

- [21] K. ALDER, F. PASCHER & A. SCHMITZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 76, 27 (1943); K. ALDER & H. SÖLL, Liebigs Ann. Chem. 565, 57 (1949); K. ALDER, H. SÖLL & H. SOLL, *ibid.* 565, 73 (1949).
 [22] A. NICKON, J. Amer. chem. Soc. 77, 1190 (1955).
 [23] D. B. SHARP, Abstracts of Papers, 138. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1960.
 [24] D. H. R. BARTON, T. BRUUN & A. S. LINDSEY, J. chem. Soc. 1952, 2210; J. M. ROBERTS & G. TODD, J. chem. Soc. 1955, 1254.
 [25] P. KROPP, J. Amer. chem. Soc. 88, 4091, 4093 (1966).
 [26] K. H. SCHULTE-ELTE & G. OHLOFF, Helv. 51, 548 (1968).

57. Über die sterische Anordnung von Chrom(III)- und Kobalt(III)-1:2-Azofarbstoff-Komplexen mit annellierten 5/5- und 5/6-Chelatringen, gebildet mit Azofarbstoffen aus 4,5-Diphenylimidazol als Kupplungskomponente

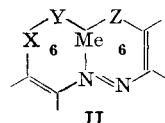
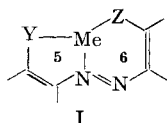
von G. Schetty

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

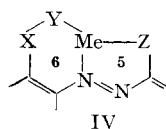
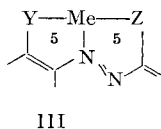
(23. II. 68)

Summary. On coupling 4,5-diphenylimidazole with a diazotised *o*-aminophenol or with a diazotised anthranilic acid, tridentate ligands are produced which, on co-ordination with the metal atom, form *ortho*-condensed 5/5- or 5/6-membered rings. Both ligand systems can form 1:2 chromium (III) and 1:2 cobalt (III) complexes having the DREW-PFITZNER arrangement. The dimensions of the *o*-carboxyazo dyestuff fit well, those of the *o*-hydroxyazo dyestuff fit badly into the octahedral crystal lattice. In the same way, on co-ordination one dyestuff is not deformed but the other is very greatly deformed, as can be concluded from a comparison of the electron spectra of the metal-free dyestuff with those of the complexes.

Bis jetzt sind die sterischen Verhältnisse von solchen Cr^{III}- und Co^{III}-1:2-Azofarbstoff-Komplexen untersucht worden, in welchen annellierte 5/6- oder 6/6-Chelatringe ausgebildet sind [1]. Diese Chelatsysteme werden durch die Formeln I und II dargestellt; die zwei Azostickstoffatome sind darin jeweils in einem Sechsring enthalten:

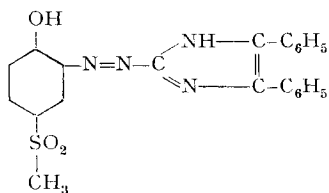


Die Atome Y und Z trugen vor der Metallisierung je ein Proton. X steht für ein Brückenatom wie C oder S. In unseren Untersuchungen fehlen bis jetzt 5/5-Ringsysteme III, aber auch 6/5-Ringsysteme IV, in welche letzteren im Gegensatz zu I der

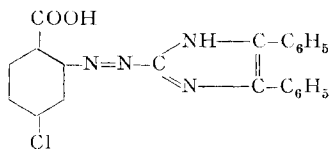


Sechsring nur 1 Azostickstoffatom enthält. Durch Kuppeln von Imidazolen mit geeigneten Diazoniumverbindungen entstehen Azofarbstoffe, die durch Metallisieren

solche Komplextypen ergeben. Sie sind Gegenstand der Französischen Patente 1380632 [2] und 1438377 [3]. Als Modelle für unsere Untersuchungen haben wir die Azofarbstoffe V und VI gewählt. Um Anhaltspunkte für die zu erwartende Koordinationsweise zu erhalten, haben wir entsprechend dem früheren Vorgehen [1] die kritischen Winkel und Atomabstände zwischen den koordinierenden Ligandatomen, d. h. die Koordinationsdreiecke approximiert (s. Tabelle).



V



VI

Charakteristische Werte für die Koordinationsdreiecke der Azofarbstoffe V und VI

Abstände und Winkel	V	VI	für die DREW-PFITZNER-Koordination (Idealfall)	für die Sandwich-Koordination (Idealfall)
O-N (Azo)	2,9 Å	2,5 Å	2,83 Å	2,83 Å
N (Azo)-N	2,8 Å	2,8 Å	2,83 Å	2,83 Å
N-O	4,9 Å	3,9 Å	4,00 Å	2,83 Å
∠ O, N (Azo), N	118,5°	93°	90°	60°
∠ N (Azo), N, O	31°	41°	45°	60°
∠ N, O, N (Azo)	30,5°	46°	45°	60°

Die ermittelten Dimensionen schliessen für beide Farbstoffe von vorneherein die Sandwich-Koordination aus. Für die DREW-PFITZNER-Anordnung besitzt der Farbstoff VI eine ausgesprochen günstige, der Farbstoff V jedoch eine ungünstige Geometrie. Während sich VI nahezu spannungsfrei in das Valenzoktaeder einfügen kann, ist beim Farbstoff V zu erwarten, dass die Koordination eine beträchtliche Deformation entweder der Farbstoffmolekel oder des Oktaeders zur Folge hat.

Von beiden Farbstoffen konnten die 1:2-Cr^{III}- und Co^{III}-Komplexe (letztere durch Kobaltierung mit Co^{II}-Acetat) dargestellt und durch Analysen belegt werden.

Da je nur ein einziger, nicht isomerisierbarer Komplex entstand, darf auf DREW-PFITZNER-Anordnung geschlossen werden. Für diese Annahme sprechen auch die unten noch zu behandelnden Elektronenspektren, die ähnlich denjenigen der DREW-PFITZNER-Komplexe aus der Phenyl-methyl-pyrazolon-Reihe [4] einen etwas gestörten Sinusverlauf zeigen.

Im einzelnen besitzen die Spektren folgende auffallende Eigenheiten: Die molaren Extinktionen der Cr^{III}- und Co^{III}-Komplexe des Farbstoffs VI (Fig. 1) sind innerhalb der Fehlergrenze gleich gross, und die beiden Kurven verlaufen nahezu parallel. Das Maximum des Cr-Komplexes ist gegenüber dem des Co^{III}-Komplexes um 20 nm bathochrom verschoben. Diese Verhältnisse, die wir bis jetzt bei vergleichbaren 1:2-Cr- und Co^{III}-Komplexen noch nicht angetroffen haben, erlauben die Annahme, dass der Beitrag der Liganden an die Lichtabsorption in beiden Fällen der gleiche ist, was nur denkbar ist, wenn sie sich im gleichen Energiezustand befinden.

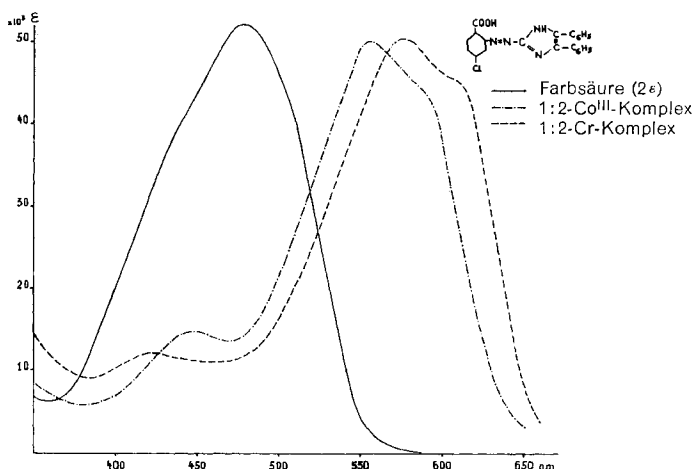


Fig. 1. Absorptionsspektren in Äthylenglykol-monomethyläther
Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-5}$ M

Offenbar ist die durch die Koordination zwangsläufig ausgeübte Störwirkung auf das Ligandensystem gering, was aus dem nur geringfügigen Abfall von ϵ der metallisierten gegenüber ϵ der nicht metallisierten Farbstoffe geschlossen werden kann. Die 1:2-Cr^{III}- und Co^{III}-Komplexe von VI haben eine nur um ca. 4% geringere molare Extinktion als der metallfreie Farbstoff. Diese Fakten sprechen für die postulierte spannungsfreie Koordination des Farbstoffs VI an die Metallatome.

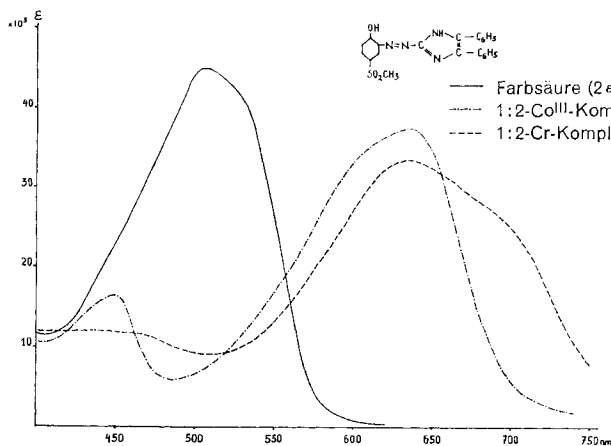


Fig. 2. Absorptionsspektren in Äthylenglykol-monomethyläther
Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-5}$ M

Die molare Extinktion des Farbstoffs V hingegen (Fig. 2) erleidet beim Metallisieren wesentlich grössere Einbussen: Im 1:2-Co^{III}-Komplex 18,5% und im 1:2-Cr^{III}-Komplex sogar 25,3%. Wir sehen darin den Ausdruck einer Deformation der koordinierten Farbstoffreste. Dass sich hier die Elektronenspektren der 1:2-Cr^{III}- und

Co^{III}-Komplexe ziemlich stark voneinander unterscheiden, könnte den zwar geringfügigen Dimensionsunterschieden zwischen den beiden Valenzoktaedern zugeschrieben werden. In einer früheren Studie konnten bei einem offensichtlich gespannten pentacyclischen Komplexsystem ganz enorme Unterschiede in den Spektren des Co^{III}- und des Cr^{III}-Komplexes beobachtet werden¹⁾. Alle diese Ergebnisse lassen vermuten, dass bei der Koordination von schlecht in das Valenzoktaeder passenden Liganden diese selbst durch entsprechende Deformationen die durch das Valenzoktaeder gegebenen Dimensionen zu erreichen versuchen, während sich die Oktaederdimensionen nur innerhalb enger Grenzen verändern können.

Experimentelles. - A. Die metallfreien Farbstoffe. Dargestellt durch Kuppeln in Pyridin bei Gegenwart von NaOH und Umkristallisieren der ausgesäuerten Farbstoffe.

Farbstoff V: Rote Nadeln (aus Äthanol) vom Smp. 231-233°.

$C_{22}H_{18}N_4O_3S \cdot H_2O$ Ber. N 12,84 S 7,35% Gef. N 12,75 S 7,18%

Farbstoff VI: Rotes Pulver (aus Äthanol) vom Smp. 233-235°.

$C_{22}H_{15}ClN_4O_2 \cdot H_2O$ Ber. Cl 8,42 N 13,31% Gef. Cl 8,67 N 13,36%

B. 1:2-Cr^{III}-Komplexe. - Von V: 0,01 Mol Farbsäure V wurden in 60 ml Formamid mit 1,0 ml 10 N NaOH und 0,006 Mol Chromacetat 3 $\frac{1}{2}$ Std. auf 100° erhitzt, dann wurde auf 1 l heisse 20-proz. Kochsalzlösung gegossen und der ausgefallene Komplex heiss abfiltriert und getrocknet (4,8 g schwarzes Pulver). Erwies sich im Dünnschichtchromatogramm als weitgehend einheitlich. Der rohe Komplex wurde chromatographisch gereinigt (Alox nach BROCKMANN, Methanol als Entwickler), in das Cäsiumsalz überführt und jenes während 14 Std. im Vakuum bei 120-130° getrocknet.

$C_{44}H_{32}CrCsN_8O_6S_2$ Ber. C 51,92 H 3,17 Cr 5,11 N 11,01 S 6,30%
Gef. „ 50,83 „ 3,32 „ 5,27 „ 10,89 „ 6,47%

Von VI. Analog 1:2-Cr-Komplex von V. Nach chromatographischer Reinigung als Cs-Salz isoliert und bei 120-130° im Vakuum getrocknet.

$C_{44}H_{26}Cl_2CrCsN_8O_4$ Ber. C 53,57 H 2,66 Cl 7,19 Cr 5,27 N 11,36%
Gef. „ 53,78 „ 2,81 „ 7,15 „ 5,14 „ 11,70%

C. 1:2-Co^{III}-Komplexe. - Von V: 0,01 Mol Farbsäure wurden in 40 ml Formamid mit 1,0 ml 10 N NaOH und 0,006 Mol Co^{II}-Acetat 2 Std. auf 100° erhitzt, wobei sich eine grüne Suspension bildete. Diese wurde auf 20-proz. Kochsalzlösung gegossen und abfiltriert. Der getrocknete Rückstand (5,0 g schwarzes Pulver) ergab im Dünnschichtchromatogramm eine einheitlich wandernde, grüne Zone. Er wurde in 200 ml siedendem Methanol gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit 2,0 g Cs₂CO₃ in 150 ml dest. Wasser versetzt und auf dem Wasserbad cingeengt. Das dabei ausgefallene Pulver wurde abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 120-130° im Vakuum getrocknet. Hygroskopisch.

$C_{44}H_{32}CoCsO_6N_8S_2$ Ber. C 51,57 H 3,14 Co 5,75 N 10,94 S 6,26%
Gef. „ 52,7 „ 3,6 „ 5,67 „ 11,0 „ 6,5 %

Von VI: Metallisierung analog V. Die sich dabei bildende violette Suspension wurde heiss abfiltriert und der Rückstand mit wenig Alkohol, danach mit 100 ml heissem dest. Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100-110° getrocknet. Das nahezu analysenreine Präparat enthielt offenbar noch etwas Co²⁺-Ionen als Kation und 2 Molekeln Wasser.

$C_{44}H_{26}Cl_2CoN_8NaO_4 \cdot 2H_2O$ Ber. C 57,5 H 3,3 Cl 7,7 Co 6,4 N 12,2%
Gef. „ 57,2 „ 3,5 „ 7,7 „ 7,3; 7,4 „ 12,4%

Der chromatographisch gereinigte, als Cs-Salz isolierte und 14 Std. bei 130° im Vakuum getrocknete Komplex ergab stimmende Analysenzahlen.

$C_{44}H_{26}CoCsCl_2N_8O_4$ Ber. C 53,57 H 2,66 N 11,36 Cl 7,19 Co 5,27 N 11,36%
Gef. „ 53,78 „ 2,81 „ 11,70 „ 7,15 „ 5,14 „ 11,70%

¹⁾ Vgl. das Elektronenspektrum des «Cr-Pentacyclus», Fig. 5, mit jenem des «Co^{III}-Pentacyclus», Fig. 6, in [5].

Die Darstellung der beiden metallfreien Farbstoffe verdanke ich Herrn Dr. J. BRÜNISHOLZ und die Mikroanalysen unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Herr Dr. H. WAGNER). Die Metallanalysen wurden von Herrn Dr. M. STÖERI in unserem Analytischen Laboratorium durchgeführt. Die Spektren hat Herr K. O. ALT auf einem Spektrographen BECKMAN Mod. DK-2A aufgenommen. Allen diesen Herren danke ich für ihre Mithilfe.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Zusammenfassende Darstellung: G. SCHETTY, *Chimia* 18, 244 (1964).
- [2] BASF, Prior. in Deutschland vom 17. 10. 1963.
- [3] BAYER, Prior. in Deutschland vom 23. 3. 1964.
- [4] G. SCHETTY & F. BEFFA, *Helv.* 50, 15 (1967).
- [5] G. SCHETTY, *Helv.* 50, 1039 (1967).

58. Sulfonylgruppenhaltige Liganden in Chromkomplexen von drei- und sechszähligen Mono- bzw. Disazofarbstoffen aus 4,5-Diphenylimidazol als Kupplungskomponente

von G. Schetty

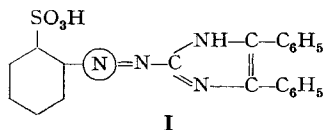
Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG., Basel

(23. II. 68)

Summary. *o*-Aminobenzenesulfonic acid \rightarrow 4,5-diphenylimidazole [DPI] forms an unstable 1:2-chromium complex, accordingly the DREW-PFITZNER arrangement is indicated. *o*-Aminobenzenesulfonic acid ethylamide \rightarrow DPI yields no chromium complex, whilst 1,3-di-(2-aminobenzolsulfonamido)-propane \rightarrow DPI forms an unstable pentacyclic chromium complex.

In einer früheren Untersuchung [1] wurde gezeigt, dass *o*-Hydroxy-*o'*-sulfonsäure- und -sulfonsäurealkylamid-azofarbstoffe nur sehr labile 1:2-Cr^{III}-Komplexe von Sandwichstruktur ausbilden, wobei die geringe Stabilität mindestens teilweise auf die schlecht ins Valenzoktaeder passenden Dimensionen dieser dreizähligen Azofarbstoffe zurückgeführt wurde.

In der vorstehenden Mitteilung [2] sind u. a. 1:2-Cr^{III}- und Co^{III}-Komplexe aus dem Azofarbstoff Chloranthranilsäure \rightarrow 4,5-Diphenylimidazol beschrieben, und es wurde wahrscheinlich gemacht, dass diese Komplexe spannungsfrei in der DREW-PFITZNER-Anordnung koordiniert sind. In diesem Farbstoff ist demnach der Abstand zwischen den beiden zur Azogruppe *o*-ständigen Ligandatomen grösser als im entsprechenden Farbstoff mit β -Naphthol als Kupplungskomponente. Die Erwartung, dass ein Farbstoff, der anstelle der Carboxylgruppe die Sulfonsäure- oder Sulfonsäurealkylamid-Gruppe besitzt, ebenfalls für die Koordinierung günstige Dimensionen habe



welche die Ausbildung stabiler Cr-Komplexe ermöglichen, war daher berechtigt. Tatsächlich weichen die approximierten Dimensionen zwischen den koordinierenden