

## 172. Über Isomeriefälle bei 1:2-Kobaltkomplexen der *o*-Carboxy-*o'*-amino-azoreihe

von G. Schetty

(26. V. 62)

Nachdem wir gezeigt haben, dass nur solche 1:2-Chrom- und Kobalt(III)-Komplexe von Azo- oder Azomethin-Farbstoffen in verschiedenen stereoisomeren Formen («Sandwich»-Formen) vorkommen, in welchen die Komplexbildner mit dem Metallatom annellierte 6-6-Ringe ausbilden<sup>1)</sup>), verblieb als Ergänzung die Untersuchung des *o*-Carboxy-*o'*-amino-azo-Systems als Komplexbildner. Unseren Erfahrungen entsprechend, waren hier Isomeriefälle zu erwarten.

Obwohl in mehreren Patenten 1:2-Komplexe aus *o*-Carboxy-*o'*-amino-azofarbstoffen gleichzeitig mit 1:2-Komplexen der *o, o'*-Dihydroxy-, *o*-Hydroxy-*o'*-amino- und *o*-Carboxy-*o'*-hydroxy-azoreihen beansprucht werden, fehlt unseres Wissens bis jetzt jeglicher Beweis für den ersteren Komplextypus. Es sollte daher mit unserer Untersuchung auch diese Frage geklärt werden.

Qualitative Chromierversuche haben ergeben, dass die Chromierung von sulfonsäuregruppenfreien *o*-Carboxy-*o'*-amino-azofarbstoffen wesentlich schlechter als die Kobaltierung verläuft und dass die Bildung von 1:1-Chromkomplexen bevorzugt ist. Unsere Problemstellung haben wir daher mit den Kobaltkomplexen bearbeitet.

Das Kobaltierprodukt aus dem Farbstoff Anthranilsäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthylamin konnte am Dünnschicht-Chromatogramm (Alox) in eine bleigraue vorwandernde und eine violettgraue nachwandernde Zone getrennt werden. Die präparative Trennung jedoch gelang nicht. Dagegen konnte das Kobaltierprodukt aus 2-Amino-4-methylsulfonyl-benzoessäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthylamin präparativ in zwei Kobaltkomplexe getrennt werden, deren Elementaranalysen auf 1:2-Komplexe der Formel I stimmten und die sich als Isomere erwiesen: Bei Isomerisierungsversuchen, wie wir sie früher beschrieben haben<sup>1)</sup>, bildete jedes wieder das andere aus.

Dass in den Komplexen das Proton der Aminogruppe tatsächlich abgespalten worden ist, haben wir durch Elektrophorese bewiesen, wobei die Komplexe als Anionen an die Anode wanderten.

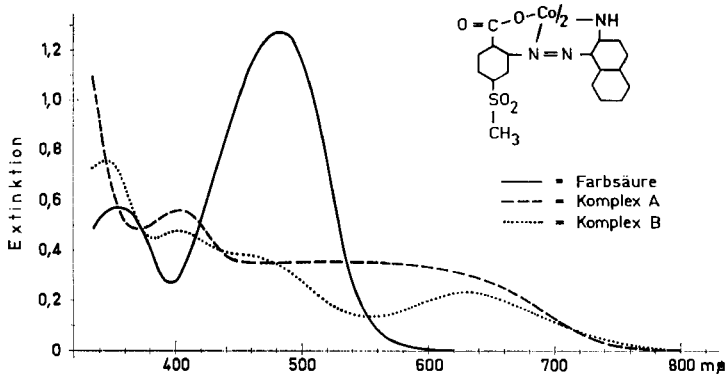
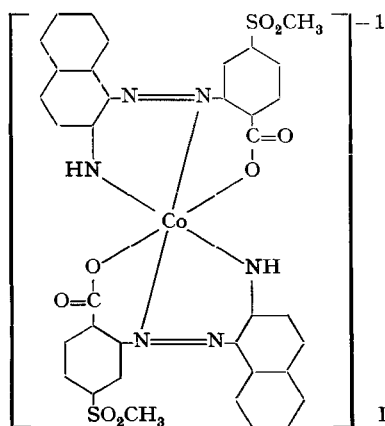
Die beiden Isomeren (im folgenden mit A und B bezeichnet) unterscheiden sich durch ihre Lösungsfarbe (grau und olive) und durch ihre Absorptionsspektren, deren Flächen (AF) im sichtbaren Bereich kleiner sind als die des metallfreien Farbstoffs ( $AF_A = 91\%$ ;  $AF_B = 74\%$ ; s. Figur).

Demnach liegen hier ähnliche Verhältnisse wie bei den Chrom- und Kobaltkomplexen der *o*-Carboxy-*o'*-hydroxy-azoreihe vor, nur dass dort im Minimum 3 Isomere nachgewiesen worden sind<sup>1)</sup>. Die beiden hier beschriebenen Isomeren müssen in Analogie zu unseren früheren Untersuchungen als «Sandwiche» betrachtet werden,

<sup>1)</sup> G. SCHETTY & W. KUSTER, Helv. 44, 2194 (1961); G. SCHETTY, Helv. 45, 809, 1026 (1962).

<sup>2)</sup> G. SCHETTY, Helv. 45, 1095 (1962).

in denen, aus den AF-Werten zu schliessen, die Koplanarität in den beiden koordinierten Azofarbstoffen offensichtlich aufgehoben ist, wie wir es bis jetzt in allen 6-6-Ring-Komplexsystemen haben beobachten können<sup>2)</sup>.



Absorptionsspektren der Kobaltkomplexe I (A und B) und des metallfreien Farbstoffs 2-Amino-4-methylsulfonyl-benzoesäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthylamin

Lösungsmittel: 10 ml Dimethylformamid mit Methanol *ad* 500 ml  
Konzentration: A und B:  $4 \times 10^{-5}$  M, metallfreier Farbstoff  $8 \times 10^{-5}$  M

**Experimentelles.** – Die als Diazokomponente verwendete 2-Amino-4-methylsulfonyl-benzoesäure wurde wie folgt dargestellt: Nitrieren von *p*-Tolylmethylsulfon zu 2-Nitro-4-methylsulfonyl-toluol, Reduzieren nach BÉCHAMP zu 2-Amino-4-methylsulfonyl-toluol, Acetylieren zu 2-Acetylamino-4-methylsulfonyl-toluol, Oxydieren in Wasser mit  $\text{KMnO}_4$  unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  und anschliessendes alkalisches Verseifen. Smp. 243–244° (aus Essigsäure).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$  Ber. C 44,63 H 4,22 S 14,90 N 6,51  $\text{NH}_2$  7,45  $\text{COOH}$  20,92%  
Gef. „ 44,45 „ 4,08 „ 14,93 „ 6,54 „ 7,48 „ 21,0 %

2-Amino-4-methylsulfonyl-benzoesäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthylamin. Kupplung in Eisessig. Rote Nadeln aus Alkohol, Smp. 254° (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$  Ber. C 58,51 H 4,09 N 11,38% Gef. C 58,53 H 4,07 N 11,29%

1:2-Kobalt-Komplexe I, A und B. 0,0125M Farbsäure in 50 ml Formamid nach Zugabe von 2,5 ml 10N NaOH und 0,015M Kobalt(II)-acetat 3 Stunden auf 100–110° erwärmt, mit 10 ml 10N NaOH phenolphthalein-alkalisch gestellt, auf 1 l 10-proz. Kochsalzlösung gegossen, ausgefallener

Komplex abfiltriert und mit 1/2-proz. Kochsalzlösung gewaschen. Trocken 8,6 g schwarzes Pulver.

Chromatographische Trennung an Alox (nach BROCKMANN) (Säulenlänge 110 cm, Durchmesser 5 cm). Rohprodukt bei 80° in 200 ml Methylcellosolve gelöst, von ca. 0,5 g Rückstand abfiltriert, nach Versickern im Alox mit 2 l Aceton/Methanol (1:1) gewaschen, mit Methanol entwickelt. Vorwandernde schwache, rötlich-braune Lösung verworfen. Graue Vorzone (Hauptzone) im Rotationsverdampfer bei ca. 10° zur Trockne verdampft, im Vakuum bei 130–140° getrocknet. 4,5 g dunkles Pulver (= Komplex A).

Ber. Co:N = 1:6    Gef. Co 5,95    N 8,64%    Gef. Co:N = 1:6,11

Die zweite, olive Zone wurde im Rotationsverdampfer bei ca. 10° auf 80 ml eingengt, wobei ein dunkles Pulver ausfiel, das abfiltriert und im Vakuum bei 130–140° getrocknet wurde. 0,9 g dunkles Pulver (= Komplex B).

Gef. Co 6,87    N 10,06%    Co:N = 1:6,16

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

#### SUMMARY

It has been shown that *o*-carboxy-*o'*-amino-azo-dyestuffs analogous to the *o*-carboxy-*o'*-hydroxy-azo-dyestuffs form isomeric 1:2-cobalt complexes which would support the observed rule, which states that stereoisomers are formed only by 6-6-ring complexes.

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

### 173. Über cyclische $\beta$ -Diketone

3. Mitteilung<sup>1)</sup>

#### Die Methylierung von ( $\pm$ )-*cis*- und ( $\pm$ )-*trans*-Decalindion-(1,3), sowie von ( $\pm$ )-2-Methyl-*trans*-decalindion-(1,3) mit Diazomethan

von H. Mühle und Ch. Tamm

(26. V. 62)

Bei unsymmetrischer Substitution einer  $\beta$ -Diketon-Gruppierung ist die Bildung von *zwei* Enolformen möglich, aus denen zwei entsprechende Reihen von isomeren Derivaten hervorgehen können. Wieviel von jedem der beiden Enole im Keto-Enol-Gemisch vorhanden ist, hängt von der Natur und der Raumerfüllung der Substituenten an der  $\beta$ -Diketon-Gruppe ab. Die gleichen Faktoren bestimmen auch die Reaktivität der beiden isomeren Enole. Aus der Reaktion von Cholestandion-(1,3) mit Diazomethan, welche die zwei erwarteten isomeren Enolmethyläther ergeben hatte, liess sich das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten der beiden ursprünglichen Enolformen aus der Ketoform ableiten<sup>1)</sup>. Allerdings liegen bei diesem Steroidbeispiel spezielle Verhältnisse vor, die durch die anguläre Methylgruppe zwischen den Ringen A und B, sowie durch die Anellierung der weiteren Ringe, vor allem des Ringes C

<sup>1)</sup> 2. Mitteilung: CH. TAMM, Helv. 43, 1700 (1960).