

LITERATURVERZEICHNIS

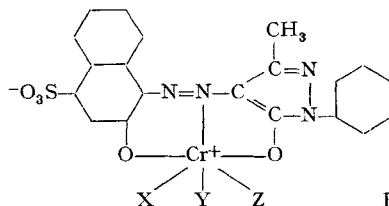
- [1] 6. Mitteilung: C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER, *Helv.* 50, 1 (1967).
 [2] C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER, *Helv.* 49, 103 (1966).
 [3] C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER, *Helv.* 49, 2570 (1966).
 [4] F. PIETRA & A. FAVA, *Tetrahedron Letters* 223, 1535 (1963).
 [5] C. F. BERNASCONI, M. KAUFMANN & H. ZOLLINGER, unveröffentlicht.
 [6] W. F. K. WYNNE-JONES & G. SALOMON, *Trans. Faraday Soc.* 34, 1321 (1938).
 [7] W. H. CAROTHERS, C. F. BICKFORD & G. J. HURWITZ, *J. Amer. chem. Soc.* 49, 2908 (1927).
 [8] H. K. HALL, JR., *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2570 (1956).

3. Zur Frage der Koordinationsweise von Chromkomplexen aus dem Azofarbstoff 1-Amino-2-hydroxy-naphtalin-4-sulfonsäurepiperidid \longrightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon

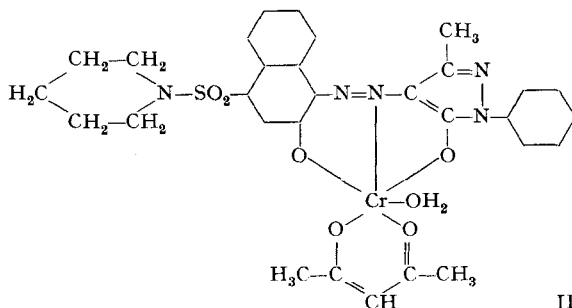
von G. Schetty und F. Beffa

(27. X. 66)

IDELSON & KARADY [1] haben aus Inochrom Pink N (FRANCOLOR), dem die Konstitution eines 1:1-Chromkomplexes der Formel I zukommt, in welcher jedoch die farblosen Liganden X, Y und Z nicht bekannt sind, durch Einwirken von Phosgen in



Methylenchlorid und Dimethylformamid ein Sulfonsäurechlorid dargestellt, jenes als nicht gereinigtes Rohprodukt mit Piperidin behandelt und schliesslich mit Dimethylformamid und 2,5-Pentandion erhitzt. Aus dem so erhaltenen Produkt isolierten die Autoren durch Eluieren aus Alox mit Methylenchlorid, Aceton und Aceton/Methanol-Gemisch *drei* Produkte, die zwar identische Absorptionsspektren im sichtbaren, UV- und IR.-Bereich aufwiesen, sich jedoch in den RÖNTGEN-Diagrammen ihrer Pulver



unterschieden. Eine einzige, nicht näher beschriebene Fraktion wurde analysiert, wobei sie Werte ergab, die mit einem 1:1-Chromkomplex der Formel II vereinbar sind.

Aus diesen Ergebnissen haben die Autoren geschlossen, drei Stereomere der Formel II nachgewiesen und damit für den *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoff zwangsläufig die Anordnungsweise entsprechend a (Fig. 1) bewiesen und die Koordination nach b (Fig. 1) ausgeschlossen zu haben. Entgegen unseren Postulaten [2] habe gezeigt werden können, dass auch *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffe in der angegebenen Weise koordinieren können.

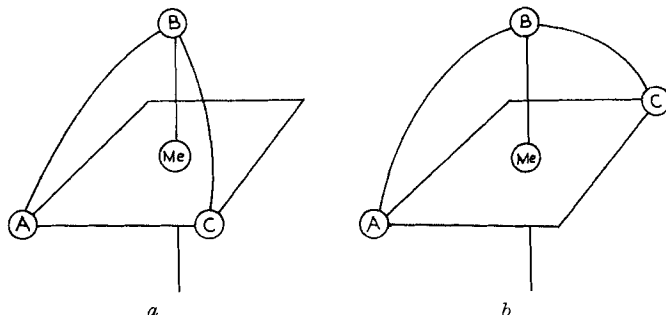
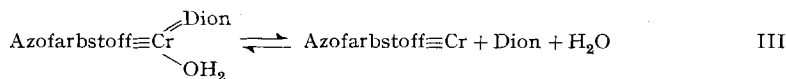


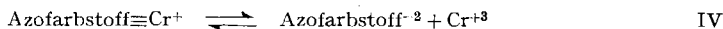
Fig. 1. Räumliche Darstellung des an das Metallatom Me (Cr) koordinierten dreizähligen Azofarbstoffs ABC

In einem an der IX. ICCG in St. Moritz gehaltenen Vortrag [3] hat IDELSON als weitere Stütze seiner Theorie vorgebracht, er habe beim Chromieren der entsprechenden *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffe mit $[\text{Cr}(\text{dien})(\text{CO})_3]$, in welchem das Diäthylentriamin nach a (Fig. 1) koordiniert sei, die gleichen Komplextypen erhalten.

Die beschriebenen Experimente sind unseres Erachtens aus folgenden Gründen nicht beweiskräftig: Vor allem fehlt der Nachweis, dass es sich bei allen drei isolierten Verbindungen tatsächlich um Chromkomplexe der Formel II gehandelt hat. Erfahrungsgemäss wären solche Komplexe ziemlich labil und würden in Lösung sehr rasch, im schematischen Gleichgewicht III stehend, die 3 möglichen Stereomeren wieder ausbilden.



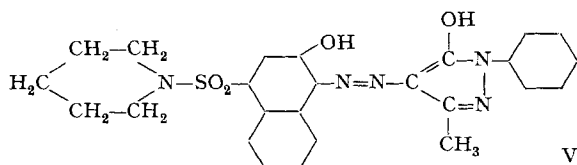
Überdies zeichnen sich Chromkomplexe der Anordnung nach Fig. 1a besonders dadurch aus, dass ihre Bindungen zwischen dem Chromatom und den koordinierten Atomen des Farbstoffs gelockert sind und sie daher in Lösung einer ins Gleichgewicht kommenden Spaltung entsprechend dem Schema IV unterliegen [2].



Der Farbstoff I wird seit Jahren zum echten Färben von Wolle aus stark saurem Bade (pH ca. 1,9) empfohlen. Erlitte er tatsächlich eine partielle Entchromung, so würden dadurch die Echtheitseigenschaften der gefärbten Wolle durch den metallfreien Farbstoff stark herabgesetzt. Frühere, nicht veröffentlichte Untersuchungen von uns hatten uns gezeigt, dass der Farbstoff unter den Färbebedingungen vollkommen stabil ist.

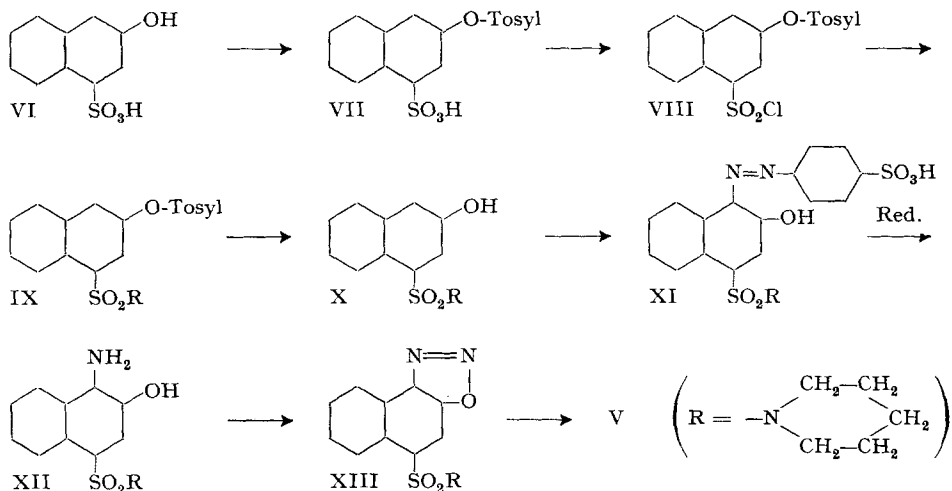
Bei der von IDELSON *et al.* beschriebenen Arbeitsweise – die Produkte der einzelnen Reaktionsstufen sind weder gereinigt noch analytisch sichergestellt worden – muss erwartet werden, dass das Endprodukt ein Gemisch von chemisch verschiedenen Komplexen, die sich vorwiegend in den farblosen Liganden und im Sulfonylrest (Sulfonsäure bzw. Sulfonsäurepiperidid) unterscheiden, darstellt. Solche Komplexe würden erfahrungsgemäss, mindestens im sichtbaren Bereich, die gleichen oder nahezu gleichen Absorptionsspektren besitzen. Die nur summarisch beschriebenen, daher auch nicht näher beurteilbaren Spektren können somit den Beweis für das Vorliegen stereoisomerer Verbindungen der Formel II nicht erbringen. Auch sprechen die stark unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften, auf deren Grund die Trennung an Alox vorgenommen worden ist, gegen Stereoisomerie und für das Vorliegen verschieden zusammengesetzter chemischer Verbindungen.

Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, die Frage nach der Koordinationsweise des den Untersuchungen von IDELSON *et al.* zugrunde liegenden Farbstoffes V an das Chromatom über dessen 1:2-Chromkomplex zu überprüfen, wobei die von den Auto-



ren angenommene Anordnung zu mehreren Komplexen der gleichen Zusammensetzung führen müsste, die jedoch durch Isomerisation ineinander überführbar sein und sich durch verschiedene Absorptionsspektren im Sichtbaren unterscheiden sollten [2].

Über die Reaktionsfolgen VI bis XIII bzw. XIII \rightarrow V, in welchen, ausgehend von der bekannten 2-Hydroxynaphtalin-4-sulfonsäure (VI), die wichtigsten Reaktionsstufen durch Analysen gesichert worden sind, haben wir den metallfreien Farbstoff V analysenrein dargestellt und ihn darauf in den 1:2-Chromkomplex übergeführt.



Dabei haben wir nur den einzigen 1:2-Chromkomplex XIV nachweisen können. Der als Cäsiumsalz isolierte Komplex ist in siedendem Alkohol völlig stabil: Nach 20stündigem Kochen unter Rückfluss liessen sich im Dünnschichtchromatogramm weder metallfreier Farbstoff noch eine weitere Zone, die auf ein Isomeres hingedeutet hätte, nachweisen. Der Komplex verhält sich demnach wie diejenigen Komplexe,

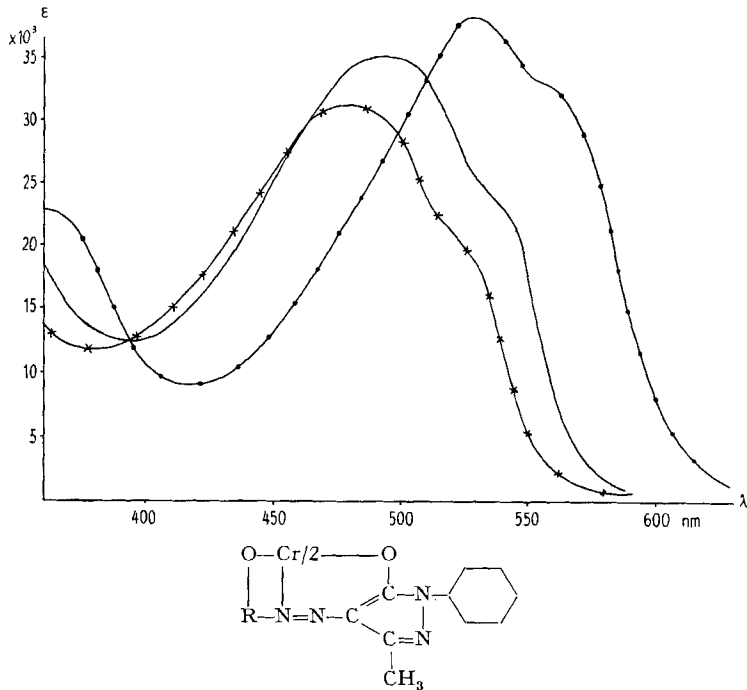
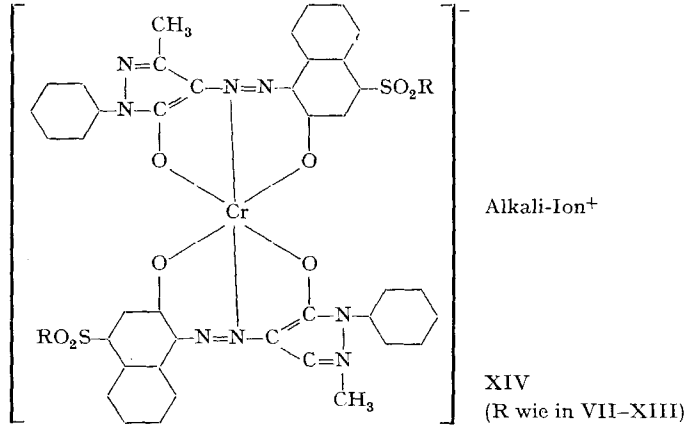


Fig. 2. Absorptionsspektren von 1:2-Chromkomplexen (in Methanol)

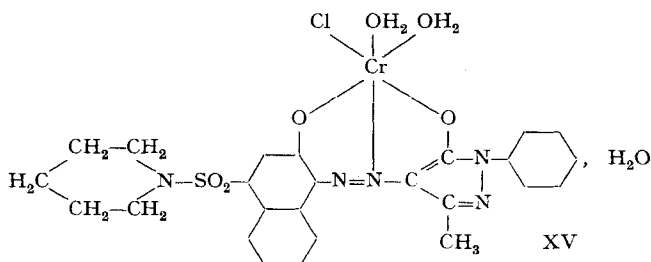
- x—x— R = Rest von 2-Amino-1-hydroxy-benzol-4-methylsulfon
- R = Rest von 2-Amino-1-hydroxy-benzol-5-äthylsulfon
- R = Rest von 1-Amino-2-hydroxy-naphtalin-4-sulfonsäurepiperidid

denen wir besonders wegen ihres Unvermögens, sich zu isomerisieren, die DREW-PFITZNER-Anordnung (entsprechend Fig. 1b) zugeschrieben hatten [4], die dann schliesslich auch an zwei charakteristischen Beispielen von GRIEB & NIGGLI [5] mit FOURIER-Analysen bestätigt worden ist. Der Komplex XIV besitzt überdies ein analog verlaufendes, lediglich bathochrom verschobenes Absorptionsspektrum wie der früher [4] als «DREW-PFITZNER-Komplex» beschriebene und ähnlich aufgebaute 1:2-Chromkomplex aus dem Farbstoff 2-Amino-1-hydroxy-benzol-4-methylsulfon \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon (Fig. 2). Die bathochrome Verschiebung ist bedingt sowohl durch den Ersatz des Benzolrings durch den Naphtalinring als auch durch die *p*-Stellung des Sulfonylrestes zur Azogruppe (vgl. dazu auch die Absorptionsspektren des 1:2-Chromkomplexes aus dem Azofarbstoff 2-Amino-1-hydroxy-benzol-5-äthylsulfon \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon, Fig. 2).

Der von IDELSON *et al.* untersuchte Farbstoff verhält sich demnach genau gleich wie alle bisher untersuchten *o, o'*-Dihydroxyazofarbstoffe: er koordiniert in der DREW-PFITZNER-Konfiguration. Und da die Bildung der 1:2-Cr-Komplexe zwangsläufig über die 1:1-Cr-Komplexe geht, muss deren sterische Konfiguration schon in den letzteren vorgebildet sein. Somit ergeben die aus den 1:2-Komplexen erhaltenen Informationen kritische Aufschlüsse über die sterische Anordnung der entsprechenden 1:1-Komplexe.

Schliesslich muss der Vergleich der Elektronenspektren der 1:1- und der 1:2-Cr-Komplexe sichere Information über die sterische Anordnung des zur Diskussion stehenden Azofarbstoffes geben. In der Sandwich-Anordnung müsste das Spektrum des 1:2-Komplexes durch Interferenz der beiden Resonatoren (Azofarbstoffe) wesentlich von dem des 1:1-Komplexes abweichen [2], während die DREW-PFITZNER-Anordnung (Anordnung der beiden Azofarbstoffe senkrecht zueinander) erfahrungsgemäss nur eine geringe Bathochromverschiebung des Maximums und einen etwas flacheren Verlauf der Absorptionskurve gegenüber dem entsprechenden 1:1-Komplex erwarten lässt.

Das Elektronenspektrum eines aus Farbstoff V durch Metallisieren mit CrCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ in Alkohol erhaltenen Chromkomplexes, dem wir auf Grund seines Verhaltens



in der Elektrophorese und gegenüber Silbernitrat (in der Kälte) sowie auf Grund seiner Analyse die Formel eines ungeladenen «Farbstoff»-Chromichloro-di-aquo-Komplexes XV zuschreiben, weicht nun tatsächlich nur unwesentlich von dem Spektrum des 1:2-Komplexes XIV ab (Fig. 3). Dasselbe gilt auch für das Elektronenspektrum des von IDELSON *et al.* als Ausgangsverbindung verwendeten Chromkomplex-Farbstoffs I (Fig. 3).

Schliesslich könnte noch eingewendet werden, dass der 1:1-Komplex XV unter anderen Bedingungen dargestellt worden ist als der 1:2-Komplex. Die Anlagerung des Farbstoffs V an den Komplex XV in Alkohol führt jedoch zu dem gleichen 1:2-Komplex XIV, wie er beim Chromieren von V mit Cr-Acetat in Formamid erhalten worden ist.

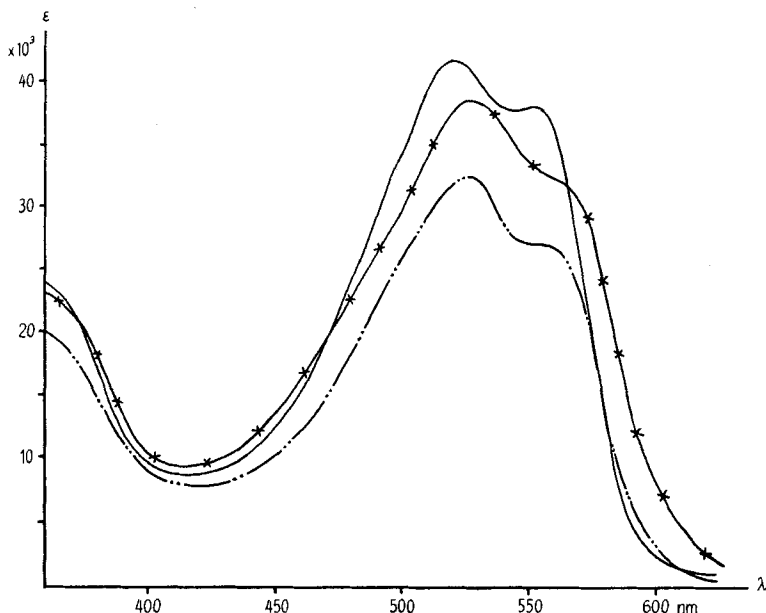


Fig. 3. Absorptionsspektren (in Methanol) von 1:1-Chromkomplexen, im Vergleich mit demjenigen des 1:2-Komplexes XIV

— = 1:1-Cr-Komplex XV } (Werte für 2 ε) —x—x— = 1:2-Cr-Komplex XIV
 - · - · - = 1:1-Cr-Komplex I

Experimenteller Teil

A. Zwischenprodukte und metallfreie Farbstoffe (die Smp. sind korrigiert)

O-Tosyl-2-hydroxynaphthalin-4-sulfonsaures Natrium (VII). In eine wässrige Lösung von 1 Mol 2-Hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure (VI) (als Na-Salz) wurden innert einer Stunde 1,3 Mol frisch destilliertes *p*-Toluolsulfonsäurechlorid bei 65–70° portionenweise eingetragen, wobei durch stetige Zugabe von *Soda calc.* pH 8–8,5 aufrechterhalten wurde. Dabei schied sich ein Öl aus, das nach Stehen über Nacht abgetrennt und im Vakuum bei 100–110° getrocknet wurde. Das Produkt liess sich mit Diazoniumverbindungen nicht mehr ankuppeln. Ausbeute 458 g 70-proz. Produkt (bestimmt durch alkalisches Verseifen und Ankuppeln) = 320 g 100-proz., das entspricht 85% der Theorie.

O-Tosyl-2-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäurechlorid (VIII). 2,45 Mol *O*-Tosyl-2-hydroxynaphthalin-4-sulfonsaures Natrium (VII) wurden unter Rühren in 900 ml Phosphoroxchlorid eingestreut. Dabei stieg die Temperatur unter heftiger Chlorwasserstoffentwicklung auf 76°, und es bildete sich eine dunkle, zähflüssige Masse, die noch 2 Std. auf 100–105° erhitzt und danach portionenweise auf Wasser gegossen wurde, wobei durch Zugabe von Eis die Temperatur zwischen 20 und 30° gehalten wurde. Der grobkörnige Niederschlag wurde abfiltriert und mit Eiswasser neutral gewaschen. Das Produkt wurde noch feucht in 1500 ml Chloroform gelöst, die Lösung von wenig braunem Schlamm filtriert, mit Eiswasser durchgeschüttelt, nach Abtrennung über Calciumchlorid getrocknet und dann mit 1500 ml Petroläther versetzt. Beim Stehen kristallisierten 375 g (38,5%) vom Smp. 118,5–119,5° aus. Aus der Mutterlauge wurden durch Einengen

noch weitere 527 g weniger reines Sulfonsäurechlorid erhalten. Eine Probe wurde aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert: weisse Kriställchen vom Smp. 120–121°.

$C_{17}H_{13}O_5ClS_2$	Ber. C 51,45	H 3,30	Cl 8,93	S 16,16%
	Gef. „ 51,16	„ 3,19	„ 8,98	„ 15,91%

O-Tosyl-2-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäurepiperidid (IX). In eine Suspension von 369 g (0,93 Mol) Sulfonsäurechlorid in 1500 ml Aceton wurden unter Rühren innert einer Stunde 40 Min. 190 g Piperidin¹⁾ (120% der Th.) getropft, wobei die Temperatur auf 50° stieg. Nach Rühren über Nacht wurde 1 Std. auf 45–50° erwärmt, nach Erkalten vom Piperidin-hydrochlorid (112 g) filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde nach Pulverisieren mit Wasser angerührt, abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei 60–70° getrocknet: 417,5 g (Theorie: 413 g), Smp. 104–106°. Nach Umkristallisieren aus Eisessig Smp. 108–109°.

$C_{22}H_{23}O_5NS_2$	Ber. C 59,30	H 5,20	N 3,14	S 14,39%
	Gef. „ 59,28	„ 5,12	„ 3,26	„ 14,37%

2-Hydroxynaphthalin-4-sulfonsäurepiperidid (X). 417 g *O*-Tosyl-hydroxynaphthalinsulfonsäurepiperid (IX) als Rohprodukt wurden 1 Std. 55 Min. mit 190 ml 10*N* NaOH und 200 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Dabei destillierte wenig Piperidin über. Nach Verdünnen mit 750 ml Wasser wurde von 0,5 g eines über 300° schmelzenden Rückstandes filtriert. Diese X enthaltende Lösung diente direkt zur Darstellung des Azofarbstoffs XI. Versuche zur Isolierung des Naphthols schlugen fehl: Beim Ansäuern der Lösung fiel ein nicht kristallisierbares Harz aus.

Farbstoff XI. In die mit einer Lösung von 110 g *Soda calc.* in 500 ml Wasser versetzte Naphtholatlösung X wurde bei 6–8° innert 15 Min. die salzsaure Suspension von 0,92 Mol diazotierter Sulfanilsäure (Vol. ca. 1,1 l) gegeben. Nach 3 Std. Rühren bei 0–10° war die Kupplung beendet und der Farbstoff quantitativ ausgefallen. Die alkalische Suspension (pH 9,5) wurde mit Wasser auf 5,5 l verdünnt, auf 80° erhitzt, zur Verbesserung der Filtrierbarkeit mit 550 g Kochsalz versetzt und filtriert. Der Farbstoff wurde mit insgesamt 10 l 5-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet: 491 g, 73,4-proz. (mit $TiCl_3$ bestimmt) = 360 g 100-proz. (81,5% bezogen auf IX). Rotes Pulver.

1-Amino-2-hydroxy-naphthalin-4-sulfonsäurepiperidid (XII) aus XI. In eine Anschlammung von 189 g (0,292 Mol) XI in 300 ml Äthylenglykol-monomethyläther und 250 ml konz. Salzsäure wurden, bei 47° beginnend, 46 g Zn-Staub eingestreut. Das Ganze erwärmte sich von selbst gegen 80°. Es wurde noch 25 Min. auf 85° erwärmt und dann von einem rötlich grauen Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit wenig Alkohol ausgewaschen und das olivfarbene Filtrat mit 200 g krist. Natriumacetat in 4 l Wasser versetzt. Beim Stehen schied sich ein grauer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit 500 ml kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40° getrocknet wurde: 95,3 g hellgraues Pulver vom Smp. 166–167°. Nach Umkristallisation aus Äthanol (+ Aktivkohle) Smp. 169,5–170,5°.

$C_{15}H_{18}O_3N_2S$	Ber. C 58,80	H 5,92	N 9,14	S 10,47%
	Gef. „ 58,6	„ 6,0	„ 9,0	„ 10,3%

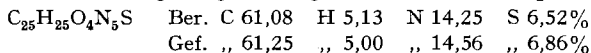
Diazoxid XIII. 30,6 g (ca. 0,1 Mol) «Aminonaphthol» XII vom Smp. 166–167° wurden in 350 ml Aceton gelöst. Die durch Filtration geklärte Lösung wurde auf 10° abgekühlt, mit 140 ml einer 0,785*M* Kupfersulfatlösung und danach mit einer wässrigen Lösung (18,3 ml) von 0,11 Mol Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde die gelbe Suspension mit 3,9 g Sulfaminsäure versetzt, mit 50 ml konz. Salzsäure auf kongoblaue Reaktion gestellt und mit 250 ml Wasser verdünnt. Dann wurde das Aceton im Rotavapor im Vakuum bei einer Badtemperatur von max. 33° abdestilliert, das kristallin ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert, mit einer Mischung von 800 ml konz. Salzsäure und 3,2 l Wasser und anschliessend mit 2 l Wasser gewaschen. Das feuchte Nutschgut wog 44,2 g und wurde ohne weiteres für die Darstellung des Farbstoffs V verwendet.

Eine aus einem wiederholten Versuch abgetrennte Menge wurde aus Äthylenglykolmonomethyläther + Aktivkohle umkristallisiert, mit Methanol gewaschen und während 3 Std. im Vakuum getrocknet: gelbe Kriställchen vom Smp. 141,5–142,5° (Zers.).

$C_{15}H_{15}O_3N_3S$	Ber. C 56,76	H 4,76	N 13,24	S 10,10%
	Gef. „ 56,49	„ 4,71	„ 13,17	„ 10,36%

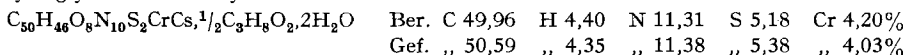
¹⁾ «Piperidin gereinigt», MERCK.

Farbstoff V. Das feuchte Diazoxid XIII wurde bei 14° in eine Lösung von 0,102 Mol 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in 100 ml reinem Pyridin und 210 ml 1N NaOH eingetragen und über Nacht gerührt. Dann wurde das Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert, der Destillationsrückstand mit Kochsalz (20% des Gesamtvolumens) versetzt, der ausgeschiedene Farbstoff abfiltriert, auf dem Filter mit 2 l 5-proz. und 1 l 1-proz. Kochsalzlösung gewaschen, bei Zimmertemperatur in 250 ml Äthylenglykol-monomethyläther gelöst und diese Lösung tropfenweise mit 80 ml konz. Salzsäure versetzt. Dabei fiel der Farbstoff als orange, kristalline Paste aus, die abfiltriert, mit 2,5 l salzsaurem Wasser, dann mit 5 l Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei 80–90° getrocknet wurde: 38,6 g (ca. 78% der Th. bezogen auf XII), Smp. 227–228°. Umkristallisiert aus 1450 ml Methylcellosolve + 810 ml Eisessig: 32 g rotorange Nadelchen vom Smp. 235–236° (Zers.).

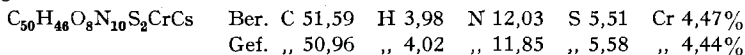


B. Chromkomplexe. – 1:2-Cr-Komplex XIV (Cs-Salz). 7,37 g (0,015 Mol) Monoazofarbstoff wurden in 720 ml Formamid und 1,50 ml 10N NaOH auf 100° erhitzt, dann mit 0,009 Mol Cr-Acetat versetzt und 2 Std. auf 100–105° erhitzt. Die auf 40° abgekühlte tiefrote Lösung wurde auf 300 ml 25-proz. Kochsalzlösung gegossen, scharf abfiltriert und der Niederschlag getrocknet: 9,5 g; im Dünnschichtchromatogramm (Alox, Methanol) eine einheitliche, wandernde Zone neben sehr wenig einer am Start hängenbleibenden Zone (vermutlich 1:1-Cr-Komplex). – Das Rohprodukt wurde in 300 ml siedendem Methanol aufgenommen. Die Lösung wurde von 1,3 g eines kristallinen Niederschlags (der sich im Dünnschichtchromatogramm als reiner 1:2-Cr-Komplex XIV erwies) abfiltriert und das Filtrat an Alox (nach BROCKMANN, Methanol als Entwickler) chromatographiert. Die wandernde, bläulichrote Zone wurde abgetrennt, und im Vakuum eingedampft: 5,35 g dunkelbraunes Pulver.

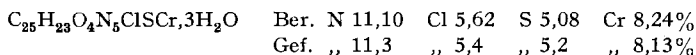
Das anfangs abgetrennte Kristallinat und der durch Chromatographie gereinigte Komplex wurden zusammen in 200 ml heissem Äthylenglykol-monomethyläther gelöst, die Lösung filtriert und das heisse Filtrat mit einer heissen Lösung von 3,0 g Cäsiumcarbonat in 400 ml dest. Wasser versetzt. Beim Erkalten schlugen sich bronzierende Kriställchen nieder, die abfiltriert, mit 100 ml 30-proz. Alkohol und 1 l dest. Wasser gewaschen und 14 Std. im Vakuum bei 130° getrocknet wurden: 5,9 g schwarzes Kristallpulver. Das Präparat enthält vermutlich noch $\frac{1}{2}$ Molekel Äthylenglykol-monomethyläther und 2 Molekeln Wasser.



Nach weiterem Trocknen im Vakuum bei 150–160° wurde das Cs-Salz des Komplexes frei von Lösungsmitteln erhalten.



1:1-Cr-Komplex XV. 2,45 g Farbstoff V (0,05 Mol) wurden in 120 ml Äthanol während 17 $\frac{1}{2}$ Std. mit 1,6 g CrCl₃ · 6H₂O zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wurde von 0,2 g metallfreiem Farbstoff abfiltriert und bei 25° im Vakuum eingedampft. Die zurückbleibende rote Schmiere (4,4 g) wurde in 50 ml Aceton gelöst und die rote Lösung mit 650 ml dest. Wasser versetzt. Danach wurde vom zum Teil harzig ausgefallenen Produkt abfiltriert und das Filtrat eingedampft (1,8 g). Dieser Rückstand wurde mit Äther im Soxhlet ausgezogen, der Auszug eingedampft und im Vakuum bei 138° getrocknet: rotbraunes Pulver. – Der Komplex gibt in der Kälte (in Alkohol) mit AgNO₃/HNO₃ keine Fällung und wandert nur nach sehr langer Zeit und undeutlich in der Elektrophorese an die Kathode.



1:1-Cr-Komplex I. 6,0 g Rose Inochrome N (COMPAGNIE FRANÇAISE DES MATIÈRES COLORANTES S.A.) wurden zur Entfernung der Streckmittel in 30 ml heissem Wasser verrührt, abfiltriert und getrocknet (1,2 g). Dieses Produkt wurde in heissem Äthanol gelöst, die Lösung filtriert, eingedampft und der Rückstand 14 Std. im Vakuum bei 95–100° getrocknet: 1,0 g rotes Pulver. Gef. Cr 8,43 N 9,28%. Ber. Cr:N = 1:4; gef. Cr:N = 1:4,09

1:2-Cr-Komplex aus 2-Amino-1-hydroxy-benzol-4-methylsulfon → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Dargestellt nach DBP. 842089 [6]. Der Komplex wurde chromatographisch gereinigt, wobei

das Eluat lediglich eingedampft wurde. Der so erhaltene Komplex enthielt demnach noch Lösungsmittel.

Gef. Cr 5,57 S 6,99 N 12,13%. Ber. Cr:S:N = 1:2:8; gef. Cr:S:N = 1:2,04:8,09.

1:2-Cr-Komplex aus 2-Amino-1-hydroxy-benzol-5-äthylsulfon → *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (Cäsium-Salz). Dargestellt nach DBP. 965886 [7], chromatographisch gereinigt, in das Cäsiumsalz übergeführt und bei 150° im Vakuum getrocknet.

$C_{36}H_{32}O_8N_8S_2CrCs$ Ber. N 11,75 S 6,72 Cr 5,45% Gef. N 11,50 S 6,70 Cr 5,23%

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

SUMMARY

On chroming the dyestuff 1-amino-2-hydroxy-naphthalene-4-sulfonic acid piperidine → 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, only one 1:2 chromium complex is formed. This fact as well as the absorption spectra and the great stability of the complex indicate that the complex must be coordinated in the DREW-PFITZNER arrangement, and that the sandwich arrangement must be excluded. Since the steric structure of the 1:2-complex is already preformed in the adequate 1:1-complex, our results disprove the conclusions presented by IDELSON *et al.* [1] [3].

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

LITERATURVERZEICHNIS

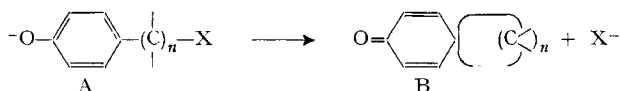
- [1] M. IDELSON & IVI R. KARADY, J. Amer. chem. Soc. 88, 186 (1966).
- [2] Vgl. zusammenfassende Darstellung: G. SCHETTY, *Chimia* 18, 244 (1964).
- [3] 9. International Conference on Coordination Chemistry, St. Moritz 1966, Proceedings p. 292ff.
- [4] G. SCHETTY, *Helv.* 45, 1095 (1962).
- [5] R. GRIEB & A. NIGGLI, *Helv.* 48, 317 (1965).
- [6] J. R. GEIGY A.G., Basel, DBP. 842 089.
- [7] J. R. GEIGY A.G., Basel, DBP 965886.

4. Synthese von Trispiro[5.2.2.5.2.2]heneicosa-1,4,13,16-tetraen-3,15-dion durch doppelte intramolekulare C-Alkylierung eines Diphenols

von R. S. Atkinson¹⁾ und André S. Dreiding

(29. X. 66)

p-Alkylphenolat-Ionen (A) mit entsprechend in der Seitenkette gelagerten Nucleofugen X können sich bei erhöhter Temperatur durch intramolekulare *p*-Alkylierung zu *p*-Spirodienonen (B) cyclisieren [1] [2] [3]. Zur Betonung verschiedener Aspekte



¹⁾ British Science Research Council Fellow, 1964–1966.