

43. Über die Natur von Schwermetallkomplexen aus 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-carboxy-2-*H*-naphth[1.2-*d*]triazolen

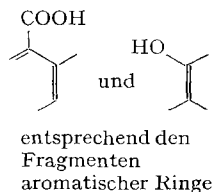
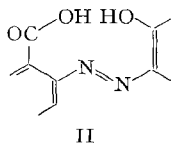
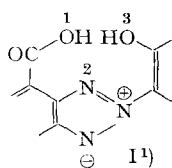
von E. Steiner und G. Schetty

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG, Basel

(26. XII. 68)

Summary. 2-(2-hydroxyphenyl)-4-carboxy-naphtho[1.2-*d*]triazoles are terdentate ligands which can form 1:1 complexes with Cu^{II} and Ni^{II} ions, and 1:1 as well as 1:2 complexes with Cr^{III}-ions. All these complexes are characterized by *ortho*-condensed 6/6-membered rings, the 1:2 chromium complexes having the DREW-PFITZNER arrangement. This behaviour, which differs from that of comparable *o*-hydroxy-*o'*-carboxy-diaryl azo-dyestuffs, is due to the different dimensions of the compared ligands.

CONZETTI & SCHMID hatten festgestellt, dass 2-(2-Hydroxyaryl)-4-carboxy-2-*H*-naphth[1.2-*d*]triazole der allgemeinen Formel I Beizenfarbstoffcharakter besitzen und in Substanz mit Schwermetallionen farbige Komplexe zu bilden vermögen [1], wobei sie allerdings keine Angaben über die chemische Natur oder Zusammensetzung derselben gemacht haben.



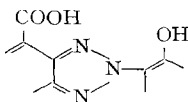
Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, derartige Komplexe zu untersuchen und besonders die sterischen Verhältnisse der Chromkomplexe aufzuklären.

Wegen der formalen Ähnlichkeit der Triazole I mit den *o*-Hydro-*o'*-carboxy-diarylazofarbstoffen II, deren Koordinationsweise von SCHETTY [2] untersucht worden ist, war eine faciale Anordnung der drei mit dem Metallatom *ortho*-kondensierte

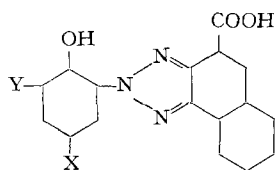
Approximierte Dimensionen des Koordinationsdreiecks von I

	für I	Im Ideal- Δ der DREW-PFITZNER-Anordnung
Abstand 1–3	3,80 Å	3,80–4,0 Å
Abstand 1–2	2,50 Å	2,83 Å
Abstand 2–3	2,75 Å	2,83 Å
\sphericalangle 1, 2, 3	92,3°	90°
\sphericalangle 2, 3, 1	41°	45°
\sphericalangle 3, 1, 2	46,5°	45°

¹⁾ Im Folgenden verwenden wir die didaktisch übersichtlichere, chinoide Grenzform

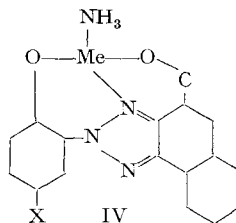


6/6-Ringe ausbildenden Ligandatome im Valenzoktaeder zu erwarten, d.h. für den Fall der Koordination zweier Ligandmolekeln an ein koordinativ 6-wertiges Metallatom hätten verhältnismässig labile Sandwich-Komplexe entstehen sollen. Demgegenüber ergab jedoch eine planimetrische Ermittlung der kritischen Dimensionen²⁾ eine für peripherale bzw. für die DREW-PFITZNER-Anordnung geradezu ideale Geometrie des Liganden I (s. Tabelle).



III

- a, X = Cl; Y = SO₃H
 b, X = SO₂CH₃; Y = H
 c, X = NO₂; Y = H
 d, X = SO₂CH₃; Y = Cl
 e, X = H; Y = H



IV

- a, X = SO₂CH₃
 b, X = NO₂

Die Beteiligung sowohl der Hydroxy- als auch der Carboxygruppe an der Komplexbildung wurde durch Titration von IIIb mit NaOH in Abwesenheit und bei Gegenwart von Cu^{II}- und Ni^{II}-Ionen nachgewiesen. In allen Fällen wurden 2 Äquivalente Alkali verbraucht. Bei der Titration in Abwesenheit der Schwermetallionen konnte eine deutliche Acidifizierung der sauren Ligandgruppen festgestellt werden (Fig. 1).

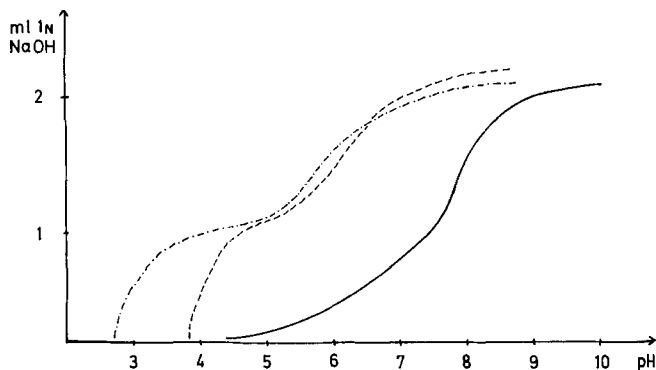


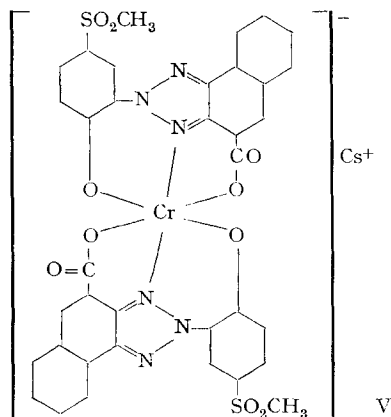
Fig. 1. Neutralisationskurven in wässrigem Dimethylsulfoxid:

— Verbindung IIIb; - - - - in Gegenwart von CuSO₄, - · - - in Gegenwart von NiSO₄

Beim Metallisieren von IIIb und IIIc im ammoniakalischen Mittel wurden die Mono-ammin-Komplexe IVa (Me = Cu^{II} und Ni^{II}) bzw. IVb (Me = Cu^{II}) erhalten, ein Hinweis für die Koordination eines Triazolstickstoffatoms. Wäre diese Koordination nicht zustande gekommen, hätten Di-ammin-1:1- oder von Ammoniak freie 1:2-Komplexe entstehen müssen.

²⁾ Vgl. zu dieser Methode [3].

Ein weiterer Beweis sowohl für die Koordination der beiden sauren Gruppen als auch eines Triazolstickstoffatoms ist die Bildung eines einfach negativ geladenen, als Alkalisalz neutral reagierenden, koordinativ gesättigten 1:2-Cr-Komplexes V (aus IIIb), der als Cs-Salz isoliert und sichergestellt worden ist.



Bereits bei der Darstellung des Komplexes V war nur die Bildung eines einzigen 1:2-Cr-Komplexes festzustellen, was darauf hinweist, dass die Liganden I peripheral, d.h. im Falle der 1:2-Komplexe nach DREW-PFITZNER, an das Chromatom koordiniert sind. Diese Beobachtung allein konnte aber noch nicht für diese Anordnungsweise beweisend sein: Es wäre immer noch möglich gewesen, dass sich von den 5 denk-

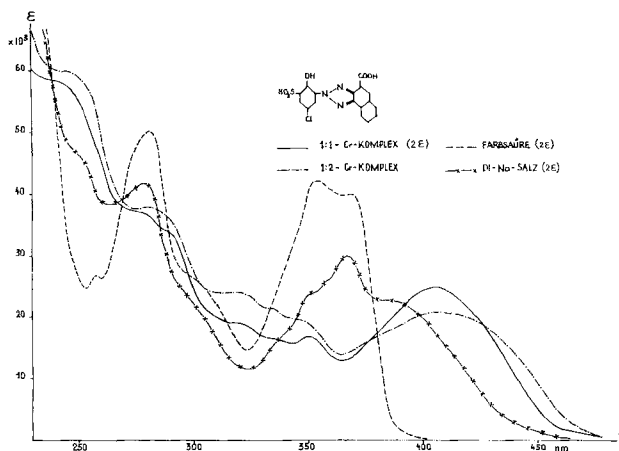


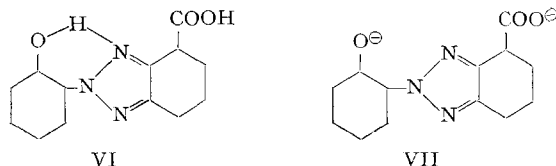
Fig. 2. Elektronenspektren in Methylcellosolve
Messungen bei Konzentrationen um $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

baren Sandwich-Isomeren nur ein einziges gebildet hätte. Zur weiteren Abklärung haben wir die Elektronenspektren der 1:1- und 1:2-Cr-Komplexe von IIIa sowie das des metallfreien Farbstoffs herangezogen (Fig. 2).

Aus der grossen Ähnlichkeit des Spektrums des 1:2- mit jenem des 1:1-Cr-Komplexes kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die DREW-PFITZNER-Anordnung ge-

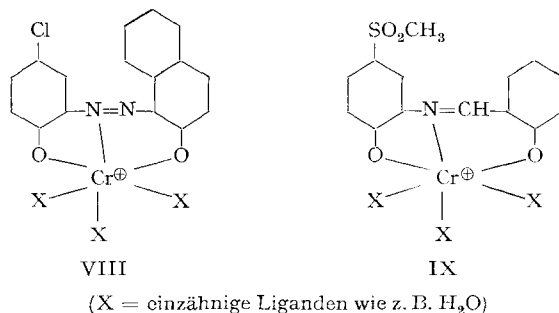
geschlossen werden. Vor allem ist zu beachten, dass der über das langwellige Maximum führende, sinusförmige Kurvenverlauf im Spektrum des 1:2-Komplexes erhalten geblieben ist. In der Sandwich-Anordnung käme Kopplung der beiden Resonatoren und damit eine mehr oder weniger deutliche Aufspaltung des Maximums zustande.

Der grosse Extinktionsverlust des langwelligen Maximums des Dinatriumsalzes sowie der Cr-Komplexe gegenüber dem Maximum der Farbsäure weist darauf hin, dass das nicht-dissoziierte Ligandsystem VI durch eine Wasserstoffbrücke in koplanaarer Lage gehalten wird, die dann bei der Ionisation (VII) verloren geht.



Mit Hilfe des Verfahrens von HASELBACH [4], das aus den, den π - π^* -Übergängen zukommenden Extinktionen eine einfache rechnerische Approximation der innerhalb einer Resonatorebene zustande gekommenen Verdrillung erlaubt, errechnet sich für unseren Fall eine Verdrillung der Phenoxy- aus der Benzotriazol-Ebene von $\sim 40^\circ$.

Die untersuchten Chromkomplexe sind dank ihrer Koordinationsart sehr stabil³⁾. Die Triazoliganden I eignen sich daher sehr gut zur Darstellung asymmetrischer 1:2-Cr-Komplexe⁴⁾, z. B. durch Anlagern an 1:1-Cr-Komplexe von *o*,*o'*-Dihydroxy-



azo- oder -azomethinfarbstoffen wie z. B. VIII und IX, in denen bereits die DREWPFITZNER-Anordnung vorgebildet ist. X und XI sind Beispiele für solche gemischte Komplexe.

Da die Lichtabsorption der «Triazol-Cr-Komplexe» um 400 nm am höchsten ist und im längerwelligen Bereich rasch abfällt, d. h. da sie eine verhältnismässig schwache, gelbe Eigenfarbe besitzen, dominieren in den asymmetrischen Komplexen die Farben der «Azo- bzw. Azomethin-1:1-Cr-Komplexe». Diese Verhältnisse manifestieren sich deutlich in dem Spektrum des Komplexes X beim Vergleichen mit jenem des 1:1-Cr-Komplexes von 4-Chlor-2-amino-phenol \rightarrow 2-Naphtol (VIII), der im wesentlichen farbgebenden Hälfte der Molekel (Fig. 3). Grosso modo ist der Kurvenverlauf des Mischkomplexes von 485 nm an gegen den langwelligen Bereich sehr ähnlich dem des

³⁾ Vgl. zu dieser Frage [3].

⁴⁾ Sie sind Gegenstand einer von der J. R. GEIGY AG, Basel, getätigten Patentanmeldung.

«Azofarbstoff-1:1-Cr-Komplexes». Entsprechend wird die Farbe des Mischkomplexes am stärksten an der Grenze des Sichtbaren beeinflusst.

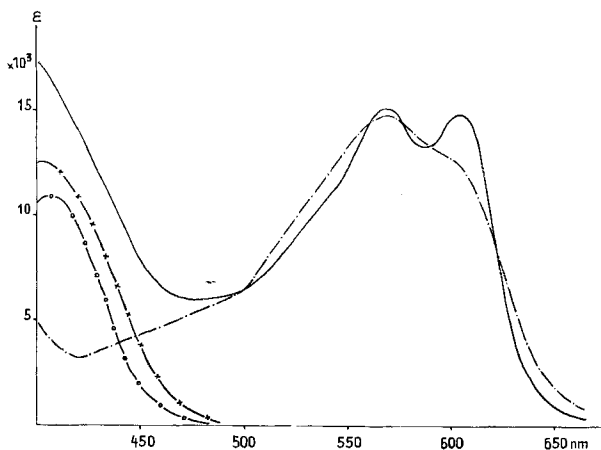
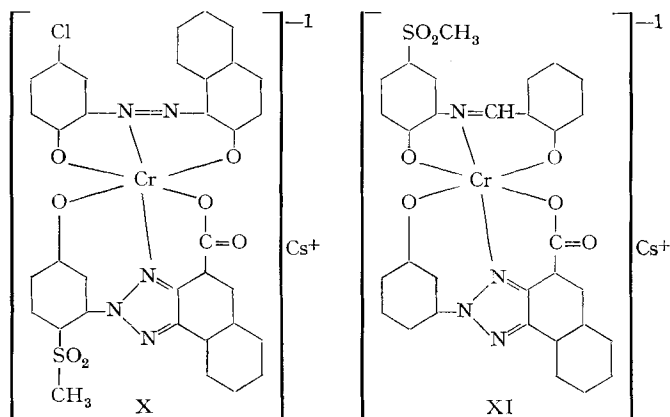


Fig. 3. Elektronenspektren in Methylcellosolve

Messungen bei Konzentrationen um $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

— Komplex X; - - - 1:1-Cr-Komplex VIII; -○-○- Komplex V ($\epsilon/2$);
-x-x- X minus VIII

Von dort sinkt der Einfluss regelmässig mit steigender Wellenlänge ab, um bei ca. 485 nm völlig aufzuhören. Die Farbe des Mischkomplexes kann annähernd als arithmetische Funktion der Einzelabsorptionen der beiden Liganden verstanden werden, was bei der DREW-PFITZNER-Anordnung auch zu erwarten ist. Diese Verhältnisse werden beim Subtrahieren des Spektrums des 1:1-Komplexes VIII von jenem des Mischkomplexes X augenscheinlich: Es resultiert annähernd das Spektrum des «Triazol-Cr-Komplexes»⁵⁾.

⁵⁾ Es ist uns nicht gelungen, den 1:1-Cr-Komplex aus dem Farbstoff IIIb rein darzustellen. An dessen Stelle haben wir in der Graphik den entsprechenden 1:2-Cr-Komplex V mit halber Extinktion aufgetragen.

Die an das bei ~ 585 nm liegende Maximum bei ca. 605 nm sich anschliessende Schulter des 1:1-Cr-Komplexes (Fig. 3) hat sich im Mischkomplex zu einem zweiten Maximum aufgeschaukelt. Dieses für unsere Betrachtungen zwar vernachlässigbare, vermutlich durch Störwirkung des «Triazoliganden» zustandegekommene Phänomen lässt vermuten, dass dem unschönen Sinus des 1:1-Komplexes zumindest zwei Übergänge zugrunde liegen.

Die Hydroxy-carboxy-triazole IIIa und IIIc haben wir durch Oxydation der durch Kuppeln der entsprechenden Diazoxide mit 2,3-Aminonaphthoesäure erhaltenen Monoazofarbstoffe mit Natriumhypochlorit dargestellt [5]. Für die Darstellung von IIIb eignete sich dieses Verfahren nicht, da dabei gleichzeitig Chlorierung zu IIIc stattfand. Zur Darstellung von IIIb und IIIc wurde deshalb mit Ammoniumpersulfat oxydiert. Verbindung IIIe wurde durch Oxydation des Azofarbstoffs *o*-Anisidin \rightarrow 2,3-Aminonaphthoesäure mit Natriumhypochlorit und nachfolgende Abspaltung der Methylgruppe mit Bromwasserstoffsäure dargestellt.

Experimenteller Teil

A. Monoazofarbstoffe. – Die zur Herstellung von IIIa–c verwendeten Azofarbstoffe wurden durch Kuppeln der entsprechenden diazotierten *o*-Aminophenole bzw. für IIIe *o*-Anisidin mit 2-Amino-3-naphthoesäure in essigsauerm Medium dargestellt. Sie wurden als Rohprodukte weiter verarbeitet.

B. Diaryltriazolverbindungen. – 2-(2-Hydroxy-3-sulfo-5-chlorphenyl)-4-carboxy-2H-naphth[1,2-*d*]triazol (IIIa). 0,1 Mol Monoazofarbstoff 4-Chlor-6-sulfo-2-aminophenol \rightarrow 2-Amino-3-naphthoesäure wurde in 500 ml Wasser mit 20 ml 10N NaOH bei 40° gelöst. Die rote Lösung wurde innerhalb von 30 Min. mit 70 Teilen einer Natriumhypochloritlösung (erhalten durch Sättigen einer ca. 17-proz. Natronlauge mit Chlor) versetzt. Die Temperatur stieg von selbst auf ca. 70°, wobei die rote Farbe verschwand. Aus der entstandenen hellgelben Lösung (pH 10,0–11,0) wurde die Triazolverbindung durch Zugabe von Kochsalz als Dinatriumsalz gefällt. Ausbeute 39,5 g. Zur Reinigung wurde ein Teil des Reaktionsproduktes in dest. Wasser gelöst und an einer Alox-Säule (nach BROCKMANN) mit dem Gemisch aus gleichen Teilen Pyridin und Wasser entwickelt. Durch Eindampfen des filtrierte ELUATS wurde ein grünstichig gelbes Pulver isoliert, dessen Lösung im UV.-Licht von 350 nm stark grüngelb fluoreszierte. Die bei 140° im Vakuum getrocknete Verbindung wurde nach Äquilibrieren an der Luft analysiert. Sie enthielt 4 Molekeln Kristallwasser.

$C_{17}H_8ClN_3Na_2O_6S_4 \cdot 4H_2O$	Ber. C 38,18	H 3,01	Cl 6,63	N 7,85	S 5,99	H_2O 13,48%
	Gef. „ 38,34	„ 2,78	„ 6,41	„ 7,71	„ 5,83	„ 12,86%

2-(2-Hydroxy-5-methylsulfonyl-phenyl)-4-carboxy-2H-naphth[1,2-*d*]triazol (IIIb). 0,1 Mol Monoazofarbstoff 4-Methylsulfonyl-2-aminophenol \rightarrow 2-Amino-3-naphthoesäure wurde in 500 ml Wasser und 30 ml 10N NaOH bei 70° gelöst. Zu dieser Lösung wurde langsam die Lösung von 0,2 Mol $(NH_4)_2S_2O_8$ in 100 ml Wasser gefügt. Durch gleichzeitiges Zutropfen von 10N NaOH wurde die alkalische Reaktion (pH 10–11) aufrecht erhalten. Dann wurde mit konz. HCl angesäuert, die ausgefallene Triazolverbindung abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 31,3 g; nach Umkristallisieren aus 70-proz. Dimethylsulfoxid hellgelbe Nadelchen, die nach Trocknen im Vakuum bei 120° unscharf um 337° schmolzen.

$C_{18}H_{13}N_3O_5S$	Ber. C 56,39	H 3,42	N 10,96	O 20,87	S 8,36%
	Gef. „ 56,16	„ 3,65	„ 10,78	„ 21,11	„ 8,45%

Die Oxydation mit Na-Hypochloritlösung führte zu einem Gemisch von IIIb und IIIc.

2-(2-Hydroxy-5-nitrophenyl)-4-carboxy-2H-naphth[1,2-*d*]triazol (IIIc). Darstellung aus dem Monoazofarbstoff 4-Nitro-2-aminophenol \rightarrow 2-Amino-3-naphthoesäure analog Angaben für IIIb. Schwach beige gefärbte Kriställchen aus Äthylenglykol-monomethyläther, Smp. $> 340^\circ$.

$C_{17}H_{10}N_4O_5$	Ber. C 58,29	H 2,88	N 16,00%	Gef. C 58,43	H 3,11	N 15,77%
----------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

2-(2-Hydroxy-3-Chlor-5-methylsulfonyl-phenyl)-4-carboxy-2H-naphth[1,2-d]triazol (III d). Darstellung aus 6-Chlor-4-methylsulfonyl-2-aminophenol \rightarrow 2-Amino-3-naphthoesäure analog III a. Aus Äthylenglykol-monomethyläther schwach gelbe Nadelchen, Smp. $> 340^\circ$.

$C_{18}H_{12}ClN_3O_5S$	Ber. C 51,74	H 2,89	Cl 8,48	N 10,06	S 7,67%
	Gef. „ 51,10	„ 3,00	„ 8,40	„ 9,60	„ 7,90%

2-(2-Hydroxyphenyl)-4-carboxy-2H-naphth[1,2-d]triazol (III e). 0,1 Mol Monoazofarbstoff *o*-Anisidin \rightarrow 2-Amino-3-naphthoesäure wurde in 300 ml Wasser, 200 ml Pyridin und 30 ml 10N NaOH bei 40° gelöst und entsprechend III a mit Na-Hypochloritlösung oxydiert. Nach dem Abdestillieren des Pyridins mit Wasserdampf wurde mit Kochsalz gefällt, filtriert und getrocknet. Hellbeiges Pulver. Es wurde in 200 ml Eisessig heiss gelöst, mit 200 g 48-proz. HBr versetzt, 10 Std. unter Rückfluss gekocht, die entstandene Fällung abfiltriert und mit kaltem Wasser neutral gewaschen. Schwach grünstichig gelbes Pulver, nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von 4 Teilen Äthylenglykol-monomethyläther und 1 Teil Dimethylsulfoxid. Nach Trocknen im Vakuum bei 140° , Smp. 318° .

$C_{17}H_{11}N_3O_3$	Ber. C 66,86	H 3,63	N 13,76%	Gef. C 66,54	H 3,74	N 13,51%
----------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

C. Cu^{II}- und Ni^{II}-Komplexe. – 1:1-Cu-Komplex IV a. 0,01 Mol III b wurde in 80 ml Wasser und 20 ml konz. Ammoniaklösung bei 80° gelöst und mit einer Lösung von 0,012 Mol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 20 ml Wasser und 20 ml konz. Ammoniaklösung versetzt. Es entstand eine gelbgrüne, kristalline Fällung, die nach 10-minütigem Rühren heiss filtriert, mit Ammoniaklösung und hierauf mit Wasser gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet wurde.

$C_{18}H_{14}CuN_4O_5S$	Ber. C 46,80	H 3,05	Cu 13,75	N 12,13	S 6,94%
	Gef. „ 46,50	„ 3,00	„ 13,00	„ 11,60	„ 6,90%

1:1-Ni-Komplex IV a. 0,01 Mol III b wurde in 80 ml Wasser und 20 ml konz. Ammoniaklösung bei 80° gelöst und mit einer Lösung von 0,012 Mol $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ in 20 ml Wasser versetzt. Die entstandene grüngelbe, kristalline Fällung wurde nach 10-minütigem Rühren heiss abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{18}H_{14}N_4NiO_5S \cdot H_2O$	Ber. C 45,50	H 3,39	N 11,79	Ni 12,36	S 6,75%
	Gef. „ 45,60	„ 3,60	„ 11,50	„ 12,4	„ 6,80%

1:1-Cu-Komplex IV b. 0,01 Mol III c wurde in 80 ml Wasser, 20 ml konz. Ammoniaklösung und 100 ml Dimethylsulfoxid bei 80° gelöst. Zu dieser Lösung wurde die Kupfertetramminulfatlösung aus 0,012 Mol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 20 ml Wasser und 20 ml Ammoniaklösung zugesetzt. Nach 10-minütigem Rühren wurde die gelbe kristalline Fällung heiss abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 140° im Vakuum getrocknet.

$C_{17}H_{11}CuN_5O_3$	Ber. C 47,61	H 2,59	Cu 14,82	N 16,30%
	Gef. „ 47,54	„ 2,65	„ 14,80	„ 15,99%

D. Cr^{III}-Komplexe. – 1:1-Cr-Komplex von III a. Eine Suspension von 0,01 Mol III a in 50 ml Glykol und 2 ml wasserfreier Ameisensäure wurde mit 0,012 Mol $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 2 $\frac{1}{2}$ Std. auf 130° erhitzt. Aus der zuerst gelben Lösung fielen braungelbe Kristalle aus, die heiss abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 140° getrocknet wurden.

$C_{17}H_8ClCrN_3O_6S$	Gef. Cr 9,61	N 7,7	S 5,6%
	Ber. N:Cr:S = 3:1:1		
	Gef. N:Cr:S = 3:0,96:0,96		

1:2-Cr-Komplex von III a. 0,01 Mol III a wurde in 50 ml Wasser, 50 ml Äthylenglykol-monomethyläther und 2 ml 10N NaOH bei 60° gelöst. Die grünstichig gelbe Lösung wurde mit 0,006 Mol Chrom(III)-acetat versetzt und 17 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dieser Zeit zeigte ein Dünnschichtchromatogramm (Alox, Pyridin/Wasser 1:1 als Entwickler) nur eine einzige gelbe, wandernde Zone. Beim Erkalten der Lösung fiel der Komplexfarbstoff als Schmiere aus, die durch Abdekantieren isoliert und mit 100 ml Äthanol im Soxhlet-Extraktor extrahiert wurde. Aus dem Extrakt kristallisierte ein brauner Körper aus, der noch warm abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde. Gelbbraune Kriställchen. Das Trinatriumsalz des 1:2-Komplexes aus III a erwies

sich im Dünnschichtchromatogramm und in der Elektrophorese, welche eine dreifach negative Ladung anzeigte, als einheitlich.

$C_{34}H_{14}Cl_2CrN_6Na_3O_{12}S_2 \cdot 3H_2O$	Ber. C 40,47	H 2,00	Cl 7,03	Cr 5,15	N 8,33	S 6,36%
	Gef. „ 40,30	„ 2,50	„ 7,10	„ 4,67	„ 8,60	„ 6,40%

1:2-Cr-Komplex von IIIb (Cäsiumsalz) = V. 0,01 Mol IIIb wurde in 40 ml Formamid mit 0,006 Mol Cr^{III}-Acetat 4 Std. auf 115° erhitzt. Es entstand eine braune Fällung, die nach dem Erkalten abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wurde. Die Suspension dieses Produktes in heissem Wasser wurde mit 0,01 Mol Cs₂CO₃ 6 Std. unter Rückfluss gekocht, heiss abfiltriert und der Rückstand mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen und im Vakuum bei 120° getrocknet.

$C_{36}H_{22}CrCsN_6O_{10}S_2 \cdot 3H_2O$	Ber. C 43,17	H 2,81	Cr 5,19	N 8,39	S 6,40%
	Gef. „ 43,30	„ 2,80	„ 5,90	„ 8,20	„ 6,80%

1:2-Cr-Komplex X (Cäsiumsalz). 0,01 Mol des 1:1-Cr-Komplexes VIII wurde bei 80° in 50 ml Äthylenglykol-monomethyläther gelöst, mit 0,01 Mol IIIb und 25 ml 2N Na₂CO₃-Lösung versetzt und 1 Std. auf 80–85° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gefällt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen: Schwarzes Kristallpulver, das an einer Alox-Säule (nach BROCKMANN, Äthanol als Entwickler) chromatographiert wurde. Das Eluat wurde stark eingengt und mit einer wässrigen Lösung von Cs₂CO₃ versetzt. Die entstandene Fällung wurde abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und bei 140° im Vakuum getrocknet. Schwarze Kristalle.

$C_{34}H_{20}ClCrCsN_5O_7S$	Ber. C 47,31	H 2,33	Cl 4,10	Cr 6,03	N 8,11	S 3,71%
	Gef. „ 46,80	„ 2,60	„ 4,20	„ 5,91	„ 8,10	„ 3,70%

1:2-Cr-Komplex XI. 0,01 Mol des 1:1-Cr-Komplexes IX wurde bei 60° in 50 ml Dimethylsulfoxid gelöst, die Lösung mit 0,01 Mol IIIe und 15 ml 28-proz. Natriumacetatlösung versetzt und 1 Std. auf 80° erwärmt. Die gelbe Lösung wurde auf 100 ml 25-proz. Kochsalzlösung gegossen und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Nach Waschen mit 5-proz. Kochsalzlösung wurde das Produkt in Methanol gelöst, an Alox (nach BROCKMANN) mit Methanol entwickelt, das Eluat auf wenige ml eingengt und mit 10 ml einer 10-proz. CsCl-Lösung versetzt. Der dabei als Cs-Salz ausgefallene Komplex wurde mit Methanol gewaschen und bei 110° getrocknet. Dunkelbraune, hygroskopische Kriställchen, die sich im Dünnschichtchromatogramm sowie in der Elektrophorese als einheitlich erwiesen.

$C_{31}H_{20}CrCsN_4O_7S \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 46,28	H 2,88	N 6,96	S 3,98	H ₂ O 3,36%
	Gef. „ 46,3	„ 2,9	„ 7,3	„ 4,1	„ 3,94%

1:1-Cr-Komplex VIII. Darstellung aus dem Monoazofarbstoff 4-Chlor-2-aminophenol → β-Naphtol durch Chromierung mit Chrom (III)-chlorid in Äthylenglykol nach bekannter Vorschrift [6].

1:1-Cr-Komplex IX. 0,1 Mol 4-Methylsulfonyl-2-amino-phenol und 0,1 Mol Salicylaldehyd wurden mit 20 ml 10N NaOH und 100 ml Äthylenglykol-monomethyläther in 150 ml Wasser bei 50° gelöst, mit 0,12 Mol Chrom (III)-acetat versetzt und 4 Std. gekocht. Dann wurde die gelbbraune Lösung mit 45 ml 10N HCl auf pH 1,0 gestellt und in einem Tantalautoklaven 10 Std. auf 125–130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die gelbe Lösung mit 10N NaOH auf pH 6,0 gestellt, wobei der 1:1-Cr-Komplex als gelbbraune Fällung ausfiel. Sie wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80° getrocknet. Der so erhaltene Komplex, der ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet wurde, enthält 10,2% Cr.

Die Mikroanalysen und die Metallanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, und die Spektren Herrn K. O. ALT unseres Physikalisch-chemischen Laboratoriums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. R. GEIGY A.G., S. P. 21932 vom 26.11.1940.
- [2] G. SCHETTY & W. KUSTER, *Helv.* 44, 2193 (1961).
- [3] G. SCHETTY, *Helv.* 46, 1132 (1963).
- [4] E. HASELBACH & E. HEILBRONNER, *Helv.* 51, 16 (1968).
- [5] HOUBEN-WEYL, 10/3, S. 429 (1965).
- [6] HOUBEN-WEYL, 10/3, S. 450 (1965).