

LITERATURVERZEICHNIS

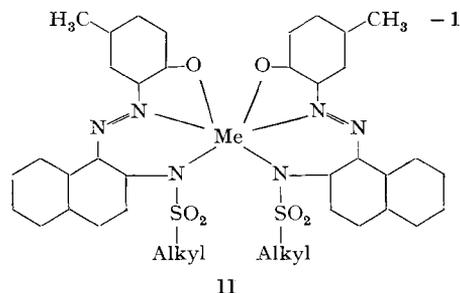
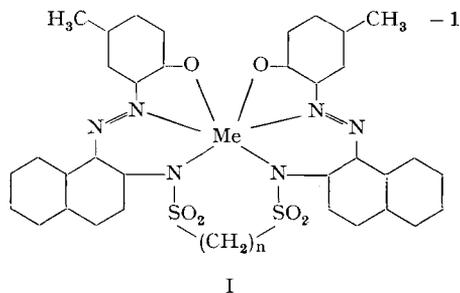
- [1] A. K. FISCHER & G. WILKINSON, *J. inorg. nucl. Chemistry* **2**, 149 (1956).
 [2] G. W. WATT & L. J. BAYE, *J. inorg. nucl. Chemistry* **26**, 2099 (1964).
 [3] G. W. WATT, L. J. BAYE & F. O. DRUMMOND, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1138 (1966).
 [4] H. H. JAFFÉ, *J. chem. Physics* **21**, 156 (1953); W. MOFFITT, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3386 (1954); J. D. DUNITZ & L. E. ORGEL, *J. chem. Physics* **23**, 954 (1955); M. YAMAZAKI, *ibid.*, **24**, 1260 (1956); A. D. LIEHR & C. J. BALLHAUSEN, *Acta chem. scand.* **11**, 207 (1957); L. E. ORGEL, «Introduction to Transition Metal Chemistry», Methuen Co. Ltd., New York 1960, S. 161–168.
 [5] K. SHIKATA, K. YOKOGAWA, S. NAKAO & K. AZUMA, *J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **68**, 1248 (1965).
 [6] K. NAKAMOTO, «Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds», J. Wiley, New York 1963, S. 231.
 [7] E. O. FISCHER & H. SCHUSTER-WOLDAU, *Chem. Ber.* **100**, 705 (1967).
 [8] T. S. PIPER & G. WILKINSON, *J. inorg. nucl. Chemistry* **3**, 104 (1956).
 [9] M. J. BENNETT, F. A. COTTON, A. DAVISON, J. W. FALLER, S. J. LIPPARD & S. M. MUREHOUSE, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4371 (1966).
 [10] F. CALDERAZZO, J.-J. SALZMANN & P. MOSIMANN, *Inorg. chim. Acta*, **1**, 65 (1967).
 [11] H. A. MARTIN & F. JELLINEK, *J. organometal. Chemistry* **8**, 115 (1967).
 [12] K. CLAUSS & H. BESTIAN, *Liebigs Ann. Chem.* **654**, 8 (1962).
 [13] A. F. REID & P. C. WAILES, *Austral. J. Chemistry* **18**, 9 (1965).
 [14] R. L. MARTIN & G. WINTER, *J. chem. Soc.* **1965**, 4709.
 [15] G. A. RAZUVAEV *et al.*, *Z. obsch. Chim.* **36**, 1491 (1966).
 [16] F. CALDERAZZO, R. PAPPALARDO & S. LOSI, *J. inorg. nucl. Chemistry* **28**, 987 (1966).
 [17] J. C. W. CHIEN, *J. physic. Chemistry* **67**, 2477 (1963).

190. Über die Ringspannung in pentacyclischen Azofarbstoff-Chrom(III)-Komplexen

von G. Schetty

(10. VIII. 67)

In einer vorangegangenen Mitteilung [1] haben wir über pentacyclische Chrom(III)- bzw. Kobalt(III)-Azofarbstoff-Komplexe der Formel I (Me = Cr und Co, n = 3) berichtet und festgestellt, dass ihre Elektronenspektren ziemlich stark von denen der entsprechenden dicyclischen, «offenen Formen», der 1:2-Komplexe II abweichen.



Me = Cr, Co

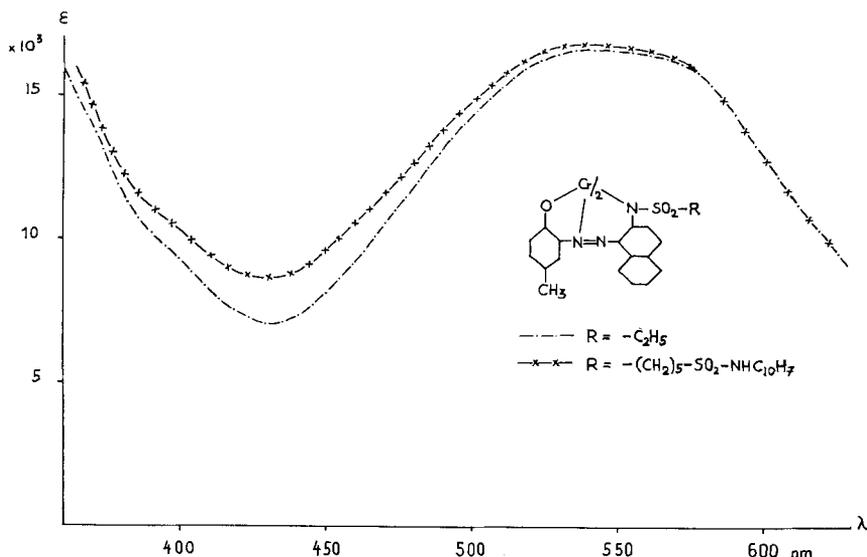


Fig. 1. Absorptionsspektren in Äthylenglykol-monomethyläther, Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-5}$ M

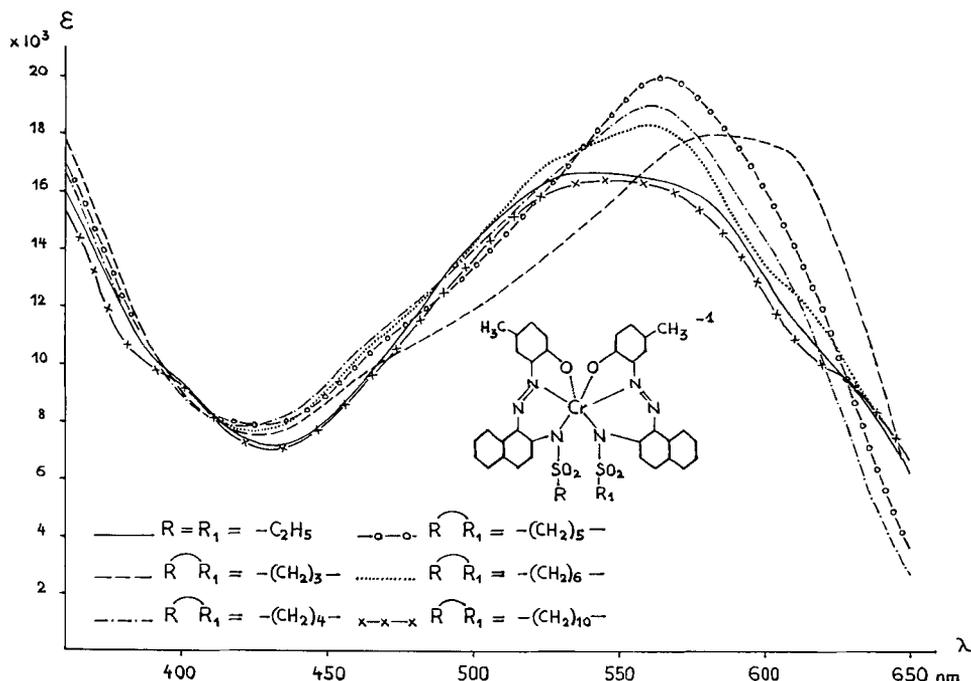


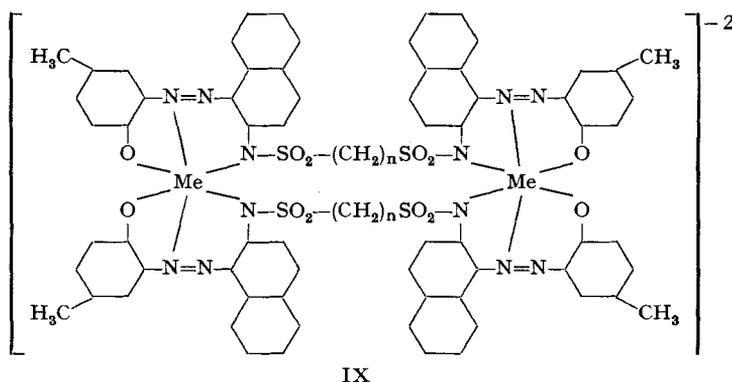
Fig. 2. Absorptionsspektren in Äthylenglykol-monomethyläther, Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-5}$ M

Bereits die Ringerweiterung von 8 auf 9 Ringglieder (I bzw. III, Me = Cr, n = 4) äussert sich beachtlich im Elektronenspektrum (Fig. 2), das eine Tendenz zur Rückkehr zu jenem der «offenen» Form (1:2-Komplex II) zeigt. Die Verbindung mit der Ringgliederzahl 10 (n = 5) hingegen scheint wieder etwas gespannter, diejenige mit

der Ringgliederzahl 11 ($n = 6$) jedoch entspannter zu sein: ihr Spektrum liegt zwischen dem des 1:2-Cr-Komplexes und dem des Pentacyclus mit $n = 4$. Schliesslich haben wir den Sprung auf $n = 10$ (Ringgliederzahl 15) gemacht und damit praktisch das Elektronenspektrum des 1:2-Cr-Komplexes (Alkyl = Äthyl) erreicht. Daraus darf geschlossen werden, dass die beiden farbgebenden Systeme (Azofarbstoffe) in beiden Komplexen genau gleiche Lagen einnehmen.

Anhand der beschriebenen Komplexverbindungen haben wir somit das Phänomen der Ringspannung in einem bestimmten Makrocyclus sichtbar machen und in Abhängigkeit der Ringgliederzahl verfolgen können.

Von anderer Seite ist der Einwand gemacht worden, die Komplexe vom Typus I seien nicht bewiesen. Es sei ebenso denkbar, dass wir «dimere» Komplexe der Formel IX in Händen hätten. Obwohl uns diese Annahme wenig wahrscheinlich erscheint – es würden sich Makroringe der Ringgliederzahl $10 + 2n$ (im Falle von $n = 10$ ein 30-Ring!) ausbilden –, hat Herr Dr. H. WAGNER¹⁾



versucht, das Molekulargewicht unseres Komplexes I ($Me = Cr$, $n = 10$, Cäsiumsalz) evapometrisch zu bestimmen. Zur Erprobung der Methodik hat er das Cäsiumsalz des 1:2-Cr-Komplexes II (Alkyl = *n*-Butyl) sowohl in Aceton als auch in Äthylenglykol-dimethyläther (AGD) als Lösungsmittel untersucht. Im Lösungsmittel mit der höheren Dissoziationskonstante (Aceton: $\epsilon = 21,2$) ist der Komplex offenbar dissoziiert, denn es wurde annähernd die Hälfte des Molekulargewichts (510 anstatt 474) gefunden. In AGD ($\epsilon = 3,5$) hingegen resultierte ein Molekulargewicht von 1033 anstatt 948, in beiden Fällen demnach zu hohe, aber noch aussagefähige Werte. Für den kritischen Pentacyclus wurden entsprechend 597 (anstatt 501) und 1246 (anstatt 1002), also stärker von der Theorie abweichende, jedoch den «Dimeren» ($MG = 2004$) deutlich ausschliessende Werte erhalten. Es wurde daher darauf verzichtet, dem Phänomen der zu hohen Werte (hervorgerufen durch Assoziationen?) weiter nachzugehen.

Experimenteller Teil

A. Zwischenprodukte. – *Alkandisulfonsäure-bis-2-naphthylamide*. Analog Methandisulfonsäure-bis-2-naphthylamid [1] durch Umsetzen von 2-Naphthylamin mit Butan-1,4-disulfonylchlorid (dargestellt nach [2]), Pentan-1,5-disulfonylchlorid (dargestellt nach [3]), Hexan-1,6-disulfonylchlorid und Decan-1,10-disulfonylchlorid (beide dargestellt nach [4]).

IV, $n = 4$: Smp. 225,5–226,5°, aus Eisessig.

$C_{24}H_{24}O_4N_2S_2$	Ber. C 61,51	H 5,15	N 5,99	S 13,69%
	Gef. „ 61,57	„ 5,17	„ 6,21	„ 13,73%

¹⁾ Für seine Untersuchungen spreche ich ihm an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank aus.

IV, $n = 5$: Smp. 156–158°, aus verdünnter Essigsäure.

$C_{25}H_{26}O_4N_2S_2$	Ber. C 62,22	H 5,43	N 5,80	S 13,29%
	Gef. „ 62,28	„ 5,41	„ 5,92	„ 13,33%

IV, $n = 6$: Smp. 169,5–170,5°, aus Eisessig.

$C_{26}H_{28}O_4N_2S_2$	Ber. C 62,88	H 5,68	N 5,64	S 12,91%
	Gef. „ 63,11	„ 5,73	„ 5,69	„ 12,92%

IV, $n = 10$: Smp. 149–151°, aus Eisessig.

$C_{30}H_{36}O_4N_2S_2$	Ber. C 65,20	H 6,57	N 5,07	S 11,60%
	Gef. „ 64,95	„ 6,62	„ 5,16	„ 11,46%

B. Azofarbstoffe. – a) *Disazofarbstoffe V*. Darstellung analog Disazofarbstoff Benzolsulfonsäure-(2-amino-4-methyl-phenyl)-ester \rightleftharpoons Propan-1,3-disulfonsäure-bis-2-naphthylamid [1].

V, $n = 4$: Smp. 232–233,5°, aus Glykol-monomethyläther.

$C_{50}H_{44}O_{10}N_6S_4$	Ber. N 8,26	S 12,61%	Gef. N 8,10	S 12,60%
----------------------------	-------------	----------	-------------	----------

V, $n = 5$: Smp. 131–134°, aus Eisessig.

$C_{51}H_{46}O_{10}N_6S_4$	Ber. N 8,15	S 12,44%	Gef. N 7,87	S 12,51%
----------------------------	-------------	----------	-------------	----------

V, $n = 6$: Smp. 221–222°, aus Dimethylformamid.

$C_{52}H_{48}O_{10}N_6S_4$	Ber. C 59,75	H 4,63	N 8,04	S 12,27%
	Gef. „ 59,35	„ 4,71	„ 8,21	„ 12,06%

V, $n = 10$: Smp. 186–189°, aus Glykol-monomethyläther.

$C_{56}H_{56}O_{10}N_6S_4$	Ber. C 61,07	H 5,13	N 7,63	S 11,65%
	Gef. „ 61,09	„ 5,12	„ 7,88	„ 11,63%

b) *Disazofarbstoffe VI*. Durch Verseifen der Farbstoffe V, analog der Darstellung von VI, $n = 3$ [1].

VI, $n = 4$: Smp. 234–237°, aus Dimethylformamid + Äthanol.

$C_{38}H_{36}O_6N_6S_2$	Ber. C 61,94	H 4,92	N 11,41	S 8,70%
	Gef. „ 61,20	„ 5,10	„ 10,90	„ 9,00%

VI, $n = 5$: Smp. 168–174°, Rohprodukt; Smp. 164–169° aus Eisessig umkristallisiert.

$C_{39}H_{38}O_6N_6S_2$	Ber. C 62,38	H 5,10	N 11,19	S 8,54	O 12,78%
Rohprodukt	Gef. „ 61,89	„ 5,26	„ 10,08	„ 9,25%	
Umkrist.	„ „ 62,53	„ 5,40	„ 9,58	„ 10,11	„ 12,92%

Der Farbstoff ist offensichtlich durch Monoazofarbstoff verunreinigt, der sich beim Umkristallisieren noch anreichert.

VI, $n = 6$: Smp. 193–195° (roh); 189–191°, aus Eisessig.

$C_{40}H_{40}O_6N_6S_2$	Ber. C 62,81	H 5,27	N 10,99	S 8,38%
Rohprodukt	Gef. „ 62,52	„ 5,29	„ 10,73	„ 8,39%
Umkrist.	„ „ 62,54	„ 5,44	„ 10,41	„ 8,70%

VI, $n = 10$: Smp. 172–176° (roh); 178–181°, aus Eisessig.

$C_{44}H_{48}O_6N_6S_2$	Ber. C 64,37	H 5,98	N 10,24	S 7,81%
Rohprodukt	Gef. „ „ 9,94	„ 7,78%		
Umkrist.	„ „ 64,09	„ 5,88	„ 10,46	„ 7,84%

C. Chromkomplexe. – Die Disazofarbstoffe VI wurden in Formamid entsprechend den für Komplex I (Me = Cr, $n = 3$) gemachten Angaben [1] chromiert. Zur Isolierung der entsprechenden Pentacyclen wurde wie folgt vorgegangen: das rohe Chromiergemisch wurde jeweils an der Aloxsäule (nach BROCKMANN) mit Methanol entwickelt, wobei die vorlaufende, den Pentacyclus enthaltende Zone abgetrennt und nochmals chromatographisch gereinigt wurde. Bei der zweiten Reinigungsoperation wurde zuerst mit Aceton-Methanol (1:1) gewaschen, wobei orangegelbe Zersetzungsprodukte wegliefen. Dann wurde wieder mit Methanol entwickelt und dabei von einer nachwandernden, blauviolettten Zone abgetrennt. Schliesslich wurde der Komplex aus dem so ge-

wonnenen Extrakt nach starkem Einengen als Cäsiumsalz isoliert, was einer weiteren Reinigung entspricht. Die Ausbeuten an Reinprodukten schwanken zwischen 1,5 und 3% der Theorie.

Der stark mit Monoazofarbstoff verunreinigte Disazofarbstoff VI ($n = 5$) hat neben dem an Alox vorlaufenden Pentacyclus den 1:2-Cr-Komplex VIII als nachlaufende Zone in ca. 12-proz. Ausbeute mitgebildet. Auch dieser Komplex wurde durch nochmalige Chromatographie an Alox (Äthanol als Entwickler) und Überführung in das Cäsiumsalz gereinigt.

I, Me = Cr, n = 4: getrocknet während 18 Std. im Vakuum bei 130–140°.

$C_{38}H_{32}O_6N_6S_2CrCs, 1\frac{1}{2} H_2O$	Ber. C 48,31	H 3,73	N 8,90	S 6,79	Cr 5,51	H ₂ O 2,86%
	Gef. „ 48,60	„ 4,00	„ 8,90	„ 6,80	„ 5,51	„ 3,4 %

I, Me = Cr, n = 5: getrocknet während 18 Std. im Vakuum bei 130–140°.

$C_{39}H_{34}O_6N_6S_2CrCs, \frac{1}{2} H_2O$	Ber. C 49,79	H 3,75	N 8,94	S 6,82	Cr 5,53	H ₂ O 0,96%
	Gef. „ 49,54	„ 4,04	„ 8,66	„ 6,58	„ 5,09	„ 1,10%

VIII: getrocknet während 18 Std. im Vakuum bei 120–130°.

$C_{64}H_{60}O_{10}N_8S_4CrCs, 2 CH_3OH, 3 H_2O$	Ber. C 51,74	H 4,87	N 7,31	S 8,37	Cr 3,34%
	Gef. „ 51,74	„ 4,39	„ 7,29	„ 8,06	„ 3,30%
	Ber. N:C:S:Cr = 8:66	:4	:1		
	Gef. N:C:S:Cr = 8:65,7:3,83:0,97				

I, Me = Cr, n = 6: getrocknet während 16 Std. im Vakuum bei 120–130°.

$C_{40}H_{36}O_6N_6S_2CrCs, CH_3OH$	Ber. C 50,36	H 4,13	N 8,60	S 6,56	Cr 5,32%
	Gef. „ 50,53	„ 4,10	„ 8,56	„ 6,56	„ 5,28%

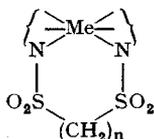
I, Me = Cr, n = 10: getrocknet während 14 Std. im Vakuum bei 120–130°.

$C_{44}H_{44}O_6N_6S_3CrCs$	Ber. C 52,75	H 4,43	N 8,39	S 6,40	Cr 5,19%
	Gef. „ 52,89	„ 4,49	„ 8,30	„ 6,51	„ 5,16%

Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chromanalysen unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH. Die Absorptionsspektren wurden auf dem Spektrographen Typ BECKMAN DK 2 unter der Leitung von Herrn Dr. R. ZBINDEN aufgenommen. Herr Dr. E. STEINER hat die verwendeten n -Alkan-1, ω -disulfonsäurechloride hergestellt. Allen diesen Herren danke ich für ihre Mithilfe.

SUMMARY

In pentacyclic chromium-azo dyestuff complexes in which two azo dyestuffs in a vertical position to each other are so linked that a metal-containing hetero ring



is formed, the number of members of this hetero ring was systematically increased. The alterations occurring in the electron spectra express the change in the position of the two azo dyestuff residues or the change in tension occurring in the hetero ring. When the number of ring atoms is sufficiently large, which in this series of compounds was 15 ($n = 10$), the electron spectrum is identical with that of the «open» form, *i. e.* with that of the corresponding 1:2 complex devoid of this particular ring. The position of the two azo dyestuff residues, therefore, must be identical in both complexes, and this is only possible when the adjoining ring is completely free from tension. The phenomenon of ring tension can, therefore, be visibly followed in these examples.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY, *Helv.* 50, 1039 (1967).
 [2] B. HELFERICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 74, 1531 (1941).
 [3] W. CLUTTERBUCK, *J. chem. Soc.* 121, 125 (1922).
 [4] G. GEISELER, *Chem. Ber.* 89, 1100 (1956).

191. Ternäre Komplexe in Lösung

II¹⁾. Einfluss von 2,2'-Bipyridyl auf die Stabilität des Cu²⁺-Glycin-1:1-Komplexes

von Helmut Sigel und Rolf Griesser

(15. VIII. 67)

Bestimmt man die Komplexstabilitätskonstanten $K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}} = [\text{CuL}]/[\text{Cu}^{2+}][\text{L}]$ bzw. $K_{\text{CuBipyL}}^{\text{CuBipy}} = [\text{CuBipyL}]/[\text{CuBipy}][\text{L}]$ für die Gleichgewichte (1) und (2) und bildet entsprechend Gleichung (3) die Differenz zwischen den Logarithmen dieser Konstan-



$$\Delta \log K = \log K_{\text{CuBipyL}}^{\text{CuBipy}} - \log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}} \quad (3)$$

ten, so findet man, sofern es sich bei L um N-Liganden handelt, negative $\Delta \log K$ -Werte, bei O-Liganden dagegen überraschenderweise positive; d.h. O-Liganden bilden mit dem Cu²⁺-2,2'-Bipyridyl-1:1-Komplex ein stabileres Addukt als mit dem hydratisierten, «freien» Cu²⁺ [1] (vgl. auch [2]).

In den bis jetzt untersuchten Fällen lagen die $\Delta \log K$ -Werte für O- bzw. N-Liganden etwa bei +0,5 bzw. 2–1,0 log-Einheiten [1]. Für einen zweizähnigen «gemischten» O–N-Liganden wären dementsprechend Stabilitätsdifferenzen zu erwarten, die zwischen diesen beiden Werten liegen. Um diese Annahme zu überprüfen, wählten wir als L den O–N-Liganden Glycin und bestimmten für diesen Liganden die Stabilitätskonstanten der Gleichgewichte (1) und (2).

Ergebnisse und Diskussion. Zunächst ermittelten wir die Stabilitätskonstanten der 1:1- bzw. 1:2-Cu²⁺-Glycin-Komplexe mit Hilfe potentiometrischer Titrations in Gegenwart eines Glycin-Überschusses zu $\log K_{\text{CuGly}}^{\text{Cu}} = 8,22 \pm 0,05$ bzw. $\log K_{\text{Cu(Gly)}_2}^{\text{CuGly}} = 6,92 \pm 0,05^2$). Die Konstanten wurden unter Berücksichtigung von $K_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{H}}$ und K_{HL}^{H} ³⁾ – ähnlich wie in [3] beschrieben – berechnet.

Die Konstante $\log K_{\text{CuGly}}^{\text{Cu}}$ des Gleichgewichts (1) bestimmten wir ausserdem noch mit Hilfe von Cu²⁺:Glycin-1:1-Titrations, wobei wir ähnlich wie in [1], jedoch unter

¹⁾ Vorhergehende Mitteilung = [1].

²⁾ Alle angegebenen Ergebnisse Zahlen sind Durchschnittswerte von je drei unabhängigen Titrations bei 25° mit $I = 0,1$ (NaClO₄).

³⁾ Die Aciditätskonstanten bestimmten wir zu $pK_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{H}} = 2,33 \pm 0,01$ und $pK_{\text{HL}}^{\text{H}} = 9,68 \pm 0,01$.