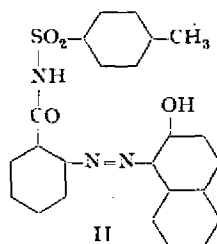
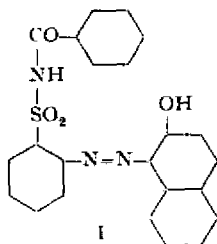


51. Sulfonamido- und Sulfonsäure-Gruppen als komplexierende Liganden in dreizähligen Azofarbstoffen

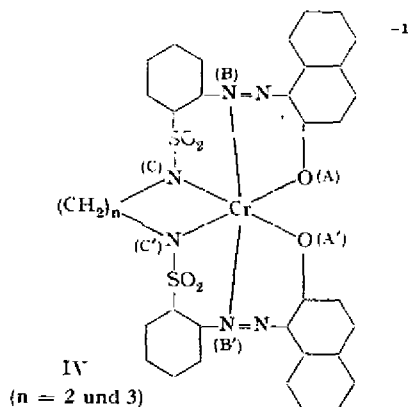
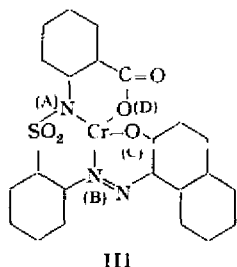
von G. Schetty

(9. X. 65)

In der Literatur finden sich keine Hinweise über die Existenz von Metallkomplexen weder aus *o*-Hydroxy-*o'*-sulfonamido- noch aus *o*-Hydroxy-*o'*-sulfonsäure-Azofarbstoffen. Bei früheren Versuchen, Chromkomplexe aus solchen Azofarbstoffen herzustellen, war es uns nicht gelungen, in dem Reaktionsgemenge einen entsprechenden Komplex zu erkennen. Wir vermuteten daher, dass solche Azofarbstoffe lediglich unter Betätigung einer einzigen Valenz Sulfonamido- bzw. Sulfonato-Komplexe bilden, und zweifelten daran, dass sie als dreizählige Komplexbildner funktionieren können und in dieser Weise zur Bildung dicyclischer Komplexe befähigt seien [1]. Ebensovienig konnten wir einen definierten Chromkomplex aus dem Farbstoff N-(2-Amino-benzolsulfonyl)-benzamid \rightarrow β -Naphtol (I), in welchem eine benzoylierte Sulfonamidogruppe in *o*-Stellung zur Azogruppe steht [2], fassen.



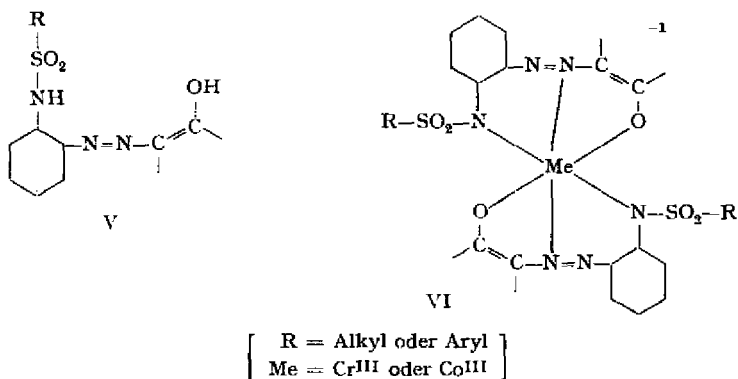
Dagegen ist es uns ohne weiteres gelungen, aus dem Farbstoff II, in welchem die benzoylierte Sulfonamidogruppe in umgekehrter Anordnung vorliegt, einen analysenreinen 1:2-Cr-Komplex darzustellen [2].



o-Hydroxy-*o'*-sulfonamido-Azofarbstoffe sind zur Chromkomplexbildung befähigt, wenn das Sulfonamido-Stickstoffatom durch eine weitere komplexbildende Gruppe, z. B. durch einen Carboxyphenylrest, substituiert ist, wobei tricyclische Komplexe, z. B. III, entstehen [1].

Schliesslich haben wir pentacyclische Chromkomplexe IV, in welchen zwei Sulfonamidogruppen an der Komplexbildung teilnehmen, dargestellt und beschrieben [1] [3].

In der französischen Patentschrift FP 1270269¹⁾ wird die Darstellung von Chrom- und Kobalt-Komplexen aus Farbstoffen der allgemeinen Formel V beansprucht, wobei allerdings über die Natur der Komplexe ausser über ihre färberischen Eigenschaften nichts ausgesagt wird. Untersuchungen aus der Zeit der Patententnahme hatten



ergeben, dass die Farbstoffe V sehr stabile 1:2-Chrom- und Kobalt-Komplexe vom Typus VI zu bilden vermögen, die ähnliche Eigenschaften besitzen wie die analogen Komplexe aus *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen (vgl. z. B. die Absorptionsspektren, Fig. 1)²⁾.

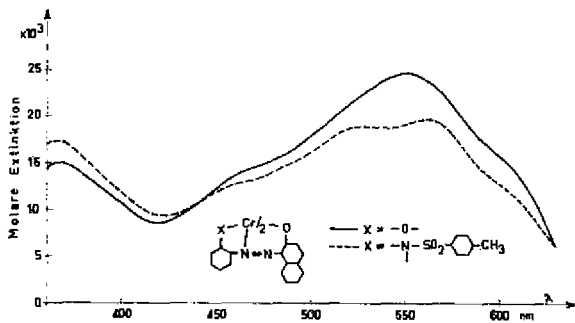


Fig. 1. Absorptionsspektren in Methanol

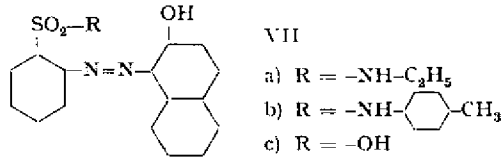
Somit sind bereits einige Azofarbstoffe, welche eine in *o*-Stellung zur Azogruppe stehende, zur Metallkomplexbildung befähigte Sulfonamidogruppe enthalten, bekannt geworden. Umso weniger verständlich ist, dass die eingangs erwähnten Azo-

¹⁾ J. R. GRIGY A.G., Priorität in der Schweiz 12. 10. 1959.

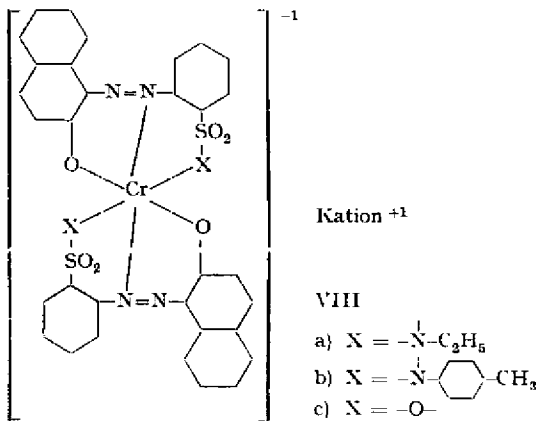
²⁾ Der Vollständigkeit halber beschreiben wir die beiden hier angeführten, bis jetzt in der Literatur [4] nur erwähnten, jedoch nicht näher belegten Komplexe im experimentellen Teil.

farbstoffe keine Chromkomplexe ausbilden sollen. Besonders rätselhaft ist das unterschiedliche Verhalten der Farbstoffe I und II, enthalten doch beide eine benzylierte Sulfonamidogruppe von vermutlich ähnlichem pK-Wert.

In der Erwartung, Hinweise zu finden, die den Fragenkomplex zu klären vermögen, haben wir erneut die Farbstoffe VII chromiert und die Reaktionsprodukte untersucht.



Beim Erhitzen von VIIa mit Chromacetat in Glykol bei 135° stellte sich innerhalb einiger Stunden ein Gleichgewicht zwischen vorerst unbekanntem Reaktionsprodukt und dem Ausgangsprodukt ein (Überprüfung mit Alox-Dünnschicht-Chromatogramm). Die anfänglich orange Suspension hatte sich in eine braune Lösung umgewandelt. Beim Entwickeln an der Alox-Säule mit Methanol konnten Ausgangsfarbstoff (starke, orange Vorzone), drei weinrote wandernde Zonen (wovon die zwei langsamer wandernden schwach und unscharf begrenzt waren) und eine stehende Zone beobachtet werden. Beim Aufarbeiten der abgetrennten Eluate bildete sich wieder metallfreier Ausgangsfarbstoff in erheblichen Mengen zurück, doch gelang es schliesslich, aus der ersten bordeauxroten Zone eine im feuchten Zustande einheitliche Verbindung als Cäsiumsalz in einer Ausbeute von ca. 2% der Theorie zu fassen (Komplex A). Nach dem Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur enthielt sie bereits wieder geringe Mengen Ausgangsfarbstoff. Mit Ausnahme der Wasserstoffwerte stimmten die Elementaranalysen gut auf einen 3 Molekeln Methanol enthaltenden 1:2-Chromkomplex der Formel VIIIa (Kation⁺¹ = Cs⁺¹). Nach Erhitzen auf 150–160° im Vakuum stimmten die Analysenwerte mit dem von Methanol freien Komplex überein. Der Komplex hatte sich jedoch stark unter teilweiser Bildung des metallfreien Ausgangsfarbstoffs VIIa zersetzt.



Die beiden an der Alox-Säule nachwandernden Zonen (Komplexe B und C) ergaben beim Aufarbeiten Gemische der Komplexe A, B, C und Farbstoff VIIa, wobei

jedoch das aus der Säule ausfliessende, den Komplex B enthaltende Eluat chromatographisch noch einheitlich war und daher die Aufnahme eines qualitativen Absorptionsspektrums (Fig. 2) gestattete. Das den Komplex C enthaltende Eluat war hingegen schon beim Austritt aus der Alox-Säule uneinheitlich und konnte daher nicht weiter definiert werden.

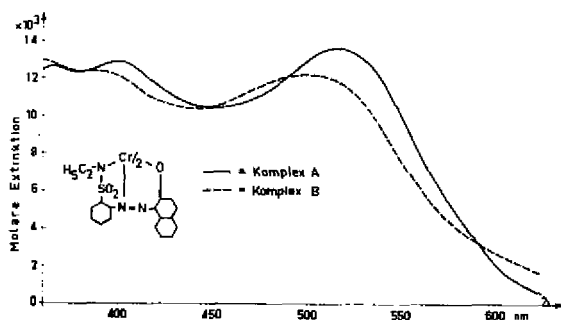


Fig. 2. Absorptionsspektren in Methanol. Komplex B nur qualitativ³⁾

Das Chromierprodukt aus Farbstoff VIIb enthielt ebenfalls eine grosse Menge nicht metallisierten Ausgangsfarbstoffs und im Alox eine starke Zone, deren Frontteil violettbraun (Komplex A) und deren Ende bordeauxrot (Komplex B) gefärbt war. In grösserem Abstand von dieser Doppelzone folgten noch zwei schwache weinrote, nahe beieinander liegende Zonen, die wir jedoch nicht mehr untersucht haben.

Nach Einengen im Vakuum und Stehen über Nacht im Kühlschrank kristallisierte aus dem Eluat der Doppelzone wenig einer schwarzen Substanz aus (Ausbeute ca. 1% der Theorie), die gut auf den 1:2-Chromkomplex VIIIb (mit 4 Mol. Kristallwasser, Kation⁺¹ = Na⁺¹) stimmte und die im Chromatogramm wieder die Komplexe A und B und überdies Farbsalz VIIb und eine bordeauxrote, stehende Zone (vermutlich 1:1-Cr-Komplex) aufwies, sich daher bereits wieder etwas zersetzt hatte.

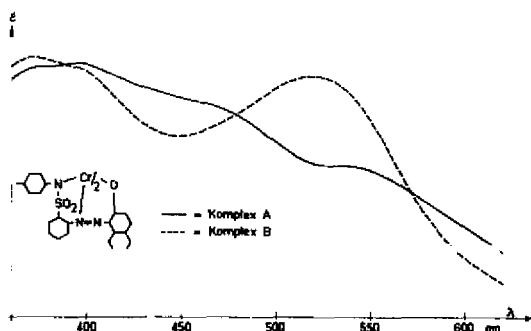


Fig. 3. Absorptionsspektren in Methanol. Konzentration unbekannt

³⁾ Die Absorptionskurve von Komplex A wurde mit frisch isolierter Lösung qualitativ aufgenommen und mit Hilfe des analysierten, bereits teilweise zersetzten Komplexes unter Berücksichtigung des Minimums bei 450 nm und des Maximums bei 515 nm transponiert. Diese Kurve hat daher nur annähernd quantitative Gültigkeit.

Durch weiteres Chromatographieren gelang es, geringe Mengen der einheitlichen Komplexe in Lösung zu fassen und sie durch qualitative Absorptionsspektren (Fig. 3) zu charakterisieren.

Farbstoff VIIc schliesslich, in welchem eine komplexierende Gruppe das Sulfonsäure-Ion ist, enthielt nach dem Chromieren wesentlich weniger Ausgangsfarbstoff als die Chromierprodukte aus VIIa und b. In einer Ausbeute von ca. 25% der Theorie konnte ein Gemisch zweier Komplexe (A und B) gefasst werden, dessen Analysen befriedigend mit der Formel VIIIc (mit 5 Molekeln Methanol, Kation⁺¹ = Na⁺¹) übereinstimmten.

Die beiden, in der Aloxsäule sehr nahe beieinander sitzenden Komplexe (A = bordeauxrot, B = braun) liessen sich präparativ nicht trennen (zu grosse Substanzverluste, bedingt durch uneinheitliche Zwischenfraktionen). Dagegen konnten geringe, für die Aufnahme der Absorptionsspektren jedoch ausreichende Mengen in Lösung abgetrennt werden (Fig. 4).

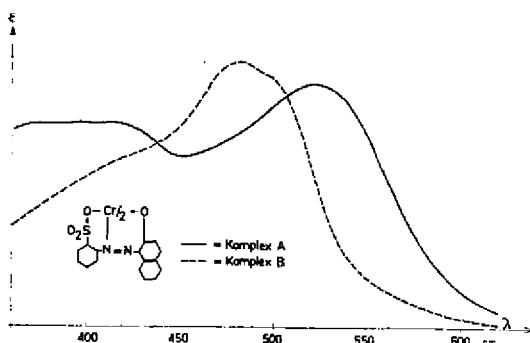
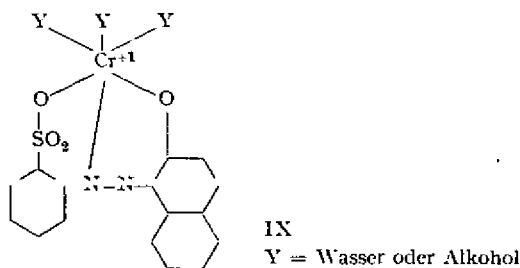


Fig. 4. Absorptionsspektren in Äthanol

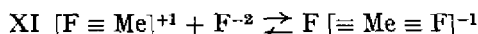
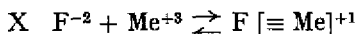
Schliesslich hinterblieb eine im Alox nicht wandernde, weinrote Zone, die vermutlich den 1:1-Chromkomplex IX enthielt.



Beim Versuch, diesen Komplex mit kaltem wässrigem Pyridin zu eluieren, zer setzte er sich vollends. Das Eluat bestand zur Hauptsache aus dem metallfreien Farbsalz VIIc.

Wir haben also beweisen können, dass *o*-Hydroxy-*o*'-sulfonamido- und *o*-Hydroxy-*o*'-sulfonsäure-azofarbstoffe mit koordinativ 6wertigen, dreifach positiv geladenen

Metallionen⁴⁾ tatsächlich Chelatkomplexe ausbilden können, die allerdings sehr labil sind. Die Metallisierung muss als Gleichgewichtsreaktion im Sinne der Formelschemata X und XI, in welchen F^{-2} das Farbstoff-Anion und Me^{+3} das koordinativ 6wertige Metall-Kation bedeuten, verstanden werden, wobei die Gleichgewichte stark auf die linken Seiten verschoben sind.



Die Sulfonamidfarbstoff-Komplexe VIIIa und b sind deutlich instabiler als die Sulfonsäurefarbstoff-Komplexe VIIIc.

Diese Instabilität erscheint vorerst besonders deshalb unverständlich, weil die Farbstoffe vom Typus V, in welchen die komplexierende Sulfonamidogruppe in umgekehrter Anordnung vorliegt, sehr stabile Chelatkomplexe ausbilden und ein grosser Unterschied zwischen den pK-Werten der Sulfonamidogruppen der beiden verglichenen Farbstofftypen nicht zu erwarten ist.

Aus unseren früheren Erhebungen über den sterischen Bau von 1:2-Metallkomplexfarbstoffen [4] geht hervor, dass die Komplexe VI (aus V) in der DREW-PFITZNER-Anordnung koordiniert sind, während beim umgekehrten Farbstofftypus VII zu erwarten ist, dass er Sandwich-Komplexe ausbildet. Dieser Komplexotypus ist labiler als der erstere [4] [5]. Das Auftreten mehrerer 1:2-Komplexe beim Chromieren von VII sowie der Verlauf ihrer Absorptionsspektren und die Beobachtung, dass die einzelnen Komplexe mindestens teilweise ineinander überföhrbar sind, entsprechen dem Verhalten der Sandwich-Komplexe.

Die Komplexe VIIIa A, VIIIb B und VIIIc A zeigen eine auffallende Ähnlichkeit in ihrem Verlauf (Fig. 5). Alle diese Komplexe dürften ein und derselben der 5 möglichen Koordinationsweisen entsprechen.

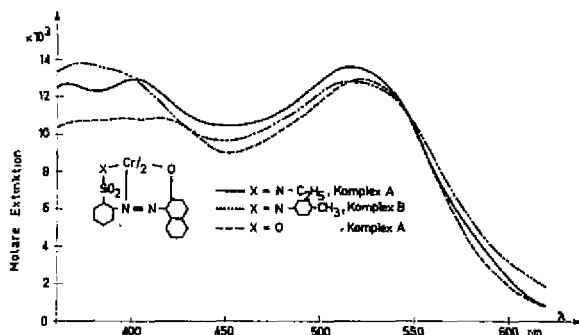


Fig. 5. Absorptionsspektren^{4b)}

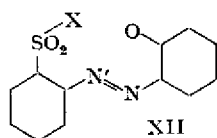
Die Sandwich-Anordnung kann jedoch nur teilweise die Instabilität der Komplexe VIII verständlich machen. Offen bleibt immer noch die Frage nach der Ursache des hinsichtlich ihrer Stabilität recht unterschiedlichen Verhaltens gegenüber den früher untersuchten, verhältnismässig stabilen Sandwich-Komplexen aus analogen

⁴⁾ Qualitative Versuche haben gezeigt, dass die Farbstoffe VII auch Co^{III} -Komplexe ergeben, die wir jedoch noch nicht näher untersucht haben.

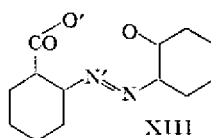
^{4b)} Vgl. Fig. 2-4.

o-Carbonyl-*o'*-hydroxy-Azofarbstoffen. Besonders fallen diese Unterschiede in den eingangs erwähnten Chromkomplexen aus den Farbstoffen I und II auf.

Nachdem sich die Methodik als brauchbar erwiesen hatte, auf graphischem Wege unter Zuhilfenahme nächstliegender Werte aus der Literatur die in den Farbstoffen für ihre Koordinierung an das Valenzoktaeder kritischen Winkel und Bindungsabstände für eine Beurteilung der geometrischen Gegebenheiten hinreichend genau zu ermitteln [5] [6], haben wir dieses Hilfsmittel auch zur Behandlung des vorliegenden Fragenkomplexes herangezogen und in der angegebenen Weise die kritischen Daten, die Winkel und Bindungsabstände zwischen den Atomen X, N' und O der Farbstoffe XII bestimmt (Tabelle).



- a) X = NH
b) X = O



Für die Koordinierung wichtige Bindungsabstände und Winkel in Verbindung XII (a und b)

	XIIa			XIIb		
	gef. ⁵⁾	Abweichungen von der // -Anordnung ⁶⁾	⊥ -Anordnung ⁶⁾	gef. ⁵⁾	Abweichungen von der // -Anordnung ⁶⁾	⊥ -Anordnung ⁶⁾
\overline{AB}	2,52 Å	-0,31 Å	-0,31 Å	2,70 Å	-0,13 Å	-0,13 Å
\overline{BC}	2,54 Å	-0,29 Å	-0,29 Å	2,54 Å	-0,29 Å	-0,29 Å
\overline{CA}	1,96 Å	-0,87 Å	-2,04 Å	2,18 Å	-0,65 Å	-1,81 Å
∠ ABC	45,5°	-14,5°	-44,5°	49°	-11°	-31°
∠ BCA	66°	+6°	+21°	69,5°	+9,5°	+24,5°
∠ CAB	68,5°	+8,5°	+23,5°	61,5°	+1,5°	+16,5°

Während der analoge Carbonylfarbstoff XIII nach der beschriebenen Methode Dimensionen ergibt, die recht gut in das Valenzoktaeder passen, sofern die koordinierenden Atome O', N' und O mit den Spitzen eines gleichseitigen Dreiecks (des Oktaeders) zur Deckung gebracht werden (Sandwich-Anordnung) [5], erweist sich der Abstand \overline{XO} (= \overline{AC}) für den Sulfonylfarbstoff XIIa als viel zu kurz: Die Farbstoffmolekel müsste für die Sandwich-Anordnung in Richtung X-O um ca. 0,9 Å

⁵⁾ Auf graphischem Wege bestimmt.

⁶⁾ Annahme eines Idealoktaeders mit den Dimensionen:

⊥ -Anordnung: $\overline{AB} = \overline{BC} = 2,83 \text{ Å}$; $\overline{AC} = 4,00 \text{ Å}$, ∠ ABC = 90°, ∠ BCA = CAB = 45°.

// -Anordnung: $\overline{AB} = \overline{BC} = \overline{CA} = 2,83 \text{ Å}$, alle ∠ = 60°.

Vgl. dazu die von GRIEB & NIGGLI gefundenen realen Werte [7].

gedehnt werden, oder das Valenzoktaeder müsste eine starke Deformation erleiden, und zwar in dem Ausmasse, dass der Valenzwinkel X-Cr-O von 90° auf 59° reduziert würde. Solche Komplexe müssen daher sehr spannungsreich und somit labiler als ihre Carbonylanalogen sein.

Wenn schon die Sandwich-Anordnung für die Farbstoffe XII eine grosse Dehnung der Farbstoffmolekel oder eine entsprechende Deformation des Valenzoktaeders voraussetzt, ergäbe die DREW-PFITZNER-Anordnung wesentlich grössere Deformationen (vgl. Tabelle). Der konstruierte Wert für den kritischen Abstand \overline{XO} (= \overline{AC} der Tabelle) des Farbstoffs XIIb ist gegenüber demjenigen von XIIa graduell günstiger. Er weicht um $-0,7 \text{ \AA}$ von der aus dem Idealoktaeder errechneten Grösse ab. Darin vermuten wir einen möglichen Grund für die offensichtlich höhere Stabilität der Chromkomplexe aus *o*-Hydroxy-*o'*-sulfonsäure- gegenüber den *o*-Hydroxy-*o'*-sulfonamido-Azofarbstoffen.

Im tricyclischen Chromkomplex III ist das *o*-Hydroxy-*o'*-sulfonamido-azosystem durch die zusätzliche Koordinationsstelle, ein Sauerstoffatom der Carboxylgruppe, stärker an das Metallatom verankert und stabilisiert. Der zusätzliche Heterocyclus mit den Koordinationsstellen Me (Cr), A und D (vgl. III, Fig. 6) wirkt dem Zug in Richtung A-C entgegen.

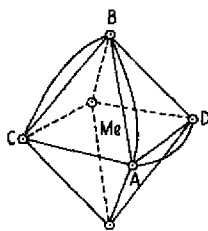


Fig. 6

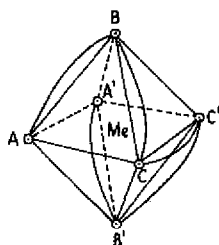


Fig. 7

Anordnungen der Farbstoffe III (Fig. 6) und IV (Fig. 7) am Valenzoktaeder

Im pentacyclischen Komplex IV (Fig. 7) übernehmen die Brücke C-C' bzw. der Heterocyclus mit den Koordinationsstellen Me (Cr), C, C' diese stabilisierende Funktion.

Experimenteller Teil

A. Metallfreie Farbstoffe. - *Monoazofarbstoff V* (R = *p*-Tolyl, β -Naphthol als Kupplungskomponente). 2-Ditosylamino-1-aminobenzol in Eisessig diazotiert und nach Zugabe von Natriumacetat mit β -Naphthol gekuppelt. Isolierter Farbstoff in wässrigem Mittel alkalisch behandelt (Verseifung eines Tosylrests). Farbsäure (aus Eisessig) orange, verfilzte Nadelchen vom Smp. 220°

$C_{23}H_{19}O_3N_3S$	Ber. C 66,16	H 4,59	N 10,07	S 7,69%
	Gef. „ 66,38	„ 4,67	„ 9,85	„ 7,70%

Monoazofarbstoff VIIa. 1-Aminobenzol-2-sulfonsäureäthylamid in Äthanol diazotiert und im gleichen Mittel essigsauer gekuppelt. Oranges Pulver (aus Eisessig) vom Smp. $170-171^\circ$.

$C_{18}H_{17}O_3N_3S$	Ber. C 60,83	H 4,82	N 11,83	S 9,02%
	Gef. „ 60,69	„ 4,74	„ 12,12	„ 8,98%

Monoazofarbstoff VIIb. Analog VIIa dargestellt. Oranges Pulver (aus Eisessig) vom Smp. $197-198^\circ$.

$C_{23}H_{19}O_3N_3S$	Ber. C 66,18	H 4,59	N 10,07	S 7,68%
	Gef. „ 65,79	„ 4,56	„ 9,97	„ 7,65%

Monoazofarbstoff VIIc. Durch soda-alkalische Kupplung von diazotierter *o*-Sulfanilsäure mit β -Naphthol. Der bei 85° abfiltrierte Farbstoff (Mononatriumsalz) wurde mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und durch Titration mit $TiCl_3$ bestimmt. Oranges Pulver; Mol.-Gew. 350:100,5 proz.

B. Chromkomplexe. - *Chromkomplex VI* (R = *p*-Tolyl, β -Naphthol als Kupplungskomponente, Cäsiumsalz). 0,01 Mol Farbsäure in 80 ml Formamid, 2,0 ml 10N Natronlauge und 0,006 Mol Cr^{III} -Acetat 20 Std. auf 95-100° erhitzt. Die dabei entstandene violette Lösung wurde auf 1,5 l heisse 2-proz. Kochsalzlösung gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit 0,5 l Wasser gewaschen und getrocknet (8,7 g schwarzes Pulver). Der 1:2-Chromkomplex wurde durch Chromatographieren an Alox gereinigt und in das Cäsiumsalz übergeführt. Nach Trocknen im Vakuum bei 140-150° schwarzes, kristallines Pulver. Absorptionsspektrum: Fig. 1.

$C_{36}H_{34}O_6N_6S_2CrCs, 1,5CH_3OH$ Ber. C 53,62 H 3,79 N 7,90 S 6,03 Cr 4,89%
Gef. „ 52,79 „ 3,73 „ 7,80 „ 5,94 „ 4,72%

Ber. N : C : H : S : Cr = 6 : 47,5 : 40 : 2 : 1

Gef. N : C : H : S : Cr = 6 : 47,4 : 39,9 : 2,00 : 0,978

1:2-Chromkomplex aus 2-Aminophenol \rightarrow β -Naphthol, Cäsiumsalz. 1,0 g 1:2-Chromkomplex, Na-Salz [8] in 30 ml heissem Äthanol gelöst, filtriert und mit einer heissen Lösung von 0,5 g Cäsiumcarbonat in 30 ml Wasser versetzt. Nach Stehen über Nacht Kristallinat abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum bei 140-150° getrocknet. Violettschwarze Kriställchen. Absorptionsspektrum: Fig. 1.

$C_{32}H_{30}O_4N_4CrCs$ Ber. C 54,25 H 2,84 N 7,94 Cr 7,33%
Gef. „ 54,28 „ 3,00 „ 7,77 „ 7,21%

Chromierung von Farbstoff VIIa. 0,09 Mol Farbsäure VIIa, 3,60 g pulverisiertes Natriumhydroxid und 0,054 Mol Cr^{III} -Acetat wurden 22 Std. auf 135° erhitzt, auf 1 l heisse 15-proz. Kochsalzlösung gegossen und abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit 5-proz. und dann mit 2-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Dieses Rohprodukt (35 g braunes Pulver) wurde während 2 Std. in 200 ml Methanol verrührt, wobei ein grosser Teil unveränderten Farbsalzes ungelöst zurückblieb. Das Filtrat wurde an der Alox-Säule (nach BROCKMANN) mit Methanol entwickelt. Dabei lief in oranger Zone Ausgangsfarbstoff vor. Die darauffolgende bordeauxrote Hauptzone wurde abgetrennt und nach Einengen im Vakuum bei Raumtemperatur (im Rotavapor) nochmals chromatographiert. Das Eluat wurde nach Einengen im Vakuum auf 15 ml mit 1 g Cäsiumcarbonat in 15 ml dest. Wasser versetzt. Nach 2stdg. Stehen wurde der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet: 0,7 g weinrotes Pulver = Komplex A. Der Komplex zeigte im Dünnschichtchromatogramm bereits wieder geringe Mengen Ausgangsfarbstoff. Das Absorptionsspektrum (Fig. 2) wurde mit dem noch nicht zersetzten Eluat bestimmt.

$C_{36}H_{30}O_6N_6S_2CrCs, 3CH_3OH$ Ber. C 47,42 H 4,29 N 8,51 S 6,49 Cr 5,27%
Gef. „ 47,15 „ 3,46 „ 8,45 „ 6,54 „ 5,05%

Ber. N : C : S : Cr = 6 : 39 : 2 : 1

Gef. N : C : S : Cr = 6 : 39,1 : 2,03 : 0,966

Der Komplex wurde dann 16 Std. im Vakuum auf 150-160° erhitzt, wonach er im Chromatogramm erhebliche Mengen von metallfreiem Ausgangsfarbstoff aufwies.

$C_{36}H_{30}O_6N_6S_2CrCs$ Ber. C 48,49 H 3,39 N 9,43 S 7,19 Cr 5,83%
Gef. „ 48,63 „ 3,33 „ 9,06 „ 7,06 „ 5,70%

Die dem Komplex A nachfolgende, den Komplex B enthaltende Zone ergab beim Aufarbeiten kein einheitliches Produkt, während das Eluat selbst noch einheitlich erschien (Absorptionsspektrum: Fig. 2).

Chromierung von Farbstoff VIIb. Entsprechend VIIa, jedoch nur während 5 Std. chromiert. Nach Erkalten wurde vom Ausgangsfarbstoff (VIIb) abfiltriert und das Filtrat wie das Chromierprodukt von VIIa aufgearbeitet. Ein Ansatz von 0,03 Mol Farbsäure ergab 15 g Rohprodukt, aus welchem an der Aloxsäure nach Abtrennen von vorlaufendem Ausgangsfarbstoff (orange) eine an der Front braunviolette und am Ende weinrote Zone mit Äthanol eluiert wurde. Aus dem im Vakuum im Rotavapor bei Raumtemperatur auf 30 ml eingengten Eluat kristallisierte nach Stehen im Kühlschrank über Nacht 0,15 g eines schwarzen Pulvers aus, das in feuchtem Zustande noch einheitlich war, das aber nach 5tägigem Verweilen im Vakuum bei Raumtemperatur im

Chromatogramm bereits wieder eine starke orange Vorzone (Farbstoff VIIb), die beschriebene Doppelzone und eine weinrote stehende Zone (1:1-Chromkomplex?) aufzeigte.

$C_{46}H_{34}O_6N_8S_2CrNa, 4H_2O$	Ber. C 56,49	H 4,33	N 8,59	S 6,56	Cr 5,32%
	Gef. „ 56,13	„ 4,13	„ 8,56	„ 6,76	„ 5,09%
	Ber. N : C : S : Cr = 6 : 46 : 2 : 1				
	Gef. N : C : S : Cr = 6 : 45,9 : 2,12 : 0,961				

Geringe Mengen der Front (braunviolett, Komplex A) und des Schwanzes (weinrot, Komplex B) konnten neben mehreren Mischfraktionen als Lösungen in chromatographisch reiner Form abgetrennt werden (Absorptionsspektren: Fig. 3).

Chromierung von Farbstoff VIIc. 0,1 Mol Farbsalz VIIc wurde in 150 ml Formamid mit 0,06 Mol Cr^{III} -Acetat 16 Std. auf 100–105° erhitzt. Nach Kaltrühren wurde vom Ausgangsfarbstoff (16,8 g) abfiltriert und mit wenig Äthanol gewaschen. Das Filtrat ergab nach Aufgiessen auf 1,2 l 25-proz. Kochsalzlösung, Abfiltrieren des ausgefallenen Farbstoffs, Waschen desselben mit 20- bzw. 5-proz. Kochsalzlösung und Trocknen 18,9 g eines braunvioletten Pulvers. Dieses Rohprodukt liess sich im Dünnschichtchromatogramm (Alox, Methanol als Entwickler) in eine bordeauxrote (Komplex A), eine braune (Komplex B), eine orange (Ausgangsfarbstoff) und eine bordeauxrote, stehende Zone (1:1-Chromkomplex?) auftrennen. Bei der präparativen Isolierung wurden die dicht aneinander liegenden, die Komplexe A und B enthaltenden Zonen gemeinsam isoliert. Das Eluat wurde im Rotavapor unter 25° im Vakuum eingedampft: 13,3 g schwarzes Pulver, das auch nach 12stdg. Erhitzen auf 110–120° im Vakuum noch keinen Ausgangsfarbstoff enthielt. Das die beiden Komplexe A und B enthaltende Präparat enthielt offensichtlich noch Methanol im Kristallverband.

$C_{22}H_{20}O_8N_4S_2CrNa, 5CH_3OH$	Ber. C 50,05	H 4,54	N 6,31	S 7,22	Cr 5,86%
	Gef. „ 50,54	„ 3,52	„ 6,36	„ 7,01	„ 5,72%
	Ber. N : C = 4 : 37; Gef. N : C = 4 : 37,1.				

Die qualitative Trennung der Komplexe A und B wurde mit Hilfe von Äthanol als Entwickler an Alox durchgeführt (Absorptionsspektren: Fig. 4).

Die Mikroanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chromanalysen unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMACH. Die Spektren wurden auf einem Spektrographen Typ BECKMAN DK 2 unter Leitung von Herrn Dr. R. ZBINDEN aufgenommen.

SUMMARY

It has been shown for the first time that *o*-hydroxy-*o'*-sulphonamide and *o'*-hydroxy-*o'*-sulphonic acid azo dyestuffs function as tri-dentate ligands. They form dicyclic chromium complexes, which are very unstable. Evidently that is the reason why they have not hitherto been detected. Their 1:2-complexes are arranged as sandwiches. The dimensions of the dyestuff molecules deviate strongly from those of the valency octahedron. These two facts are probably the reason for their low stability.

Wissenschaftliche Laboratorien der
J. R. GEIGY AG., Basel,
Farbstoff-Abteilung

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY & H. ACKERMANN, *Angew. Chem.* 70, 222 (1958).
- [2] G. SCHETTY, *Helv.* 45, 1095 (1962).
- [3] G. SCHETTY, *Helv.* 48, 1042 (1965).
- [4] G. SCHETTY, *Chimia* 18, 244 (1964).
- [5] G. SCHETTY, *Helv.* 46, 1132 (1963).
- [6] G. SCHETTY, *Chimia* 19, 436 (1965).
- [7] R. GRIEB & A. NIGGLI, *Helv.* 48, 317 (1965).
- [8] G. SCHETTY & W. KUSTER, *Helv.* 44, 2193 (1961).