

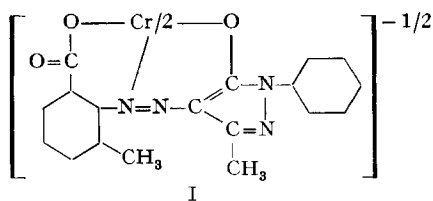
101. Über 1:2-Chrom(III)-Komplexe vom Sandwich-Typus aus der Anthranilsäure → Pyrazolon-Reihe

von G. Schetty

(27. II. 64)

Der Azofarbstoff-Typus Anthranilsäure → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon bildet mit Cr^{III} zur Hauptsache einen 1:2-Chromkomplex, dem wir auf Grund seines Absorptionsspektrums (Fig. 1) und seiner Stabilität (isomerisiert sich nicht) senkrechte Anordnung der beiden Farbstoffmolekeln am Metallatom (DREW-PFITZNER-Anordnung) zugesprochen hatten [1]¹⁾. An einem weiteren Beispiel konnten wir neben dieser Komplexform in sehr untergeordneten Mengen isomerisierbare Komplexe (Sandwich-Formen) nachweisen, wobei allerdings ihren Absorptionsspektren der für diese Anordnung zu erwartende Verlauf fehlte. Vermutlich hatten sich ihre Lösungen in die DREW-PFITZNER-Form umgewandelt und eine spätere Überprüfung hatte auch ergeben, dass diese isomerisierbaren Komplexe ausserordentlich labil sind, womit unsere Vermutung bekräftigt wird.

Früher hatten wir eine Anzahl von 1:2-Chromkomplexfarbstoffen aus der Pyrazolonreihe untersucht, die in charakteristischer Weise aus in *o*-Stellung zur Aminogruppe substituierten Anthranilsäuren als Diazokomponenten aufgebaut waren [2]. Vom *o*-Substituenten erwarteten wir durch sterischen Einfluss eine Resonanzdämpfung und damit einen Hypsochromeffekt, der auch tatsächlich in all den untersuchten Beispielen mehr oder weniger hatte nachgewiesen werden können. Im Zuge, die eingangs erwähnten Beobachtungen zu ergänzen und weiter aufzuklären, haben wir erneut diese Farbstoffe untersucht. Das erste in Angriff genommene Beispiel, 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, ergab überraschenderweise zwei 1:2-Chromkomplexe (*B* und *C*) der Formel I, die ineinander überführbar sind, deren Absorptionsspektren von denen entsprechender, aus in *o*-Stellung nicht



substituierten Anthranilsäuren hergestellten Pyrazolonfarbstoff-Komplexen abweichen, und die auch durch die für Sandwich-Anordnung typischen zweiten Maxima oder Inflexionen, die sich im längerwelligen Gebiet an das Hauptmaximum anschliessen, charakterisiert sind (Fig. 1). In ganz geringen Mengen (weniger als 1⁰/₁₀₀) liess sich ferner an der Aloxssäule ein vorwandernder gelber Farbstoff (Komplex *A*) als

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 935.

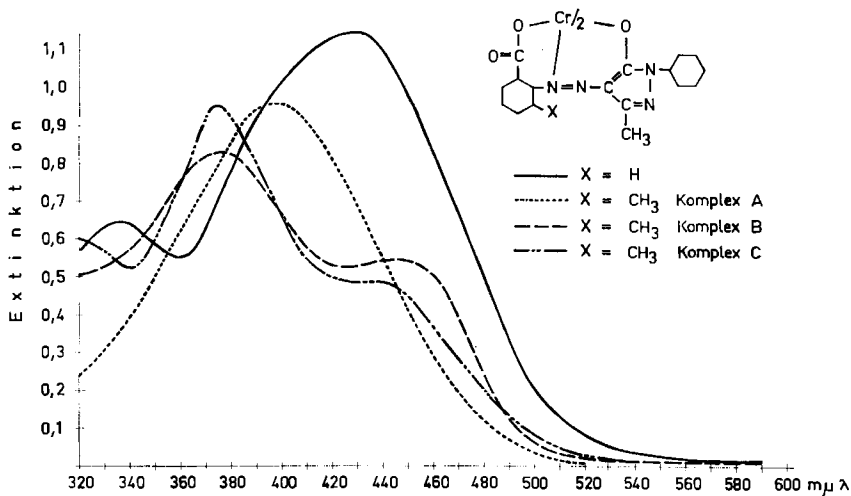


Fig. 1. Spektren in Methanol
Konz. $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; Konz. für A unbekannt

Lösung abtrennen, dessen Spektrum sich auch nach längerem Sieden seiner Lösung nicht veränderte und den für die DREW-PFITZNER-FORM charakteristischen Verlauf aufwies (Fig. 1). Für Elementaranalysen reichte die Substanz nicht aus, doch ist es wahrscheinlich, dass es sich hier um einen \perp -Komplex²⁾ der Formel I gehandelt hat.

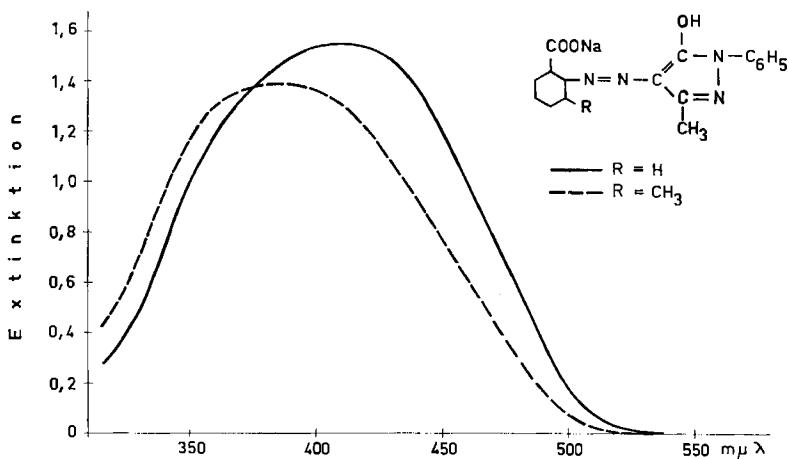


Fig. 2. Spektren in Dimethylformamid
Konz. $8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Der Zufall hatte uns somit Modelle in die Hand gespielt, die chemisch sehr naheliegend und direkt vergleichbar sind und welche, da in den beiden verschiedenen Systemen (\perp und \parallel) koordiniert, weitere wertvolle Aufschlüsse über die Natur der beiden Koordinationsarten geben können.

²⁾ Symbolik siehe G. SCHETTY [1].

Wenn die beobachteten charakteristischen Unterschiede der Absorptionsspektren der in Fig. 1 verglichenen Komplexe tatsächlich auf der verschiedenartigen räumlichen Besetzung der Koordinationsstellen des Valenzoktaeders beruhen, sollten diese Charakteristika bei planar angeordneten Komplexen verschwinden und es sollte nur noch der die Resonanz dämpfende Einfluss des kritischen *o*-Substituenten erkennbar sein, was auch tatsächlich bei dem Natriumsalz (Fig. 2), den Cu^{II}-1:1- (Fig. 3) und Ni-1:1-Komplexen (Fig. 4) der Fall ist.

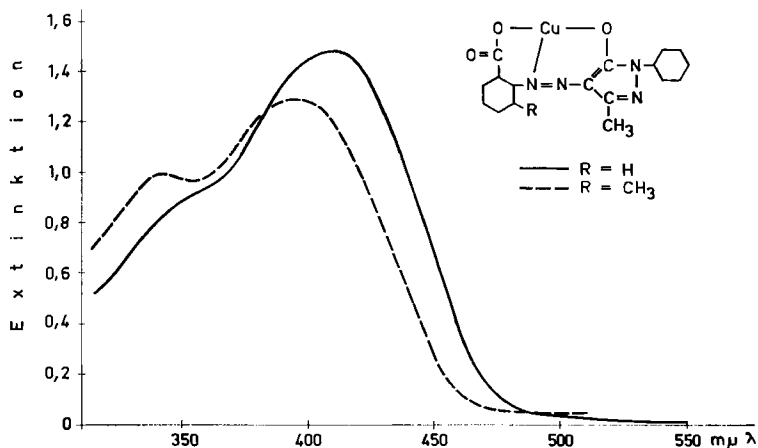


Fig. 3. Spektren in Dimethylformamid
Konz. $8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

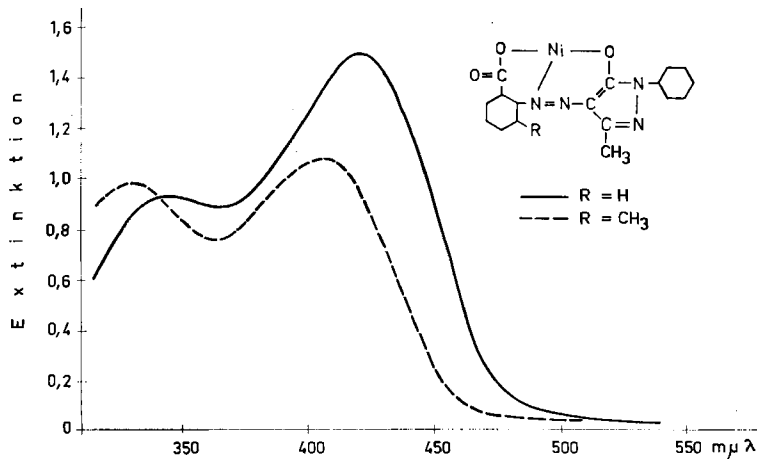


Fig. 4. Spektren in Dimethylformamid
Konz. $8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Gegenüber dem nicht substituierten ist beim in *o*-Stellung durch die Methylgruppe substituierten Anthranilsäurefarbstoff das Maximum um ca. $25 \text{ m}\mu$ (Na-Salz) bzw. um ca. $15 \text{ m}\mu$ (Cu- und Ni-Komplexe) gegen den kurzwelligen Bereich verschoben und die Extinktionen sind herabgesetzt. Die verglichenen Kurven verlaufen indessen

gleichsinnig: Die Natriumsalze weisen ein einziges, ziemlich flaches Maximum auf, während die Cu- und die Ni-Komplexe ein Nebenmaximum im kurzwelligen Gebiet besitzen, an welches sich in Sinus-ähnlichem Kurvenverlauf ein Hauptmaximum im längerwelligen Gebiet anschliesst.

Die stärkste Beweiskraft dafür, dass die Absorptionsspektren der «3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure-Komplexe» *B* und *C* Ausdruck ihrer Sandwich-Anordnung sein müssen (Aufspaltung des Maximums in zwei Maxima durch Kopplung der Schwingungen der beiden Azofarbstoffreste des Komplexes), besitzt das Absorptionsspektrum des 1:1-Chromkomplexes, dessen einzigem Azofarbstoffrest eine Interferenzmöglichkeit naturgemäss fehlt. Das Spektrum des 1:1-Cr-Komplexes aus 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon (in welchem die «Hälfte» eines // -Komplexes vorliegt) unterscheidet sich vom 1:1-Cr-Komplex aus 2-Aminobenzoesäure \rightarrow 3'-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon (in welchem die «Hälfte» eines \perp -Komplexes vorliegt) nur in der Extinktion und Lage des Maximums, nicht aber in seinem Verlauf (Fig. 5).

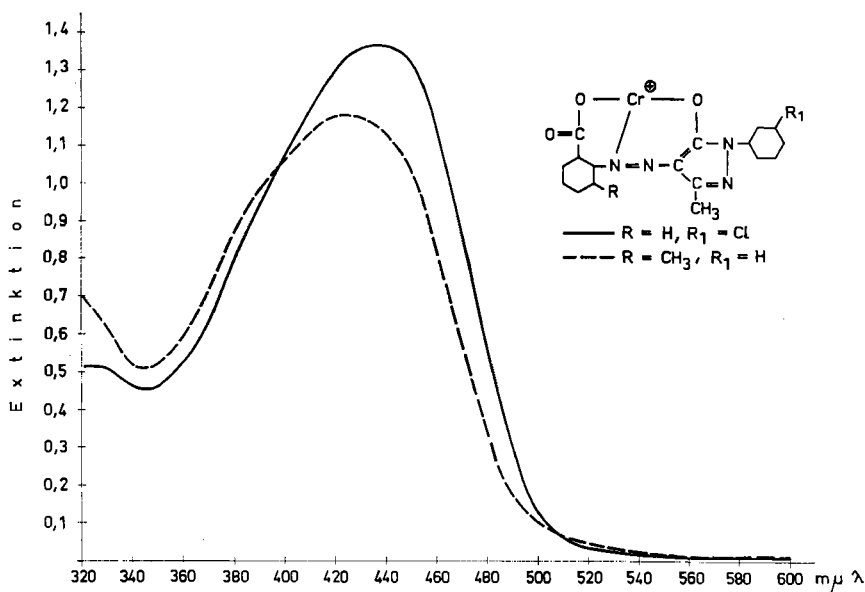


Fig. 5. Spektren in Äthanol
Konz. $8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Solche Verhältnisse lassen sich schliesslich auch bei den metallfreien Monoazofarbstoffen 2-Methylanilin \rightarrow bzw. 2,6-Dimethylanilin \rightarrow *m*-Sulfophenyl-methyl-pyrazolon nachweisen (Fig. 6): Herabgesetzte Extinktion und gegen den kurzwelligen Bereich verschobenes Maximum bei dem vicinal disubstituierten Farbstoff.

Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, dass im // -System koordinierende Diarylazofarbstoffe sich die \perp -Anordnung durch einen Diarylazo-1:1-Komplex, in welchem diese Anordnung vorgebildet ist, aufzwingen lassen [1]. Dagegen verhielt sich der die DREW-PFITZNER-Form (\perp) vorbildende 1:1-Cr-Komplex aus Anthranilsäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon anders. Er übernahm die Koordinationsweise (//) des Farb-

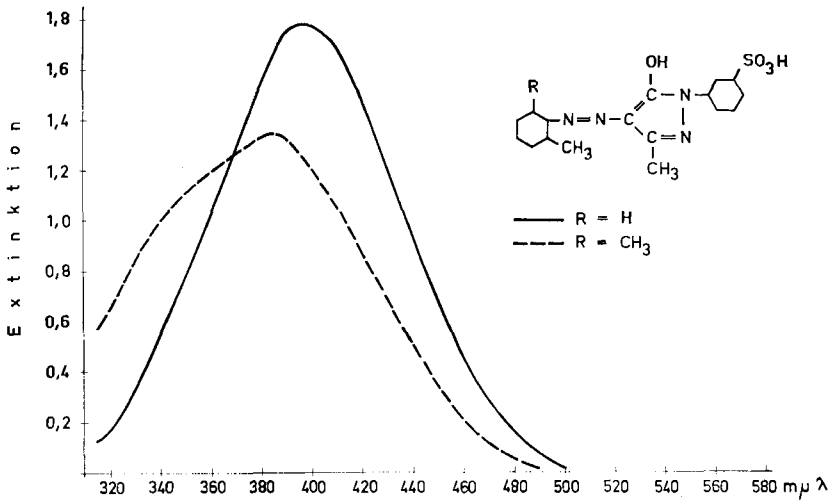
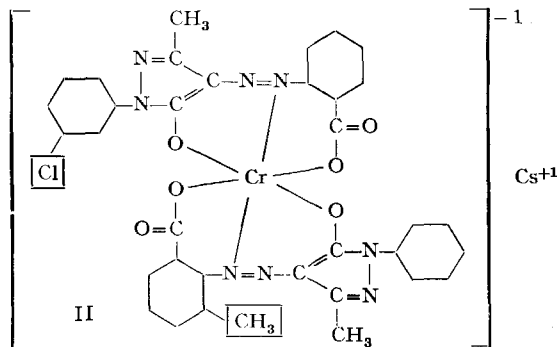


Fig. 6. Spektren von Na-Salzen in Methanol
Konz. $8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

stoffs (Chlor)-Anthranilsäure \rightarrow β -Naphthol und bildete mit ihm isomere, allerdings sehr labile, Mischkomplexe vom Sandwich-Typus aus. Auch der umgekehrte Weg (Anlagern an den 1:1-Cr-Komplex des Naphtofarbstoffs) hatte zum gleichen Ergebnis geführt [1].

Wir übertrugen nun diese Versuche auf die vorliegenden Modelle und hofften dabei, aus ihnen entsprechende Mischkomplexe sowohl in der \perp - als auch in der \parallel -Anordnung aufbauen zu können.

Die Anlagerung des Monoazofarbstoffs 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure \rightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon an den 1:1-Cr-Komplex von 2-Amino-1-benzoesäure \rightarrow 3'-Chlor-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ergab erwartungsgemäss einen einzigen Mischkomplex der Formel II (als schwerlösliches Cäsiumsalz gefasst), der sich nicht isomerisieren liess und daher in der DREW-PFITZNER-Anordnung (\perp) koordiniert ist.



Sein Absorptionsspektrum zeigt die gleiche Charakteristik wie das des symmetrischen 1:2-Cr-Komplexes des «3'-Chlorphenyl-pyrazolon-Farbstoffs» (Fig. 7).

Bezeichnenderweise ist das zweite Maximum der «Methylantranilsäure-Sandwich-Komplexe» spurlos verschwunden. Die *o*-ständige Methylgruppe des einen Monoazoresestes ist nur noch erkennbar durch ihren Einfluss auf Lage (rund $5\text{ m}\mu$ kurzwelliger) und Extinktion (ca. um 10% herabgesetzt) des Maximums.

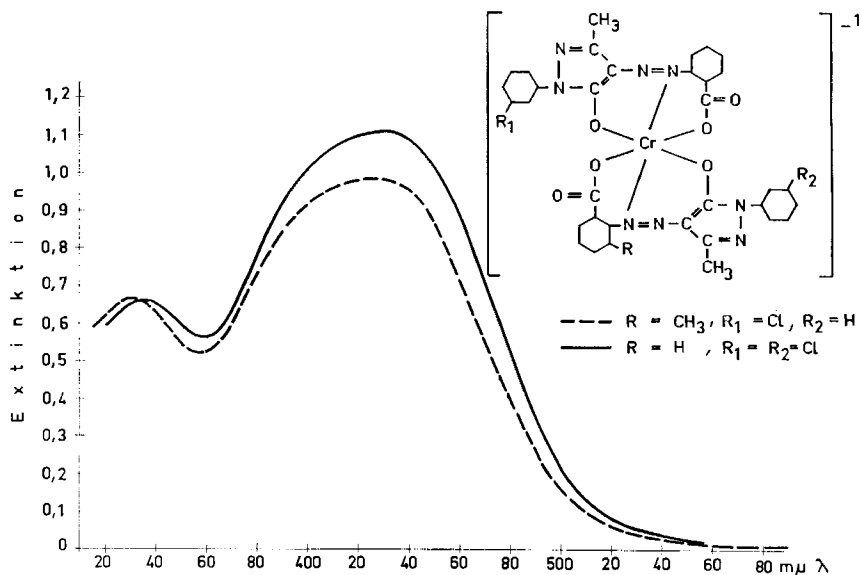


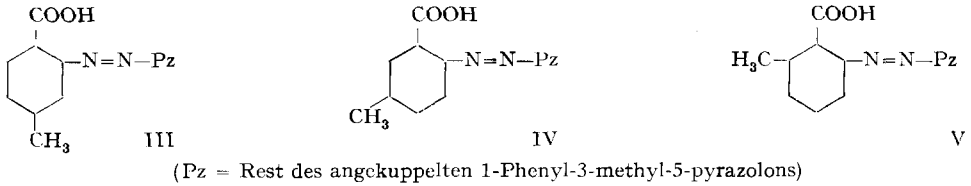
Fig. 7. Spektren in Methanol
Konz. $4 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

Das Anlagerungsprodukt von 2-Amino-1-benzoesäure \rightarrow 3'-Chlor-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon an den 1:1-Cr-Komplex von 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure \rightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon wies im Chromatogramm 2 Zonen auf. Die langsamer wandernde erwies sich als Komplex C der Formel I (nachgewiesen durch vergleichende Chromatographie und Absorptionskurve), die schneller wandernde liess (auf Grund von Elementaranalysen und Chromatographie) auf ein Gemisch des oben beschriebenen Mischkomplexes II und Komplex I, B schliessen. Entsprechend liessen sich künstliche Gemische dieser beiden Komplexe chromatographisch nicht aufspalten. Der verwendete 1:1-Cr-Komplex hatte demnach die in ihm vorgebildete Sandwich-Anordnung seinem die \perp -Anordnung bevorzugenden Reaktionspartner nicht aufzuzwingen vermocht. Die gleichen Verhältnisse hatten wir schon früher angetroffen und diskutiert [1].

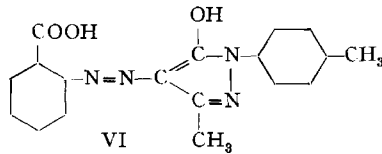
Der besprochene Einfluss der zur Azogruppe *o*-ständigen Methylgruppe auf die sterische Anordnung des Farbstoffs im 1:2-Chromkomplex ist vorerst unverständlich³⁾. Das Kalottenmodell ergibt keinerlei Hinweise.

³⁾ Erwartungsgemäss bleibt er übrigens auch bestehen bei Verwendung von 3'-Chlor-, 4'-Chlor- und 4'-Nitro-(1-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon als Kupplungskomponenten an Stelle des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons. Die präparative chromatographische Trennung ist jedoch schwieriger, weshalb wir darauf verzichtet haben.

Wir haben nun die Stellung der Methylgruppe systematisch variiert, d. h. die Pyrazolonfarbstoffe III-V bzw. ihre 1:2-Cr-Komplexe, untersucht.



Schliesslich haben wir auch die Methylgruppe in den Phenylrest des Phenyl-methyl-pyrazolons versetzt (Farbstoff VI).



Die Farbstoffe III, IV und VI haben je einen einzigen⁴⁾ 1:2-Chromkomplex ergeben. Diesen Komplexen schreiben wir auf Grund ihrer Spektren (Fig. 8) und ihres Unvermögens, sich zu isomerisieren, die DREW-PFITZNER-Anordnung ($\perp\perp$) zu, wie sie auch der nichtsubstituierte Farbstoff 2-Amino-1-benzoesäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon bevorzugt.

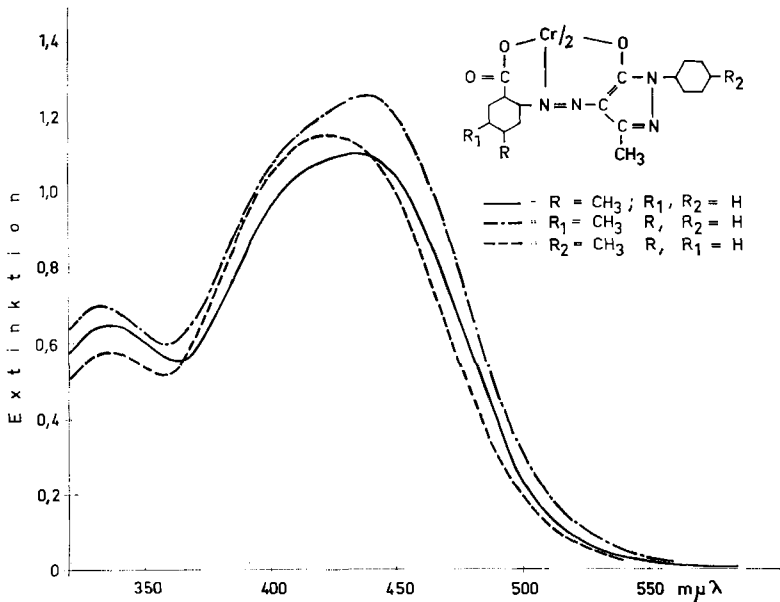


Fig. 8. Spektren in Methanol
Konz. $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

⁴⁾ Wir haben jeweils die spurenhafte vorwandernden Nebenzonen, in denen Sandwich-Typen vermutet werden durften, vernachlässigt.

Die Chromierung des Farbstoffs V ergab ein Produkt, das sowohl in der Säulen- als auch in der Dünnschicht-Alox-Chromatographie vorerst einheitlich schien (Methanol als Entwickler), weshalb wir auf einen \perp -Typ schlossen. Sein Absorptionsmaximum lag jedoch bei ca. 390 $m\mu$, demnach deutlich kurzwelliger als dieser Typ erwarten lässt (vgl. z. B. Fig. 8). Zudem wies die Absorptionskurve eine deutliche, wenn auch nicht markante Inflexion im Anschluss an das Maximum im längerwelligen Bereich auf, einen Kurvenverlauf, den wir bis jetzt nur bei den \parallel -Typen beobachtet hatten. Wir konnten dann aber aus der methanolischen Lösung ein schwerlösliches Natriumsalz abtrennen, das sich deutlich von der Mutterlauge durch seinen Absorptionsverlauf unterschied. Beide Körper wurden analytisch als 1:2-Cr-Komplexe sichergestellt.

Schliesslich konnten wir jedoch bei Entwicklung mit Propanol chromatographisch nachweisen, dass die gefassten Komplexe noch nicht einheitlich waren, dass tatsächlich 3 Komplexe (A, B und C) vorlagen. Von diesen isolierten wir in Substanz die an der Alox-Säule ausserordentlich langsam wandernden Komplexe A und B. Auf die Isolierung des bei den gewählten Bedingungen nicht mehr wandernden Komplexes C, dessen Konstitution als 1:2-Cr-Komplex indirekt bereits durch die Analysen der Komplexbgemische gesichert war, verzichteten wir und begnügten uns mit dem qualitativen Absorptionsspektrum seines Methanoleluats.

Alle drei Komplexe sind zweifellos Sandwich-Komplexe: Sie lassen sich isomerisieren und sie ergeben auch entsprechende Absorptionsspektren (Fig. 9).

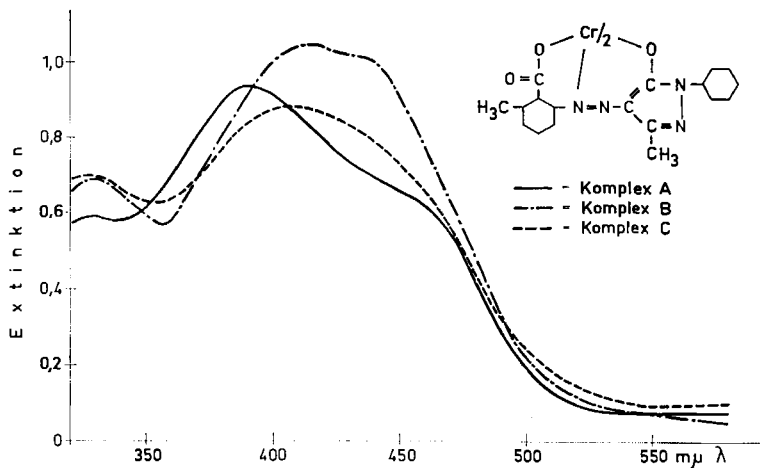
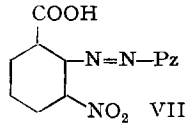


Fig. 9. Spektren in Methanol
Konz. $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, Konz. für C unbekannt

Vor allem stellt sich die Frage nach dem Grund, weshalb die Methylgruppe in einzelnen Fällen die Anthranilsäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon-Farbstoffe derart beeinflussen kann, dass diese in den 1:2-Chromkomplexen die Sandwich-Anordnung ausschliesslich oder in erheblichen Anteilen eingehen, wo sie sonst in der DREW-PFITZNER-Anordnung (\perp) koordiniert sind. Auffallend ist, dass die Methylgruppe diesen Einfluss nur dann ausübt, wenn sie in *o*-Stellung zu einer der komplexierenden Gruppen steht. Es ist denkbar, dass nun Winkel und Atomabstände dieser letzteren durch

den nucleophilen Charakter der Methylgruppe derart verändert werden, dass dadurch die Lage der drei Koordinationspunkte des Farbstoffs der Erfordernis zum Eingehen der Sandwich-Anordnung [1] besser genügen. Bei einem solchen Sachverhalt sollte



ein elektrophiler Substituent anstelle der Methylgruppe den umgekehrten Einfluss ausüben. Als Beispiel untersuchten wir Farbstoff VII, der als Hauptprodukt einen

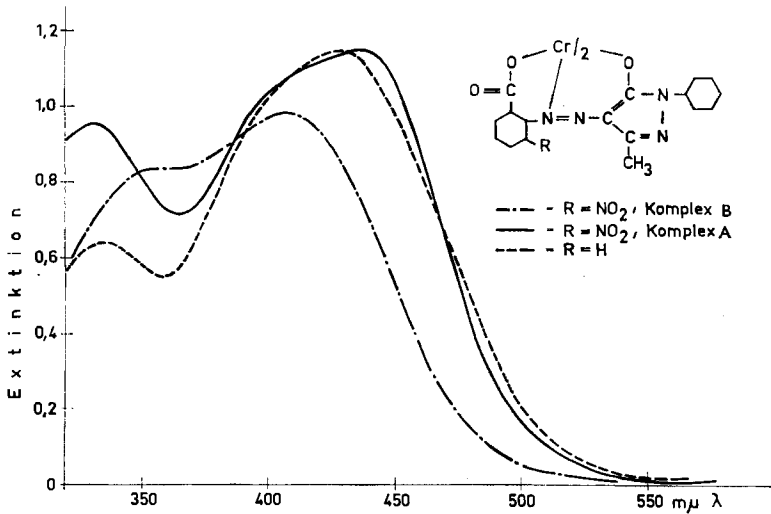


Fig. 10. Spektren in Methanol
Konz. für $A = 4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

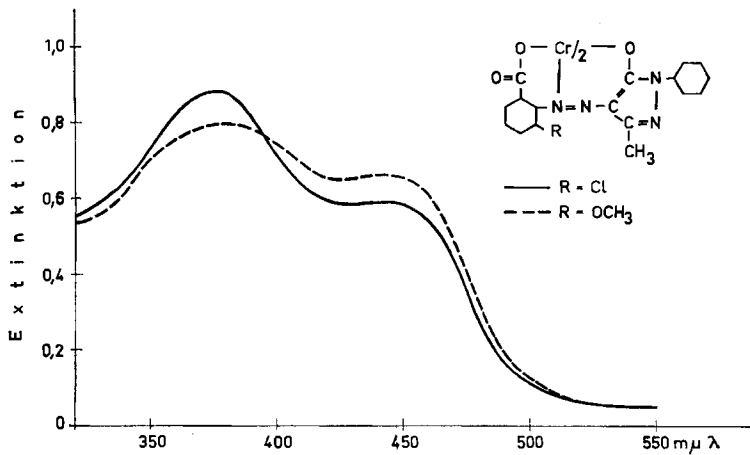


Fig. 11. Spektren in Methanol
Konz. $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

1:2-Chromkomplex A in der DREW-PFITZNER-Anordnung (Fig. 10, zum Vergleich der \perp -Komplex Anthranilsäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon) bildet. In geringen Mengen konnte im Chromatogramm ein Nebenprodukt (Komplex B) nachgewiesen werden, das schon durch kurzes Erwärmen seiner Lösung in das Hauptprodukt (Komplex A) überging und offensichtlich ein Sandwich-Komplex war.

Umgekehrt ergeben die Azofarbstoffe 3-Methoxy- bzw. 3-Chlor-2-amino-1-benzoesäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon wieder mehrere 1:2-Cr-Komplexe. Aus den Gemischen konnten als Hauptprodukte je ein Sandwich-Komplex als Cäsiumsalz isoliert werden, die in Fig. 11 durch ihre Absorptionsspektren charakterisiert sind. Weitere Untersuchungen haben wir hier nicht mehr durchgeführt.

Experimenteller Teil

1. *Zwischenprodukte*⁵⁾. -- a) 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure nach DRP 375616, Smp. 178° (Literatur [3]: Smp. 172°).

b) 4-Methyl-2-amino-1-benzoesäure nach MAYER & GÜNTHER [4], Smp. 175° (Literatur [5]: Smp. 177°).

c) 5-Methyl-2-amino-1-benzoesäure nach FINDKLEE [3], Smp. 173° (Literatur [3]: Smp. 175°).

d) 6-Methyl-2-amino-1-benzoesäure nach GABRIEL & THIEME [6], Smp. 126° (Literatur [6]: Smp. 125–126°).

e) 3-Nitro-2-amino-1-benzoesäure dargestellt durch Sulfieren und Nitrieren von Anthranilsäure, Abspalten der Sulfonsäuregruppe mit verd. Schwefelsäure. Smp. 202–204° (Literatur [7]: Smp. 205°).

$C_7H_8O_4N_2$ Ber. C 46,13 H 3,32 N 15,38% Gef. C 46,55 H 3,27 N 15,33%

f) 3-Chlor-2-amino-1-benzoesäure nach BAKER *et al.* [8], Smp. 183° (Literatur [8]: Smp. 187–188°).

$C_7H_6O_2NCl$ Ber. N 8,07 Cl 20,44% Gef. N 8,23 Cl 20,41%

g) 3-Methoxy-2-amino-1-benzoesäure nach SZANLEY & McMAHON [9], Smp. 166–168° (Literatur [9]: Smp. 171–172°).

2. *Monoazofarbstoffe*. -- o-Toluidin \rightarrow 3'-Sulfophenyl-methyl-pyrazolon durch sodaalkalische Kupplung. Natriumsalz aus Methylcellosolve umkristallisiert und bei 130° im Vakuum getrocknet.

$C_{17}H_{15}O_4N_4SNa, \frac{1}{2}CH_3OCH_2CH_2OH$ Ber. N 12,97% Gef. 12,82%

2,6-Dimethyl-1-anilin \rightarrow 3'-Sulfophenyl-methyl-pyrazolon. Wie oben.

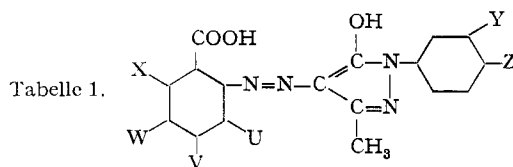
$C_{18}H_{17}O_4N_4SNa$ Ber. N 13,73% Gef. N 13,43%

Die *Anthranilsäurefarbstoffe* sind durch sodaalkalische Kupplung dargestellt und als Mononatriumsalze in die Chromkomplexe übergeführt worden. Zur Charakterisierung wurde jeweils eine kleine Menge in die Farbsäure übergeführt (Tabelle 1).

3. *1:2-Chromkomplexe*. 0,1 Mol Monoazofarbstoff wurde in 250–330 ml Formamid mit 0,06 Mol Chromacetat während 15 Std. auf 100–105° erhitzt, auf 2 l Sole gegossen, abfiltriert, mit Kochsalzlösungen abnehmender Konzentrationen (bis 2-proz.) gewaschen und getrocknet. Die chromatographische Reinigung bzw. Trennung wurde an Alox (nach BROCKMANN) in einer aus abnehmbaren Segmenten (Länge 25 cm, Durchmesser 5 cm) zusammengesetzten Säule mit Methanol als Entwickler (wenn nichts anderes vermerkt) durchgeführt. Je nach Trenneffekt wurden der Säule weitere Segmente angefügt bzw. die oberen, bereits durchlaufenen, weggenommen. Dadurch konnte der durchwanderte Weg beliebig verlängert werden.

Die Eluate wurden im Rotavapor im Vakuum bei Zimmertemperatur auf 20–30 ml eingeengt. Sofern das Natriumsalz dabei nicht ausfiel, wurde mit wässriger Cäsiumcarbonatlösung versetzt, worauf jeweils das in Wasser schwerlösliche Cs-Salz des Komplexes auskristallisierte. Prüfung auf Einheitlichkeit im Dünnschichtchromatogramm (Alox). Trennung im allgemeinen besser als an der Säule. Isomerisierungsversuche durch Sieden in Wasser, Methanol oder Äthanol. Prüfung im Dünnschichtchromatogramm.

⁵⁾ Die Verbindungen b)–e) und g) wurden mir von Herrn Dr. M. HÜRBIN zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm an dieser Stelle bestens danke.



							Elementaranalysen (%)				
U	V	W	X	Y	Z	Smp. ^{a)}	Umkrist. aus ^{b)}	C	H	N	Cl
CH ₃	H	H	H	H	H	244–45°	Eg	Ber. 64,25% Gef. 64,04%	4,78% 4,68%	16,67% 16,50%	
H	CH ₃	H	H	H	H	285–86°	Eg	Ber. Gef.		16,67% 16,76%	
H	H	CH ₃	H	H	H	279–80°	Eg	Ber. Gef.		16,67% 16,38%	
H	H	H	CH ₃	H	H	234–35°	Eg	Ber. Gef.		16,67% 16,83%	
CH ₃	H	H	H	H	NO ₂	272–73°	Eg	Ber. Gef.		18,37% 18,48%	
CH ₃	H	H	H	H	Cl	252–53°	Eg	Ber. Gef.		15,12% 15,01%	9,57% 9,30%
CH ₃	H	H	H	Cl	H	228–29°	Eg	Ber. 58,27% Gef. 58,34%	4,08% 4,07%	15,12% 15,16%	9,57% 9,52%
H	H	H	H	H	CH ₃	296–97°	N/A	Ber. 64,25% Gef. 63,56%	4,86% 4,76%	16,67% 16,50%	
NO ₂	H	H	H	H	H	250–52°	Eg	Ber. 55,57% Gef. 55,60%	3,57% 3,44%	19,08% 19,30%	
H	H	H	H	Cl	H	252–53°	Eg	Ber. Gef.		15,71% 15,54%	9,94% 9,98%
OCH ₃	H	H	H	H	H	250–52° (Zers.)		Ber. 61,33% Gef. 60,98%	5,58% 4,43%	15,91% 15,87%	
Cl	H	H	H	H	H	258–60°	Eg	Ber. 57,21% Gef. 57,30%	3,67% 3,63%	15,71% 15,72%	9,94% 9,76%

^{a)} Alle Smp. nicht korr.

^{b)} Eg = Eisessig, N = Nitrobenzol, A = Äthanol.

1:2-Chromkomplexe aus: – a) 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure → Phenyl-methyl-pyrazolon. Sehr schwache vorwandernde Zone (Komplex A) verändert Spektrum nicht nach längerem Sieden. Zu geringe Mengen für Analysen.

Erste Hauptfraktion (Komplex B) als Cs-Salz isoliert. Chromatographisch einheitlich. Im Vakuum bei 160° getrocknet. Braunes, kristallines Pulver. Isomerisierung in Komplex C erst nach längerem Erhitzen (22 Std.) in Methanol erkennbar.

$C_{36}H_{28}O_6N_8CrCs, \frac{1}{2}CH_3OH$ Ber. C 50,40 H 3,48 N 12,90 Cr 5,99%
 Gef. „ 50,03 „ 3,84 „ 12,77 „ 6,01%
 Gef. N:C:Cr = 8:36,59:1,01

Zweite Hauptfraktion (Komplex C) erst einheitlich nach einer weiteren chromatographischen Reinigung. Als Na-Salz isoliert, bei 140° im Vakuum getrocknet. Braunes Pulver. Scheint labiler als B zu sein (Isomerisierung in B nach wenigen Std. Siedens in Methanol erkennbar).

$C_{36}H_{28}O_6N_8CrNa, CH_3OH$	Ber. C 57,27	H 4,16	N 14,45	Cr 6,71%
	Gef. „ 57,03	„ 4,16	„ 14,30	„ 6,53%
	Gef. N:C:Cr = 8:37,24:0,984			

Verliert beim Erhitzen auf 160° im Vakuum 1 Kristall-Methanol:

Gef. C 56,71	N 14,72%
Gef. N:C = 8:35,98	

3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure → *3'-Chlor-phenyl-methyl-pyrazolon*. Rohkomplex chromatographiert. Zwei undeutliche Zonen, die nicht sauber getrennt werden konnten. Das Gemisch als Cs-Salz isoliert, bei 150–160° getrocknet. Spaltet sich im Dünnschichtchromatogramm sauber in 2 Zonen auf.

$C_{36}H_{28}O_6N_8CrCs^6)$	Gef. N 10,78	Cl 6,68	Cr 4,89%
	Gef. Cr.:Cl:N = 1:2,00:8,19		

3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure → *4'-Chlor-phenyl-methyl-pyrazolon*. Der chromatographierte, als Cs-Salz isolierte Komplex ergab im Dünnschichtchromatogramm saubere Trennung in 2 Zonen. Die präparative Trennung gelang nicht.

$C_{36}H_{26}O_6N_8Cl_2CrCs, 2,5 CH_3OH(?)$	Ber. N 11,18	Cl 7,08	Cr 5,19%
	Gef. „ 11,40	„ 6,92	„ 5,21%
	Gef. Cr:Cl:N = 1:1,95:8,12		

3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure → *4'-Nitro-phenyl-methyl-pyrazolon*. Der Rohkomplex spaltete sich im Dünnschichtchromatogramm in 2 Zonen auf. Er ist derart schwer löslich in den hier für die präparative Chromatographie verwendbaren Lösungsmitteln (Cellosolve, Methanol, Äthanol), dass auf die präparative Spaltung in Substanz verzichtet werden musste.

4-Methyl-2-amino-1-benzoesäure → *Phenyl-methyl-pyrazolon*. Im Chromatogramm 1 Hauptzone. Als Cs-Salz isoliert, bei 140° im Vakuum getrocknet. Braunes Pulver. Bleibt beim Sieden in Methanol (24 Std.) unverändert.

$C_{36}H_{28}O_6N_8CrCs, 1/2 H_2O$	Ber. C 50,11	H 3,39	N 13,00	Cr 6,08%
	Gef. „ 49,82	„ 3,78	„ 13,08	„ 6,09%
	Gef. Cr:N:C = 1:7,98:35,46			

5-Methyl-2-amino-1-benzoesäure → *Phenyl-methyl-pyrazolon*. Im Chromatogramm 1 Hauptzone. Als Cs-Salz isoliert, bei 140° im Vakuum getrocknet. Im Dünnschichtchromatogramm einheitlich. Bleibt beim Sieden in Methanol (24 Std.) unverändert. Braunes Pulver.

$C_{36}H_{28}O_6N_8CrCs$	Ber. C 50,41	H 3,31	N 13,14	Cr 6,10%
	Gef. „ 51,44	„ 3,69	„ 13,35	„ 5,99%
	Gef. N:C:Cr = 8:35,98:0,967			

6-Methyl-2-amino-1-benzoesäure → *Phenyl-methyl-pyrazolon*. a) *Isolierung der Isomergemische*: Beim Einengen des methanolischen Eluats aus Alox auf 25 ml (ausgegangen von 5,0 g Rohkomplex) fiel ein gelbbraunes Pulver aus. Filtriert, im Vakuum bei 120–130° getrocknet.

$C_{36}H_{28}O_6N_8CrNa, H_2O$	Ber. C 56,48	H 3,98	N 14,72	Cr 6,83%
	Gef. „ 57,05	„ 4,16	„ 14,90	„ 6,86%
	Gef. Cr:N:C = 1:8,07:36,05			

Im Dünnschichtchromatogramm (*n*-Propanol als Entwickler) uneinheitlich (enthält Komplexe B + C).

Die Mutterlauge wurde abgedampft.

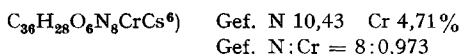
$C_{36}H_{28}O_6N_8CrNa^6)$	Gef. N 14,03	Cr 6,52%
	Gef. Cr:N = 1:7,99	

Im Dünnschichtchromatogramm (*n*-Propanol als Entwickler) uneinheitlich (enthält vorwiegend Komplex A, neben den Komplexen B und C).

⁶⁾ Nicht definierte Lösungsmittel.

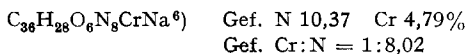
b) *Isolierung der Komplexe A und B als Cs-Salze*: 10 g Rohkomplex in 350 ml *n*-Propanol von 80° weitgehend gelöst, Lösung filtriert und an Alox-Säule fraktioniert.

Fraktion 1 im Rotavapor im Vakuum unterhalb 35° eingedampft (1,28 g braunes Pulver). 0,8 g dieser Substanz wurden in 9 ml Methanol kalt gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit einer heissen Lösung von 0,8 g Cs₂CO₃ in 9 ml dest. Wasser versetzt. Schon in der Wärme reichliche Kristallisation. Nach Abkühlen filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei Zimmer-temperatur im Vakuum getrocknet = Komplex *A*. Ist chromatographisch einheitlich.

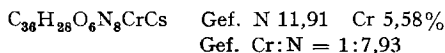


Zwischenfraktionen erwiesen sich als uneinheitlich und wurden daher verworfen.

Schlussfraktion ergab nach Eindampfen im Rotavapor (im Vakuum bei Zimmertemperatur) und Trocknen über Calciumchlorid 4,7 g eines chromatographisch einheitlichen Produktes (Komplex *B*).

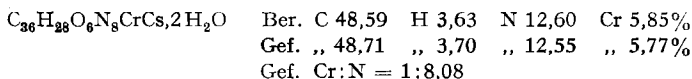


1,0 g wurde wie beim Komplex *A* beschrieben in das Cs-Salz übergeführt, das bei 140° im Vakuum getrocknet wurde.

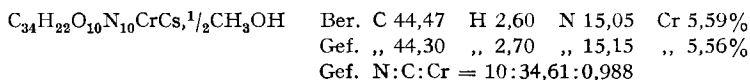


Die mit *n*-Propanol eluierte Alox-Säule enthielt im obersten Teil eine orange-bräunliche, stehende Zone. Diese Zone ist einem weiteren 1:2-Cr-Komplex (*C*) zuzuordnen, denn er ist bereits in den mit Methanol entwickelten, analysierten Isomergemischen (siehe unter a) enthalten. Die allerdings nur schwache Zone wurde mit Methanol eluiert (qualitatives Spektrum siehe Fig. 9). Bei längerem Sieden lassen sich chromatographisch die Komplexe *A* und *B* nachweisen.

Anthranilsäure → *4'-Methylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon*. Im Chromatogramm 1 Hauptzone. Als Cs-Salz isoliert, bei 150–160° im Vakuum getrocknet. Im Dünnschichtchromatogramm einheitlich. Bleibt beim Sieden in Methanol unverändert. Gelbbraunes Pulver.

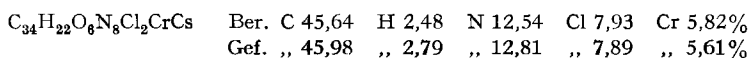


3-Nitro-2-amino-1-benzoesäure → *Phenyl-methyl-pyrazolon*. Aus vorwandernder Hauptzone Komplex *A* als Cs-Salz isoliert. Verhält sich indifferent beim Erhitzen (24 Std.) in Methanol. Getrocknet bei 150–160° im Vakuum.

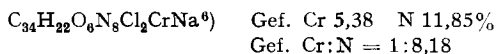


Die schwache, nachwandernde grünstichgelbe Zone (Komplex *B*) isomerisiert sich beim längeren Erhitzen in Komplex *A* (qualitative Absorptionskurve s. Fig. 10).

Anthranilsäure → *3'-Chlor-(1-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*. Im Chromatogramm eine Hauptzone. Als Cs-Salz isoliert, im Vakuum bei 160° getrocknet.

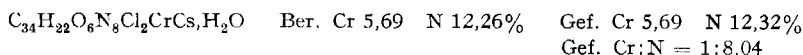


3-Chlor-2-amino-1-benzoesäure → *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*. – a) Isomergemisch. Rohkomplex wurde unter Erfassung aller, nur undeutlich trennenden Zonen chromatographisch gereinigt, das Eluat im Rotavapor (<30°) im Vakuum eingedampft und schliesslich im Vakuum bei 50–60° getrocknet.

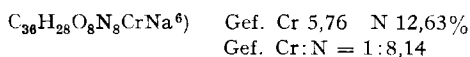


Lässt im Dünnschichtchromatogramm (Entwickler: 90 T. Methanol + 10 T. *n*-Propanol) eine Spur einer vorwandernden Zone (Komplex *A*, DREW-PFITZNER-Komplex), eine nachwandernde Hauptzone (Komplex *B*) und zwei weitere, nachwandernde schwache Zonen (Komplexe *C* und *D*) erkennen.

b) Komplex *B* als Cäsiumsalz. 0,9 g des gereinigten Komplexgemisches wurden in 25 ml siedendem Methanol gelöst und mit einer Lösung von 0,9 g Cs_2CO_3 in 10 ml dest. Wasser versetzt. Nach Erkalten wurde das Kristallisat abfiltriert (ziemlich stark gelb gefärbte Mutterlauge), mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum bei 160° getrocknet (0,3 g). Ist chromatographisch einheitlicher *B*-Komplex.

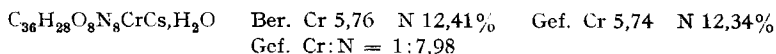


3-Methoxy-2-amino-1-benzoesäure \rightarrow *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*. -- a) Isomerengemisch. Reinigung wie im obigen Beispiel.

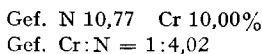


Lässt im Dünnschichtchromatogramm (Entwickler: 90 T. Methanol + 10 T. *n*-Propanol) ganz geringe Spuren einer vorwandernden Zone (Komplex *A*, DREW-PFITZNER-Komplex?), eine gelbe Hauptzone (Komplex *B*) zwei nachwandernde, schwache, orange Zonen (Komplexe *C* und *D*) und eine kräftigere, gelbe, am Schluss folgende Zone (Komplex *E*) erkennen.

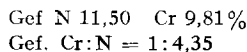
b) Komplex *B* als Cäsiumsalz. 0,9 g gereinigtes Komplexgemisch in 50 ml siedendem Methanol mit 0,9 g Cs_2CO_3 in 20 ml dest. Wasser versetzt. Nach Erkalten filtriert, mit wenig Äthanol, dann mit dest. Wasser gewaschen. Bei 150 – 160° im Vakuum getrocknet (0,5 g). Nahezu einheitlich. Enthält noch geringe Spuren *C* und *D*.



4. *1:1-Chromkomplexe aus:* -- a) *Anthranilsäure* \rightarrow *3'-Chlor-(1-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*. 200 g roher 1:2-Cr-Komplex wurden in 1 l Methylcellosolve mit 0,3 Mol Chromacetat und 110 ml 10 N Salzsäure 24 Std. zum Sieden erhitzt und dann auf 6 l Wasser gegossen. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank wurde von einem braunen Niederschlag (metallfreier Farbstoff + 1:2-Cr-Komplex) abfiltriert und das Filtrat im Rotavapor im Vakuum auf 500 ml eingengt. Dabei schied sich ein braunes Pulver aus, das bei 40° abfiltriert, mit 700 ml 2 N Salzsäure gewaschen und im Vakuum bei 70 – 80° getrocknet wurde: 41 g braunes Pulver.



b) *3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure* \rightarrow *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*. 50 g roher 1:2-Cr-Komplex wurden in 300 ml Methylcellosolve mit 0,15 Mol Chromacetat und 35 ml 10 N Salzsäure während 15 Std. zum Sieden erhitzt, auf 30 ml 10 N Salzsäure und 1,5 l Wasser gegossen und nach einigen Stunden Stehens abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum auf 200 ml eingengt, mit Wasser auf 600 ml verdünnt und wieder auf 280 ml eingengt. Dabei fiel ein gelbbrauner kristallinischer Körper aus, der abfiltriert und mit insgesamt 30 ml dest. Wasser gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet wurde (9,0 g dunkelbraunes Pulver). Im Chromatogramm sind in diesem 1:1-Cr-Komplex (hängende Zone) noch geringe Mengen der beiden 1:2-Cr-Komplexe (*B* und *C*) erkennbar.



5. *Gemischte 1:2-Chromkomplexe aus:* -- a) *1:1-Cr-Komplex Anthranilsäure* \rightarrow *3'-Chlor-(1-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon* + *3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure* \rightarrow *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*. 0,01 Mol 1:1-Cr-Komplex und 0,01 Mol 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon (als Mono-Na-Salz) und 3,0 g krist. Natriumacetat wurden in 300 ml Äthanol 1 Std. zum Sieden erhitzt und nach Filtrieren eingedampft. Der Rückstand wurde in 50 ml dest. Wasser aufgeköcht und mit Soda lackmusalkalisch gestellt, heiss filtriert und mit 100 ml dest. Wasser gewaschen (Waschwasser gelb gefärbt) und getrocknet (8,2 g braunes Pulver). Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt, wobei das Eluat des mittleren Teils der wandernden Zone getrennt aufgefangen und auf 30 ml eingengt wurde. Das Konzentrat wurde mit 30 ml einer 0,015 Mol Cs_2CO_3 enthaltenden Lösung versetzt, wobei ein Öl ausfiel, das bald durchkristallisierte.

Abfiltriert, mit wenig 50-proz. wässrigem Methanol und dann mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum bei 150° getrocknet (2,1 g braunes Pulver).

$C_{35}H_{25}O_6N_8ClCrCs, H_2O$	Ber. C 47,11	H 3,05	N 12,57	Cl 3,98	Cr 5,83%
	Gef. „ 47,42	„ 3,24	„ 12,80	„ 4,08	„ 5,80%
	Gef. Cr:N:C:Cl = 1:8,19:35,2:1,03				

b) 1:1-Cr-Komplex 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon + Anthranilsäure \rightarrow 3'-Chlor-(1-phenyl-)3-methyl-5-pyrazolon. Anlagerung wie oben. Durch Chromatographie wurden eine Hauptzone (Komplex als Cs-Salz isoliert) und eine nachwandernde Nebenzone abgetrennt. Die Nebenzone erwies sich auf Grund ihres Absorptionsspektrums und chromatographischem Verhalten als symmetrischer 1:2-Cr-Komplex Methyl-anthranilsäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon (Komplex C). Aus den Analysenwerten zu schliessen, ist das Hauptprodukt ein Gemisch des Mischkomplexes und dem symmetrischen «Methyl-anthranilsäure-1:2-Cr-Komplex» (Komplex B).

Gef. C 48,02	H 3,65	N 12,08	Cl 2,25	Cr 6,53%
Gef. N:C:Cl:Cr = 8:37,1:0,589:1,17				

Künstliche Gemische der beiden vermuteten Komplexe konnten wir chromatographisch nicht trennen.

6. Kupfer(II)- und Nickel-1:1-Komplexe aus 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure \rightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. 20 ml einer Lösung der Farbsäure in Dimethylformamid (Konzentration $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) wurden mit 0,50 ml 0,1N Natriumacetatlösung und dann mit 0,10 ml einer 0,1M Kupfer- bzw. Nickelsulfatlösung versetzt und mit Dimethylformamid auf 100 ml gestellt. (Absorptionsspektren Fig. 2 und 3).

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

ZUSAMMENFASSUNG

Monoazofarbstoffe der Zusammensetzung Anthranilsäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon ergeben überwiegend 1:2-Cr^{III}-Komplexe vom DREW-PFITZNER-Typus. Ist jedoch der Anthranilsäurerest in *o*-Stellung zur Carboxyl- oder Azogruppe mit einer nukleophilen Gruppe substituiert, werden isomere 1:2-Cr^{III}-Komplexe vom Sandwich-Typus gebildet. Die untersuchten Komplexe lassen Zusammenhänge zwischen Absorptionsspektren und Koordinationsart erkennen.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY, *Helv.* **46**, 1132 (1963).
- [2] FP. 1177170, J. R. GEIGY AG., Basel.
- [3] W. FINDKLEE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 3555 (1905).
- [4] F. MAYER & H. GÜNTHER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 1455 (1930).
- [5] NIEMBROWSKI, *J. pr. Chem.* [2] **40**, 15 (1889).
- [6] S. GABRIEL & A. THIEME, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **52**, 1079 (1919).
- [7] E. ZACHARIAS, *J. pr. Chem.* [2], **43**, 436 (1891).
- [8] B. R. BAKER *et al.*, *J. org. Chemistry* **17**, 143 (1952).
- [9] W. M. STANLEY & E. McMAHON, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 708 (1933).