

171. Neuartige Isomeriefälle bei 1:2-Cr^{III}- und Co^{III}-Komplexen von *o, o'*-Dihydroxyazoverbindungen: Pyramidal gebundener Stickstoff mit hoher Inversionsbarriere?

von G. Schetty

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy A.G., Basel

(10. IV. 70)

Summary. From the dimensions described in previously known *X*-ray structure analyses and from NMR.-spectroscopical datas of a 1:2 Co^{III} complex it is concluded that metal chelates of two and tri-dentated azo compounds are present in the diketo or quinone mono hydrazone form, provided that such a form is possible. As the metal atoms replaces the hydrazone proton the coordinating nitrogen atom can be predetermined.

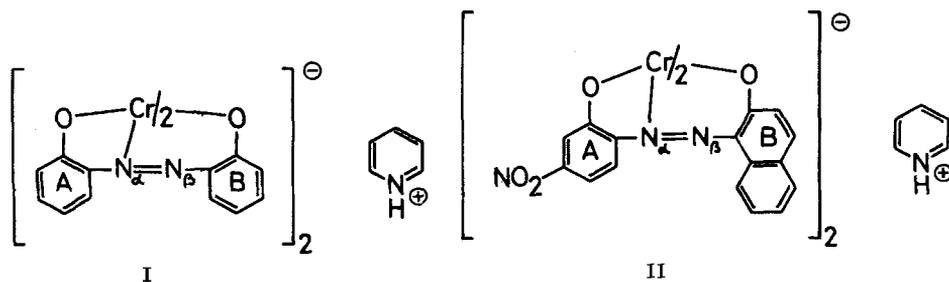
For the first time in the case of 1:2 Cr complexes from *o, o'*-dihydroxy azo compounds small amounts of byproducts have been observed which have the empirical composition of the main complexes. As the coordinated nitrogen atom is *sp*³-hybridized, its three bonds should be arranged in a pyramidal form. Therefore the ligands should be slightly bent. In the 1:2 Cr complexes where two of these ligands are coordinated to the metal atom perpendicularly to each other (*Drew-Pfützner*-arrangement) 3 conformers (+ 3 mirror images) are possible. These conformers are ascribed to one group of the observed isomeric complexes. For another group it is supposed that at least one ligand is coordinated in the plane azo form.

The postulated thrice bonded nitrogen atom possesses the requirements for a high inversion barrier: it is a member of two *ortho* condensed rings; moreover, it is bound to a *Lewis* acid.

No such system seems to have been described, but in some published *X*-ray structure analyses, there is evidence to be found of its existence.

Den Anstoss zur Entdeckung isomerer 1:2-Cr^{III}- und Co^{III}-Komplexe von *o, o'*-Dihydroxyazoverbindungen gab der Versuch, die Frage zu beantworten, welches der beiden Stickstoffatome in dreizähligen, über die Azogruppe metallisierten Chelatverbindungen koordiniert ist [1].

Röntgen-Strukturanalysen der 1:2-Cr-Komplexe I, II [2] und III [3] haben gezeigt, dass in diesen Beispielen nur eines der beiden Stickstoffatome an das Metallatom



koordiniert ist. Eine Schreibweise mit einer in Bezug auf die Azogruppe symmetrischen Bindung (siehe z.B. [4]) hat daher nur dann eine Berechtigung, wenn sie die

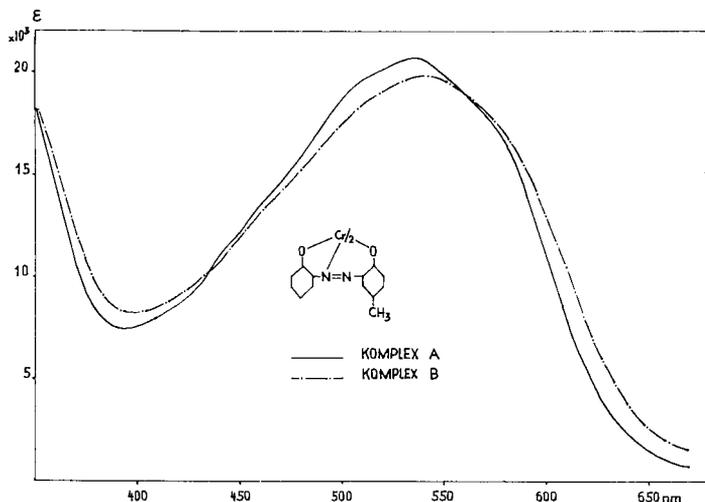
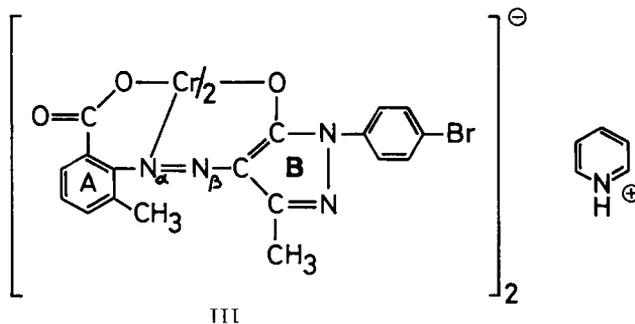
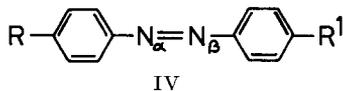


Fig. 2. Elektronenspektren¹⁾ der 1:2-Cr-Komplexe aus Va

Unbestimmtheit über das koordinierte Stickstoffatom ausdrücken will. Irreführend ist sie jedoch, da sie als Symbol für einen π -Komplex aufgefasst werden könnte, was nicht zutrifft.



Bei Verwendung von in den Ringen A und B ungleich substituierten Azofarbstoffen I wären durch Koordination von N_α oder von N_β Isomere möglich, nämlich die Azoniumkomplexe N_α/N_α , N_α/N_β und N_β/N_β .



Beim Metallisieren einiger Tausend Azofarbstoffe haben wir bis jetzt immer nur die Bildung je eines einzigen Komplexes vom gleichen Koordinationstypus beobachten können, sehen wir von den «1:2-Sandwich-Komplexen» ab, bei denen die Isomerie andere Ursachen hat [5]. Der Grund dafür könnte darin liegen, dass die in den Ringen

¹⁾ Sämtliche Elektronenspektren sind mit Lösungen in Methylcellosolve aufgenommen.

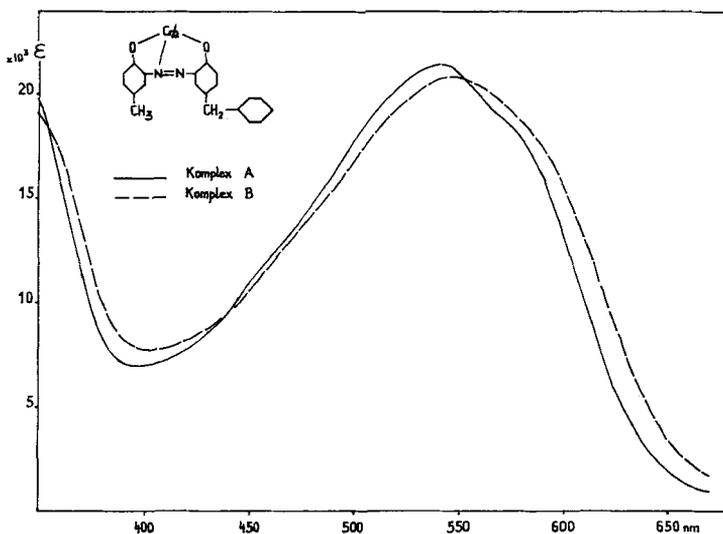


Fig. 3. Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus Vb

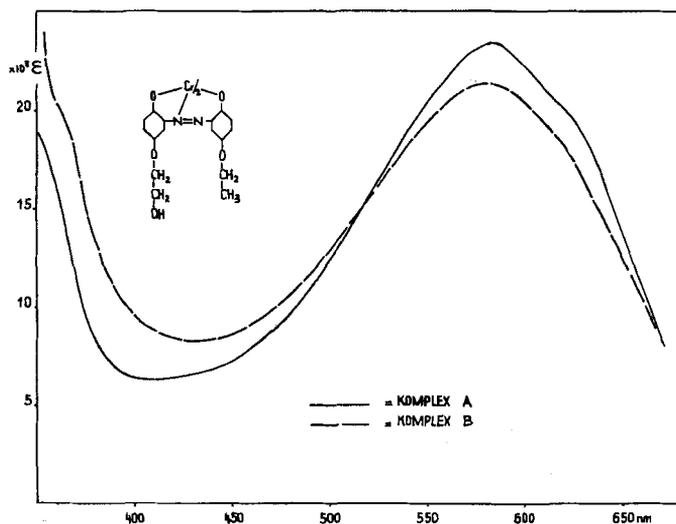


Fig. 4. Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus Vc
(Komplex B qualitativ)

A und B eingeführten Substituenten fast ausnahmslos entgegengesetzte Elektro-negativitäten (einen Donator im Ring A und einen Akzeptor im Ring B) aufweisen, sodass das eine Isomere stark bevorzugt wäre. So ist z. B. bereits bewiesen worden, dass Azoverbindungen der Formel IV ($R \neq R^1$) nur an einem N-Atom protoniert werden, nämlich an demjenigen, das zum energetisch günstigeren Produkt führt [6].

Es war dagegen zu erwarten, dass 2,2'-Dihydroxyazobenzole der allgemeinen Formel V, in denen R und R^1 verschieden sind aber nur wenig in ihrer Elektro-

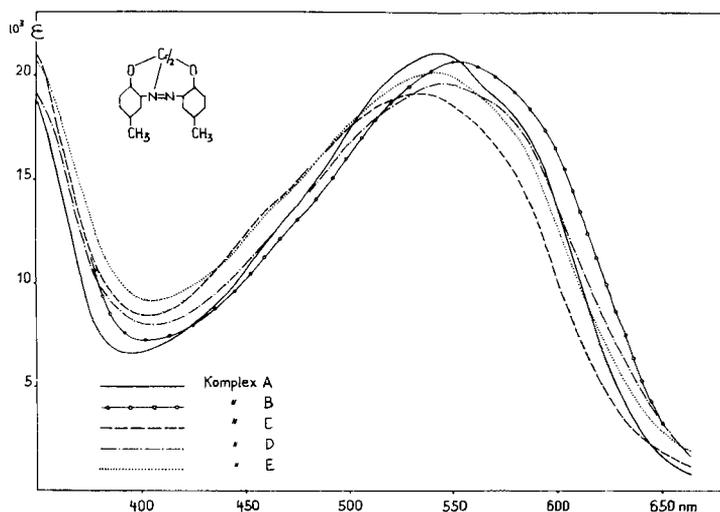
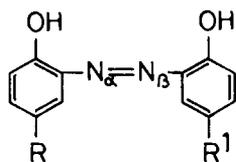
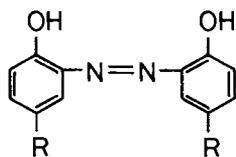


Fig. 5. *Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus VI a*
(Komplex E qualitativ)



- V
- | | | |
|---|---------------------------------------|---|
| a | R = -H | R ¹ = -CH ₃ |
| b | R = -CH ₃ | R ¹ = -CH ₂ - |
| c | R = -OCH ₂ CH ₃ | R ¹ = -OCH ₂ CH ₂ OH |

negativität voneinander abweichen, doch mehrere Koordinationsisomere ergeben würden. Tatsächlich konnten wir beim Chromatographieren der chromierten Liganden Va-c neben den stark überwiegender Hauptzonen (Komplex A) Nebenzone(n) (Komplexe B und C) beobachten, die als Konfigurationsisomere oder Azonium-Isomere hätten betrachtet werden können. Da aber solche Nebenprodukte auch bei Metallisierung von Farbstoffen der allgemeinen Formel V mit R = R¹ gefunden wurden, musste für diese Isomerie ein anderer Grund gesucht werden.



- VI
- | | | | |
|---|--------------------------------------|---|----------------------|
| a | R = -CH ₃ | c | R = -NO ₂ |
| b | R = -SO ₂ CH ₃ | d | R = -H |

Dem Versuch einer Deutung der beobachteten Isomeren setzen wir die Beschreibung weiterer Fakten voran.

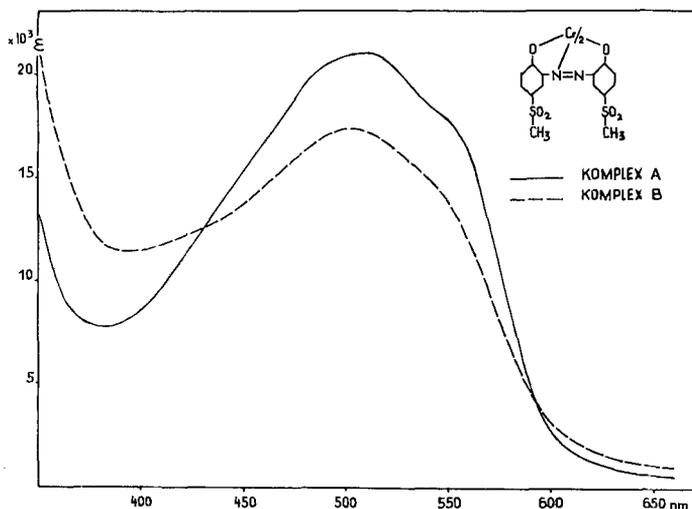
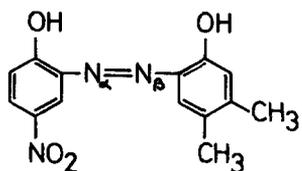
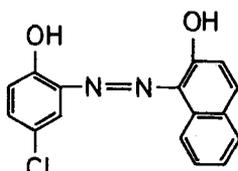


Fig. 6. Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus VIb
(Komplex B qualitativ)

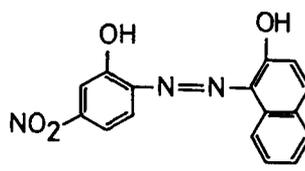
Beim Ersetzen des nucleophilen Substituenten in VIa durch die elektrophilen Methylsulfon- (VIb) bzw. Nitrogruppen (VIc) konnten wir im Chromatogramm mit Sicherheit nur noch je einen Nebenkomplex in sehr geringer Menge feststellen. Diese Komplexe haben wir noch nicht untersucht. Ihre Elektronenspektren (Fig. 6 und 7) lassen jedoch darauf schliessen, dass es sich dabei gleichfalls um Isomere handelt. Völlig aus der Reihe fällt das nichtsubstituierte 2,2'-Dihydroxyazobenzol, bei dem wir nach Chromierung nur einen einzigen 1:2-Komplex nachweisen konnten. Da eingehende chromatographische Trennversuche, bei welchen einzelne Fraktionen auch spektrophotometrisch untersucht wurden, völlig erfolglos verliefen, scheinen hier tatsächlich keine Nebenkomplexe zu entstehen.



VII



VIII



IX

Den Einwand, alle diese Nebenkomplexe hätten aus Verunreinigungen der Liganden (z. B. Stellungsisomere) entstanden sein können, haben wir durch Versuche mit absolut reinen Ausgangsmaterialien entkräftet: Die chromatographisch reinen Hauptkomplexe aus Va, Vb, VII und VIa wurden mit Oxalsäure entmetallisiert und die so erhaltenen, völlig einheitlichen Liganden wieder chromiert. Dabei entstanden wieder die gleichen Nebenkomplexe. Ferner fanden wir, dass der chromatographisch reine Hauptkomplex des Liganden Vb bei längerem Erhitzen in Äthanol die beiden Nebenkomplexe wieder ausbildet (Fig. 1, s. Tafel).

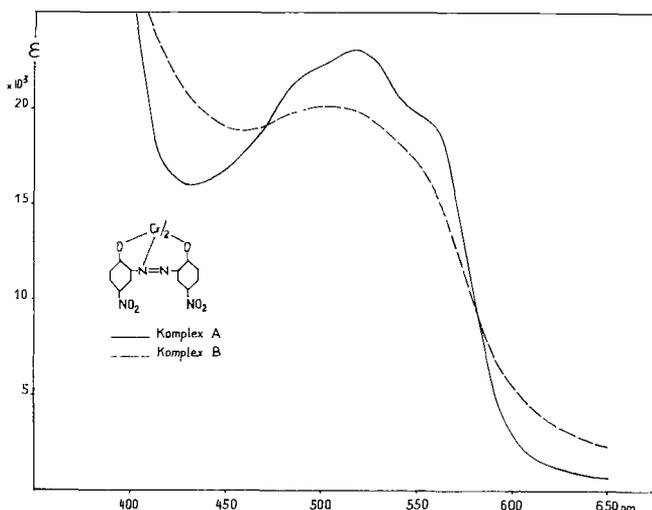


Fig. 7. Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus VIc
(Komplex B qualitativ)

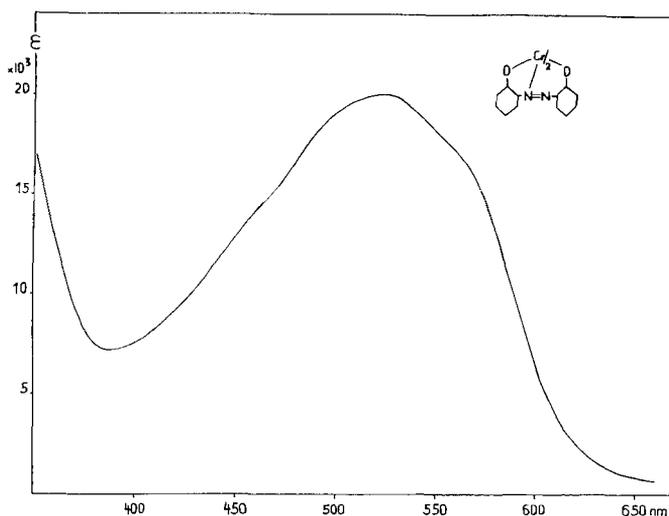


Fig. 8. Elektronenspektrum des 1:2-Cr-Komplexes I

Die beobachteten Nebenkomplexe unterscheiden sich vor allem durch signifikant kleinere Rf-Werte (Tabelle 1), teilweise aber auch durch geringe Unterschiede ihrer Wandergeschwindigkeit in der Elektrophorese.

Die Elektronenspektren (Fig. 2–7 und 9–12) der Nebenkomplexe ähneln sehr jenen der Hauptkomplexe, welche mit Ausnahme der 1:2-Cr-Komplexe aus VII im Sichtbaren annähernd eine Sinuskurve beschreiben, die im kurzwelligen Bereich (400–500 nm) durch ein Minimum geht. Das Maximum ist bei einigen dieser Komplexe nur um wenige nm gegenüber jenem des Hauptkomplexes bathochrom verschoben, bei einigen liegt es gleich. Meistens fallen die Kurven der Nebenkomplexe im lang-

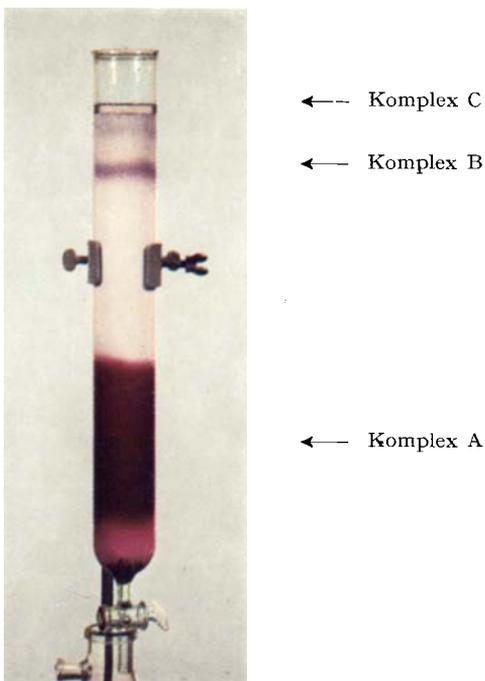


Fig. 1. Chromatogramm an der Alox-Säule des 1:2-Cr-Komplexes A aus Vb nach 24-stündigem Sieden seiner äthanolischen Lösung

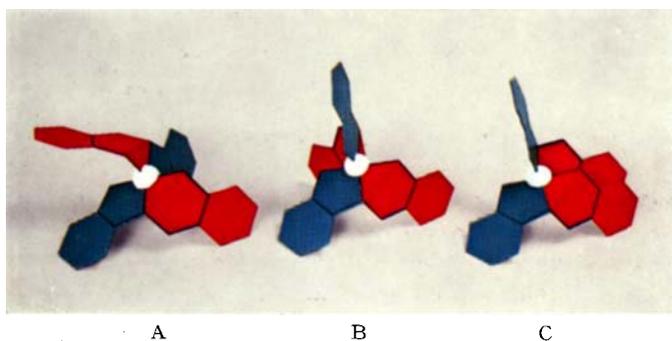


Fig. 14. Modelle von konformeren 1:2-Komplexen mit geknickten Liganden

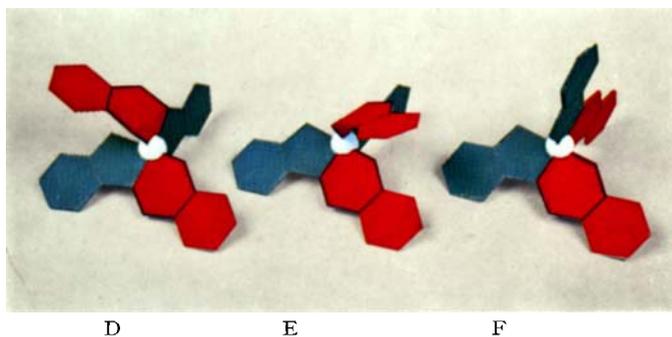


Fig. 15. Modelle von konformeren und tautomeren 1:2-Komplexen mit geknickten bzw. planaren Liganden

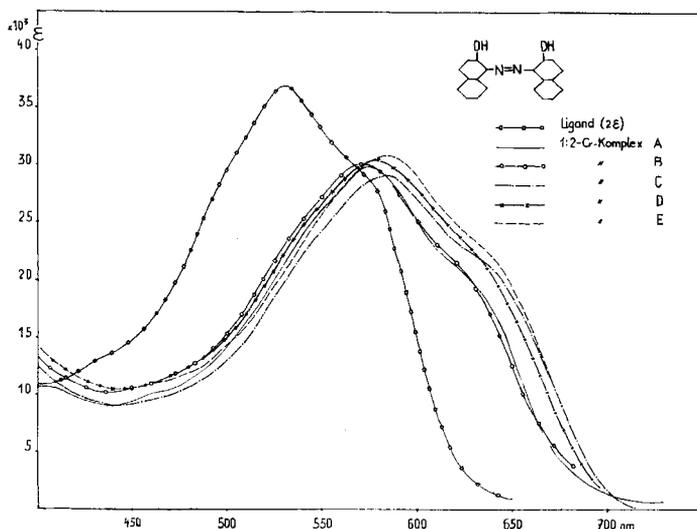


Fig. 9. Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus X

Tabelle 1. 1. Relative Wandergeschwindigkeit der Nebenkomplexe im Alox-Dünnschichtchromatogramm mit Äthanol bzw. Methanol (*) als Entwickler^{a)}, bezogen auf die Wandergeschwindigkeit von Komplex A = 1

$$2. \frac{\epsilon_{max}}{\epsilon_{min}}$$

	Komplex	1:2-Cr-Komplex aus							
		Va	Vb	Vc	VIII	IX	VIa	VIb	X
1. Relative Wandergeschwindigkeit im DS.-Chromatogramm	B	0,27	0,25	0,39	0,28		0,36	0,83	0,56
	C			0,16		0,33*	0,70*		0,84*
	D						0,22		0,13
	E						0,34*		0,65*
							0,25*		0,04
2. $\frac{\epsilon_{max}}{\epsilon_{min}}$	A	2,80	3,10	3,76	3,01	2,67	3,20	2,60	3,32
	B	2,42	2,71	2,56	1,52	2,33	2,86	1,51	2,94
	C						2,28		3,20
	D						2,45		2,87
	E						2,20		2,95

a) Rf-Werte nicht streng reproduzierbar; Verhältniszahlen schwankend je nach Aktivität der Alox-Platten.

welligen Teil etwas flacher ab, mit etwas stärkerer Absorption in diesem Bereich. Die Nebenkomplexe erscheinen dem Auge deshalb etwas farbtiefer oder trüber als ihre Hauptkomplexe. Deutlich unterscheiden sich die Nebenkomplexe von ihrem Hauptkomplex durch das Verhältnis $\epsilon_{max}:\epsilon_{min}$, d. h. durch ihr erhöhtes Absorptionsminimum und herabgesetztes Absorptionsmaximum (Tabelle 1).

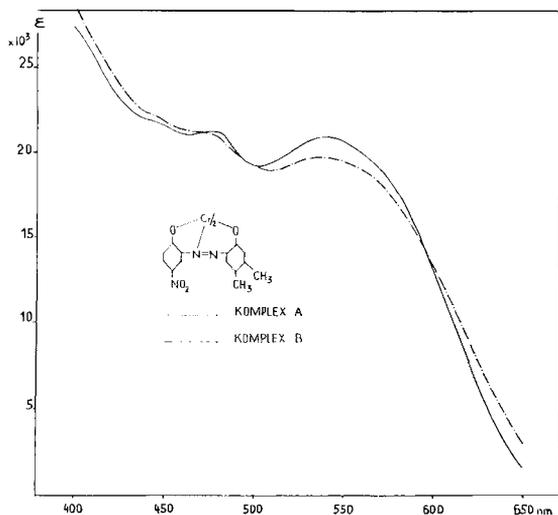


Fig. 10. *Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus VII*
(Komplex B qualitativ)

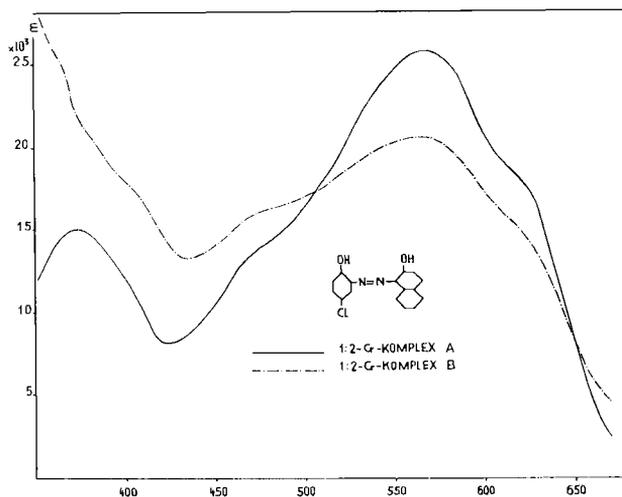
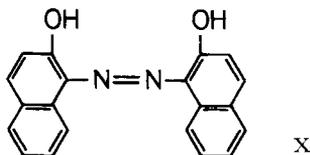


Fig. 11. *Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus VIII*
(Komplex B qualitativ)



Nachdem mit Liganden aus der Reihe des Phenylazo-phenyls und -naphtyls operiert worden war, interessierte ein entsprechendes Naphtyl-azo-naphtyl. Als Modell wurde das nicht weiter substituierte 2,2'-Dihydroxy-1,1'-azonaphtyl (X) ge-

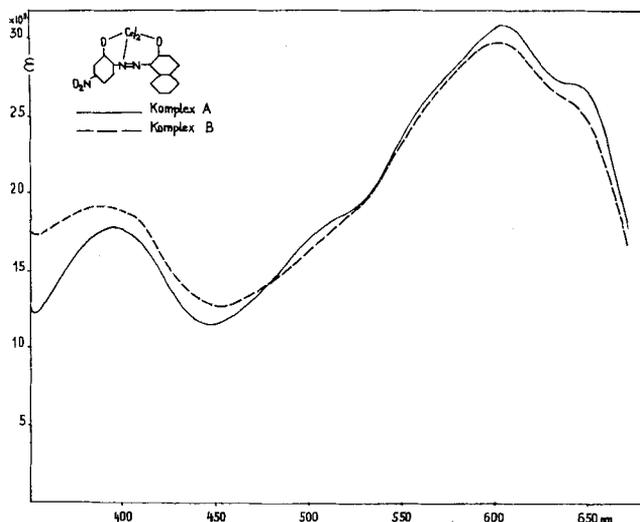


Fig. 12. Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus IX

wählt, das beim Chromieren überraschenderweise neben dem 1:2-Cr-Hauptkomplex vier isomere Nebenkompexe ausbildete. Dabei entstanden insgesamt 3% Nebenkompexe, somit bedeutend mehr als in den vorangegangenen Versuchen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Photometrisch gemessene Anteile der Nebenkompexe in % der Menge an Hauptkomplexen (Zeilen R)

Präparativ gefasste Mengen in % der Theorie (Zeilen T)

Neben-Komplex	Zeile	1:2-Cr-Komplexe aus									
		Va	Vb	Vc	VII	VIII	IX	VIa	VIb	VIc	X
B	R		1,0	1,1	0,05	0,005		1,5	0,6	0,05	
	T	0,08	0,7	0,6			0,09	0,7			0,5
C	R		0,4	0,5							
	T		0,1					0,1			2,3
D	R										
	T							0,2			0,2
E	R										
	T							0,2			0,3
Total	R		1,4	1,6	0,05	0,005		ca. 3	0,6	0,05	
	T	0,08	0,8	0,6			0,09	1,2			3,3

Die Vermutung lag nahe, dass bei einzelnen der vorgängig untersuchten Modelle ebenfalls 5 Komplexe vorhanden gewesen, aber zum Teil der Beobachtung entgangen sind. Bei Aufarbeitung einer grösseren Menge der 1:2-Cr-Komplexe aus VIa (s. experimenteller Teil) wurden tatsächlich vier «Nebenkompexe» festgestellt.

Die sehr unübersichtlichen IR.-Spektren erlauben noch die 5 Komplexe von VIa und X in je 2 Gruppen von 3 bzw. 2 identischen Verbindungen einzuteilen; sie ermöglichen aber keine Schlüsse auf die Feinstrukturen. Die 1:2-Cr-Komplexe A, B und D

aus VIa und die Komplexe A, C und E aus X (Gruppen 1), dann C und E aus VIa bzw. B und D aus X (Gruppen 2) ergeben unter sich weitgehend übereinstimmende IR.-Spektren. Die Spektren der Gruppe 2 unterscheiden sich von denjenigen der Gruppe 1 lediglich durch eine zusätzliche breite Bande bei 1590 cm^{-1} (Komplex aus VIa) bzw. eine zusätzliche schwache Bande bei 1660 cm^{-1} (Komplex aus X). Das IR.-Spektrum des einzigen aus IX erhaltenen Nebenkomplexes ist mit dem Spektrum seines Hauptkomplexes identisch. Gleichfalls im IR.-Spektrum identisch sind die Komplexe A und C von Vb (Komplex B konnte aus Mangel an Substanz nicht mehr verglichen werden).

Es blieb nun noch zu untersuchen, ob bei entsprechenden 1:2- Co^{III} -Komplexen die beschriebenen Phänomene gleichfalls auftreten.

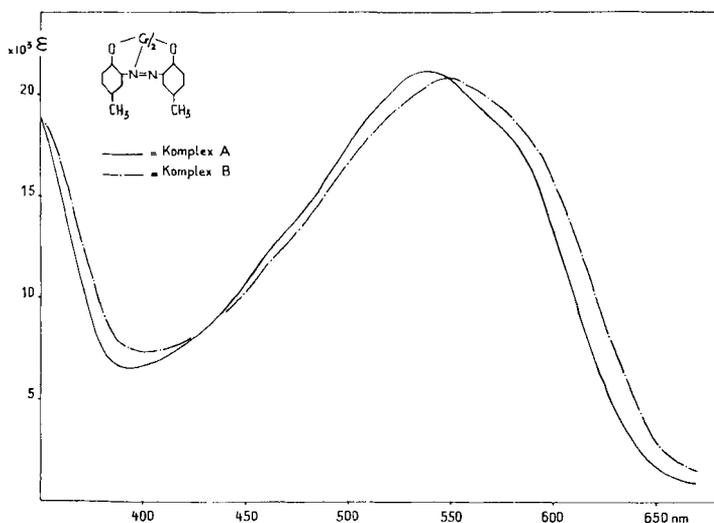


Fig. 13. Elektronenspektren der 1:2- Co^{III} -Komplexe aus VIa (Komplex B qualitativ)

Nach der Kobaltierung von VIa wurden tatsächlich im Chromatogramm neben dem Hauptkomplex mindestens zwei schwache, nachwandernde Nebenzone beobachtet. Diese Komplexe sind jedoch vergleichsweise labil: Sie zersetzen sich am Alox (Isomerisierung?) unter Bildung sehr breiter und diffuser Zonen. Schliesslich gelang die Isolierung der ersten Nebenzone durch Chromatographieren bei -20° . Dieser Nebenkomplex zersetzte sich zwar teilweise wieder beim Aufarbeiten (uneinheitlich im Chromatogramm) und ergab entsprechend nur unbefriedigende Analysenwerte; trotzdem zeigte er im Elektronenspektrum wieder die charakteristische Extinktionsverschiebung des Minimums und Maximums (Fig. 13), so dass angenommen werden darf, dass es sich hier um das gleiche Phänomen wie bei den 1:2-Cr-Komplexen handelt.

Beim Versuch, das Auftreten von Nebenkomplexen zu deuten, ist man zunächst geneigt, verschiedene Anordnung der Liganden an das Valenzoktaeder zu vermuten. In allen hier untersuchten Komplexen sind aber mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit die Liganden in der *Drew-Pfitzner*-Anordnung, demnach senkrecht

zueinander stehend, an das Metallatom koordiniert. Dafür sprechen die hohe Ähnlichkeit der Elektronenspektren der untersuchten 1:2-Komplexe mit jenen der sehr nahe verwandten und durch *Röntgen*-Strukturanalysen [2] bereits aufgeklärten Verbindungen (vgl. besonders Fig. 5 mit Fig. 8) und unsere Kenntnisse über die sterische Anordnung von dreizähligen «Azoliganden» an das Chrom(III)- oder Kobalt(III)-Ion [7]. Es weichen nämlich die Elektronenspektren von 1:2-Metallkomplexen in der Sandwich-Anordnung (faciale Anordnung der Liganden) sehr stark von den Spektren der in der *Drew-Pfützner*-Anordnung (äquatoriale Anordnung der Liganden) vorliegenden 1:2-Komplexen ab, da die in den «Sandwichen» parallel zueinander liegenden Oszillatoren koppeln. Die Elektronenspektren der beobachteten Nebenkongomere weichen jedoch nur geringfügig von jenen ihrer Hauptkomplexe ab. Daher ist es sehr unwahrscheinlich, dass es sich bei diesen Verbindungen um Sandwich-Komplexe handelt. Die andere Annahme, es handle sich um Konformere, liesse sich mit den bis heute über die «1:2-*Drew-Pfützner*-Komplexe» bekannt gewordenen Informationen nicht rechtfertigen, da die beiden an das Metallatom koordinierten Liganden als streng planar betrachtet werden und auch keine zu Konformerbildung befähigte Zentren enthalten. Allerdings hat bis jetzt auch keine direkte Veranlassung bestanden, die Feinstruktur komplexierter Azofarbstoffe näher zu untersuchen und zu diskutieren.

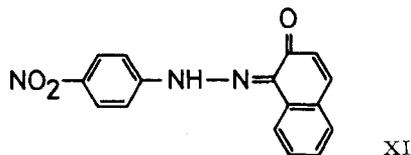
Zu einer dritten Annahme führen die ungleichen Bindungslängen der Azostickstoffatome sowie der Sauerstoffatome mit den Ringen A und B (Tabelle 3). Diese Verhältnisse lassen vermuten, dass keine Azo-, sondern Hydrazonstrukturen vor-

Tabelle 3. Massgebende Bindungsabstände in I, II und III

Abstände	Komplex		
	I	II	III
$N_{\alpha}-C$	1,50 Å	1,48 Å	1,42 Å
$N_{\beta}-C$	1,44 Å	1,36 Å	1,36 Å
C-O (Ring A)	1,31 Å	1,31 Å	
C-O (Ring B)	1,23 Å	1,25 Å	1,28 Å
$N_{\alpha}-N_{\beta}$	1,32 Å	1,31 Å	1,31 Å

liegen. Dafür sprechen auch die verhältnismässig grossen Abstände zwischen den «Azostickstoffatomen», die sich mit jenem von *Mez* für Hydrazonstickstoffatome gefundenen Wert von 1,33 Å, der einer Bindung mit nur noch 25% Doppelbindungscharakter entspricht [8], nahezu decken.

Ein sehr ähnlicher Wert (1,34 Å) ist für den Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen des Hydrazons XI gefunden worden [14]. Für die Azogruppe ($-N=N-$)

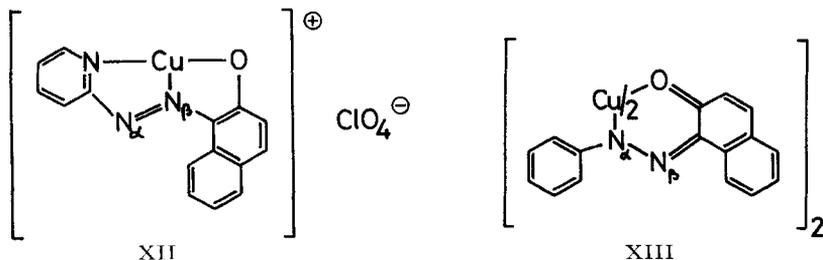


lässt sich aus den kovalenten Bindungsradien ein Abstand zwischen den Stickstoffatomen von 1,24 Å errechnen, was auch mit experimentell ermittelten Werten (Tabelle 4) gut übereinstimmt.

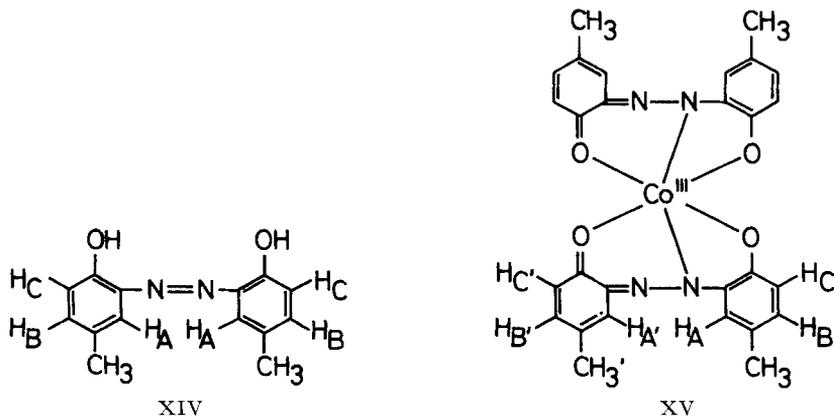
Tabelle 4. Abstände zwischen Azostickstoffatomen

Verbindung	Abstand N=N	Literatur
<i>Trans</i> -azobenzol	1,243 Å	[9]
<i>Trans</i> -azotoluol	1,244 Å	[10]
<i>Trans</i> - <i>p, p'</i> -dichlorazobenzol	1,255 Å	[11]
<i>Trans</i> -4, 4'-azo-pyridin-N-oxyd	1,23 Å	[12]
<i>Trans</i> - <i>p, p'</i> -dibromazobenzol	1,276 Å	[13]

Einen weiteren Hinweis auf die Hydrazonstruktur metallisierter Azoliganden liefert der Vergleich des Cu^{II}-Komplexes XII von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol mit jenem von 1-(Phenylazo)-2-naphtol (XIII). Durch Röntgen-Strukturanalysen wurde festgestellt [15], dass Pyridylazonaphtol dreizählig unter Ausbildung zweier *ortho*-kondensierter Fünfringe koordiniert, während das Phenylazonaphtol mit dem Metall-Ion erwartungsgemäss zweizählig koordiniert und dabei einen 1:2-Komplex mit je einem Sechsring-Monocyclus ergibt [16].



XII kann aber nur die Azostruktur besitzen. Die Annahme, in XIII liege der Ligand in der Hydrazonstruktur vor, erhält eine starke Stütze durch den in XIII gegenüber XII verlängerten Bindungsabstand zwischen N_α und N_β (1,32 Å² gegenüber 1,27 Å), durch seinen verkürzten Abstand zwischen N_β und C (1,33 Å gegenüber 1,41 Å) und durch seine verkürzte Sauerstoff-Kohlenstoffbindung (1,30 Å gegenüber 1,39 Å).



²) Dieser Wert stimmt mit den entsprechenden Bindungsabständen der Komplexe I–III der Tabelle 3 überein.

Im Gegensatz zu den paramagnetischen Cr^{III}-Komplexen eignen sich die diamagnetischen Co^{III}-Komplexe für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen. Besonders versprechend erschien uns hier der 1:2-Co^{III}-Komplex von VIa.

Entsprechend der zu erwartenden Azostruktur XIV ergibt der symmetrische Ligand ein NMR.-Spektrum (Tabelle 5) mit einem Integrationsverhältnis von 2:2:2:2:6. Die beiden Hydroxylprotonen erscheinen bei sehr tiefem Feld als Singlett. Die weiteren Signale lassen sich auf Grund ihrer Lage und der Kopplungskonstante zuordnen. Die H_A-Protonen erscheinen als Singlett, das durch *m*-Kopplung mit den H_B-Protonen aufgespalten ist ($J_{AB} = 2$ Hz). Die H_B- und H_C-Protonen bilden ein *AB*-System ($J_{BC} = 8$ Hz), wobei das Dublett bei tiefstem Feld durch die *m*-Kopplung mit H_A aufgespalten ist ($J_{AB} = 2$ Hz). Die Methylprotonen erscheinen als Singlett.

Der 1:2-Co^{III}-Komplex XV (Hauptkomplex A aus VIa) ergibt ein NMR.-Spektrum mit einem Integrationsverhältnis von 2:2:8:6:6. Die Zuordnung der Signale ist hier wesentlich schwieriger. Folgende Deutung erscheint sinnvoll. Die beiden H_{A'}-Protonen erscheinen durch *m*-Kopplung mit H_{B'} als aufgespaltenes Singlett ($J_{A'B'} = 1$ Hz). Die beiden H_A-Protonen ergeben ebenfalls durch *m*-Kopplung mit den H_B-Protonen ein aufgespaltenes Singlett ($J_{AB} = 2$ Hz). Die Signale der Protonen H_B H_{B'} H_C H_{C'} ergeben ein Multipllett, bei dem von den 12 zu erwartenden Banden 11 gefunden wurden. Das auffallendste am NMR.-Spektrum des Komplexes sind aber zwei scharfe Singlette bei hohem Feld, die je 2 nicht äquivalenten CH₃-Gruppen entsprechen.

Tabelle 5. *Chemische Verschiebungen δ (ppm) der Protonen von XIV und XV*
Spektrum aufgenommen in (CD₃)₂SO bei 100 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard

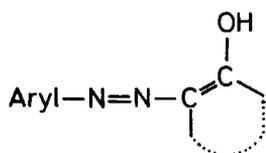
	H _{OH}	H _{A'}	H _A	H _B	H _{B'}	H _C	H _{C'}	H _{CH₃}	H _{CH₃'}
XIV	11,25		7,48	7,00		6,74		2,18	
XV		8,00	7,52	Multip. 6,56				2,16	2,26

Die vom Komplex gefundenen Signale sind somit gut mit Formel XV entsprechend 2 benzoiden und 2 chinoiden Kernen verträglich. Die zwei Methylsignale könnten jedoch auch von sterischen Unterschieden herrühren, wie sie z. B. in den unten noch zu besprechenden Konformeren hergeleitet werden könnten. Dagegen spricht jedoch, dass auch der (bereits oben erwähnte) Komplex B (der gleichen Konstitution) die beiden Methylsignale am gleichen Ort erscheinen lässt. Diese Gegebenheiten legen es nahe, in allen über die Azogruppe metallisierten Azoliganden Hydrazonstruktur zu erwarten, sofern sie nicht verunmöglicht ist wie z. B. in XII.

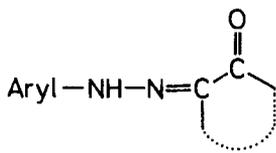
Aus Kenntnis der allfälligen Hydrazonstruktur des Liganden kann somit mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das zur Koordination kommende Stickstoffatom geschlossen werden. Neuere Untersuchungen [17] [18] haben gezeigt, dass die Anschauung, wonach intramolekulare Wasserstoffbrücken bildende Hydrazon-azoverbindungen als Resonanzhybride mit delokalisierten Elektronen aufzufassen sind [19], aufgegeben werden muss. Es bestehen Gleichgewichte zwischen echten Azo- und Hydrazonformen.

Zweizählige Mono-*o*-hydroxyazofarbstoffe XVI³⁾ (in denen die beiden an der Doppelbindung beteiligten C-Atome meist Glieder eines aromatischen Ringes sind),

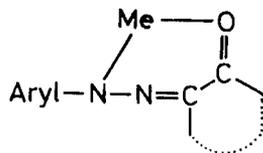
³⁾ Die H-Brücken sind für unsere Diskussion irrelevant und daher nicht berücksichtigt.



XVI



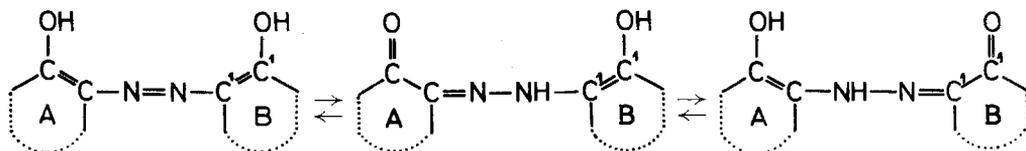
XVIa



XVII

bilden nur eine einzige tautomere Keton- bzw. Chinonmonohydrazoneform XVIa aus. Ihren Metallkomplexen wird daher die Struktur XVII zukommen (vgl. Beispiel XIII).

Dreizählige nicht symmetrische Di-*o*-hydroxyazofarbstoffe XVIII, die formal in zwei tautomeren Chinonmonohydrazoneformen XVIIIa und XVIIIb denkbar sind,



XVIII

XVIIIa

XVIIIb

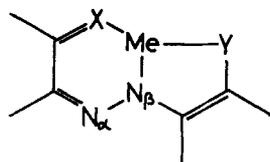
werden die energieärmere ausbilden. Wenn wir auch für die zu beurteilenden Einzelfälle keine direkten Unterlagen gefunden haben, so können doch aus der Fülle des Vorbekanntes (vgl. zusammenfassende Darstellung in [20]) heuristische Regeln abgeleitet werden.

Arylazofarbstoffe aus Aryldiazoniumverbindungen und Pyrazolonen oder β -Dicarboxylverbindungen bevorzugen stark die Keton-hydrazonestrukturen (vgl. [21]): Komplex II z. B. kommt daher die Keton-hydrazonestruktur zu (vgl. auch Tabelle 3).

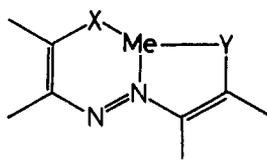
Aus einer Anzahl von Veröffentlichungen [22] lässt sich eindeutig die zunehmende Tendenz zur Ausbildung der Chinonmonohydrazonestruktur in der Reihenfolge Azophenol, -naphthol, -anthrol feststellen. Es besteht eine Parallele zu den Redoxpotentialen der entsprechenden Chinone: 1,2-Benzochinon: E_0 wss. = +792 mV; 1,2-Naphtochinon: E_0 wss. = +555 mV; 1,2-Anthrachinon: E_0 wss. = +487 mV.

In Diarylazofarbstoffen wird sich daher diejenige Chinonhydrazonestruktur zur Metallisierung anbieten, welche das niedrigste Redoxpotential besitzt, d. h. ein 1-(2-Hydroxyphenylazo)-2-naphtol (vgl. II) wird in der Naphtochinonmonohydrazoneform metallisiert werden usw.

Die Annahme von durch Komplexbildung gewissermassen «eingefrorenen» Hydrazonestrukturen setzt voraus, dass die π -Elektronen in den zur Diskussion stehenden Chelatrinen lokalisiert sind. Solche nichtaromatische Ringe müssten nicht zwangsläufig eine planare Struktur haben. In unseren Chelaten der verallgemeinerten Form



XIX



XX

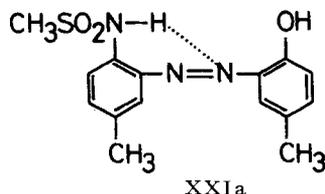
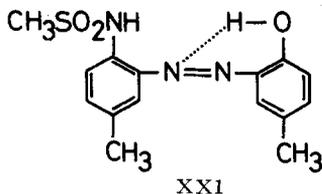
X und Y Donatoratome, identisch oder verschieden

Me = Metallatom

XIX müsste das N_{β} -Atom sp^3 -hybridisiert und inversionsgehindert sein. Entsprechend wäre die Molekel entweder an der Achse $N_{\beta}X$ oder $N_{\beta}Y$ leicht geknickt. Bei ungehinderter Inversion des N_{β} -Atoms würde die Isomerie aufgehoben.

Bei äquatorialer Koordination zweier geknickter Liganden an das Metallatom sind nun, in welcher Richtung der Knick auch verläuft, 3 Konformationen A, B und C (und ihre Spiegelbilder) möglich (Fig. 14, s. Tafel). Wir vermuten diese 3 Konformationen in der aus den IR.-Spektren sich ergebenden Gruppe 1. Die Modelle A und C haben die Symmetrie C_2 , B hat keine Symmetrie. In C kommen sich jedoch die an den geknickten Chelatsystemen vorhandenen Ringe sehr nahe. Deshalb dürfte C die geringste, A jedoch weitaus die grösste Bildungswahrscheinlichkeit besitzen. Wir würden daher den Hauptkomplexen die Konformation A zuschreiben. In den Gruppen 2 vermuten wir die Isomeren D, E oder F (Fig. 15, s. Tafel), in welchen ein Ligand (Konformerpaar D und E) oder beide Liganden (F) in der planaren Azoform XX unter Koordination eines sp^2 -hybridisierten Stickstoffatoms an das Metallatom gebunden sind. Auf Grund der gleichen IR.-Spektren geben wir D und E den Vorzug. Eine weitergehende Auswertung der Röntgen-Strukturanalysen von I und III⁴⁾ hat zwar keine sicheren Hinweise auf die erwartete Knickung der Liganden ergeben. Diese Messungen haben sich aber als für unsere jetzige Problemstellung als zu wenig genau erwiesen⁵⁾: Die Winkel der gesuchten «Stickstoffpyramide» können innerhalb der Messfehlergrenze liegen oder diese Pyramide besteht ausgerechnet nicht in der Verbindung I, bei welcher ja auch keine Nebenkomplexe beobachtet wurden⁶⁾.

Aus unserer Theorie nicht verständlich wird die stark herabgesetzte Menge an Nebenkomplexen bei polarisierten gegenüber jener bei nicht polarisierten Liganden. Im Zusammenhang mit dieser Frage haben wir auch die 1:2-Cr-Komplexe aus dem Liganden XXI⁷⁾ untersucht. Die Menge der hier beobachteten Nebenkomplexe ist gegenüber jenen aus dem nahe liegenden Liganden VIa auf rund ein Zehntel abgefallen (Elektronenspektren Fig. 16).



Während die Quantität der Nebenkomplexe bisher nicht in einen direkten Zusammenhang mit unseren Vorstellungen gebracht werden kann, lässt sich für ihre Qualität eine unsere Postulate stützende Erklärung finden. Die Bildung tautomerer, teilweise oder ganz in der Azoform vorliegender 1:2-Komplexe ist nur bei Liganden

⁴⁾ Durchgeführt von Herrn Dr. B. Felder, dem ich an dieser Stelle für seine Berechnungen danke.

⁵⁾ Sie sind zur Lösung des ihnen gestellten Problems, der Ermittlung der Koordinationsweise, ausreichend genau.

⁶⁾ Wir sehen daher Röntgen-Strukturanalysen von einer Auswahl unserer problematischen Komplexe vor.

⁷⁾ XXI: $pK^*_{MCS} = 9,98$; VIa: $pK^*_{MCS} = 11,54$ (je nur ein Potentialsprung). Aus diesen ungleichen Werten folgt, dass in XXI gemäss der angegebenen Formel das Hydroxylwasserstoffatom und nicht das Sulfonamidwasserstoffatom (entsprechend XXIa) eine intramolekulare Brücke ausbildet.

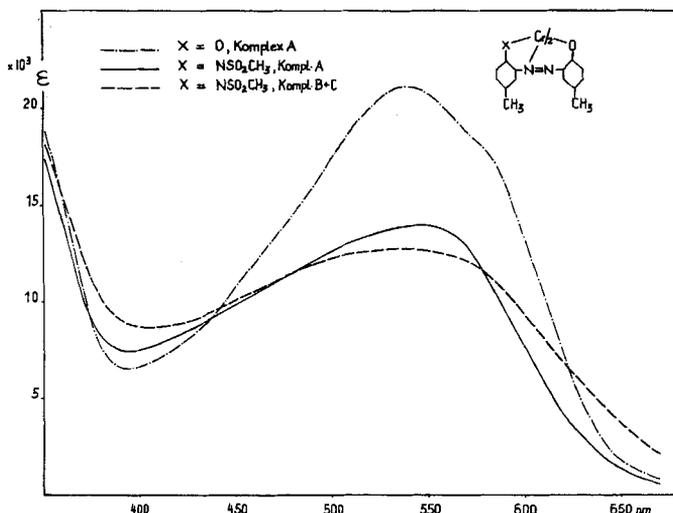
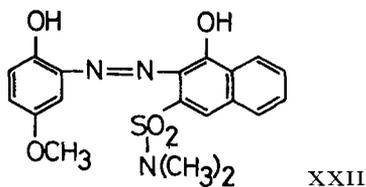


Fig. 16. Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus XXI (Komplex XXI B+C qualitativ) und aus VIa (Komplex A)⁸⁾

zu erwarten, deren Azogruppe nicht oder nur wenig polarisiert ist. Tatsächlich sind solche Komplexe nur bei dem in beiden Kernen gleich substituierten Azobenzol VIa und bei X festgestellt worden. Der stark polarisierte Ligand IX hingegen hat nur einen einzigen Nebenkomplex gebildet, den wir auf Grund seines mit jenem des Hauptkomplexes identischen IR.-Spektrums als Konformer betrachtet. In XXII ist – im Vergleich zu IX – der Polarisation durch Ersatz der elektrophilen Nitrogruppe im Benzolkern durch die nucleophile Methoxygruppe und durch Substituieren des Naphtalinkerns durch die elektrophile Sulfonamidgruppe entgegengewirkt. Dadurch wird XXII hinsichtlich des Polarisationszustandes seiner Azogruppe einem



symmetrischen Liganden ähnlich. Ligand XXII bildet 3 Nebenkomplexe (insgesamt ca. 1% gegenüber ca. 0,1% bei IX). Davon überwiegt zu ca. 90% ein nach seinem IR.-Spektrum mit dem Hauptkomplex Konformer (Komplex B). Die noch verbleibenden Nebenkomplexe C und D⁹⁾ weichen durch eine zusätzliche Bande im IR.

⁸⁾ Zur Extinktionsverminderung beim Ersatz einer Hydroxygruppe durch eine Sulfonylamino-Gruppe in *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen, vgl. [23].

⁹⁾ Spektrophotometrisch bestimmte Verhältnismengen: 0,07% C und 0,05% D (Hauptkomplex = 100%). Diese zusätzlichen Nebenkomplexe konnten allerdings aus Mangel an Substanz nicht mehr durch Elementaranalysen gesichert werden. Ihr Verhalten in der Elektrophorese (relative Wandergeschwindigkeit an die Anode im Vergleich zu Komplex A = 1,25) und ihre Elektronenspektren (Fig. 17) passen aber gut in das beschriebene Bild und machen sehr wahrscheinlich, dass es sich auch hier um 1:2-Cr-Komplexe handelt.

bei 1610 cm^{-1} und eine schwächere Bande bei 1305 cm^{-1} von A und B ab. D besitzt gegenüber C zusätzlich eine schwache Bande bei 1075 cm^{-1} .

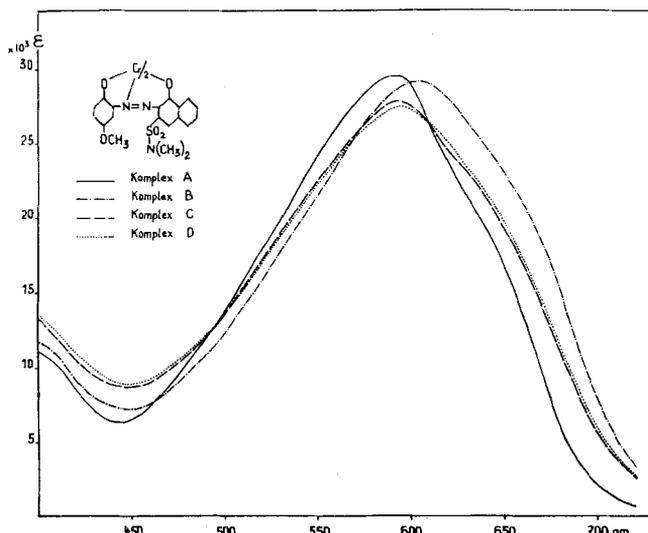
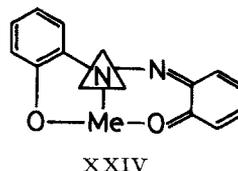
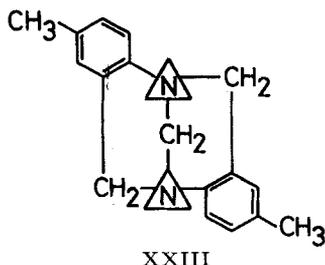


Fig. 17. *Elektronenspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus XXII*

Unsere Cr-Komplexe zeichnen sich durch eine derart hohe Stabilität aus, dass der Inversion der postulierten Stickstoffpyramide eine ungewöhnlich hohe Energiebarriere¹⁰⁾ entgegen stehen müsste, wie sie bisher noch in keinen dreibindigen Stickstoffverbindungen mit nicht durch Cyclisierung fixierter Konfiguration beobachtet worden ist.

In Ermangelung von Beweisen für die für unsere Komplexe postulierte «Stickstoffpyramide» soll versucht werden, unsere Theorie an Hand der Literatur zu stützen. Die Existenzmöglichkeit inversionsgehinderten Stickstoffs ist erstmals von *Prelog* [24] durch Spalten der *Trögerschen* Base (XXIII) in optisch aktive Antipoden bewiesen worden. Die offensichtlich gegenüber in offener Kette gebundenen Stickstoffatomen stark gehinderte Inversion wird u. a. darauf zurückgeführt, dass hier die Stickstoffatome gleichzeitig Glieder zweier *ortho*-kondensierter Ringe sind.



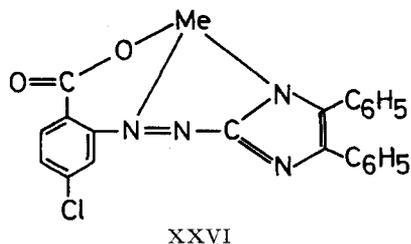
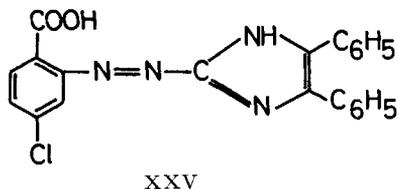
= inversionsgehindertes Stickstoffatom

¹⁰⁾ Die zu geringfügigen spektroskopischen Unterschiede zwischen den Konformeren verunmöglichen ein Messen dieser Grösse mit optischen Methoden.

Unsere Komplexe (schematisch reduziert auf Formel XXIV) erfüllen in vergleichbarer Weise dieses Kriterium. In der Folge wurde gezeigt, dass auch Stickstoffatome, die nur *einem* Ringsystem angehören, sich langsam invertieren, und zwar besonders dann, wenn sie direkt mit einem elektronegativen Heteroatom verbunden sind¹¹⁾. Schliesslich sind auch in offenkettigen Verbindungen, in welchen ein dreibindiges Stickstoffatom an ein stark elektronegatives Heteroatom gebunden ist wie z. B. in Trichlormethylsulfenamiden [26], hohe Inversionsbarrieren festgestellt worden.

Im weiteren liegen *Röntgen*-Strukturanalysen vor, die darauf schliessen lassen, dass metallisierter, dreibindiger Stickstoff inversionsgehindert sein kann. So im Nickelkomplex einer porphinähnlichen Verbindung [27], in einem Cu^{II}-Komplex aus Glycylglycin und Imidazol [28] und im Bis-[di-trimethylamino]-beryllium [29]. Ferner wird im Zusammenhang mit der *Röntgen*-Strukturanalyse von Glycyl-glycyl-glycinocuprat(II) ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der deprotonierte und an das Metallatom koordinierte Amidstickstoff mit seinen Valenzen eine flache Pyramide beschreibt [30].

Schliesslich kann das Phänomen, wonach die Extinktion des längstwelligsten Maximums dreizähliger Azofarbstoffe beim Metallisieren absinkt, mit der entwickelten Vorstellung der beim Komplexieren zustandekommenden Knickung der farbigen Liganden widerspruchsfrei in Beziehung gebracht werden. In anderen Zusammenhängen hatten wir solche Extinktionsverminderungen mit den schlecht in die Valenzdimensionen des Metall-Ions passenden Liganden zu erklären versucht [31] [32]. Auffallend war, dass von den bis jetzt untersuchten Azokörpern nur der Ligand XXV keine Extinktionseinbusse beim Metallisieren erlitt [32]. Wahrscheinlich bildet dieser



Azofarbstoff nicht die hier vermutlich energiereichere Hydrazoneform aus, sondern koordiniert in der Azoform XXVI zu planaren Metallkomplexen. Die Extinktionsverluste in den hier behandelten Metallkomplexen sollten Anhaltspunkte über den

Tabelle 6. *Verhältniszahlen der längstwelligsten Maxima der 1:2-Cr-Komplexe (ϵ_1) und der Liganden ($2\epsilon_0$) sowie dem daraus (nach [6]) approximierten Knickwinkel*

Ligand	$\epsilon_1/2\epsilon_0$	approximierter Knickwinkel
Vb	0,925	15°
VIII	0,660	35°
VIa	0,705	30°
X	0,863	20°

¹¹⁾ Im Interesse einer gestrafften Fassung verzichten wir auf eine Behandlung der Literatur, da diese Fragen auch an anderen Orten (z. B. [25]) diskutiert werden.

Knickwinkel im metallisierten Liganden und damit über die Steilheit der Stickstoffpyramide geben (Tabelle 6).

Eine dem *Dreiding*-Modell entsprechende Stickstoffpyramide würde im Liganden einen Knickwinkel von ca. 60° ergeben. Durch die gemessenen Extinktionsverluste werden wesentlich geringere Werte wahrscheinlich (Tabelle 6), entsprechend sind flachere Stickstoffpyramiden des koordinierten Stickstoffatoms zu erwarten. Dies steht auch im Einklang mit den in den Metallkomplexen gefundenen Abständen zwischen den beiden «Azostickstoffatomen».

Schliesslich möchten wir die Möglichkeit offen lassen, wonach die Valenzen beider Stickstoffatome – wenn auch nur geringfügig und in unterschiedlichem Masse – aus der Ebene gedrückt sind. Eine solche Valenzanordnung würde ebenfalls konformere Formen ermöglichen. Wie aus Modellen ersichtlich geworden ist, würden beide metallhaltigen Heteroringe mehr oder weniger verdrillt, und die beiden an die «Azogruppe» gebundenen Arylkerne könnten in zwei nahezu parallelen Ebenen zu liegen kommen.

Experimenteller Teil

A. Azofarbstoffe. – Die Azofarbstoffe wurden bis zur Analysenreinheit umkristallisiert.

VII, VIII und IX wurden durch Kuppeln der entsprechenden Diazoxide mit 3,4-Dimethylphenol bzw. β -Naphthol dargestellt.

Die Farbstoffe Va–c, VIa, X und XXII können wegen zu geringer Kupplungsfähigkeit der Diazoxide nicht auf diese Weise dargestellt werden. Zu ihrer Herstellung wurden die homologen, leicht darstellbaren *o*-Alkoxy-*o'*-hydroxy-azofarbstoffe mit Hilfe bekannter Methoden durch Chromierung in Formamid bei 135° unter Entalkylierung in die Chromkomplexe der entsprechenden *o, o'*-Dihydroxyazofarbstoffe übergeführt und diese durch mehrstündiges Erhitzen beim Siedepunkt mit ca. der zweifachen Menge Oxalsäure in 80-proz. Methylcellosolve entmetallisiert. Auf diese Weise wurden dargestellt: Va über Va' = 2-Methoxyanilin \rightarrow 4-Methylphenol; Vb über Vb' = 5-Methyl-2-methoxy-anilin \rightarrow 4-Benzylphenol; Vc über Vc' = 2,5-Bis-(oxäthoxy)-anilin \rightarrow 4-Äthoxyphenol; VIa über VIa' = 5-Methyl-2-methoxy-anilin \rightarrow 4-Methylphenol; X über Xa' = 2-Methoxy-1-naphtylamin \rightarrow 2-Naphtol; XXII über XXII' = 2,5-Dimethoxyanilin \rightarrow 1-Naphtol-3-sulfonsäuredimethylamid.

In Tabelle 7 sind alle diese Farbstoffe durch ihre Smp. (nicht korrigiert), Analyse und, wo gemessen, ihren pK^*_{MCS} -Wert charakterisiert.

VIb. 0,43 Mol 2-Aminophenol-4-methylsulfon wurden unter Rühren mit 125 ml 30-proz. Perhydrol versetzt, innert 35 Min. zum Sieden erhitzt und noch 1 Std. beim Sieden gehalten. Das Ausgangsmaterial war danach verschwunden (Nachweis durch Diazotieren und Kuppeln), und *VIb* war als feiner, oranger Niederschlag ausgefallen. Nach Erkalten wurde filtriert, mit 150 ml 50-proz. Essigsäure und schliesslich mit 1 l Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet: 33,0 g gelboranges Pulver (42% der Theorie), Smp. 272–274° (Zers.). Umkristallisiert aus Dimethylsulfoxid (Smp. nicht mehr gestiegen).

$C_{14}H_{14}N_2O_6S_2$	Ber. C 45,40	H 3,81	N 7,56	O 25,92%
	Gef. „ 45,36	„ 3,97	„ 7,45	„ 25,83%

VIc. Darstellung analog *VIb*. Rohausbeute 15%. Umkristallisiert aus Methylcellosolve/Äthanol. Smp. ca. 300° (Zers.).

$C_{12}H_8N_4O_6$	Ber. C 47,38	H 2,65	N 18,42%	Gef. C 47,50	H 2,83	N 18,16%
-------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

VI d. Aus verd. Äthanol, Smp. 173–174° (Lit. [33]: Smp. 171°), $pK^*_{MCS} = 10,36$.

$C_{12}H_{10}N_2O_2$	Ber. C 67,28	H 4,71	N 13,08%	Gef. C 67,52	H 4,85	N 12,88%
----------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

XXI. Durch Verseifen von *XXI'* mit NaOH in Methylcellosolve. Smp. (aus Äthanol) 198 bis 200°. $pK^*_{MCS} = 9,89$.

$C_{15}H_{17}N_3O_3S$	Ber. C 56,41	H 5,37	N 13,16	S 10,04%
	Gef. „ 56,04	„ 5,46	„ 13,11	„ 10,34%

Tabelle 7. *Analysen*, Smp. und pK^*_{MCS} der Monoazofarbstoffe

Farbstoff	Smp.	Umkrist. aus*)	Summenformel	Analysen			pK^*_{MCS}
Va'	122–123°	A	$C_{14}H_{14}N_2O_2$	Ber. C 69,41	H 5,82	N 11,56%	
				Gef. „ 69,01	„ 5,84	„ 11,44%	
Va	167°	80-proz. Eg	$C_{13}H_{12}N_2O_2$	Ber. C 68,4	H 5,30	N 12,3%	
				Gef. „ 68,4	„ 5,23	„ 12,4%	
Vb'	101–103°	A	$C_{21}H_{20}N_2O_2$	Ber. C 75,90	H 6,07	N 8,43%	
				Gef. „ 76,00	„ 6,17	„ 8,39%	
Vb	155–157°	Eg	$C_{20}H_{18}N_2O_2$	Ber. C 75,45	H 5,70	N 8,78%	10,72
				Gef. „ 75,13	„ 5,76	„ 8,64%	
Vc'	135–137°	30-proz. A	$C_{18}H_{22}N_2O_6$	Ber. C 59,66	H 6,12	N 7,73%	11,84
				Gef. „ 59,52	„ 5,94	„ 7,79%	
Vc	196–197°	Er	$C_{16}H_{18}N_2O_5$	Ber. C 60,40	H 5,70	N 8,81%	10,62
				Gef. „ 60,29	„ 5,69	„ 8,89%	
VII	227–228°	Dx	$C_{14}H_{13}N_3O_4$	Ber. C 58,53	H 4,56	N 14,63%	7,40
				Gef. „ 58,60	„ 4,49	„ 14,52%	
VIII	235–236°	MCS	$C_{16}H_{11}ClN_2O_2$	Ber. Cl 11,87	N 9,38%		9,32
				Gef. „ 11,69	„ 9,45%		
IX	274–277°	MCS	$C_{16}H_{11}N_3O_4$	Ber. C 62,14	H 3,59	N 13,59%	
				Gef. „ 61,77	„ 3,83	„ 13,48%	
VIa	131–134°	Eg	$C_{15}H_{16}N_2O_2$	Ber. N 10,93%			
				Gef. „ 10,95%			
VIa	216–217°	Eg	$C_{14}H_{14}N_2O_2$	Ber. C 69,41	H 5,83	N 11,56%	11,54
				Gef. „ 69,57	„ 5,86	„ 11,76%	
X'	164–167°	MCS/A	$C_{21}H_{16}N_2O_2$	Ber. N 8,53%			
				Gef. „ 8,60%			
X	237–239°	Eg	$C_{20}H_{14}N_2O_2$	Ber. C 76,42	H 4,49	N 8,91%	
				Gef. „ 76,44	„ 4,57	„ 9,10%	
XXII	176–177°	Eg	$C_{20}H_{21}N_3O_5S$	Ber. C 57,82	H 5,10	N 10,11	S 7,72%
				Gef. „ 57,51	„ 5,12	„ 9,82	„ 7,50%
XXII	201–205°	A	$C_{19}H_{19}N_3O_5S$	Ber. C 56,85	H 4,77	N 10,47	S 7,99%
				Gef. „ 56,86	„ 4,79	„ 10,39	„ 8,02%

*) A = Äthanol, Dx = Dioxan, Eg = Essigsäure, Er = Essigsäure-äthylester, MCS = Methylcellosolve.

XXI'. Durch Kuppeln von diazotiertem 2-Bis-mesylamino-5-methyl-anilin mit 4-Methylphenol. Smp. (aus Äthanol) 204° (unscharf).

$C_{16}H_{19}N_3O_5S_2$	Ber. C 48,35	H 4,82	N 10,57	S 16,13%
	Gef. „ 48,89	„ 4,86	„ 11,03	„ 17,33%

B. Metallkomplexe. – Die 1:2-Komplexe wurden durch Metallisieren der Liganden mit Chrom(III)- oder Kobalt(II)-acetat in Formamid in bekannter Weise dargestellt.

Zur Trennung wurden je 10–15 g der Rohkomplexe an Alox¹²⁾ mit Äthanol chromatographiert, wobei jeweils der vorlaufende Hauptkomplex zuerst abgetrennt und aufgearbeitet wurde. Die verbleibenden, langsamere wandernden Nebenzone(n) wurden mechanisch isoliert, die Adsorbate mit Methanol kalt eluiert und die Eluate im Rotavapor bei ca. 10° eingedampft. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Die in dieser Weise gesammelten noch rohen Nebenkomplexe wurden weitere Male (je nach Reinheitsgrad) in gleicher Weise bis zur chromatographischen Einheitlichkeit chromatographiert.

Für die Isolierung der Nebenkomplexe aus VIa wurden die Hauptkomplexe wie oben chromatographisch roh abgetrennt, die verbleibenden Zonen mit Methanol eluiert und gesamthaft ge-

¹²⁾ Nach Brockmann, Aktivitätsstufe II–III. E. Merck A.G., Darmstadt.

sammelt. Nachdem insgesamt ca. 150 g Rohkomplex auf diese Weise in einzelnen Ansätzen vom Hauptkomplex befreit worden waren, wurden die methanolischen Eluate sorgfältig im Vakuum (Rotavapor) eingedampft und erneut an Alox mit Äthanol als Laufmittel chromatographiert.

Wo nichts anderes vermerkt, wurden die Komplexe schliesslich aus ihrer stark eingeeengten äthanolischen Lösung durch Versetzen mit einer wässrigen CsCl-Lösung als Cäsiumsalze gefällt, nach Filtrieren und Trocknen mehrere Male mit Äther extrahiert¹³⁾ und schliesslich im Hochvakuum bei ca. 150° getrocknet.

Analysen der Cr-Komplexe sowie der Co-Komplexe von VIa s. Tabelle 8.

Tabelle 8. *Analysen der 1:2-Metall-Azofarbstoff-Komplexe*
Cs-Salze, wenn nichts besonderes angegeben

Ligand	Kom- plex	Bruttoformel	Analyse
Va	A	C ₂₆ H ₂₀ CrCsN ₄ O ₄	Ber. C 49,00 H 3,16 Cr 8,16 N 8,79% Gef. „ 49,19 „ 3,33 „ 7,90 „ 8,76%
Va	B	C ₂₆ H ₂₀ CrCsN ₄ O ₄	Ber. C 49,00 H 3,16 Cr 8,16 N 8,79% Gef. ¹³⁾ „ 64,56 „ 8,00 „ 4,60 „ 5,05% Ber. Cr:N = 1:4 Gef. Cr:N = 1:4,08
Vb	A	C ₄₀ H ₃₂ CrCsN ₄ O ₄	Ber. C 58,76 H 3,95 Cr 6,36 N 6,85% Gef. „ 58,20 „ 4,11 „ 6,37 „ 6,83%
Vb	B	C ₄₀ H ₃₂ CrCsN ₄ O ₄	Ber. C 58,76 H 3,95 Cr 6,36 N 6,85% Gef. „ 57,84 „ 3,80 „ 6,08 „ 6,84%
Vc	A	C ₃₂ H ₃₂ CrCsN ₄ O ₁₀	Ber. C 47,01 H 3,95 Cr 6,36 N 6,85% Gef. „ 46,94 „ 3,95 „ 6,16 „ 6,71%
Vc	B	¹⁴⁾	
VII	A	C ₂₈ H ₂₂ CrCsN ₆ O ₈	Ber. C 44,96 H 3,52 Cr 6,49 N 10,49% Gef. „ 44,89 „ 3,49 „ 6,44 „ 10,44%
VII	B	¹⁴⁾	
VIII	A	C ₃₂ H ₁₈ ClCrCsN ₄ O ₄	Ber. C 49,38 H 2,33 Cr 6,68 N 7,20% Gef. „ 48,79 „ 2,78 „ 6,73 „ 6,93%
VIII	B	¹⁴⁾	
IX	A	C ₃₂ H ₁₈ CrCsN ₆ O ₈ , H ₂ O	Ber. C 47,0 H 2,5 Cr 6,4 N 10,3% Gef. „ 47,0 „ 2,5 „ 6,1 „ 10,4%
IX	B	C ₃₂ H ₁₈ CrCsN ₆ O ₈ , 6 H ₂ O	Ber. Cr 5,73 N 9,26% Gef. Cr 5,74 N 9,06% Ber. Cr:N = 1:6 Gef. Cr:N = 1:5,86
VIa	A	C ₂₈ H ₂₄ CrCsN ₄ O ₄	Ber. C 50,54 H 3,64 Cr 7,82 N 8,42% Gef. „ 51,00 „ 3,61 „ 7,76 „ 8,38%
VIa	A	Sulfoniumsalz ¹⁵⁾ C ₄₂ H ₄₇ CrN ₄ O ₆ S	Ber. C 64,0 H 6,0 Cr 6,6 N 7,1 S 4,1% Gef. „ 63,7 „ 6,0 „ 6,3 „ 7,0 „ 3,7%
VIa	B	C ₂₈ H ₂₄ CrCsN ₄ O ₄	Ber. C 50,5 H 3,6 Cr 7,82 N 8,42% Gef. „ 50,1 „ 3,6 „ 7,55 „ 8,29%

¹³⁾ Das verwendete Alox enthielt eine gewisse Menge einer hochviskosen Verunreinigung, die sich auf Grund massenspektroskopischer Untersuchungen als ein Gemisch von hochmolekularen Paraffinen erwies. Diese Verunreinigung gelangte im Verlauf der Aufarbeitung in die Komplexe und verlieh ihnen zu hohe C-Werte bzw. zu niedere N- und Metall-Werte. Diese Verunreinigung fällt besonders dort stark ins Gewicht, wo das alkoholische Eluat bei einem grossen Volumen nur sehr geringe Mengen an Komplex enthält. Die Analysenwerte für die Verbindung Va (Komplex B), die wir in Unkenntnis dieses Zusammenhangs noch nicht mit Äther behandelt hatten, sind entsprechend unbefriedigend ausgefallen. Da jedoch ihr Cr:N-Verhältnis gut auf den erwarteten 1:2-Komplex stimmt, wurden sie trotzdem angeführt.

¹⁴⁾ Nicht analysiert. Charakterisiert durch Elektronenspektren und Elektrophorese.

¹⁵⁾ Durch Fällen des Natriumsalzes in Äthanol mit einer wässrigen Lösung von (2,5-Dihydroxyphenyl)-di-*n*-butylsulfoniumchlorid.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Ligand	Kom-plex	Bruttoformel	Analyse					
VIa	B	Sulfoniumsalsz ¹⁵⁾ C ₄₂ H ₄₇ CrN ₄ O ₆ S	Ber. C 64,02	H 6,01	Cr 6,60	N 7,11	S 4,07%	
			Gef. „ 63,4	„ 6,06	„ 6,44	„ 6,89	„ 4,29%	
VIa	C	Na-Salz C ₂₆ H ₂₄ CrN ₄ NaO ₄	Ber. N 10,08%	Gef. N 9,80%				
VIa	D	C ₂₈ H ₂₄ CrCsN ₄ O ₄	Ber. C 50,54	H 3,64	Cr 7,82	N 8,42%		
			Gef. „ 50,54	„ 3,77	„ 7,80	„ 8,12%		
VIa	E ¹⁴⁾							
VIb	A ¹⁶⁾	C ₂₈ H ₂₄ CrCsN ₄ O ₁₂	Gef. C 32,3	H 2,7	Cr 5,0	N 5,4%		
			Ber. N:C:Cr = 4:28:1					
			Gef. N:C:Cr = 4:27,9:1,0					
VIb	B ¹⁴⁾							
VIc	A	C ₂₄ H ₁₂ CrCsN ₈ O ₁₂	Ber. C 36,52	H 1,53	Cr 6,59	N 14,20%		
			Gef. „ 36,84	„ 1,68	„ 6,50	„ 13,92%		
VIc	B ¹⁴⁾							
VI d		C ₂₄ H ₁₆ CrCsN ₄ O ₄ · 1/2 H ₂ O	Ber. C 46,60	H 2,77	Cr 8,42	N 9,05	H ₂ O 1,46%	
			Gef. „ 46,85	„ 2,84	„ 8,12	„ 8,95	„ 1,93%	
X	A	C ₄₀ H ₂₄ CrCsN ₄ O ₄	Ber. C 59,35	H 2,99	Cr 6,42	N 6,92%		
			Gef. „ 59,10	„ 2,88	„ 6,42	„ 6,89%		
X	B	C ₄₀ H ₂₄ CrCsN ₄ O ₄	Ber. C 59,35	H 2,99	Cr 6,42	N 6,92%		
			Gef. „ 58,66	„ 3,55	„ 5,46	„ 7,26%		
X	C	C ₄₀ H ₂₄ CrCsN ₄ O ₄ · H ₂ O	Ber. C 58,05	H 3,17	Cr 6,28	N 6,77%		
			Gef. „ 58,3	„ 3,3	„ 6,10	„ 6,81%		
X	D	C ₄₀ H ₂₄ CrCsN ₄ O ₄	Ber. C 59,35	H 2,99	N 6,92%			
			Gef. „ 59,34	„ 3,18	„ 6,96%			
X	E	C ₄₀ H ₂₄ CrCsN ₄ O ₄	Ber. Cr 6,42	N 6,92%			Gef. Cr 6,57	N 6,57%
XXI	A	C ₃₀ H ₃₀ CrCsN ₆ O ₆ S ₂ · 1/2 H ₂ O	Ber. C 43,48	H 3,77	Cr 6,28	N 10,14	S 7,74%	
			Gef. „ 43,44	„ 3,76	„ 6,16	„ 10,20	„ 7,64%	
XXI	B ¹⁴⁾							
XXII	A	C ₃₈ H ₃₄ CrCsN ₆ O ₁₀ S ₂ · 1/2 H ₂ O	Ber. C 45,97	H 3,55	Cr 5,24	N 8,47	S 6,46%	
			Gef. „ 45,68	„ 3,59	„ 5,25	„ 8,47	„ 6,35%	
XXII	B	C ₃₈ H ₃₄ CrCsN ₆ O ₁₀ S ₂ · 1/2 H ₂ O	Ber. C 45,97	H 3,55	Cr 5,24	N 8,47	S 6,46%	
			Gef. „ 45,6	„ 3,6	„ 5,1	„ 8,3	„ 6,1 %	
		1:2-Co ^{III} -Komplexe aus						
VIa	A	C ₂₈ H ₂₄ CoCsN ₄ O ₄	Ber. C 50,25	H 3,60	Co 8,77	N 8,33%		
			Gef. „ 49,86	„ 3,46	„ 8,93	„ 8,34%		
VIa	B		Gef. Co 6,88	N 7,09%				
			Ber. N:Co = 4:1	Gef. N:Co = 4:0,922				

Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. *H. Wagner*, die Elektronen-, die IR.- und die NMR.-Spektren sowie die pK^*_{MCS} -Werte den Herren *K. O. Alt*, Dr. *H. Fritz* und Dr. *H. Sauter* unserer Gruppe Spektroskopie. – Für anregende Diskussionen danke ich den Herren *H. Bosshard*, Dr. *E. Pretsch* und Dr. *E. Steiner*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Zollinger*, Supplementum zu *Chimia* 1968, 3. Intern. Farbensymposium, Seite 9.
- [2] *R. Grieb*, Inaugural-Dissertation, Universität Zürich, 1967.
- [3] *H. Jaggi*, *Helv.* 51, 580 (1968).
- [4] *H. Baumann & R. H. Hensel*, *Fortschr. chem. Forschung* 7, (1967); *L. F. & M. Fieser*, Lehrbuch der organischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1960.

¹⁶⁾ Wegen zu hoher Löslichkeit in Wasser konnte der Komplex nicht salzfrei erhalten werden.

- [5] G. Schetty, *Chimia* 18, 244 (1964).
[6] E. J. Haselbach, Dissertation Nr. 3969, ETH Zürich, 1967.
[7] G. Schetty & W. Kuster, *Helv.* 44, 2193 (1961); G. Schetty, *Helv.* 43, 1026 (1962); 45, 1095 (1962); 46, 1132 (1963); 47, 921 (1964).
[8] H. C. Mez, *Z. El.-Chem.* 72, 389 (1968).
[9] C. J. Brown, *Acta cryst.* 21, 146 (1966).
[10] C. J. Brown, *Acta cryst.* 21, 153 (1966).
[11] H. Hope, *Acta cryst.* 25, 1849 (1969).
[12] E. L. Eichhom, *Acta cryst.* 12, 746 (1959).
[13] A. G. Amit & H. Hope, *Acta chem. scand.* 20, 835 (1966).
[14] C. T. Grainger & J. F. McConell, *Acta cryst.* 25, 1962 (1969).
[15] Sun' Ichiro Ooi, D. Carter & Q. Fernando, *Chem. Commun.* 1967, 1301.
[16] J. A. J. Jarvis, *Acta cryst.* 14, 961 (1961).
[17] A. Burawoy, A. G. Salem & A. R. Thompson, *J. chem. Soc.* 1952, 4793; 1953, 1443.
[18] A. H. Berrie, P. Hampson, S. W. Longworth & A. Mathias, *J. chem. Soc.* 1968, 1308.
[19] M. V. Sidgwick, *Ann. Reports* 31, 40 (1934).
[20] H. Zollinger, «Azo and Diazo Chemistry», S. 322, Interscience Publisher Inc., New York; Interscience Publisher Ltd., London 1961.
[21] Heinosuke Yasuda & Hiroshi Midorikava, *J. org. Chemistry* 31, 1722 (1966); V. N. Drozd, V. J. Sějcěnko & V. N. Postnov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. khim.* 1965, 1888; F. A. Snavely & C. H. Yoder, *J. org. Chemistry* 33, 513 (1968).
[22] V. Bekárek, K. Rothschein, P. Vetěšnik & M. Večeřa, *Tetrahedron Letters* 1968, 3711; W. R. Brode, I. L. Seldin, P. E. Spoerri & G. M. Wyman, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 2762 (1955); J. N. Ospenson, *Acta chem. scand.* 4, 1351 (1950); 5, 491 (1951).
[23] G. Schetty, *Helv.* 50, 1039 (1967).
[24] V. Prelog & P. Wieland, *Helv.* 27, 1127 (1944).
[25] D. Felix & A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 80, 197 (1968).
[26] M. Raban, F. B. Jones & G. W. J. Kenney, jr., *Tetrahedron Letters* 1968, Nr. 49, 5055.
[27] J. C. Speakman, *Acta cryst.* 6, 784 (1953).
[28] J. D. Bell, H. C. Freeman & Ailsa M. Wood, *Chem. Commun.* 1969, 1441.
[29] A. H. Clark & A. Haaland, *Chem. Commun.* 1969, 912.
[30] H. C. Freeman, J. C. Schoone & J. G. Sime, *Acta cryst.* 18, 831 (1965).
[31] G. Schetty, *Helv.* 51, 505 (1968); G. Schetty & M. Eder, *Helv.* 51, 1882 (1968).
[32] G. Schetty, *Helv.* 52, 1016 (1969).
[33] P. Weselsky & R. Benedikt, *Liebigs Ann. Chem.* 196, 339 (1878).

172. Thermal Interconversion of Phenylcarbene and Tropyliene

Preliminary communication¹⁾

by C. Wentrup and K. Wilczek

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne

(22. VII. 70)

Summary. Phenylcarbene and tropyliene interconvert in the gas-phase, as evidenced by the formation of stilbene and heptafulvalene (**5**) from both at 300°. Heptafulvalene itself rearranges to stilbene and anthracene above 500°. Phenylcarbene, but not tropyliene, undergoes ring contraction to fulvenallene (**9**) at 900°. Formation of fluorene from diphenylcarbene involves a complete ring expansion to 2-phenyltropyliene (**14**), and subsequent ring contraction to 2-biphenylcarbene (**15**).

¹⁾ A detailed paper will probably be published in *Helv.*