

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

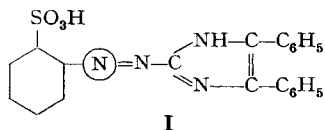
Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG., Basel

(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



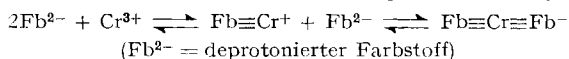
welche die Ausbildung stabiler Cr-Komplexe ermöglichen, war daher berechtigt. Tatsächlich weichen die approximierten Dimensionen zwischen den koordinierenden

Atomen des Farbstoffs I nicht erheblich von jenen des Koordinationsdreiecks der DREW-PFITZNER-Anordnung ab (s. Tabelle).

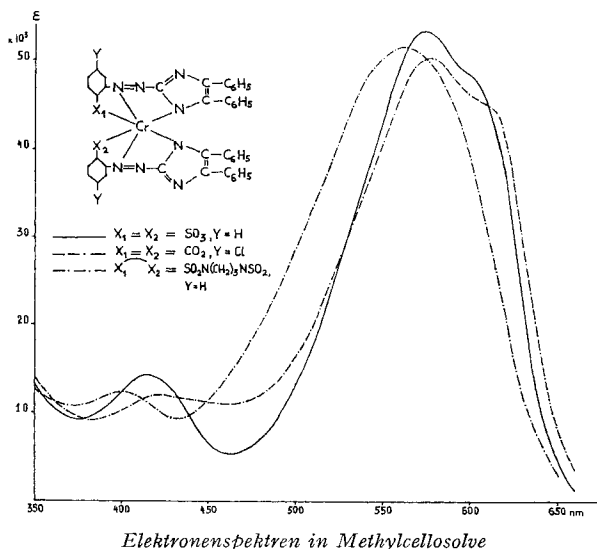
Approximierte Dimensionen des Koordinationsdreiecks

	in I	im Ideal- Δ der DREW-PFITZNER-Anord.
Abstand O–NH	3,6 Å	3,8–4,0 Å
\sphericalangle O, N (Azo), NH	85°	90°
\sphericalangle N (Azo), NH, O	53°	45°
\sphericalangle HN, O, N (Azo)	42°	45°

Die Chromierung des Farbstoffs I bleibt bei folgenden Gleichgewichten

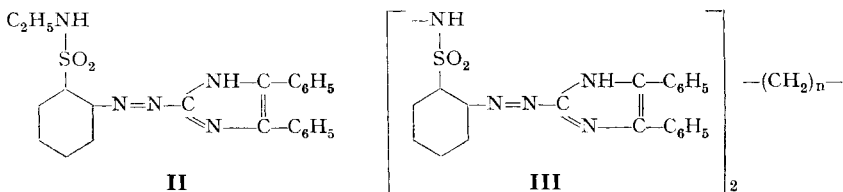


stehen, ein Hinweis für die verhältnismässige Instabilität der Chromkomplexe. Trotzdem ist es ohne weiteres gelungen, den entsprechenden 1:2-Cr-Komplex rein zu isolieren. Er bildet beim längeren Stehen seiner alkoholischen Lösung die obigen Gleichgewichte wieder aus. Er scheint jedoch wesentlich stabiler als die früher untersuchten Komplexe aus *o*-Sulfanilsäure \rightarrow β -Naphthol [1] zu sein. Interessant ist sein Elektrenspektrum dadurch, dass es sich nur unwesentlich von dem des «Carbonylanalogen» unterscheidet (Fig.).

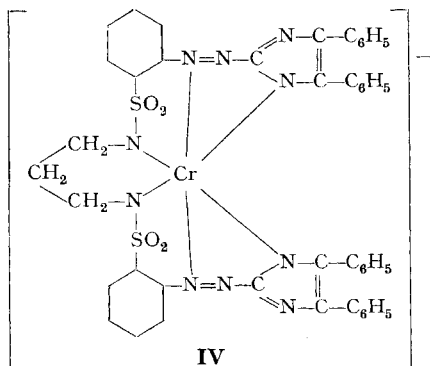


Das ist ein Hinweis dafür, dass beide Liganden sehr ähnlich koordinieren, d. h. es darf angenommen werden, dass sich auch I spannungsfrei in das Valenzoktaeder einfügt. Für die Erklärung der verhältnismässig geringen Stabilität des «Sulfonylatokomplexes» gegenüber dem «Carboxylatokomplex» können somit sterische Gründe vernachlässigt werden. Als Ursache kommen vor allem die unterschiedliche Acidität der Donatorengruppen, der Resonanzeffekt (beim «Carboxylatokomplex») und die als die «Natur der Donatoratome» bezeichnete empirische Grösse [3] in Frage. Die Sulfo- natgruppe ist eine Donatorgruppe mit an sich schwacher Koordinationsfähigkeit.

In Analogie zu früheren Ergebnissen [1] war zu erwarten, dass auch entsprechende Farbstoffe mit Sulfonsäureamidgruppen als Donatorgruppen zu isolierbaren Chromkomplexen führen sollten. Die am Farbstoff II versuchte Chromierung blieb jedoch ergebnislos: Chromatographisch konnte nicht einmal spurenweise eine Metallisierung festgestellt werden und der Farbstoff II wurde nach der Chromierung (in Formamid) unverändert zurückerhalten.



Ursprünglich hatten wir beabsichtigt, die früher begonnenen Vergleiche von 1:2-Cr-Komplexen mit entsprechenden Pentacyclen [4] [5] mit Beispielen aus der vorliegenden Verbindungsreihe zu erweitern. Obwohl hier nun solche Vergleichsmöglichkeiten nicht mehr gegeben sind, da sich der 1:2-Cr-Komplex aus II nicht darstellen liess, war es interessant, zu untersuchen, ob sich ein entsprechendes pentacyclisches Chelat IV aus dem sechszähligen Disazofarbstoff III ($n = 3$) ausbildet.



Aus dem bei der Chromierung von III ($n = 3$) anfallenden Reaktionsgemisch konnte IV, wenn auch nur in sehr geringer Ausbeute, tatsächlich isoliert werden. Er ist nicht inert wie die früher [4] beschriebenen Pentacyclen. Wie der 1:2-Cr-Komplex aus I wird er in Lösung leicht hydrolysiert, wobei die Hydrolyse, wie aus Chromatogrammen geschlossen werden kann, nicht bei Gleichgewichten stehen bleibt.

Das Elektronenspektrum (s. Fig.) beschreibt im sichtbaren Bereich eine ungestörte Sinuskurve, deren Maximum gegenüber jenem des 1:2-Cr-Komplexes aus I um 12 nm hypsochrom verschoben ist. Da die beiden Komplexe nicht streng miteinander vergleichbar sind, scheint uns eine weitergehende Diskussion nicht sinnvoll.

Experimentelles. – A. *Die metallfreien Farbstoffe.* Die Kupplungen wurden in Pyridin bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge durchgeführt, wobei für die Darstellung von I die isolierte Diazoniumverbindung verwendet wurde. Die für die Darstellung von II und III ($n = 3$) notwendigen Diazoniumverbindungen wurden in einem Gemisch von Methylcellosolve/Dimethylformamid hergestellt und als Lösungen eingesetzt.

Farbstoff I: Umkristallisiert aus Wasser, getrocknet im Vakuum bei 130–140°. Oranges Pulver.

$C_{21}H_{15}N_4O_3S, 2 H_2O$	Ber. C 57,26	H 4,58	N 12,72	S 7,28%
	Gef. „ 57,77	„ 4,42	„ 12,81	„ 7,32%

Farbstoff II: Umkristallisiert aus Eisessig, getrocknet im Vakuum bei 100–110°. Kristallines, oranges Pulver vom Smp. 218–220°.

$C_{23}H_{21}N_5O_2S$	Ber. C 64,02	H 4,91	N 16,23	S 7,43%
	Gef. „ 64,10	„ 4,94	„ 15,84	„ 7,15%

Farbstoff III, n = 3: Als Rohprodukt (nicht analysiert) verwendet.

B. *Die Chromkomplexe. – 1:2-Cr-Komplexe von I:* 0,03 Mol Farbstoff I wurden in 125 ml Formamid mit 0,018 Mol Cr^{III}-Acetat 4 Std. auf 125° erhitzt. Die entstandene dunkelolivfarbene Lösung wurde auf 1 l heisse, 25-proz. Kochsalzlösung gegossen, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und getrocknet (13,0 g dunkelbraunes Pulver). Dieses Produkt liess im Dünnschichtchromatogramm (Alox, Äthanol) eine blaue wandernde (1:2-Komplex), eine gelbe nachwandernde (Farbstoff I) und eine stehende rotviolette Zone (1:1-Cr-Komplex) erkennen. Der 1:2-Cr-Komplex wurde an Alox (nach BROCKMAN) durch Entwickeln mit Äthanol abgetrennt. Nach starkem Einengen des Eluats im Rotationsverdampfer bei Zimmertemperatur im Vakuum kristallisierte das Na-Salz des Komplexes in derben, schwarzen Kriställchen aus. Filtriert und 16 Std. im Vakuum bei 130–140° getrocknet.

$C_{42}H_{26}CrN_8NaO_6S_2, 3 H_2O$	Ber. C 54,02	H 3,67	Cr 5,57	N 12,00	S 6,87	H ₂ O 5,79%
	Gef. „ 54,73	„ 3,82	„ 5,62	„ 11,99	„ 6,90	„ 5,82%

Pentacyclus IV: Ca. 0,013 Mol Farbstoff III (n = 3) wurden in 50 ml Formamid mit 0,02 Mol Cr-Acetat 20 Std. auf 100° erwärmt. Die Lösung wurde auf 0,6 l heisse 10-proz. Kochsalzlösung gegossen und der Niederschlag abfiltriert und getrocknet (4,9 g). Danach wurde an Alox (BROCKMANN) mit Methanol entwickelt. Nach Abtrennen von einer orangen (aufgearbeitet ergibt 2,6 g Ausgangsmaterial) und einer violettroten Vorzone wurde eine blauviolette Hauptzone isoliert. Das Lösungsmittel wurde im Rotavapor im Vakuum bei weniger als 15° abdestilliert, der Rückstand in 15 ml Methanol aufgenommen und mit einer Lösung von 0,5 g Cs₂CO₃ in 20 ml dest. Wasser versetzt. Der dabei auskristallisierte Körper wurde abfiltriert, mit wenig verdünntem Methanol und mit dest. Wasser gewaschen und bei 130° im Vakuum getrocknet: 0,15 g. Dieser Körper erwies sich im Dünnschichtchromatogramm als uneinheitlich und ergab nur annähernd stimmende Analysenwerte.

$C_{45}H_{34}CrCsN_{10}O_4S_2$	Ber. C 52,58	H 3,33	Cr 5,06	N 13,63	S 6,24%	Verh. Cr:N 1 :10
	Gef. „ 55,1	„ 4,3	„ 4,2	„ 13,4	„ 6,6 %	„ „ 0,85:10

Nach nochmaliger chromatographischer Reinigung (Äthanol als Entwickler), Verdampfen des Eluats im Vakuum und Trocknen (beides bei Raumtemperatur) verblieben 33 mg eines chromatographisch reinen, aber vermutlich noch etwa 8 Molekeln Äthanol enthaltenden Präparates¹⁾.

$C_{45}H_{34}CrCsN_{10}O_4S_2, 8 C_2H_5OH$	Ber. C 52,4	Cr 3,74	N 9,95%	Verh. C:Cr:N 61 :1 :10
	Gef. „ 57,04	„ 4,06	„ 10,85%	„ „ 61,3:1,01:10

Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chromanalysen Herrn Dr. M. STÖERI unseres allgemeinen Analytischen Laboratoriums und die Spektren Herrn K. O. ALT unseres Physikalisch-chemischen Laboratoriums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY, *Helv.* 49, 461 (1966).
- [2] G. SCHETTY, *Helv.* 51, 505 (1968).
- [3] A. E. MARTELL & MELVIN CALVIN, «Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen», S. 153, Weissheim 1958.
- [4] G. SCHETTY, *Helv.* 48, 1042 (1965).
- [5] G. SCHETTY, *Helv.* 50, 1039, 1836, 2212 (1967).

¹⁾ Bei der Annahme eines Abtausches des Kations gegen ein Proton stimmen die Analysenwerte besser:

$C_{45}H_{35}CrN_{10}O_4S_2, 8 C_2H_5OH$	Ber. C 58,0	N 11,0	Cr 4,1%
--	-------------	--------	---------