

112. Azofarbstoff- Cr^{III}-Komplexe mit orthokondensierten Sechs- und Siebenringen

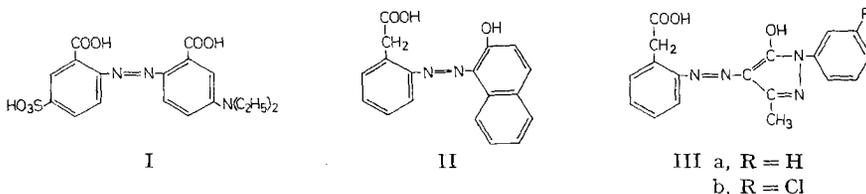
von G. Schetty

J. R. GEIGY AG, Basel, Forschungsabteilung

(27. III. 69)

Summary. From the azo dyestuff 2-aminophenyl acetic acid \rightarrow β -naphthol two isomeric 1:2 chromium complexes could be prepared, which probably are coordinated in the sandwich arrangement. The dyestuff 2-aminophenyl acetic acid \rightarrow phenyl-methyl-pyrazolone is forming only one 1:2 chromium complex, probably coordinated in the DREW-PFITZNER arrangement. These complexes are the first proved examples for metal-containing azo dyestuffs with ortho condensed 6- and 7-membered rings.

Chromkomplexe aus solchen dreizähligen Azofarbstoffen, bei denen durch das Metallatom orthokondensierte 6/7-Ringe ausgebildet werden, sind bis jetzt noch nicht sichergestellt worden. KRZIKALLA & PFITZNER [1] hatten sich bereits vor mehr als 30 Jahren mit dieser Frage auseinandergesetzt und sind dabei zum Schluss gekommen, dass dann keine Komplexe oder nur solche von geringer Stabilität zu erwarten sind, wenn die Möglichkeit zur Ausbildung von Nebenvaleanz-Fünfer- oder Sechser-Ringen nicht gegeben ist. Ihren Untersuchungen hatten sie u. a. die Farbstoffe I–III zugrunde gelegt, die sie in schwach saurem Medium in Gegenwart überschüssigen Natrium-

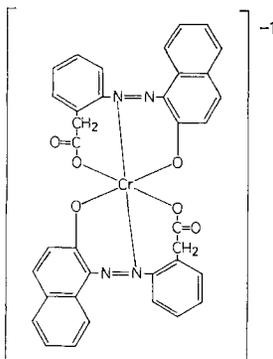


acetats mit Chromfluorid behandelten. Die dabei entstandenen, analytisch nicht näher untersuchten chromhaltigen Produkte sollen bereits beim sauren Färben das Chrom wieder abgespalten haben.

Da heute wesentlich bessere Metallisierungs- und Untersuchungsmethoden zur Verfügung stehen, haben wir es als sinnvoll erachtet, diese alte Fragestellung erneut zu überprüfen. Besonders interessierte uns, ob wir Anhaltspunkte für unsere Vermutung finden könnten, wonach Farbstoffe vom Typus II sich in der Sandwich-Anordnung an das Valenzoktaeder koordinieren und daher nur instabile Chromkomplexe ausbilden.

Beim Umsetzen von II mit Chromacetat in Formamid entstand anfänglich eine Ausfällung, die allmählich in Lösung ging, wobei sich die Farbe nur geringfügig änderte (Vertrübung des braun-orangen Farbtons). Das Reaktionsprodukt trennte sich im Dünnschichtchromatogramm in zwei wandernde, braune Zonen und eine orange, stehende Zone (Ausgangsfarbstoff). Die zwei wandernden Zonen wurden an

der Aloxsäule getrennt und daraus die Komplexe A und B¹⁾ isoliert, die beide in der Elektrophorese an die Anode wanderten, und deren Analyse auf 1:2-Cr-Komplexe der Formel IV stimmten. Beim Erhitzen in einem Lösungsmittel (z.B. Äthanol) isomeri-



IV

sierten sie sich rasch, d. h. sie kamen scheinbar in ein Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ (Prüfung im Dünnschichtchromatogramm, Fig. 1). Darüber hinaus bildeten sie jeweils den metallfreien Farbstoff II und wenig eines weiteren, sehr langsam an Alox wandernden Komplexes C, der schliesslich auch in der Aloxsäule beobachtet wurde. Beim Versuch, diesen daraus zu isolieren, wurden jedoch lediglich Gemische erhalten, in denen die Komplexe A und B überwogen. Ob es sich dabei um ein weiteres Isomeres von A und B handelt, können wir nicht entscheiden.

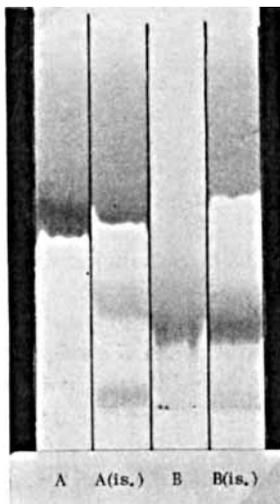


Fig. 1. Dünnschichtchromatogramm (Alox, Methanol als Entwickler)
 A = Komplex A; A(is.) = Komplex A nach 18 Std. Siedens in Äthanol
 B = Komplex B; B(is.) = Komplex B nach 18 Std. Siedens in Äthanol

¹⁾ Bezeichnung entsprechend ihrer relativen Wandergeschwindigkeit.

Die identischen Summenformeln von A und B und die Fähigkeit der beiden Komplexe, sich zu isomerisieren, lassen auf Sandwich-Anordnung schliessen (faciale Anordnung der einzelnen Liganden). Es wäre jedoch immer noch denkbar, dass der eine Komplex in der Sandwich-, der andere in der DREW-PFITZNER-Anordnung koordiniert ist. Während das Elektronenspektrum von B mit seinem stark von der Sinusform abweichenden Verlauf (Fig. 2) für die Sandwich-Anordnung spricht, könnte man in dem von Komplex A im langwelligen Bereich ausgebildeten Sinus den Ausdruck der DREW-PFITZNER-Koordination vermuten.

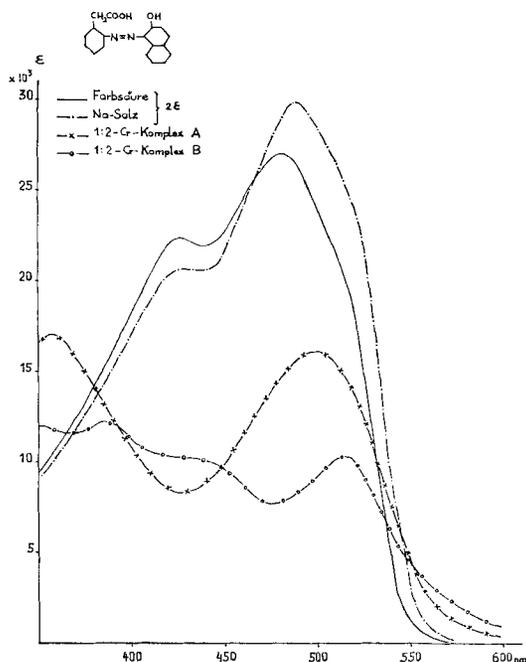


Fig. 2. Elektronenspektren in Methylcellosolve

Im Modell nach DREIDING ergibt sich bei paralleler Anordnung der Liganden (Sandwich) eine Verdrehung der Benzol- gegenüber der Naphtalinebene von $\sim 45^\circ$, bei senkrechter Anordnung (DREW-PFITZNER) jedoch eine solche von $\sim 75^\circ$. Nimmt man die längstwelligen Pike als die den $\pi - \pi^*$ -Übergängen zuzuordnenden an, so sollten durch Dividieren ihrer ϵ_{max} -Werte durch ϵ_{max} des nicht komplexierten Liganden nach HASELBACH [2] in erster Näherung die Quadrate des Cosinus der Verdrillungswinkel φ erhalten werden. Nach dieser Methode erhält man die Werte $\varphi \sim 43^\circ$ für Komplex A und $\varphi \sim 55^\circ$ für Komplex B. Diese Werte stimmen recht gut mit dem Winkel überein, wie er mit dem die Sandwich-Anordnung simulierenden Modell erhalten wird.

Der das Metallatom enthaltende 7-Ring hat annähernd Wannenform (Fig. 3).

Wir haben früher festgestellt, dass Farbstoffe, welche in der Sandwich-Anordnung koordiniert sind, an senkrecht angeordnete 1:1-Cr-Komplexe angelagert werden

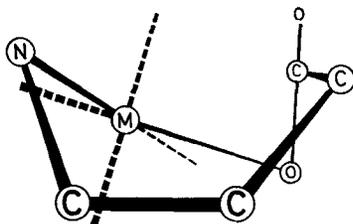
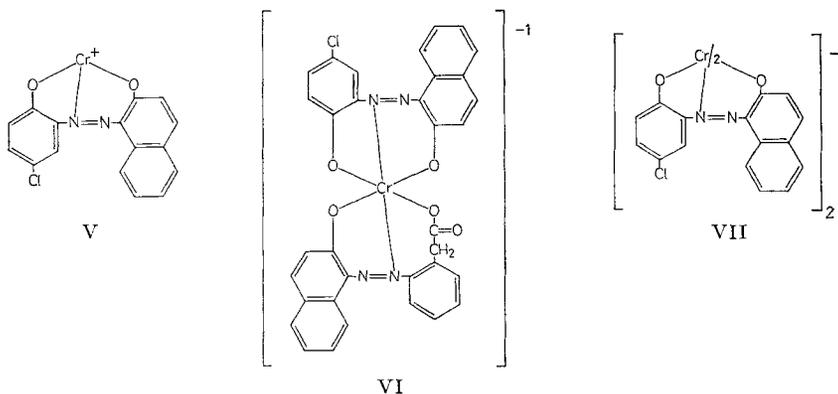


Fig. 3. Perspektivische Darstellung des metallhaltigen 7-Rings
M = Metallatom

können und dabei DREW-PFITZNER-Mischkomplexe ausbilden, d.h. die senkrechte Anordnung übernehmen [3]. Entsprechend konnte auch hier der Farbstoff II an den 1:1-Cr-Komplex V unter Ausbildung eines einzigen Mischkomplexes VI angelagert werden.



Wird das Elektronenspektrum des Farbsalzes II graphisch zu dem von V addiert, so entsteht eine Kurve (Fig. 4), deren äussere Form sehr ähnlich dem Spektrum von VI ist, deren beide langwelligeren Maxima jedoch um ca. 40 nm hypsochrom verschoben und dessen ϵ_{max} ca. 22% höher sind. Diese Unterschiede zwischen dem durch Addition erhaltenen und dem gefundenen Elektronenspektrum können mit der durch die Anlagerung erfolgten Verdrillung des Liganden II erklärt werden.

Durch Subtraktion des Elektronenspektrums von V vom gefundenen Spektrum VI wird eine Kurve erhalten, die in grober Näherung dem Spektrum des verdrillten Liganden II bzw. dessen 1:1-Cr-Komplex entsprechen sollte. Aus dem hier gegenüber dem metallfreien Liganden II festgestellten Extinktionsverlust errechnet sich ein Verdrillungswinkel von $\sim 42^\circ$. Da der Ligand hier mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit in der DREW-PFITZNER-Form koordiniert ist und bei dieser Anordnung nach dem Modell eine Verdrillung von $\sim 75^\circ$ zu erwarten wäre, besteht in sich ein Widerspruch. Eine der Annahmen, Koordinationsweise, erwarteter Verdrillungswinkel oder Zulässigkeit der Rechenoperation²⁾ muss unzutreffend sein. Auffallend ist die qualitative Ähnlichkeit des durch Konstruktion ermittelten

²⁾ Wir sehen vor, die Berechtigung dieser Methode an Komplexen mit nicht deformierten Ligandensystemen zu untersuchen.

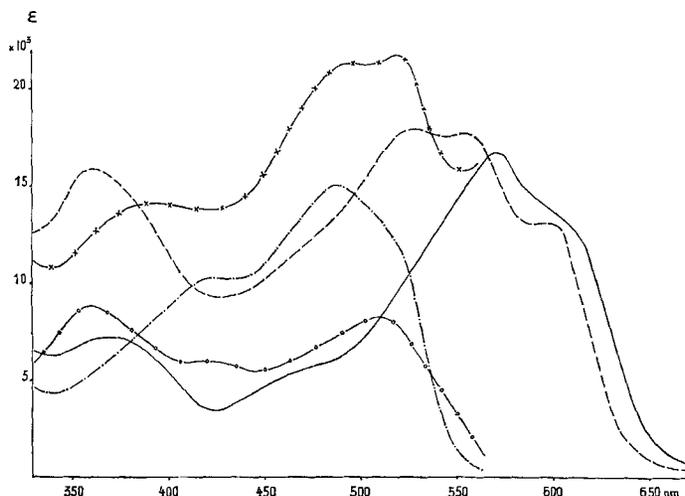


Fig. 4. Elektronenspektren in Methylcellulose

----- Mischkomplex VI; — 1:1-Cr-Komplex V; -·-· metallfreier Farbstoff II; -x-x- Kurve erhalten durch graphische Addition der Spektren II + V; -o-o- Kurve erhalten durch graphische Subtraktion des Spektrums V vom Spektrum VI.

Elektronenspektrums des 1:1-Cr-Komplexes aus II (Fig. 4) mit jenem des 1:2-Cr-Komplexes IV B (Fig. 2). Diese Ähnlichkeit könnte Ausdruck dafür sein, dass der Ligand II sowohl in IV B als auch im Komplex VI in der gleichen Weise koordiniert ist. Da aber die Annahme einer Sandwich-Anordnung von VI der Erfahrung widerspricht und wir andererseits bei IV B diese Koordinationsweise der Liganden für sehr wahrscheinlich halten, können wir vorläufig diese Widersprüche mit klassischen Mitteln nicht enträtseln. Nur RÖNTGEN-Strukturanalysen könnten Aufklärung bringen.

An einem Beispiel haben wir früher festgestellt [5], dass sich das Elektronenspektrum eines nach DREW-PFITZNER angeordneten 1:2-Cr-Mischkomplexes (A-Cr-B) aus den Liganden A und B nur unwesentlich von dem der äquimolaren Mischung der einzelnen symmetrischen 1:2-Cr-Komplexe A-Cr-A und B-Cr-B unterscheidet. Ein geringer Unterschied wurde zwar im langwelligen Bereich festgestellt, in welchem die Kurve des Mischkomplexes steiler als die des Gemisches abfällt. Im vorliegenden Fall ergeben äquimolare Mischungen der Komplexe IV A und IV B mit dem 1:2-Cr-Komplex aus 4-Chlor-2-aminophenol \rightarrow β -Naphthol (VII) Elektronenspektren, die ziemlich stark von jenem des Mischkomplexes VI abweichen, wobei wiederum ein steiler Abfall des Letzteren im langwelligen Bereich festgestellt werden kann (Fig. 5). Wir müssen die Möglichkeit offen lassen, dass diese Verschiedenheiten der Spektren Ausdruck verschiedener Koordinationsweisen von II in den symmetrischen Komplexen IV und im Mischkomplex VI sind.

Beim Chromieren der Farbstoffe IIIa und IIIb haben wir lediglich je einen einzigen 1:2-Cr-Komplex beobachten und sicherstellen können³⁾. Dieses Faktum und der

³⁾ Solche Metallkomplexfarbstoffe sind von der J. R. GEIGY AG, Basel, zum Patent angemeldet worden.

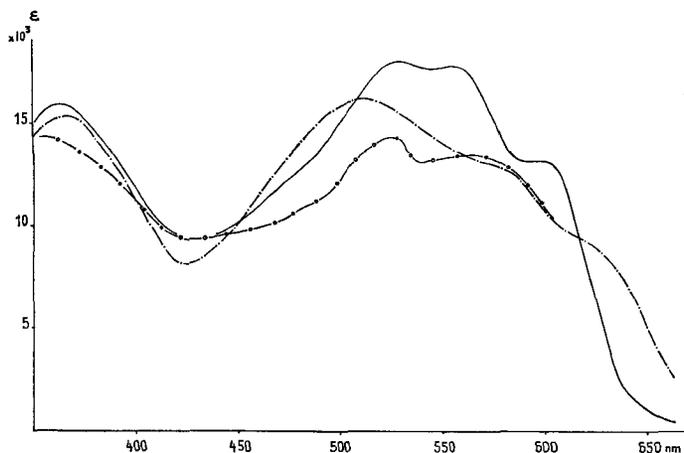


Fig. 5. Elektronenspektren in Methylcellosolve

— Komplex VI; - - - mechanische Mischung von Komplex IVA und VII (je 0,5 Mol);
 - · - mechanische Mischung von Komplex IVB und VII (je 0,5 Mol).

ungestört sinusförmige Verlauf der Elektronenspektren (Fig. 6)⁴⁾ lassen auf DREW-PFITZNER-Koordination schliessen, in welcher der Ligand um $\sim 40^\circ$ verdrillt ist, was sich aus der Verringerung des ϵ -Wertes ergibt.

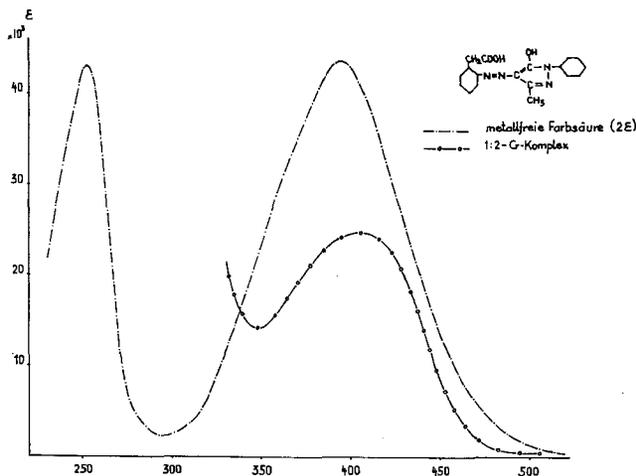


Fig. 6. Elektronenspektren in Methylcellosolve

Der Farbstoff Anthranilsäure \rightarrow Phenyl-methyl-pyrazolon wird ebenfalls in der DREW-PFITZNER-Anordnung koordiniert, obwohl eine Sandwich-Anordnung zu erwarten gewesen wäre [4]. Das mit den Farbstoffen IIIa und IIIb erhaltene Ergebnis ist daher nicht überraschend, obwohl es nicht von vorneherein gegeben war.

⁴⁾ Das Elektronenspektrum des 1:2-Cr-Komplexes aus IIIb ist mit jenem aus IIIa innerhalb der Fehlergrenze identisch. Es ist daher in Fig. 6 nicht eingezeichnet.

Experimentelles. – A. Metallfreie Farbstoffe.

II: Durch Diazotieren von 2-Aminophenylelessigsäure und sodaalkalisches Kuppeln mit β -Naphтол bei 0–5°. Natriumsalz fällt in schwer löslicher Form aus. Nach Isolieren mit HCl in Farbsäure übergeführt. Letztere aus Eisessig umkristallisiert. Smp. 209–210° (Zers.).

$C_{18}H_{14}N_2O_3$ Ber. C 70,60 H 4,61 N 9,15% Gef. C 70,42 H 4,66 N 9,16%

IIa: Hergestellt entsprechend II durch Verwendung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon als Kupplungskomponente. Farbsäure (aus Äthanol) gelboranges Pulver vom Smp. 188–189°.

$C_{18}H_{16}N_4O_3$ Ber. C 64,27 H 4,79 N 16,66% Gef. C 64,34 H 4,87 N 16,77%

IIb: Analog IIIa. Oranges Pulver (aus Eisessig), Smp. 198–199°.

$C_{18}H_{15}ClN_4O_3$ Ber. Cl 9,58 N 15,14% Gef. Cl 9,59 N 15,00%

B. Chromkomplexe.

IV. – a) Gemisch der Komplexe. 10,7 g Farbsäure II (0,035 Mol), 130 ml Formamid, 3,5 ml 10N NaOH bei 95° grösstenteils gelöst, mit 0,021 Mol Cr-Acetat versetzt und während 20 Std. bei 100–105° gerührt. Die dabei gebildete rotbraune Lösung wurde auf 1 l heisse, 15-proz. Kochsalzlösung gegossen, der ausgefallene Niederschlag heiss abfiltriert, mit 10-proz., dann mit 1-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet, 12,5 g rotbraunes Pulver.

b) Chromatographische Trennung in die Komplexe A und B. Das Rohprodukt wurde in 400 ml siedendem Äthanol aufgenommen, nach Erkalten filtriert und das Filtrat an Alox (nach BROCKMANN) chromatographiert. Nach Abtrennen eines geringen gelborangen Vorlaufs wurde die raschest wandernde, orangebraune Hauptzone abgetrennt, das Eluat bei < 20° im Rotavapor auf 20 ml eingengt und über Nacht im Eisschrank stehengelassen. Das in Kriställchen ausgefallene Na-Salz des Komplexes A wurde abfiltriert und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet: 3,0 g rotbraune Kriställchen. Chromatographisch einheitlich. Für die Analysen wurde das Cäsiumsalz dargestellt (Lösen in Äthanol, Versetzen mit wässriger Cs_2CO_3 -Lösung). Das 16 Std. bei 130°/12 Torr getrocknete Präparat enthielt noch $2\frac{1}{2}$ Molekeln Kristallwasser.

$C_{36}H_{24}CrCsN_4O_6 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ Ber. C 51,56 H 3,49 Cr 6,20 N 6,68 H_2O 5,37%
Gef. „ 51,70 „ 3,62 „ 6,15 „ 6,84 „ 5,41%

In verhältnismässig grossem Abstand von der ersten Zone hatte sich eine sehr langsam wandernde, braune Zone abgetrennt. Dieses Adsorbat wurde mechanisch aus der Säule isoliert, kalt mit Methanol eluiert und das Eluat im Rotavapor < 15° auf 10 ml eingengt, wobei das Na-Salz des Komplexes B kristallinisch ausfiel. Filtriert, getrocknet bei 130°: 0,3 g rotbraunes Pulver. Chromatographisch einheitlich. Es enthielt offenbar noch 2 Molekeln Methanol.

$C_{36}H_{24}CrN_4Na \cdot 2CH_3OH$ Ber. C 61,04 H 4,31 Cr 6,96 N 7,49%
Gef. „ 60,7 „ 4,1 „ 6,89 „ 7,50%
Gef. Cr:C:N = 1:38,2:4,04

VI: 0,02 Mol 1:1-Cr-Komplex von 4-Chlor-2-aminophenol \rightarrow β -Naphтол (dargestellt durch Chromieren mit $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in Glykol), der noch mit wenig des entsprechenden 1:2-Cr-Komplexes verunreinigt war, wurden in 160 ml Methylcellosolve mit 0,02 Mol II und 60 ml 11-proz. Soda-lösung 4 Std. auf 80–85° erhitzt. Die gebildete violette Lösung wurde auf 0,5 l 10-proz. Kochsalzlösung gegossen, der ausgefallene Farbstoff abfiltriert, mit Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet: 13,2 g schwarzviolettes Pulver. Der Mischkomplex wurde durch Chromatographie (Alox nach BROCKMANN, Äthanol als Entwickler) abgetrennt (violette, rasch wandernde Hauptzone) und als Cäsiumsalz (6,5 g) isoliert. Der 7 Std. bei 50°/12 Torr getrocknete Komplex enthielt noch 1 Molekel Äthanol und war chromatographisch einheitlich.

$C_{34}H_{21}ClCrCsN_4O_5 \cdot C_2H_6O$ Ber. C 51,91 H 3,27 Cl 4,26 Cr 6,24 N 6,73%
Gef. „ 51,2 „ 3,4 „ 4,5 „ 5,85 „ 6,7%
Gef. N:C = 4:35,7

1:2-Cr-Komplex aus IIIa: 0,03 Mol III (als Na-Salz) wurden in 120 ml Formamid mit 0,02 Mol Cr-Acetat 22 Std. auf 100° erhitzt. Die gebildete gelbliche Suspension wurde auf 200 ml heisse 20-proz. Kochsalzlösung gegossen, abfiltriert, gewaschen und getrocknet: 12,2 g olivgelbes Pulver, das an Alox (Methanol als Entwickler) chromatographiert wurde. Das erhaltene Eluat wurde auf ca. 20 ml bei < 20° im Vakuum eingengt, der dabei auskristallisierte Komplex abfiltriert und im

Vakuum bei 50° getrocknet: 10,0 g braunes Pulver. 1,5 g dieses chromatographisch einheitlichen Komplexes wurden in 5 ml Äthanol gelöst und mit einer heissen Lösung von 0,5 g Cs₂CO₃ in 12 ml Wasser versetzt. Das nach einigem Stehen auskristallisierte Produkt wurde filtriert und 12 Std. bei 12 Torr/50° getrocknet: 1,1 g gelbliches Pulver.

C ₃₆ H ₂₈ CrCsN ₈ O ₆ ·2H ₂ O	Ber. C 48,61	H 3,63	Cr 5,85	N 12,60%
	Gef. „ 48,8	„ 3,60	„ 5,74	„ 12,70%

1:2-Cr-Komplex aus IIIb: Analog 1:2-Cr-Komplex aus IIIa. Das Cs-Salz wurde als braunes Kristallmehl erhalten, das nach Trocknen bei 130° im Vakuum hygroskopisch war.

C ₃₆ H ₂₆ Cl ₂ CrCsN ₈ O ₆	Ber. C 46,87	H 2,84	Cl 7,69	Cr 5,64	N 12,14%
	Gef. „ 47,0	„ 3,1	„ 7,9	„ 5,6	„ 12,2 %

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] KRZIKALLA & H. PFITZNER, Die Bedeutung der Fünfer- und Sechser-Nebenvalenzringbildung für die Beständigkeit der Komplexverbindungen metallisierbarer Farbstoffe. 11. Wissenschaftliche Aka, 20. Mai 1937, IG.-Farbenindustrie.
- [2] E. J. HASELBACH, Dissertation Nr. 3968, ETH Zürich, 1967.
- [3] G. SCHETTY & W. KÜSTER, *Helv.* **44**, 2193 (1961); G. SCHETTY, *Helv.* **46**, 1132 (1963); *Helv.* **47**, 921 (1964); *Chimia* **18**, 244 (1964).
- [4] G. SCHETTY, *Helv.* **47**, 921 (1964).
- [5] G. SCHETTY, *J. Soc. Dyers Colour.* **71**, 705 (1955).

113. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes V [1]**Dihydro-13, 15-11*H*-bis-indéno[2, 1-*b*; 1', 2'-*h*]fluorène et dihydro-13, 15-5*H*-bis-indéno[1, 2-*a*; 1', 2'-*h*]fluorène**par **Louis Chardonnens** et **Thomas Stauner**

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(28 III 69)

Summary. Starting from cyclohexene and 2, 2', 4, 4'-tetramethylbiphenyl the linear bis-indenofluorene 13, 15-dihydro-11*H*-diindeno[2, 1-*b*; 1', 2'-*h*]fluorene (X) has been synthesised in 5 steps (overall yield 30%). As an intermediate product the 11, 13, 15-trioxo-derivative IX was obtained. By a side way the 13-oxo-derivative of X and the already known monoangular bis-indenofluorene 13, 15-dihydro-5*H*-diindeno[1, 2-*a*; 1', 2'-*h*]fluorene (XIX) were also obtained.

Il a été montré récemment [2] que la bis-cyclohexylation du *m*-xylène (I) au moyen de cyclohexène et de chlorure d'aluminium en milieu cyclohexanique se fait, au moins pour une bonne part, en positions 4 et 6. On isole le dicyclohexyl-4, 6-xylène-1, 3 (II) avec un rendement de 46%. La réaction devait être applicable au tétraméthyl-2, 2', 4, 4'-biphényle (III) où les méthyles dans chaque noyau sont dans les mêmes positions relatives que dans le *m*-xylène, et l'on pouvait s'attendre à ce que la bis-cyclohexylation de III se fit dans les positions 5 et 5', correspondant à la position 4 du *m*-xylène, la seconde position favorable étant occupée par la liaison biarylique. C'est bien ce que la suite des opérations a montré. Nos premiers essais ont été peu encourageants, le rendement en produit de condensation homogène et cristallisable ayant été