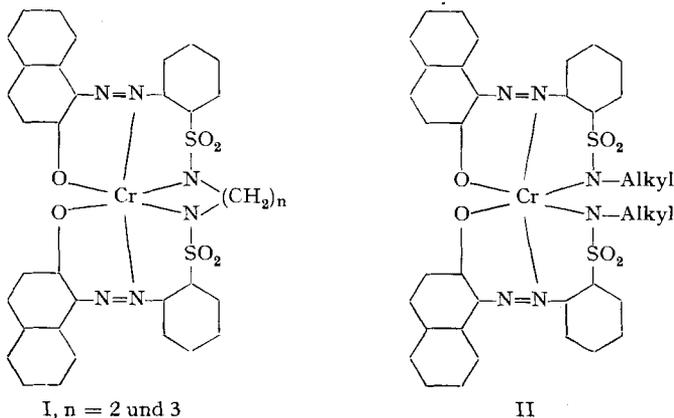


**231. Über den pentacyclischen Chrom(III)-Komplex
aus 1,6-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-hexan \rightleftharpoons β -Naphthol**

von **G. Schetty**

(7. IX. 67)

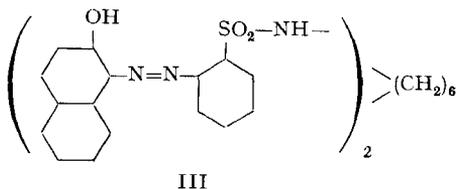
In einer früheren Mitteilung [1] haben wir über den sterischen Bau von pentacyclischen Chromkomplexen der Formel I berichtet und wahrscheinlich machen können, dass die koordinierenden Atome der beiden dreizähligen Azofarbstoffteile die



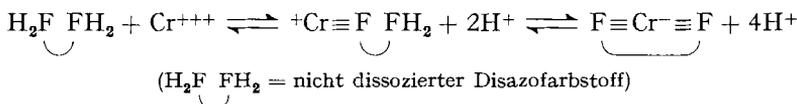
Ecken zweier einander gegenüberliegender Dreiecke des Oktaeders besetzen (Sandwich-Anordnung). Später haben wir auch die analogen «offenen» 1:2-Cr-Komplexe II untersucht [2] und dabei bis 3 sehr zersetzliche stereomere Formen nachweisen können. Die Elektronenspektren der beiden sehr inerten Pentacyclen I weichen voneinander ab; besonders aber weichen sie von jenen der 1:2-Komplexe II (Alkyl = C_2H_5) ab.

Mit der vorliegenden Untersuchung wollten wir qualitativ feststellen, wie sich das Elektronenspektrum und die Stabilität von I verändern, wenn der das Chromatom und die beiden Amidstickstoffatome enthaltende Ring vergrößert wird. Vorerst haben wir uns damit begnügt, den Fall für $n = 6$ (Vergrößerung des Fünfer- bzw. Sechserings auf einen Neunerring) zu untersuchen.

Die Synthese haben wir analog den früher dargestellten Pentacyclen durch Chromieren des Disazofarbstoffs III durchgeführt.



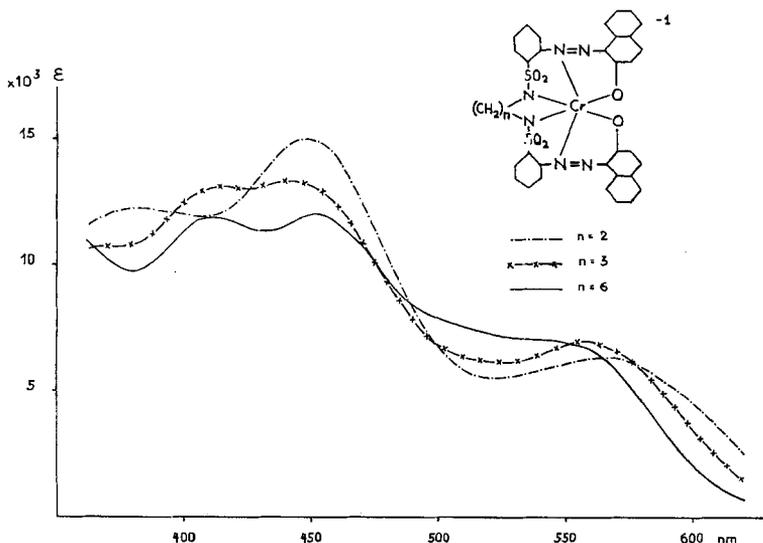
Die Chromierung verläuft nicht annähernd quantitativ. Bei den gewählten Bedingungen bleibt sie schon nach ca. 1 Std. stehen. Offensichtlich bilden sich die Gleichgewichte



aus. Der Disazofarbstoff ist an Alox als vorwandernde, gelborange, der Komplex +Cr≡F FH₂ als nicht wandernde braunrote Zone erkennbar. Diese Verhältnisse weisen bereits auf eine relativ herabgesetzte Beständigkeit des Pentacyclus hin.

Dem unchromierten vorlaufenden Disazofarbstoff schliesst sich im Chromatogramm unmittelbar eine mengenmässig untergeordnete orangebraune Zone an. Sehr wahrscheinlich handelt es sich dabei um einen mit dem Hauptprodukt, dem Komplex B, stereoisomeren Pentacyclus A¹⁾, denn er bildet sich auch aus dem reinen Komplex B beim Erhitzen in Methanol. Den umgekehrten Vorgang, die Isomerisation von A in B, konnten wir nicht mehr untersuchen, da es uns nicht gelungen ist, den Komplex A in reiner Form zu isolieren.

Der in Substanz gefasste und durch Analysen belegte Komplex IB (n = 6) hat ein ähnliches Elektronenspektrum wie I, n = 3 (Figur). Wie jener besitzt er zwei ähnlich liegende (410 und 453 nm) sehr flache Maxima und eine bei ca. 560 nm abfallende Schulter, die sich mit dem Nebenmaximum von I, n = 3, vergleichen lässt. Es ist daher wahrscheinlich, dass beide, vermutlich auch I, n = 2, in der gleichen Konformation vorliegen, und die Unterschiede in den Spektren Ausdruck diskreter Lageverschiedenheiten der beiden Azofarbstoffteile sind.



Absorptionsspektren in Äthylenglykol-monomethyläther, Farbstoffkonzentration 4 · 10⁻⁵ M

1) Über die geometrischen Möglichkeiten orientiert [1].

Deutliche Unterschiede bestehen in der Stabilität der drei miteinander verglichenen Komplexe: Unter den gleichen Bedingungen (siehe exp. Teil), bei welchen IB, $n = 6$, bereits partielle Hydrolyse erleidet, verhalten sich I, $n = 2$ und 3, inert. Diese Verhältnisse runden das von den «Sulfonamido-Gruppen als komplexierende Liganden in Azofarbstoffen» gewonnene Bild [2] ab.

Wir hatten festgestellt, dass die 1:2-Cr(III)-Komplexe II, offensichtlich wegen des zu kurzen Abstands zwischen den koordinierten Hydroxy- und Sulfonamido-Resten, sehr unbeständig sind, und dass dieser Spannung durch Ringschluss über die Sulfonamidstickstoffatome entgegengewirkt werden könnte [2]. Eine solche auf der Erzeugung einer Gegenspannung bestehende Stabilisierungswirkung ist zwangsläufig an die im angelegten Ring («Klammer») vorhandene Ringspannung gebunden. Diese Spannung verringert sich mit der Ringgrösse und nimmt schliesslich den Wert null an, was wir an Pentacyclen der DREW-PFITZNER-Koordination sauber haben nachweisen können [3]. Im vorliegenden Fall ist es einleuchtend, dass mit der Erhöhung der Ringatome von 5 bzw. 6 auf 9 die stabilisierende Gegenspannung und damit die Komplexstabilität herabgesetzt worden sind. Allerdings ist unser «Neuring-Komplex» noch wesentlich stabiler als die «offenen» 1:2-Komplexe II. Nach den erwähnten früheren Untersuchungen bedürfte es eines 15-Ring-Systems, bis Spannungslosigkeit, und damit wieder die den analogen 1:2-Komplexen eigene Unbeständigkeit, erreicht wäre.

Experimenteller Teil

A. Zwischenprodukte. – 1,6-Di-(2-nitro-benzolsulfonamido)-hexan. Durch Kondensation von *o*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (Theorie + 10%) mit Hexamethyldiamin in Pyridin unter Kühlung. Smp. 172–173° (aus Eisessig).

$C_{18}H_{22}O_8N_4S_2$ Ber. N 11,52 S 13,17% Gef. N 11,46 S 13,18%

1,6-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-hexan. Durch Reduktion der Dinitroverbindung nach BÉCHAMP bei Gegenwart von Anilin. Smp. 96–98° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{26}O_4N_4S_2$ Ber. N 13,15 S 15,05% Gef. N 13,19 S 14,88%

B. Disazofarbstoff III. 21,4 g (0,05 Mol) 1,6-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-hexan wurden in 150 ml Methylcellosolve warm gelöst, mit 30 ml 10N HCl versetzt und auf 2° abgekühlt, wobei sich das Hydrochlorid kristallin ausschied. Nun wurde bei 2–4° innert 1 Std. 0,1 Mol $NaNO_2$ (als 33-proz. Lösung) zuge tropft, wobei sich eine orange gefärbte Lösung bildete, die noch während 1 Std. unter Köhlen gerührt wurde. Danach wurden 15,2 g pulverisiertes β -Naphтол und anschliessend 25 g Natriumhydrogencarbonat eingestreut und die Mischung mit 20 ml 2N Sodalösung deutlich alkalisch gestellt. Nach Rühren über Nacht wurde mit 300 ml Wasser verdünnt, der ausgefallene Farbstoff abfiltriert, mit 3 l heissem Wasser gewaschen und getrocknet: 35,5 g oranges Pulver (ca. 95% der Theorie), Smp. 174° (unscharf). Nach Umkristallisieren aus Eisessig und aus Methylcellosolve schmolz die Substanz bei 202–204°.

$C_{28}H_{36}O_6N_6S_2$ Ber. C 61,94 H 4,92 S 8,70% Gef. C 61,67 H 4,90 S 8,66%

C. Chromkomplex I, n = 6. 35 g Disazofarbstoff III (roh) wurden in 120 ml Glykol suspendiert und bei 130° mit 5,4 g pulverisiertem NaOH versetzt. Danach wurde nach Zugabe von 0,06 Mol Cr^{III} -Acetat während 2 Std. auf 135–140° erhitzt und auf 1 l heisse 5-proz. Kochsalzlösung gegossen. Der ausgefallene Komplex wurde noch warm abfiltriert, mit 1 l 5-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet: 40,5 g braunes Pulver. – Zur Reinigung wurde in 600 ml Methanol kalt verrührt, von 24,2 g Ausgangsmaterial filtriert, jenes mit 150 ml Methanol gewaschen und das Filtrat nach Einengen im Vakuum auf 400 ml an Alox (nach BROCKMANN) mit Methanol entwickelt. Die gut wandernde orangebraune Hauptzone wurde isoliert, im Rotavapor auf ca. 40 ml aufkonzentriert, mit 2 g Cs_2CO_3 in 20 ml dest. Wasser versetzt und im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ca. 20 ml eingengt. Die dabei ausgefallenen Kriställchen wurden abfiltriert, mit wenig

dest. Wasser gewaschen und im Vakuum bei 130° (14 Std.) getrocknet: 1,2 g violettbraunes Pulver. Im Dünnschichtchromatogramm (Alox, Äthanol als Entwickler) einheitlich.

$C_{38}H_{32}O_6N_6S_2CrCs$	Ber. C 49,37	H 3,52	N 9,16	S 6,99	Cr 5,68%
	Gef. „ 50,07	„ 3,84	„ 9,13	„ 6,97	„ 5,36%

Stabilitätsprüfung. Eine kleine Substanzprobe wurde während 5 Std. in Methanol zum Sieden erhitzt. Im Dünnschichtchromatogramm liess sich neben dem unveränderten Komplex sowohl eine nicht wandernde rötliche Zone, eine gelborange vorwandernde (metallfreier Disazofarbstoff) und eine knapp an diese anschliessende braunorange Zone (Komplex A) nachweisen. Die Komplexe I, n = 2 und 3 zersetzen sich bei diesem Verfahren nicht.

Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chromanalyse unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH. Die Spektren wurden auf einem Spektrographen Typ BECKMAN DK 2 unter Leitung von Herrn Dr. R. ZBINDEN aufgenommen.

SUMMARY

A five- or six-membered ring in pentacyclic azo-dyestuff-chromium complexes with the sandwich arrangement, having sulphonamido groups as complex formers, was extended into a nine-membered ring. This altered not only the electron spectrum but also the stability of the complex. Whilst the five- and six-membered pentacycles are very stable, the corresponding nine-membered ring complex is considerably less stable. Its stability approaches that of the corresponding 1:2-Cr complexes which, because of deformed valency angles, are very strained and, therefore, are also very unstable. This tension is counteracted in pentacycles having a lower number of members (5 and 6), and so the system is stabilised. If the number of ring members is increased, this counteraction is reduced and, therefore, the stabilising effect is lessened.

Laboratorien der J. R. GEIGY AG., Basel
Forschungsabteilung

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY, *Helv.* 48, 1042 (1965).
[2] G. SCHETTY, *Helv.* 49, 461 (1966).
[3] G. SCHETTY, *Helv.* 50, 1836 (1967).

232. Etude du transfert d'énergie en milieu liquide à l'aide du coupage de la scintillation

par Maurice Cosandey et Pierre Lerch

(16 VI 66)

1. Introduction. – Un scintillateur liquide est formé d'un solvant X, d'un soluté Y, d'un éventuel soluté secondaire Z, ainsi que d'impuretés W. Le solvant absorbe pratiquement la totalité de l'énergie cédée par les radiations ionisantes. L'énergie de X est transférée à Y, car les photons de la scintillation sont émis par le soluté uniquement. Le mécanisme de ce transfert est mal compris [1]. Ce dernier est trop important pour pouvoir être dû soit à une réabsorption par Y de la faible fluorescence de X [2],