

Wir danken der Firma SANDOZ AG und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 4621) für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir den Herren H. J. FRÖHLIN und Dr. J. SEIBL für die Messung der NMR.- und Massenspektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. HINZE & R. F. CURL, J. Amer. chem. Soc. *86*, 5068 (1964).
 [2] K. V. L. N. SASTRY & R. F. CURL, J. chem. Physics *41*, 77 (1964).
 [3] P. A. GEMBITSKII, N. M. LOIM & D. S. ZHUK, Russian chem. Review *35*, 105 (1966).
 [4] A. WEISSBERGER, 'Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings', vol. I, p. 524, Interscience Publishers, New York, 1964.
 [5] R. HUISGEN, Helv. *50*, 2421 (1967).
 [6] J. L. ANDERSON, US. Patent Office Nr. 2729679 und 2729680 (1956).
 [7] M. M. DELÉPINE, Ann. Chim. [7] *16*, 103 (1899); C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *125*, 951 (1897).
 [8] H. H. STRAIN, J. Amer. chem. Soc. *54*, 1221 (1932).
 [9] M. M. SPRUNG, Chem. Reviews *26*, 297 (1940).
 [10] G. RUSSO & V. CAPRIO, Chim. e Ind. (Milano) *49* (12), 1313 (1967).
 [11] R. TIOLLAIS, Bull. Soc. chim. France *1947*, 708.
 [12] NMR. Spectra Catalog, VARIAN ASSOCIATES, Palo Alto, California, Vol. 1 (1962).
 [13] E. B. WHIPPLE, J. H. GOLDSTEIN & G. R. MCGLURE, J. Amer. chem. Soc. *82*, 3811 (1960).

193. Über die Wertigkeit des Kobalts in Azofarbstoffkomplexen

von C. Wittwer

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

(20. V. 68)

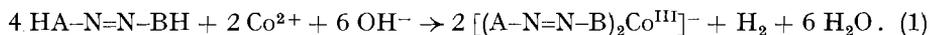
Summary. The Co^{II}-azocomplexes (1:2) have been prepared and the conditions for their existence are defined. The oxidation to the Co^{III}-complex by either oxygen or by the dyestuff itself is described. In the case of dyestuff-oxidation, the azo group is reduced to the respective amines. The formation of Co^{III}-azocomplexes in a technical scale by metallizing with Co^{II}-salts is discussed.

1. Verschiedene Reaktionstypen. – Kobalt bildet bekanntlich mit zur Komplexbildung geeigneten Azofarbstoffen Komplexe, in denen 1 dreiwertiges Kobaltatom [1] auf 2 Azofarbstoff-Molekeln kommt.

Für die Frage, auf welchem Wege die Oxydation zur 3-wertigen Stufe bewerkstelligt wird, wenn man Co^{II}-Salze mit Azofarbstoffen reagieren lässt, hat man u. W. bisher kein besonderes Interesse aufgebracht. Allerdings fand bereits 1938 PFITZNER [2], dass in diesem Fall Co^{III}-Komplexe unter gleichzeitiger teilweiser Reduktion des Azofarbstoffs erhalten werden.

Als Oxydationsmittel können aber vorerst folgende Substanzen des Reaktionsmilieus in Betracht gezogen werden, mit denen sich die untenstehenden plausiblen Redoxgleichungen formulieren lassen.

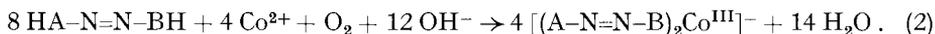
Oxydation durch das Reaktionsmedium unter Entwicklung von Wasserstoff:



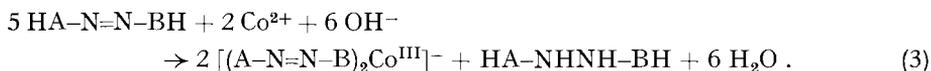
HA-N=N-BH ist ein beliebiger Azofarbstoff mit beidseitig *o*-ständigen, zur Komplexbildung geeigneten Substituenten, wobei H den Wasserstoff der komplexbildenden Gruppen, der bei der

Metallisierung durch Kobalt ersetzt wird, darstellt und A der Rest der Diazokomponente, B der Rest der Kupplungskomponente sei.

Oxydation durch (Luft-)Sauerstoff:



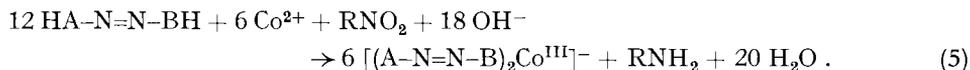
Oxydation unter Reduktion der Azogruppe. – a) Reduktion zur Hydrazostufe:



b) Reduktive Spaltung zu den Aminen:



Oxydation durch weitere Oxydationsmittel, z. B. durch Nitrogruppen:



Die Reaktionstypen (1) und (2) müssen sich durch Messungen der entstehenden oder verbrauchten Gasvolumina leicht erkennen lassen. Bei den Reaktionen (3) und (4) müssen Ausbeuteverluste, und zwar bei Reduktion von Azofarbstoff zur Hydrazostufe von 20%, bei Reduktion zu den Aminen von 11%, gefunden werden.

Durch Abklärung der quantitativen Verhältnisse muss man die vorgeschlagenen Reaktionstypen unterscheiden können. Auf Grund entsprechender Untersuchungen kommen wir zu folgenden Ergebnissen:

Der Reaktionstyp (1) wird in wässrigem Medium nicht beobachtet, denn es entwickelt sich kein Wasserstoff. Damit ist nicht gesagt, dass das Normalpotential der Kobalt-Ionen durch die Komplexbildung nicht soweit erniedrigt werden könnte, dass Reduktion zu Wasserstoff eintritt. In diesem Falle würde aber in einer zweiten Stufe unter Verbrauch des Wasserstoffs der Azofarbstoff reduziert werden.

Oxydation mit Sauerstoff gemäss Schema (2) ist möglich. Auf die Bedeutung dieser Reaktion wird weiter unten näher eingegangen.

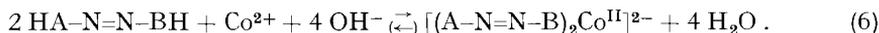
Die Reduktion zur Hydrazostufe nach (3) liess sich bei den untersuchten Modellreaktionen nicht nachweisen.

Dagegen spielt die reduktive Spaltung von Azofarbstoff zu den Aminen nach (4) eine beträchtliche Rolle.

Ausser durch Azofarbstoffe kann die höhere Wertigkeitsstufe von Kobalt durch Reduktion von Nitrogruppen oder mit anderen Oxydationsmitteln erhalten werden.

Über die oben postulierten Reaktionen hinausgehend wurde die Bildung und Existenz von Co^{II} -Azokomplexen nachgewiesen.

2. Co^{II} -Komplexe. – Bei genügend hohem pH bilden sich in Abwesenheit von Sauerstoff und anderen Oxydationsmitteln Co^{II} -Komplexe nach folgendem Schema:

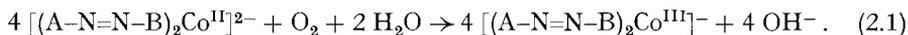


Bei löslichen Azofarbstoffen ist die Komplexbildung rasch, d. h. mit dem Zusammenmischen der Komponenten beendet. Unter passenden Bedingungen sind die Co^{II} -Komplexe stabil. Lösungen sind in Konzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-1} M längere Zeit haltbar. Dementsprechend lassen sich Co^{II} -Azokomplexe isolieren.

Die Tatsache, dass sich stabile 1:2-Co^{II}-Komplexe von Azofarbstoffen leicht herstellen lassen, ist bisher nicht allgemein bekannt geworden. An und für sich ist dies Ergebnis aber nicht überraschend, da bei anderen Komplexbildungsreaktionen mit Kobalt(II) die zuerst erhaltenen Co^{II}-Komplexe durch besondere Massnahmen in die höhere Wertigkeitsstufe übergeführt werden müssen. Derartige Co^{II}-Komplexe sind z. B. Ammoniakkomplexe, deren Luftoxydation nach BAILAR [3] mit Hilfe von Katalyten möglich ist, und Chelate mit Diäthylentriamin [4] oder mit Äthylendiamintetraessigsäure [5].

Im Unterschied zu diesen Verbindungstypen ist in den Azokomplexen mit der Azogruppe eine leicht reduzierbare Komponente direkt an das Co^{II}-Atom koordiniert. Diese Anordnung legt die Möglichkeit von Redoxreaktionen nahe. Man scheint aus diesem Grunde dem Co^{II}-Komplex von Azofarbstoffen nur geringe Beständigkeit zugebraut zu haben. Wir wollen deshalb über die wichtigsten Eigenschaften und Reaktionen von Co^{II}-Azokomplexen berichten:

Sauerstoff oxydiert die Co^{II}- zu den Co^{III}-Komplexen nach folgender stöchiometrischer Gleichung:



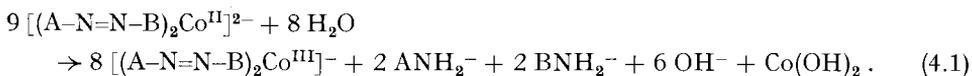
Der gefundene Sauerstoffverbrauch und die pH-Bilanz entsprechen dieser Formulierung.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird bei der präparativen Herstellung von Co^{III}-Komplexen weitgehend durch physikalische Umstände bedingt, wie z. B. durch die Rührgeschwindigkeit. Die Oxydation von verdünnten Lösungen dagegen verläuft verschieden schnell. Je nach Farbstoff waren z. B. $5 \times 10^{-5} M$ Lösungen durch Spuren von Oxydationsmittel (Sauerstoff) in wenigen Minuten vollständig oxydiert oder aber noch nach Stunden nur in geringem Masse in die höhere Wertigkeitsstufe übergeführt. Diese Geschwindigkeitsunterschiede mussten bei der Untersuchung der Spektren berücksichtigt werden. Der Kinetik der O₂-Aufnahme sind wir nicht nachgegangen.

Die in überschüssigem Alkali stabilen Co^{II}-Komplexe setzen sich in verschiedener Weise um, sobald das pH unter den Äquivalenzpunkt der vollständigen Neutralisation sinkt, d. h. sobald weniger als 2 Mol NaOH auf 1 Mol Azofarbstoff vorhanden sind.

Der einfachste Fall liegt vor, wenn die Metallisierung als Gleichgewichtsreaktion in Funktion des pH gefasst werden kann, d. h. wenn der Farbstoffkomplex im sauren Bereich wieder entmetallisiert wird. Dies gelingt z. B. beim Co^{II}-Komplex des Farbstoffs 11. *2-Aminophenol-4-sulfonsäure* \rightarrow *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäure*. Die im folgenden beschriebene Reaktion tritt hier nur sehr langsam in Erscheinung.

Beim Farbstoff 2. *2-Aminophenol-4-sulfonsäure* \rightarrow *2-Naphthol-6-sulfonsäure* kann man den freien Azofarbstoff aus dem Co^{II}-Komplex nur dann wiedergewinnen, wenn man sehr schnell auf mindestens pH 0–1 ansäuert. Wird das pH dagegen nur wenig unter den Äquivalenzpunkt bei ca. 10 erniedrigt, so geht der Co^{II}-Komplex in kurzer Zeit in die höhere Wertigkeitsstufe durch die Reduktion einer äquivalenten Menge von Azofarbstoff über.



Diese Formulierung ergibt sich auf Grund von Extinktionsmessungen vor und nach der Oxydoreduktion, der quantitativen Auswertung der pH-Bilanz, der quanti-

tativen Bestimmung des freigesetzten Kobalts sowie des Nachweises des durch Reduktion von Azofarbstoff entstandenen Aminophenols HANH_2 . Charakteristisch ist ein Ausbeuteverlust von 11%. Entsprechend wird, wenn man die Metallisierung unterhalb von $\text{pH} = 9$ durchführt, der Co^{III} -Komplex gemäss Gleichung (4) mit der theoretischen Ausbeute von 89% erhalten.

Wie schon gesagt kann der Übergang in die höhere Oxydationsstufe z. B. auch durch die Nitrogruppe bewirkt werden (stöchiometrische Gleichung aus Schema (5) ableitbar).

Die Co^{II} -Komplexe sind für die Azofarbstoffe 1. und 2. in den Figuren 1 und 2 durch ihre Spektren belegt, wobei eine Deutung der Spektren in diesem Zusammenhang nicht versucht werden soll.

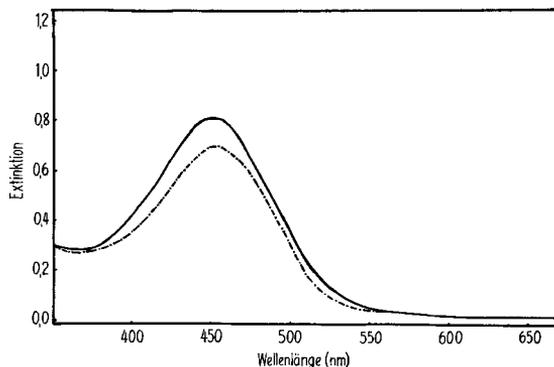


Fig. 1. Absorptionsspektren der Kobaltkomplexe 1:2 von Farbstoff 1

$$c = 4 \times 10^{-5} \text{ M}, d = 1 \text{ cm}$$

— Co^{II} -Komplex; - - - - Co^{III} -Komplex

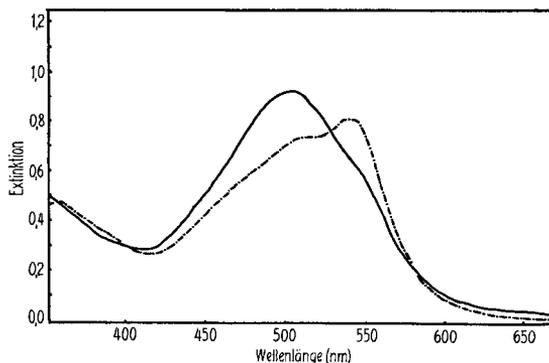


Fig. 2. Absorptionsspektren der Kobaltkomplexe 1:2 von Farbstoff 2

— Co^{II} -Komplex, $c = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $d = 0,11 \text{ mm}$; - - - - Co^{III} -Komplex, $c = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$

Beim Farbstoff 1. sind für $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ Lösungen zwischen $\text{pH} 9$ und 12 identische Spektren erhalten worden. Gegenüber dem Co^{III} -Komplex findet man für den Co^{II} -Komplex eine um ca. 15% höhere Lichtabsorption bei sonst sehr ähnlichem, nur geringfügig kürzerwelligem Kurvenverlauf. Beim Farbstoff 2. sind die Spektren der beiden Oxydationsstufen noch deutlicher verschieden: der Co^{II} -Komplex weist gegenüber der höheren Wertigkeitsstufe eine stark hypsochrom verschobene

Absorptionskurve auf. Hier wurde das Spektrum einer $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung aufgenommen, weil verdünnere Lösungen zu schnell oxydiert wurden.

Die Di-Na-Salze von sulfogruppenfreien Co^{II} -Komplexen sind in Wasser meist sehr gut löslich und deshalb nicht einfach zu isolieren. Dagegen lassen sich mit geeigneten aliphatischen Aminen leicht genügend schwerlösliche Di-ammoniumsalze abscheiden. Ebenfalls sind die Komplexsäuren schwerlöslich, so dass die besprochenen Gleichgewichts- und Umwandlungsreaktionen im sauren Gebiet bei Raumtemperatur weitgehend verhindert werden. Teilweise oder gänzlich laufen diese Oxydationsreaktionen jedoch ab, wenn man ohne besondere Massnahmen bei erhöhter Temperatur trocknet. Dies mag mit ein Grund dafür sein, dass sich Co^{II} -Azokomplexe bisher der Beobachtung entzogen haben. Diese Unbeständigkeit beim Trocknen ist auf die Anwesenheit von sauren Gruppen, Protonen oder Ammonium-Ionen, zurückzuführen. Dementsprechend werden Di-Na-Salze beim Trocknen nur in geringem Masse verändert.

3. Co^{III} -Komplexe. – Neben ihrer soeben geschilderten Bildung ausgehend von Co^{II} -Salzen lassen sich Co^{III} -Azokomplexe natürlich auch direkt über Co^{III} -Verbindungen, wie z. B. Co^{III} -Amminsalze [6], erhalten.

Für die Praxis der Azofarbstoffkobaltierung kann man keine allgemeingültige Aussage darüber machen, welches nun der hauptsächlichste Oxydationsweg sei. Für die Luftoxydation ist es ausschlaggebend, wie der Sauerstoff zum Reaktionsort Zutritt findet. Dies wird durch eine Reihe physikalischer Faktoren beeinflusst. Man muss hier z. B. an die Apparatekonstruktion, die relative Oberfläche, die Art des Rührens oder an die rheologischen Eigenschaften der Reaktionsmasse, wie an die Löslichkeit der Reaktionsteilnehmer denken. Es ist leicht abzuschätzen, dass man in vielen Fällen nicht genügend Luft in das Reaktionsmilieu einführen kann, um in der verfügbaren Zeit eine vollständige Oxydation durch Sauerstoff zu bewirken. Als Konkurrenzreaktion tritt die Reduktion von Azofarbstoff auf. Wie wir gesehen haben, kann diese Reaktion, je nach der chemischen Zusammensetzung des Azofarbstoffs und abhängig vom pH, um Grössenordnungen schneller als die Luftoxydation ablaufen. Das gilt z. B. für die Kobaltierung des Farbstoffs 2., wenn man diese unter pH 10 durchführt. Beim Farbstoff 1. ist dagegen bei Luftzutritt die Oxydation durch Sauerstoff bevorzugt. Beiden Reaktionen können sich weitere Oxydationswege überlagern.

Die Stabilität der Co^{III} -Komplexe und die Vielzahl der Oxydationsmöglichkeiten führen dazu, dass man bei der Kobaltierung von Azofarbstoffen im Endeffekt normalerweise die höhere Oxydationsstufe erhält.

Die Praxis geht bei der Herstellung von Co^{III} -Azokomplexen vielfach von Co^{II} -Salzen aus. In dieser Arbeit ist es darum gegangen, die Oxydationsmittel zu differenzieren und abzuklären, unter welchen Bedingungen die Oxydation erfolgt. Als Zwischenstufe sind Co^{II} -Azokomplexe dargestellt worden. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen ist ein Beitrag zum Verständnis der Oxydationsreaktion erbracht worden, ohne jedoch damit schon die Reaktionsmechanismen erklärt zu haben. Dies bleibt Gegenstand einer weiteren Bearbeitung.

Experimenteller Teil

1. Die *Azofarbstoffe* wurden nach den üblichen Methoden hergestellt.
2. Alle *Reaktionen* wurden unter definierter Atmosphäre durchgeführt, indem das Reaktionsgefäss mit N_2 oder O_2 gefüllt und mit einem Gasometer verbunden wurde.
3. Genauer auf Grund von Reduktionstitrationen mit Ti^{3+} liessen sich die komplexbildenden Farbstoffe mittels *chelatometrischer Titrationen* mit Co^{II} - oder vorzugsweise Cu^{II} -Salzen einsetzen. Der relative Fehler dieser Titration liegt unter 0,5%.

Prinzip: ca. 0,01 Mol Azofarbstoff wird unter Zusatz von 0,01 Mol Weinsäure in 300–500 ml Wasser bei 20–90° mit Na_2CO_3 auf pH 10–10,5 gebracht. Schwerlösliche sulfogruppenfreie Produkte löst man, indem man mit NaOH auf pH = 12–12,5 stellt und nötigenfalls mit Dimethylformamid versetzt. Man titriert mit 0,2 M Kupfersulfat. Zur Endpunktsanzeige säuert man einen Anteil mit Essigsäure an und salzt falls nötig mit NaCl oder KCl. Hiervon bringt man eine Probe auf WHATMAN-Paper Nr. 41. Cu^{II} -Ion wird im farblosen Auslauf mit Natriumdiäthylthiocarbamat

(«Cupral») nachgewiesen. Bei anderen Filterpapieren erhält man meist einen störenden Blindwert. Mit WHATMAN-Papier Nr. 41 ergibt 0,2 ml 0,2M Kupfersulfat eine deutliche Gelbfärbung. Man kann auch mit einem chromatographischen Schnelltest, am einfachsten indem man eine Tupfprobe auf Filterpapier mit wenigen Tropfen Wasser eluiert, Komplex und Azofarbstoff trennen. Der Endpunkt liess sich ebenfalls polarovolttrisch indizieren. Die Titrationslösung enthält dann besser statt Na_2CO_3 Äthanolamin. Bei Co^{II} -Titrationsen sind die beiden ersten Wege zur Endpunktsanzeige geeignet. Als Co^{II} -Reagens benutzt man eine Na_2S -Lösung. Mit Cu^{II} erhält man einen 1:1-, mit Co^{II} den 1:2-Komplex.

Versuche mit 2-Aminophenol-4-sulfonsäure \rightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäure. 0,1 Mol Azofarbstoff wird in Wasser und 0,2 Mol NaOH gelöst. Unter N_2 lässt man 0,05 Mol CoSO_4 gelöst in Wasser, zutropfen. Endvolumen = 1000 ml. Umgekehrte Reihenfolge von Co und NaOH ergibt identisches Resultat. Es wird der Co^{II} -Komplex erhalten.

Nachweis der Äquivalenz des Umsatzes: 1 Tropfen Reagenslösung auf Filterpapier wird mit wenigen Tropfen Wasser eluiert. Innere Zone = Azofarbstoff, äussere Zone = Komplex. Bei 99% Co: deutlicher Nachweis von Azo, bei 100% Co: Azo negativ.

Säure-Base-Bilanz: Verbrauch 0,200 Mol NaOH. Sprung im pH im Äquivalenzpunkt: 0,1975 Mol NaOH, pH = 8,5; 0,200 Mol NaOH, pH = 10,5; 0,2025 Mol NaOH, pH = 11,5.

Gleichgewicht Komplex \rightleftharpoons Azo + Co^{2+} : 0,200 Mol NaOH, pH = 10,5, nur Komplex nachweisbar; 0,100 Mol NaOH, pH = 5, Komplex und Azo nachweisbar; 0 Mol NaOH, pH = 3, Hauptmenge Azo; 0,200 Mol NaOH, pH = 10,5, wieder nur Co-Komplex nachweisbar.

Oxydation zum Co^{III} -Komplex mit O_2 : unter O_2 15 Std. bei Raumtemperatur rühren. Verbrauch 300–330 ml O_2 (unkorr.) bei 21–24° und 730–740 Torr. pH: Beginn = 10,5, Ende = 12,5. Rücktitration mit 0,05 Mol HCl. Verbrauch gesamt = 0,15 Mol NaOH für Co^{III} -Komplex anstelle von 0,20 Mol NaOH für Co^{II} -Komplex.

Herstellung des Co^{III} -Komplexes durch Umsatz von Azo mit $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (hergestellt nach Inorganic Syntheses, Bd 2, S. 217–218): 0,1 Mol Azo, 0,150 Mol NaOH, 0,05 Mol Kobalt werden in H_2O bei 90° bis zur beendigten Umsetzung behandelt. End-pH = 9,2, Vol. = 1000 ml.

Colorimetrische Messungen: LUMETRON-Colorimeter, Modell 402-E, Filter 440 nm. Konzentration an Farbstoff 4×10^{-5} M, als Puffer: 10^{-2} M NaOH oder 10^{-3} M Borax. Extinktion von Co^{II} -Komplex: $E = 0,762$, Co^{III} -Komplex: $E = 0,660$. Die Konzentration ist auf den Azofarbstoff bezogen.

Spektren: Messungen auf BECKMAN-Spectrophotometer, Model DK-2. Konzentrationen und Puffer wie bei den colorimetrischen Messungen. Für den Co^{II} -Komplex erhält man bei pH = 9 und 12 nach 5 Min. identische Kurven. Nach 1 Std. ergibt die Lösung von pH = 12 ein unverändertes Resultat. Die Lösung von pH = 9 lässt eine geringe Oxydation anhand einer geringen Extinktionsabnahme erkennen. – Co^{III} -Komplex: Die Kurven von durch Oxydation aus Co^{II} -Komplex oder von durch Umsatz mit Co^{III} -Hexamminsalz hergestelltem Co^{III} -Azokomplex sind deckungsgleich. Durch Verdünnen der Messlösung mit 1N-Salzsäure 1:1 erhält man den Nachweis, dass der Co^{II} -Komplex gemessen wurde: der Co^{II} -Komplex gibt einen Farbumschlag nach grüngelb, der Co^{III} -Komplex bleibt unverändert.

Beständigkeit von Lösungen: Eine 0,1M-Lösung des Co^{II} -Komplexes ist bei Raumtemperatur und pH 9–11 beständig. Extinktionen: Beginn $E = 0,760$, nach 15 Tagen $E = 0,740$. Bei pH 6–7 und Raumtemperatur, Beginn $E = 0,763$, nach 8 Tagen $E = 0,698$, setzen sich entsprechend ca. 40% zu Co^{III} -Komplex gemäss Gleichung (4.1) um.

Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff: Die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme ist abhängig von der Wirksamkeit des Rührens. 50% O_2 werden in 2–5 Std. verbraucht mit O_2 an der Oberfläche, in ca. 1 Std. beim Durchblasen von O_2 .

Versuche mit 2-Aminophenol-4-sulfonsäure \rightarrow 2-Naphthol-6-sulfonsäure. Herstellung von Co^{II} -Komplex: 0,1 Mol Azofarbstoff wird in Wasser mit 0,2 Mol NaOH oder mit Überschuss NaOH gelöst. Unter N_2 lässt man 0,05 Mol CoSO_4 gelöst in H_2O einlaufen. Über umgekehrte Reihenfolge von Kobalt- und Lauge-Zugabe s. u.

Nachweis der Äquivalenz: Schnelltest entsprechend wie beim vorhergehenden Farbstoff. Mit 99% der äquivalenten Co-Menge: deutlicher Nachweis von Azofarbstoff, mit 100% Co: Azo negativ.

Säure-Base-Bilanz: Verbrauch 0,195–0,197 Mol NaOH. pH = 10,5.

Verhalten beim Ansäuern auf $\text{pH} < 10$: Es ist kein Gleichgewicht fassbar, es entsteht der Co^{III} -Komplex. Extinktionsabnahme (Messung s.u.) von $E = 0,570$ auf $0,509 = 10,7\%$. Das entsprechend dem Verlust an Azofarbstoff freigesetzte Co^{2+} wird mit Azofarbstoff bei $\text{pH} = 10,5$ «titriert». Verbrauch $0,010$ Mol Azo = 10% . pH Bilanz: $0,167$ – $0,173$ Mol NaOH auf $\text{pH} = 10,5$. Nachweis von ca. 10% *o*-Aminophenol-4-sulfonsäure mit Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel, als Fließmittel *n*-Butanol, *t*-Butanol, Wasser im Verhältnis 3:1:1.

Oxydation zum Co^{III} -Komplex mit O_2 : Man rührt $0,05$ Mol Co^{II} -Komplex aus $0,1$ Mol Azo 15 Std. bei Raumtemperatur unter O_2 . Verbrauch 300 – 330 ml O_2 wie beim vorhergehenden Farbstoff. pH: Beginn = $10,5$, Ende ca. $12,5$. Rücktitration mit $0,045$ – $0,0475$ Mol HCl. Gesamthaft werden $0,15$ Mol NaOH für den Co^{III} -Komplex verbraucht. Die Extinktionen betragen ohne und mit Ansäuern $E = 0,565$, d. h. nach erfolgter Oxydation findet man keine Extinktionsabnahme mehr bei tiefem pH.

Herstellung von Co^{III} -Komplex über $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: Umsatz von $0,1$ Mol Azo mit $0,15$ Mol NaOH und $0,05$ Mol Co bei 70° . Reaktionszeit 10 Min., $\text{pH} = 9,8$, Vol = 1000 ml.

Co^{III} -Komplex durch Metallisieren bei $\text{pH} 6$ – 9 : $0,1$ Mol Azo wird mit NaOH auf $\text{pH} = 7$ (oder 8 – 9) gebracht. Man gibt bei konstantem pH CoSO_4 als Lösung und NaOH zu, bis der Azofarbstoff metallisiert ist: Verbrauch $0,0445$ Mol = 89% Kobaltsulfat. Man bringt auf $\text{pH} = 10,5$: Verbrauch $0,17$ Mol NaOH. Extinktion = $0,505$. Ausbeute = 89% . Diese Lösung nimmt O_2 auf! Verbrauch > 400 ml. Keine pH-Zunahme wie bei Co-Oxydation.

Colorimetrische Messungen: LUMETRON-Colorimeter. Filter = 515 nm. Konzentration an Farbstoff 5×10^{-5} M, als Puffer 10^{-2} M NaOH oder 10^{-3} M Borax. Gemessen wird in allen Fällen der Co^{III} -Komplex.

Spektren: Bei Konzentrationen von 5×10^{-5} M wird nur das Spektrum des Co^{III} -Komplexes erhalten. Mit $c = 5 \times 10^{-3}$ M Farbstoff und 10^{-2} N NaOH kann in einer Durchlaufkuvette von $d = 0,11$ mm das Spektrum des Co^{II} -Komplexes gemessen werden. Spektrophotometer von PERKIN-ELMER, Modell 137 UV. - Kontrolle, dass Co^{II} -Komplex gemessen wurde: Messlösung wird mit N_2 in 1 N HCl gedrückt: Farbumschlag nach Azo mit Spur Farbstich von Co^{III} -Komplex. Der Co^{III} -Komplex gibt keinen Farbumschlag mit Säure. - Extinktionsmaxima: Co^{II} -Komplex 505 nm, Co^{III} -Komplex 540 nm, Azofarbstoff (freie Säure) 490 nm, (Mono-Na-Salz) 545 nm.

Versuche mit 2-Aminophenol \rightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. $0,05$ M Lösung von Co^{II} -Komplex wie bei vorhergehenden Versuchen. $0,1$ Mol Azo braucht $0,20$ Mol NaOH. Oxydation zum Co^{III} -Komplex mit 300 – 330 ml O_2 wie bei anderen Azofarbstoffen. Der Co^{III} -Komplex ist bei $\text{pH} = 10$ schwerlöslich und fällt aus.

Fällen von Bis-dicyclohexylammoniumsalz: Co^{II} -Komplex aus $0,1$ Mol Azo, $\text{pH} = 10,4$, Vol = 1 l, versetzen mit 200 ml $0,5$ M Dicyclohexylamin + H_2SO_4 . Mit 99% Amin: Auslauf einer Tupfprobe gelb, mit 100% Amin: farblos; $\text{pH} = 9$. Filtrieren und Trocknen bei 70° und 40 Torr. Es destilliert Amin ab. Farbstoff enthält auf Grund von alkalischer Wasserdampfdestillation nur noch ca. 60% des vor dem Trocknen gebundenen Dicyclohexylamins. Ergebnis: Co^{II} -Komplex geht beim Trocknen weitgehend in den Co^{III} -Komplex über. 1 Mol Amin als Base freigesetzt ist äquivalent 1 Mol Aufoxydation.

Fällen als Komplexsäure: Co^{II} -Komplex aus $0,1$ Mol Azo, $\text{pH} = 10,5$, Abscheiden mit 100 ml 1 N HCl, $\text{pH} = 5,1$. Chromatogramm: ca. 5% Azo freigesetzt. Trocknen bei $60^\circ/40$ Torr. Farbstoff in 1 l $0,1$ N NaOH angeschlämmt enthält ca. 50% schwerlöslichen Co^{III} -Komplex. Filtrat mit 150 ml O_2 oxydiert gibt restlichen Farbstoff als schwerlösliche Fällung. Resultat: Beim Trocknen sind ca. 50% des Co^{II} -Komplexes aufoxydiert worden.

Versuche mit 2-Aminophenol-4-isopropylsulfamid \rightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Wie bei den vorhergehenden Versuchen wird aus $0,1$ Mol Azo $0,05$ Mol Co^{II} -Komplex unter Verbrauch von $0,2$ Mol NaOH hergestellt; vollständige Lösung in 1 l Wasser.

Bis-dicyclohexylammoniumsalz des Komplexes: obige Lösung bei Raumtemperatur mit 200 ml $0,5$ M Dicyclohexylammoniumsulfat fällen, pH von 7 mit $0,0025$ Mol NaOH auf 9 bringen, filtrieren und mit Wasser waschen. Trocknen über P_2O_5 ergibt $62,6$ g Farbstoff (ber.: $62,5$ gr). Alkalische Wasserdampfdestillation ergibt $97,5\%$ des eingesetzten Amins, weitere $0,8\%$ des Amins in Filtrat und Waschwasser.

$\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{CoN}_{12}\text{O}_8\text{S}_2$ Ber. C $59,45$ H $7,08$ N $13,42\%$ Gef. C $58,67$ H $6,93$ N $13,47\%$

C etwas tief, entsprechend dem Amingehalt von 97,5% statt 100%, d. h. der Co^{II} -Komplex enthält die höhere Wertigkeitsstufe nur in Spuren.

Die Mikroanalysen verdanken wir unseren mikroanalytischen Laboratorien unter Leitung von Dr. W. PADOWETZ, die Spektren den Herren Dr. H. J. POSCHET und H. SEITZINGER. Herrn Dr. E. HATZ sei für die Hilfe bei der Ausarbeitung chelatometrischer Titrationsen, Herrn M. BAUMANN für die Ausführung der Experimente gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. BAUMANN & H. R. HENSEL, «Metallkomplexfarbstoffe» in «Fortschritte der Chemischen Forschung» 7, 685 (1967); H. ZOLLINGER, «Die Chemie der Azofarbstoffe», Birkhäuser, Basel 1958, S. 186, 189, 225; H. PFITZNER, Angew. Chem. 62, 244 (1950); J. C. BAILAR, «The Chemistry of the Coordination Compounds», Reinhold Publishing Corporation, New York 1956, S. 765/766.
- [2] H. PFITZNER, Die komplexen Metallverbindungen unsulfierter Azofarbstoffe, in Publication Board Report 84973, S. 4984–4995 (herausgegeben durch das US.-Department of Commerce, Office of Technical Services).
- [3] J. C. BAILAR, *loc. cit.* [1] und J. Amer. chem. Soc. 67, 176 (1945).
- [4] S. FALLAB, *Chimia* 19, 463 (1965).
- [5] R. G. YALMAN, J. phys. Chemistry 65, 556 (1961).
- [6] BASF, Österr. Pat. 255607.

194. Selektive Reduktion der 1,2-Doppelbindung in $\Delta^{1,4}$ -3-Oxo-Steroiden

Über Steroide, 213. Mitteilung¹⁾

von P. Wieland und G. Anner

Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika
der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT Basel, Schweiz

(5. IX. 68)

Summary. A new method for the selective reduction of the 1,2-double bond in $\Delta^{1,4}$ -3-oxosteroids is described.

Für synthetische Zwecke benötigten wir das 11α -Hydroxy-progesteron-20-monoketal III b, für dessen Herstellung jedoch eine partielle Ketalisierung des entsprechenden 3,20-Diketons kaum in Frage kam. Es ist zwar in der Literatur [2] eine Überführung von Progesteron in sein 20-Monoketal beschrieben, doch ist die Isolierung von Reinsubstanz bei gleichzeitig unbefriedigender Ausbeute mit einem hohen Arbeitsaufwand verbunden. Da $\Delta^{1,4}$ -3-Oxo-Steroide unter den üblichen Ketalisierungsbedingungen unverändert bleiben, war es naheliegend, das bekannte und leicht zugängliche 11α -Acetoxy-1-dehydro-progesteron (I) [3] in sein Monoketal II a überzuführen und in letzterem selektiv die 1,2-Doppelbindung wieder abzusättigen²⁾. Eine der attraktiv-

¹⁾ 212. Mitteilung: [1]

²⁾ Einer einheitlich verlaufenden Überführung von $\Delta^{1,4}$ -3-Oxo-Steroiden in die entsprechenden Δ^4 -3-Ketone kommt allgemein eine grosse Bedeutung zu, da sich 3-Oxo-5 α -Steroide durch Dihalogenierung und anschliessende Halogenwasserstoffabspaltung in guter Ausbeute zu den $\Delta^{1,4}$ -3-Oxo-Steroiden dehydrieren lassen. Die direkte Einführung der 4,5-Doppelbindung in gesättigte 3-Oxo-Steroide verläuft jedoch nur in der 5 β -Reihe mit befriedigender Ausbeute.