

72. Über die Darstellung eines 1:2-Chrom(III)-Komplexes vom Sandwichtypus für FOURIER-Analyse

von G. Schetty

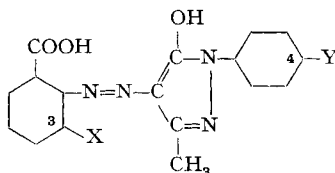
Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG, Basel

(15. II. 68)

Summary. A 1:2-Chromium(III)-«sandwich»-complex of the anthranilic acid \rightarrow pyrazolone series has been prepared for FOURIER-analysis.

Wir hatten wahrscheinlich gemacht, dass die beiden Farbstoffmoleküle von koordinativ gesättigten 1:2-Chrom(III)- und Kobalt(III)-Azo- und Azomethin-Komplexen, in welchen das Metall als Heteroatom in zwei annellierten Fünfer- und Sechseringen sitzt, senkrecht zueinander angeordnet sind (DREW-PFITZNER-Anordnung) (vgl. Fig. 1 in [1]). Diese Annahme wurde schliesslich von GRIEB & NIGGLI [2] durch FOURIER-Analyse an einigen Beispielen bestätigt.

Aus unseren Untersuchungen schlossen wir weiter, dass in 1:2-Komplexen aus dreizähligen Diarylazofarbstoffen, welche mit dem Metallatom zwei annellierte Sechseringe ausbilden, die koordinierenden Atome auf die Spitzen zweier parallel liegender Dreiecke des Valenzoktaeders zu liegen kommen (Sandwich-Anordnung) (vgl. Fig. 2 in [1]), wobei theoretisch 5 Stereomere, die Spiegelbilder nicht gerechnet, möglich sind. Wird jedoch in solchen Farbstoffen ein an der Azogruppe sitzender Arylrest durch den Pyrazolonring ersetzt, wie z. B. in Farbstoff I,

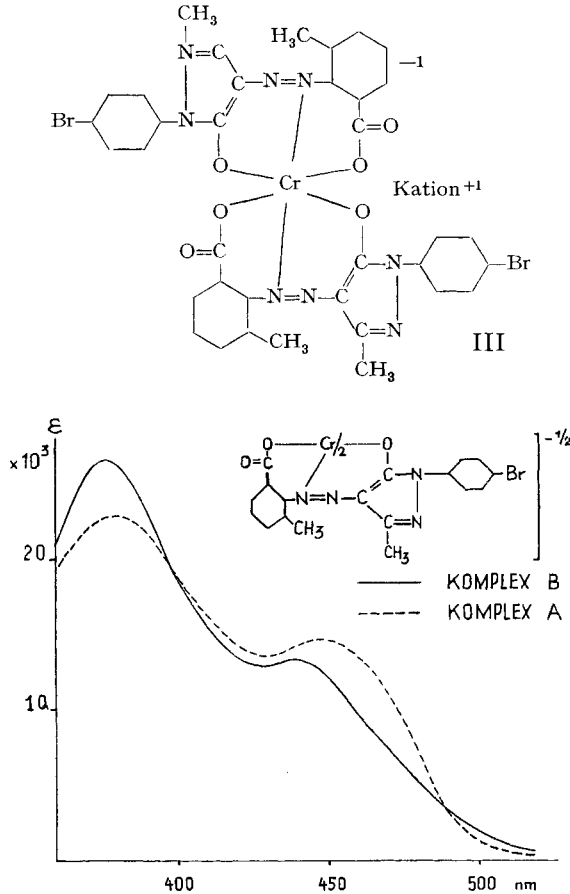


I: X = Y = H II: X = CH₃; Y = Br

so kommt wieder die DREW-PFITZNER-Koordination zustande, obwohl auch hier das Metallatom in zwei annellierten Sechseringen sitzt. Dagegen bilden Farbstoffe vom Typus I Sandwich-Komplexe, sofern die 3-Stellung des Benzoesäurerestes durch einen nucleophilen Substituenten, z. B. durch die Methylgruppe, besetzt ist [3]. Diese Komplexe sind nun im Gegensatz zu früher untersuchten Sandwich-Komplexen [4] verhältnismässig stabil und können sogar ohne ins Gewicht fallende Isomerisierung umkristallisiert werden. Aus diesem Grunde haben wir diese Körperklasse gewählt, um mit ihr den Beweis der postulierten Sandwich-Struktur mit FOURIER-Analyse anzutreten. Darüber wird von JAGGI [5] im Anschluss an die vorliegende Arbeit berichtet.

Aus verschiedenen Vorversuchen, in welchen wir sowohl die Substitution des Farbstoffes I als auch das Kation der daraus erhaltenen 1:2-Chromkomplexe variiert hatten, erwies sich schliesslich das 3-Methyl-4'-brom-Derivat II des Farbstoffes I für

die vorgesehene Untersuchung als geeignet. II bildet zwei stereoisomere 1:2-Chromkomplexe der Formel III, die wir mit A und B bezeichnen¹⁾, und die sich durch ihre Absorptionsspektren (s. Fig.) unterscheiden. Aus Komplex IIIB mit Pyridinium als Kation, ist es gelungen, ein für die FOURIER-Analyse geeignetes Präparat darzustellen.



Absorptionsspektren der Komplexe IIIA und B in Methanol

aufgenommen bei einer Konz. von $4 \cdot 10^{-5}$ M auf einem Spektrographen BECKMAN Mod. DK-2A

Experimentelles. – *Farbstoff II.* Durch sodaalkalische Kupplung von diazotierter 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure mit 1-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon wurde das Mononatriumsalz als orangefelbes Pulver erhalten. Daraus wurde die Farbsäure dargestellt und aus Eisessig umkristallisiert. Rotstichig-gelbe Kriställchen vom Schmelzpunkt $235\text{--}236^\circ$.

$C_{18}H_{15}BrN_4O_3$ Ber. C 51,92 H 3,56 N 13,55% Gef. C 52,06 H 3,64 N 13,49%

Komplex III, Isomerenengemisch. 0,1 Mol Farbsäure wurden in 350 ml Formamid verrührt, mit 10,0 ml 10N NaOH versetzt und nach Zugabe von 0,06 Mol Chromacetat 46 Std. auf $100\text{--}105^\circ$ erhitzt. Innert $3/4$ Std. wurden 60 ml 2N NaOH zugetropft (pH 9,6), dann wurde heiss abfiltriert.

¹⁾ Die analogen, aus dem nicht bromierten Farbstoff erhaltenen Komplexe hatten wir mit B und C bezeichnet [3].

Der braune Rückstand wurde mit 200 ml Formamid, 300 ml 2-prozentiger Kochsalzlösung und 200 ml destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet: 35,6 g braunes Pulver, das im Dünnschichtchromatogramm (Alox, Methanol als Entwickler) zwei gelbe, wandernde Zonen aufwies (Komplexe A und B). Zur Isolierung und Sicherstellung der Konstitution der beiden Komplexe wurde wie folgt verfahren:

24 g Rohprodukt wurden in 360 ml Dimethylformamid heiss gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit 600 ml Methanol versetzt, wobei sich nach einigem Stehen bei ca. 2° ein kristalliner Niederschlag ausschied. Dieser Komplex (trocken 6,0 g) erwies sich als der langsamer wandernde (B) und war chromatographisch einheitlich. Es wurden davon 4,8 g in 170 ml heisser Methylcellosolve gelöst, die Lösung mit 25 ml siedendem destillierten Wasser versetzt und in der Thermosflasche erkalten gelassen. Die dabei ausgefallenen, bis ca. 0,5 mm grossen Kriställchen wurden abfiltriert, mit ca. 60 ml Äthanol gewaschen und bei Zimmertemperatur über CaCl_2 getrocknet. Es handelte sich um das mit 1 Molekel Äthylenglykolmonomethyläther und $1\frac{1}{2}$ Molekeln Wasser kristallisierte Ammoniumsalz des Komplexes B. Das Präparat erwies sich für die FOURIER-Analyse als ungeeignet.

$\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{CrN}_9\text{O}_{9,5}$	Ber. C 46,84	H 4,14	Br 16,00	Cr 5,21	N 12,62	H_2O 2,70	OCH_3 3,11%
	Gef. „ 46,47	„ 3,91	„ 16,01	„ 5,15	„ 13,21	„ 2,80	„ 3,28%

Die nach Abtrennen des Komplexes B verbleibende Mutterlauge wurde auf 3 l warme 20-prozentige Kochsalzlösung gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit 1 l kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. 14,9 g gelbbraunes Pulver, uneinheitlich (Dünnschichtchromatogramm) jedoch stark an Komplex A angereichert. Dieser wurde durch präparative Chromatographie (Alox, Methanol als Entwickler) isoliert und ans Methylcellosolve/Wasser (8:1) umkristallisiert und bei 140–150° getrocknet: Reiner Komplex IIIA als Natriumsalz mit 1,5 Molekeln Kristallwasser.

$\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{O}_{6,5}\text{Br}_2\text{CrN}_8\text{Na}$	Ber. C 46,57	H 3,15	Cr 5,60	N 12,07%
	Gef. „ 46,60	„ 3,54	„ 5,53	„ 12,09%

Komplex IIIB, Pyridiniumsalz; Präparat für FOURIER-Analyse. 2,6 g Komplex IIIB, Ammoniumsalz, wurden in 36 ml reinem Pyridin im Wasserbad gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Die Kriställchen wurden abfiltriert (trocken 1,6 g), in 30 ml siedender Methylcellosolve gelöst, die Lösung rasch auf 10° abgekühlt, angeimpft und über Nacht stehengelassen. Kriställchen abfiltriert, mit ca. 4 ml Cellosolve gewaschen und über CaCl_2 getrocknet: 1,0 g braune Kriställchen, chromatographisch einheitlich. Die Analyse entspricht dem ca. 3 Molekeln Kristallwasser enthaltenden Pyridiniumsalz.

$\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{CrN}_9\text{O}_9$	Ber. C 48,63	H 3,78	Br 15,78	Cr 5,14	N 12,45%
	Gef. „ 48,19	„ 4,04	„ 15,57	„ 5,11	„ 12,33%

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY, *Helv.* 46, 1132 (1963).
- [2] R. GRIEB & A. NIGGLI, *Helv.* 48, 317 (1965).
- [3] G. SCHETTY, *Helv.* 47, 921 (1964).
- [4] G. SCHETTY & W. KUSTER, *Helv.* 44, 2193 (1961).
- [5] H. JAGGI, *Helv.* 51, 580 (1968).