-azo(azomethin)-Farbstoffe mit dem Metallatom annellierte 6-6-Ringe bilden, besteht das Komplexsystem aus den *o, o'*-Dihydroxy-azo(azomethin)-Farbstoffen aus 5-6-Ringen.

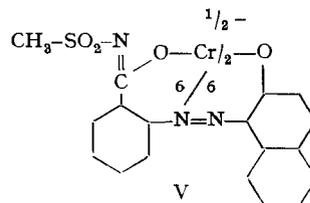
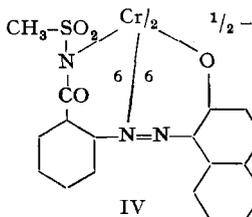
Als weiteres 5-6-Ring bildendes System untersuchten wir noch einen Farbstoff aus der *o*-Hydroxy-*o'*-amino-azo-Reihe (Kobaltkomplex I) und konnten auch tatsächlich hier keine Isomeren beobachten.



Insbesondere interessierte nun das Verhalten weiterer Azosysteme, welche 6-6-Ringkomplexe ausbilden. Der Farbstoff 2-Aminobenzol-sulfonyl-benzoylamid \rightarrow β -Naphthol, der einen 1:2-Chromkomplex der Formel II ausbilden sollte, erwies sich für unsere Fragestellung als ungeeignet, da er ein Gemenge von Chromkomplexen ergab, die nicht sauber getrennt werden konnten. Dagegen gelang die Isolierung eines



Gemisches von 1:2-Chromkomplexen, das auf die Formel von III stimmte, das wir jedoch nicht weiter trennen konnten. Schliesslich gelang die Isolierung zweier Komplexe der Formel IV, von denen einer chromatographisch rein (Komplex A),



der andere chromatographisch annähernd rein war (Komplex B), die sich ineinander überführen liessen und somit Isomere vorstellten (Fig. 1).

Allerdings waren hier die Untersuchungen dadurch erschwert, dass bei der Darstellung und bei der Isomerisierung von IV stets noch die Komplexe aus Anthranilsäure \rightarrow β -Naphthol mitgebildet wurden. Auch war das Gemisch stets durch den chromatographisch nicht leicht abtrennbaren, nicht metallisierten Ausgangsfarbstoff verunreinigt (Fig. 1). Die verhältnismässig leichte Verseifbarkeit des Komplexes lässt

vermuten, dass das Chromatom nicht an das Amidstickstoffatom (IV), sondern an den Carbonylsauerstoff (V) gebunden ist.

Anhand von Atommodellen versuchten wir Anhaltspunkte zu finden, die zur Klärung unserer Befunde beitragen könnten.

A B Ai Bi F B₁ C₁ D₁



Fig. 1. *Dünnschicht-Chromatogramm an Alox*

- A = Komplex IV A; Ai = Komplex A nach Isomerisieren in Wasser
 B = Komplex IV B; Bi = Komplex B nach Isomerisieren in Wasser
 F = Metallfreies Farbsalz (Basis von IV)
 B₁ = 1:2-Cr-Komplex Anthranilsäure → β -Naphthol, Isomeres B
 C₁ = 1:2-Cr-Komplex Anthranilsäure → β -Naphthol, Isomeres C
 D₁ = 1:2-Cr-Komplex Anthranilsäure → β -Naphthol, Isomeres D

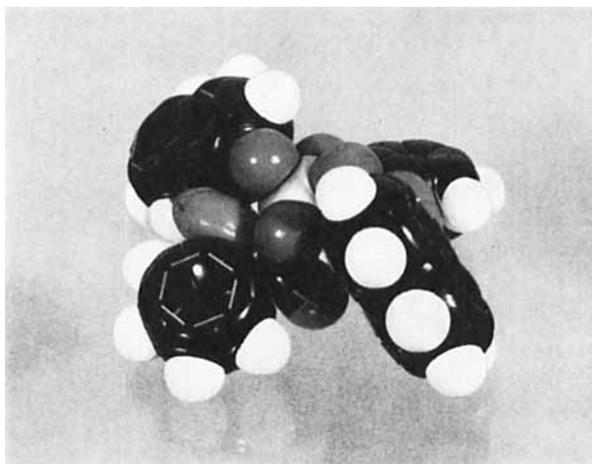


Fig. 2. *Atommodell des 1:2-Cr-Komplexes Anthranilsäure → β -Naphthol in Anordnung A¹⁾*

o-Hydroxy-*o'*-carboxy-azofarbstoffe (als Beispiele für 6-6-Ring-Komplexe) lassen sich verhältnismässig zwanglos zu «Sandwich-Cr-Komplexen» zusammenfügen, wobei allerdings die beiden an die Azogruppe gebundenen Aromaten aus der Ebene gedreht werden müssen (Fig. 2).

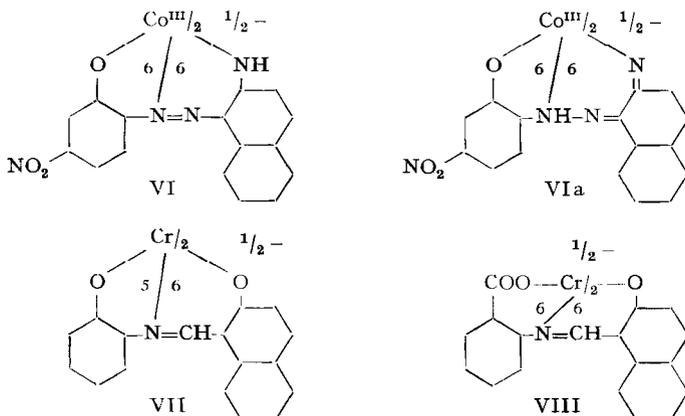
Die DREW-PFITZNER-Anordnung (senkrecht) bedingt nicht nur eine stärkere Verdrehung der Aromaten aus der Ebene, sondern zusätzlich eine starke Deformation der Chrom-Azostickstoff-Bindungsrichtung. Dann entstehen auch Spannungen in den Aromaten. Somit bevorzugt das Atommodell hier eindeutig die «Sandwich»-Anordnung.

Im Gegensatz dazu lassen sich *o, o'*-Dihydroxyazofarbstoffe (5-6-Ring-Komplex-typen) nur unter extremer Verdrehung der Ebene (ca. 90°) in «Sandwich»-Anordnung bringen. Keinerlei Deformation der Ebene, dagegen eine gewisse Deformation der C-O- oder O-Cr-Valenzrichtungen erfährt die Farbstoffmolekel in der senkrechten Anordnung.

Diesen Atommodellen zufolge sollte die Resonanz in den 6-6-Ring-Komplexsystemen im Gegensatz zu den 5-6-Ringsystemen stark gedämpft sein, und die Komplexe sollten einen Absorptionsverlust im sichtbaren Bereich gegenüber dem nicht metallisierten System aufweisen. Wir stellten uns daher die Aufgabe, die Flächen der Absorptionskurven im sichtbaren Bereich (im folgenden mit AF abgekürzt) der zur Diskussion stehenden Komplexe mit denen der entsprechenden nicht metallisierten Farbstoffe quantitativ zu vergleichen.

1. *5-6-Ringsysteme*. Die 1:2-Chromkomplexe aus 2-Aminophenol \rightarrow β -Naphthol und 2-Aminophenol-4-methylsulfon \rightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon haben gleiche AF wie ihre nicht metallisierten Farbsalze. In Einklang mit dem Atommodell haben die Systeme keinen Resonanzverlust erlitten.

Als weiteres Beispiel eines 5-6-Ringsystems haben wir den 1:2-Kobalt(III)-Komplex aus 5-Nitro-2-amino-phenol \rightarrow β -Naphtylamin (VI) untersucht und hier



sogar eine Zunahme der AF um rund 20% festgestellt. Diese Zunahme könnte damit in Zusammenhang stehen, dass die durch die Metallisierung stattgefundene Acidifizierung des am Stickstoff sitzenden Wasserstoffatoms die tautomere Form VIa ermöglicht.

2. *6-6-Ringsysteme*. AF der isomeren 1:2-Chromkomplexe B, C und D aus Anthranilsäure \rightarrow β -Naphthol¹⁾ sind im Gegensatz zu den obigen Typen nur 70, 62 und 60% der entsprechenden AF des nicht-metallisierten Farbstoffs.

Als weitere 6-6-Ringkomplexsysteme untersuchten wir die beiden gefassten isomeren 1:2-Chromkomplexe IV und fanden 82 bzw. 71%, für das Isomerengemisch III 80% der AF der metallfreien Azofarbstoffe.

Schliesslich konnten wir im Prinzip die gleichen Verhältnisse an den Komplexen VII und VIII aus der Azomethinreihe nachweisen, wobei VII eine AF von 85% aufweist, das Isomere B von VIII hingegen nur eine AF von 46% besitzt⁵⁾.

Diese Ergebnisse stehen somit sehr gut in Einklang mit den diskutierten Atommodellen und stützen recht gut unsere eingangs erörterte Theorie über die sterische Anordnung der verschiedenen 1:2-Komplextypen der Azo- und Azomethin-Reihe.

Experimenteller Teil

Die **Absorptionsspektren** wurden mit dem Spektrophotometer BECKMAN, Modell B, aufgenommen. Konzentration der Komplexe: $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Konzentration der mitvergleichenen, nicht metallisierten Farbstoffe: $8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Lösungsmittel: Methanol. Bestimmung der Absorptionsflächen im Bereich von 400–800 m μ durch Auswägen.

Die verwendeten Komplexe. – 5-Nitro-2-amino-phenol \rightarrow β -Naphthylamin, 1:2-Co-Komplex (I). Kupplung in Eisessig bei 50°. Rotes Kristallpulver aus Methylcellosolve, Smp. 272–273°.

$C_{18}H_{12}O_3N_4$ Ber. C 62,32 H 3,93 N 18,61% Gef. C 62,10 H 3,98 N 18,24%

Metallisierung in Formamid mit Kobalt(II)-acetat bei 80–90°. Rohprodukt durch Chromatographie an Alox gereinigt. Absorptionskurven Fig. 3. Gef. AF 119%.

Gef. N 14,80 Co 7,49%
Ber. N:Co = 8:1 Gef. N:Co = 8:0,963

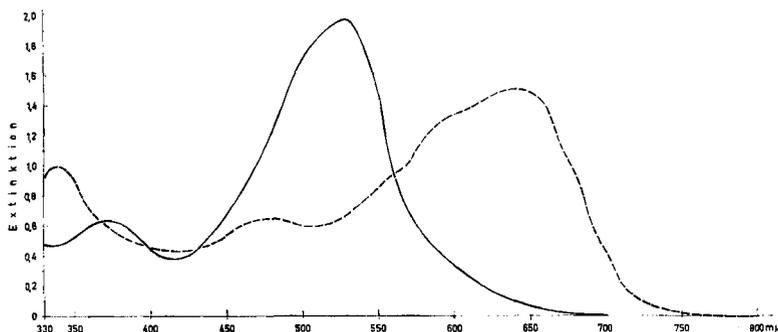


Fig. 3. 5-Nitro-2-amino-phenol \rightarrow β -Naphthylamin

— metallfreie Farbsäure
- - - - 1:2-Co-Komplex

(2-Aminobenzoyl)-(p-toluolsulfonyl)-amid \rightarrow β -Naphthol, 1:2-Cr-Komplex (III). Kupplung soda-alkalisch. Farbsalz in Farbsäure übergeführt, aus Methylcellosolve umkristallisiert. Orange-rotes Pulver, Smp. 252°.

$C_{24}H_{10}O_4N_3S$ Ber. C 64,69 H 4,30 N 9,44 S 7,21%
Gef. „ 64,54 „ 4,35 „ 9,41 „ 7,29%

⁵⁾ Der Aufbau der DREW-PFITZNER-FORM des *o,o'*-Dihydroxyazomethin-1:2-Komplexes VII mit dem Atombaukasten ist im Gegensatz zum entsprechenden *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoff nur unter Verdrehung der Farbstoffebene möglich, was das Absinken der AF unter 100% erklärt. Die Aromaten von VIII in der «Sandwichanordnung» sind im Vergleich zu dem entsprechenden *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-azo-Modell noch wesentlich mehr aus der Ebene gedreht, was im erhöhten Resonanzverlust zum Ausdruck kommt.

Chromierung mit Cr-Acetat in Formamid, 6 Std., 100–110°. An Alox chromatographiert, bordeauxrote langgezogene Hauptzone isoliert. Erwies sich im Dünnschichtchromatogramm als Gemisch von 2 Verbindungen, das jedoch auf den 1:2-Cr-Komplex stimmende Analysenwerte ergab. Absorptionskurven Fig. 4. Gef. AF 79%.

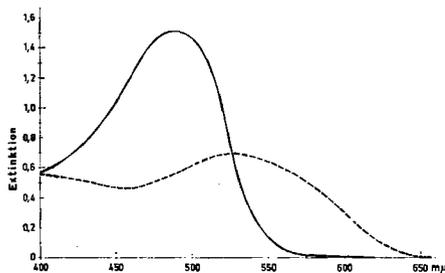
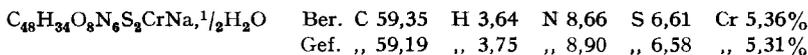


Fig. 4

(2-Aminobenzoyl)-(p-toluolsulfonyl)-amid \rightarrow β -Naphthol

— metallfreie Farbsäure
- - - 1:2-Cr-Komplex, Isomerengemisch

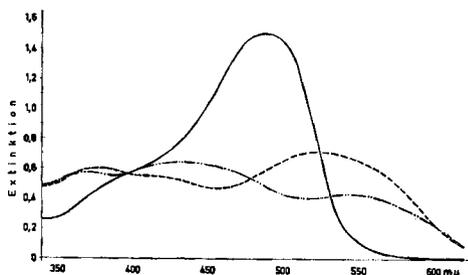
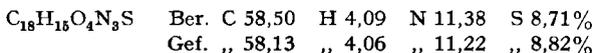


Fig. 5

(2-Aminobenzoyl)-methylsulfonyl-amid \rightarrow β -Naphthol

— metallfreie Farbsäure
- - - 1:2-Cr-Komplex, Isomeres A
· · · · 1:2-Cr-Komplex, Isomeres B

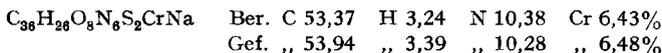
(2-Aminobenzoyl)-methylsulfonyl-amid \rightarrow β -Naphthol, 1:2-Cr-Komplex (IV). Farbsäure: Oranges Pulver aus Eisessig, Smp. 266–267°.



Darstellung des Isomerengemisches: 0,04 Mol Farbsalz in 400 ml Wasser (mit wenig Soda phenolphthalein-alkalisch gestellt) mit 0,04 Mol einer Natriumdialcylatochromiat-Lösung während 20 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, mit 15% (des Volumens) Kochsalz versetzt, den ausgefallenen Komplex heiss abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Trocken 18,5 g violettbraunes Pulver.

Chromatographische Trennung: Rohprodukt in 800 ml Methylcellosolve bei Raumtemperatur weitgehend gelöst, von einem Rückstand abfiltriert und auf 3 Säulen (Länge 130 cm, Durchmesser 5,5 cm, beschichtet mit Alox nach BROCKMANN) (nach Durchwaschen mit Aceton) mit Methanol entwickelt.

Erste violette Zone bei ca. 15° im Rotationseindampfer auf 200 ml eingengt. Der dabei als Kristallmehl ausgefallene Komplex IVA wurde filtriert und im Vakuum getrocknet. Dunkelviolett Pulver. Einheitlich im Dünnschicht-Chromatogramm.



Die zweite, aus zwei ineinander fließenden oliven und grünstichig beigen Zonen bestehende Fraktion, wurde im Vakuum bei ca. 15° eingedampft, in 100 ml Cellosolve bei 80° gelöst, filtriert und zweimal chromatographiert. Dabei wurde eine einheitliche, vorwandernde, braune Hauptzone abgetrennt, die sich aber beim Aufarbeiten (Eindampfen im Vakuum bei 10°) wieder teilweise isomerisierte. Dunkelbraunviolett Pulver = Komplex IVB.

Dünnschicht-Chromatogramm Fig. 1, Absorptionskurven Fig. 5. Gef. AF: IVA 82%; IVB 71%.

Gef. N 9,06 Cr 5,46% Cr: N = 1:6,16

Dritte, orange Fraktion = metallfreies Farbsalz (bewiesen durch Spektren und Dünnschicht-Chromatographie).

Die vierte, *graubraune Zone* wanderte sehr langsam. Das diese Zone enthaltende Adsorbat wurde aus den Säulen präpariert und mit einem Gemisch von Methanol + Wasser (9:1) eluiert, bei tiefer Temperatur im Vakuum eingedampft und (da noch durch metallfreies Farbsalz verunreinigt) nochmals chromatographiert. Braunes Pulver. Der Komplex enthielt keinen Schwefel und erwies sich als 1:2-Cr-Komplex von Anthranilsäure \rightarrow β -Naphтол, Isomeres D¹). (Identifikation durch Absorptionsspektren, Chromatographie, Elementaranalyse).

Gef. N 2,49 Cr 2,09%
Ber. N:Cr = 4:1 Gef. N:Cr = 4:0,913

Anthranilsäure \rightarrow β -Naphтол, 1:2-Cr-Komplex, Isomere B, C und D siehe¹). Absorptionsspektren Fig. 6.

Gef. AF: Komplex B 70%; Komplex C 62%; Komplex D 60%

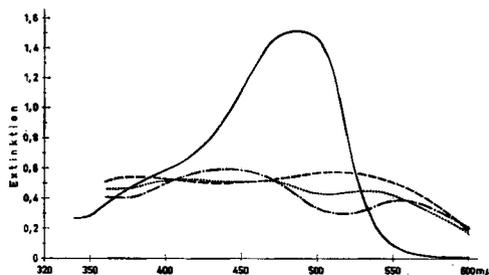


Fig. 6. Anthranilsäure \rightarrow β -Naphтол

----- 1:2-Cr-Komplex, Isomeres B
..... 1:2-Cr-Komplex, Isomeres C
- · - · - 1:2-Cr-Komplex, Isomeres D

1:2-Cr-Komplexe von Azomethin aus o-Aminophenol + 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (VII) siehe²). Absorptionsspektren Fig. 7. Gef. AF 85%.

1:2-Cr-Komplex von Azomethin aus Anthranilsäure + 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, Isomeres B (VIII) siehe²). Absorptionsspektren Fig. 8. Gef. AF 46%.

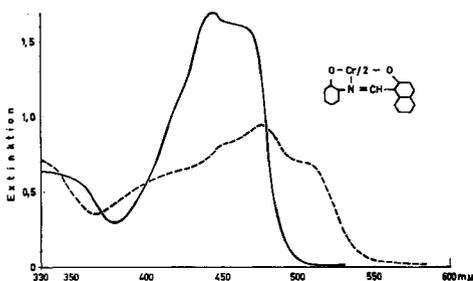


Fig. 7

Azomethin aus 2-Aminophenol + 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd

———— metallfreie Farbsäure
----- 1:2-Cr-Komplex

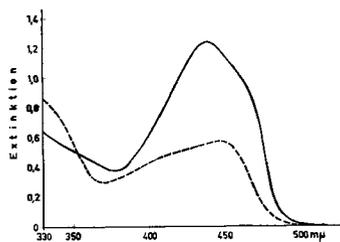
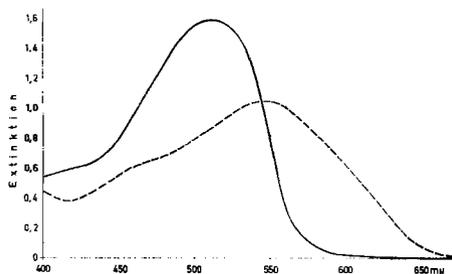


Fig. 8

Azomethin aus Anthranilsäure + 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd

———— metallfreie Farbsäure
----- 1:2-Cr-Komplex (B)

2-Aminophenol \rightarrow β -Naphтол-1:2-Cr-Komplex, siehe¹). Absorptionsspektren Fig. 9. Gef. AF 98%.

Fig. 9. *2-Aminophenol* \rightarrow β -*Naphthol*

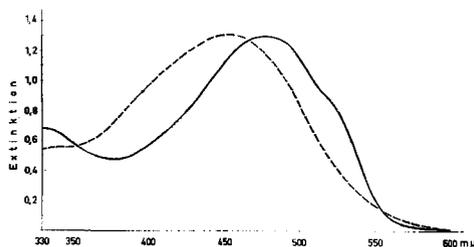
— metallfreie Farbsäure

- - - - 1:2-Cr-Komplex

2-Aminophenol-4-methylsulfon \rightarrow *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, 1:2-Cr-Komplex. Farbsäure: oranges Pulver aus Eisessig, Smp. 275°.

$C_{17}H_{16}O_4N_4S$	Ber. N 15,06	S 8,62	Gef. N 14,74	S 8,36%
1:2-Cr-Komplex			Gef. Cr 5,26	N 11,58%
	Ber. Cr:N = 1:8		Gef. Cr:N = 1:8,17	

Absorptionsspektren Fig. 10. Gef. AF 100%.

Fig. 10. *2-Aminophenol-4-methylsulfon* \rightarrow *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*

— metallfreies Farbsalz

- - - - 1:2-Cr-Komplex

Ich verdanke die Mikroanalysen unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chrom- und Kobalt-Analysen unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH. Die Studien mit dem Atombaukasten nach STUART-BRIEGLEB wurden von Herrn Dr. W. KUSTER durchgeführt, wofür ich ihm an dieser Stelle bestens danke.

SUMMARY

From the atomic models it is evident, that only those 1:2-chromium and -cobalt-(III)complexes of the azo and azomethine series which form 6-6-ring complex systems coordinate as «sandwiches» and therefore produce isomers. In this arrangement the coplanarity of the chromophoric system is lost. On the other hand 5-6-ring complexes conform to the DREW-PFITZNER model, wherein the two dyestuff molecules are coordinated perpendicularly to each other and thus cannot form stereoisomers. This view is supported by the absorption spectra of the complexes.

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