

- [5] *R. R. Renshaw & E. W. Shand*, J. Amer. chem. Soc. *54*, 1474 (1932).  
[6] *G. N. Pershin, N. N. Suworov, Zh. D. Ovchinnikova & S. N. Milovanova*, Farmakol. i Toksikol. (Russian) *20*, 48 (1956); *A. F. Bekhli & M. B. Braude*, Med. Prom. (SSSR) *16* (12), 7 (1962).  
[7] *Frederik C. Coop*, German pat. 1,117,600, Nov. 23, 1961.  
[8] *R. R. Renshaw & W. D. Armstrong*, J. biol. Chemistry *103*, 187 (1933).  
[9] *K. C. Wong & J. P. Long*, J. Pharmacol. exptl. Therap. *137*, 70 (1962).

## 11. Über siliciumaromatische Verbindungen

### III. Trimethylsilyl- und Triphenylsilyl-substituierte Farbstoffe der Anthrachinonreihe

von **H. Hopff, J. M. Deuber, P. Gallegra** und **A. Said**

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Technisch-Chemisches Laboratorium

(22. X. 70)

*Summary.* The influence of the presence of trimethylsilyl and triphenylsilyl groups in substituents of anthraquinone on the properties of anthraquinone vat, acid, and dispersion dyes was investigated.

In früheren Mitteilungen [1] [2] haben wir über Trimethylsilylphtalsäuren und davon abgeleitete Farbstoffe aus der Reihe der Phtaleine, Phtalocyanine und Chino-phtalone berichtet. Die vorliegende Arbeit dehnt diese Untersuchung auf Anthra-chinonfarbstoffe aus (s. auch [3] [4] [5]), und zwar sowohl auf Küpen- wie auf Säure- und Dispersionsfarbstoffe.

**1. Küpenfarbstoffe.** – Als einfachster Typ der Küpenfarbstoffe wurden die Acylamino-anthrachinone aus verschiedenen Amino-anthrachinonen und trimethylsilylsubstituierten Mono- und Dicarbonsäuren gewählt. Tabelle 1 zeigt die von uns benützten, teilweise neuen Carbonsäuren, Tabelle 2 die verwendeten Amino-anthra-chinone.

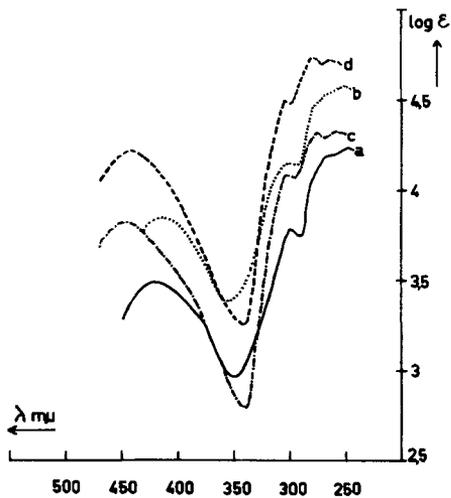
Die Farbstoffe wurden in bekannter Weise durch Umsetzung der Carbonsäure-chloride mit den Amino-anthrachinonen in siedendem *o*-Dichlorbenzol hergestellt.

Die zum Vergleich hergestellten Farbstoffe mit Acyl = *t*-Butylbenzoyl zeigten sämtlich eine wesentlich geringere Affinität zu Baumwolle sowie geringere Lichtecht-heit. Verglichen mit den Farbstoffen ohne Silylreste lassen die Silylgruppen enthal-tenden Farbstoffe in den UV.-Absorptionsspektren fast keine Verschiebung des Ab-sorptionsmaximums erkennen (s. Figur).

Die Maxima liegen bei beiden Verbindungsarten, trimethylsilyl- und *t*-butyl-substituierten, praktisch an gleicher Stelle, 301–304 nm. Nur bei höheren Wellen-längen tritt eine leichte bathochrome Verschiebung von 5 nm bei den *t*-butyl-substi-tuierten Verbindungen ein. Daraus ergibt sich, dass die Trimethylsilylgruppe und die *t*-Butylgruppe praktisch dieselbe Elektronendonatorwirkung auf den Kern bewirken.

Tabelle 1. *Verwendete Mono- und Dicarbonsäuren*

Car- bon- säure	Formel	Aus- beute in %	Lit.	Car- bon- säure	Formel	Aus- beute in %	Lit.
1		83,0	[6]	7		90,5	[2]
2		77,2	[7]	8		–	–
3		69,1	[3]	9		90,0	[5]
4		70,6	[7]	10		94,0	[5]
5		83,0	[8]	11		96,0	[5]
6		92,0	[2]				



UV.-Spektrum in Chloroform von:

a) MM 3 ———

b) MM 1 ······

c) DM 4 - - - - -

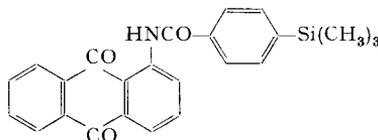
d) DM 1 - · - · - ·

Tabelle 2. *Verwendete Aminoanthrachinone*

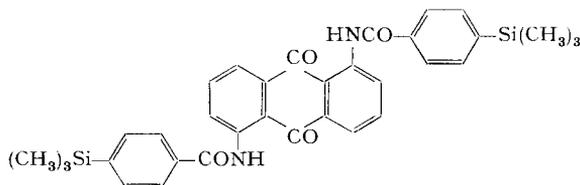
1. 1-Aminoanthrachinon	A	7. 1-Amino-4-oxyanthrachinon	G
2. 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon	B	8. 1-Amino-4-methoxyanthrachinon	H
3. 1-Amino-4-benzoylamino-anthrachinon	C	9. 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrimid	I
4. 1,5-Diaminoanthrachinon	D	10. Diaminoanthrarufin	K
5. 1,4-Diaminoanthrachinon	E	11. Indanthrentürkisblau 3GK	L
6. 4-Amino-1,9-anthrapyrimidin	F	12. 5-Amino-1,9-anthrapyrimidin	M

Es wurden vier Typen von Farbstoffen hergestellt:

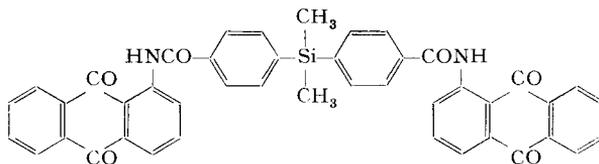
MM: Typus Monoaminoanthrachinon + Monocarbonsäurechlorid



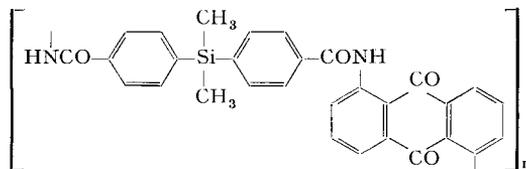
DM: Typus Diaminoanthrachinon + Monocarbonsäurechlorid, entsprechend Indanthregelb GK



MD: Typus Monoaminoanthrachinon + Dicarbonsäurechlorid, entsprechend Indanthregelb 5 GK



DD: Typus Diaminoanthrachinon + Dicarbonsäurechlorid



Ausser den oben erwähnten Acylaminoanthrachinonen wurde aus *p*-Trimethylsilyl-benzoesäurechlorid durch Erhitzen mit Indigo in Nitrobenzol, unter Zusatz von Kupferpulver, ein siliciumhaltiger Küpenfarbstoff E1, entsprechend dem Cibagelb 3G-Typus, erhalten.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die hergestellten Farbstoffe und ihrer Färbung auf Baumwolle.

Da erfahrungsgemäss die Affinität von Acylamino-anthrachinonen mit der Zahl der Säureamidgruppen steigt, haben wir auch Derivate der noch nicht beschriebenen, in Tab. 4 aufgeführten Tri- und Tetracarbonsäuren mit Silylgruppen hergestellt.

Die hergestellten Acylaminoanthrachinonfarbstoffe sind in Tabelle 5 zusammengefasst (MT = von Tricarbonsäuren abgeleitete Farbstoffe; MTe = von Tetracarbonsäuren abgeleitete Farbstoffe).

Tabelle 3. *Farbstoffe aus Trimethylsilyl-mono- und dicarbonsäuren*

Literatur: [3], wenn nichts anderes angegeben

Farbstoff	Carbon-säure	Amin-komponente	Farbe	Küpe	Smp. °C	Färbung auf Baumwolle	Lit.
MM 1	1	A	gelb	bordeaux	209–11	gelb	
MM 2	1	F	zitronengelb	bordeaux	239–41	grünstichiges Gelb	
MM 3	5	A	gelb	bordeaux	217–19	gelb	
DM 1	1	D	gelb	violett	257–60	rotstichiges Gelb	
DM 2	1	I	schwarz	braun	Zers. 350	grau	
DM 3	1	K	violettglänz.	gelbbraun	Zers. 345	rotstichiges Blau	
DM 4	5	D	goldgelb	bordeaux	Zers. 334	rotstichiges Gelb	
DM 5	10	D	gelb	bordeaux	283	rotstichiges Gelb	[5]
DM 6	11	D	goldgelb	bordeaux	über 350	rotstichiges Gelb	[5]
MD 1	2	A	goldgelb	bordeaux	–	grünstichiges Gelb	
MD 2	2	B	orange	bordeaux	Zers. 344	gelb	
MD 3	2	C	orangerot	orange	Zers. 351	bordeaux	
MD 4	2	F	gelbgrün	bordeaux	312–14	trübes Olive	
MD 5	2	G	dunkelrot	rotbraun	278–81	rosarot	
MD 6	2	H	braunrot	rotbraun	195–97	rotstichiges Orange	
MD 7	3	A	gelb	bordeaux	Zers. 345	rotstichiges Gelb	
MD 8	4	A	orange gelb	bordeaux	315–18	rotstichiges Gelb	
MD 9	4	B	orange gelb	bordeaux	Zers. 356	goldgelb	
MD 10	4	H	rot	rotbraun	318–20	rotstichiges Orange	
MD 11	6	A	gelb	bordeaux	Zers. 356	zitronengelb	
MD 12	6	B	gelb	bordeaux	Zers. 350	rotstichiges Gelb	
MD 13	7	A	gelb	bordeaux	Zers. 348	gelb	
MD 14	7	B	gelb	violett	Zers. 354	orange	
MD 15	8	F	grün	bordeaux	über 350	grünstichiges Gelb	[5]
MD 16	6	F	grün	bordeaux	über 350	grünstichiges Gelb	[5]
MD 17	9	F	dunkelgrün	rotbraun	über 350	gelb	[5]
MD 18	9	A	ocker	rotbraun	über 350	gelb	[5]
MD 19	9	B	braungelb	violett	über 350	rotstichiges Gelb	[5]
DD 1	2	D	orange	violett	Zers. 320	orange	
DD 2	2	E	weinrot	bordeaux	Zers. 342	blau stichiges Rot	
DD 3	2	I	schwarz	braun	Zers. 355	stumpfes Braun	
DD 4	8	E	rotbraun	blau	über 350	gelbstichiges Braun	[5]
DD 5	6	E	rotbraun	blau	über 350	gelbstichiges Braun	[5]
DD 6	9	E	braunrot	braunviolett	über 350	gelbstichiges Braun	[5]
DD 7	8	D	orangebraun	grau	über 350	rotstichiges Gelb	[5]
DD 8	6	D	braungelb	violett	über 350	trübes Gelb	[5]
DD 9	9	D	dunkelgrün	bordeaux	über 350	rotstichiges Gelb	[5]
E	1	1	Indigo gelb	bordeaux	250–51	grünstichiges Gelb	

Tabelle 4. *Verwendete Tri- und Tetracarbonsäuren*

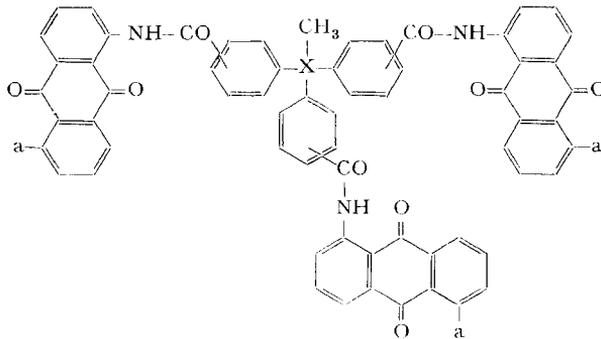
Carbonsäure	Formel	Ausbeute in %	Lit.
12	$\text{CH}_3\text{-Si}\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}\right)_3$	78,0	[5]
13	$\text{CH}_3\text{-Si}\left(\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})\right)_3$	78,0	[5]
14	$\text{CH}_3\text{-C}\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}\right)_3$	50,0	[5]
15	$\text{CH}_3\text{-C}\left(\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})\right)_3$	10,0	[5]
16	$\text{Si}\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}\right)_4$	61,7	[4]
17	$\text{Si}\left(\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})\right)_4$	72,4	[4]

 Tabelle 5. *Farbstoffe aus siliciumhaltigen Tri- und Tetracarbonsäuren*

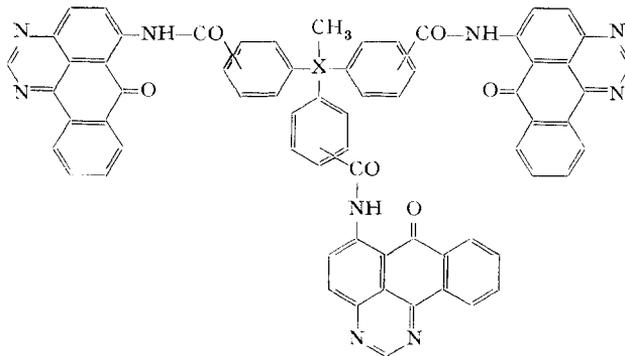
Farbstoff	Carbonsäure	Aminkomponente	Farbe	Küpe	Smp. °C	Färbung auf Baumwolle	Lit.
MT 1	12	A	gelb	bordeaux	240	gelb	[5]
MT 2	14	A	dunkelgelb	bordeaux	über 350	rotstichiges Gelb	
MT 3	13	A	gelb	bordeaux	269	gelb	
MT 4	15	A	hellgrün	rotbraun	über 350	trübes Gelb	
MT 5	12	B	orange	bordeaux	283	gelb	
MT 6	14	B	orange	bordeaux	über 350	rotstichiges Gelb	
MT 7	13	B	hellgrün	bordeaux	297	trübes Gelb	
MT 8	15	B	gelbbraun	bordeaux	über 350	trübes Orange	
MT 9	12	F	dunkelgrün	rotbraun	285	grünstichiges, trübes Gelb	
MT 10	14	F	grün	bordeaux	über 350	grünstichiges Gelb	
MT 11	13	F	hellbraun	bordeaux	352	grünstichiges Gelb	
MT 12	15	F	rotbraun	braun	über 350	gelbstichiges Grün	
MTe 1	16	A	gelb	kirschrot	Zers.	gelb	[4]
MTe 2	16	H	orange	blaurot	Zers.	rotstichiges Gelb	
MTe 3	16	F	gelb	braunrot	Zers.	grünstichiges Gelb	
MTe 4	16	M	gelbbraun	braunrot	Zers.	rotstichiges Gelb	
MTe 5	16	C	dunkelrot	braunrot	Zers.	gelbstichiges Rot	
MTe 6	16	B	gelborange	blaurot	Zers.	rotstichiges Gelb	
MTe 7	16	L	blau	blauviolett	Zers.	blau	
MTe 8	17	A	gelb	kirschrot	Zers.	rotstichiges Gelb	
MTe 9	17	H	orange	dunkelrot	Zers.	rotstichiges Gelb	
MTe 10	17	F	gelbbraun	braun	Zers.	–	
MTe 11	17	M	gelbbraun	braunrot	Zers.	rotstichiges Gelb	
MTe 12	17	C	dunkelrot	braunrot	Zers.	blaustichiges Orange	
MTe 13	17	B	orangegelb	blaurot	Zers.	rotstichiges Gelb	
MTe 14	17	L	blau	blauviolett	Zers.	blau	

Formeln der Farbstoffe:

MT: Typus Monoaminoanthrachinon + Tricarbonsäurechlorid (MT1–MT12)



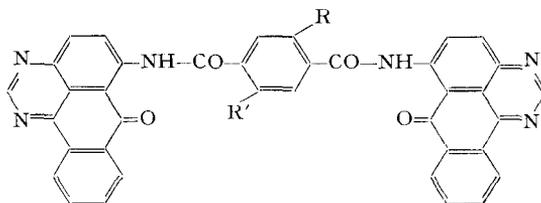
Farbstoff MT 1	X = Si	<i>p</i> -Isomer	a = H
Farbstoff MT 2	X = C	<i>p</i> -Isomer	a = H
Farbstoff MT 3	X = Si	<i>m</i> -Isomer	a = H
Farbstoff MT 4	X = C	<i>m</i> -Isomer	a = H
Farbstoff MT 5	X = Si	<i>p</i> -Isomer	a = NH.CO.Ph
Farbstoff MT 6	X = C	<i>p</i> -Isomer	a = NH.CO.Ph
Farbstoff MT 7	X = Si	<i>m</i> -Isomer	a = NH.CO.Ph
Farbstoff MT 8	X = C	<i>m</i> -Isomer	a = NH.CO.Ph



Farbstoff MT 9	X = Si	<i>p</i> -Isomer
Farbstoff MT 10	X = C	<i>p</i> -Isomer
Farbstoff MT 11	X = Si	<i>m</i> -Isomer
Farbstoff MT 12	X = C	<i>m</i> -Isomer

Die Einführung von zwei Trimethylsilylgruppen in den Benzolkern nach *Wurtz-Fittig* ist bisher nicht gelungen [9]. Wir fanden, dass sich 2,5-Dichlor-*p*-xylol nach dieser Methode mit über 75% Ausbeute zu 2,5-Bis-trimethylsilyl-*p*-xylol umsetzen lässt.

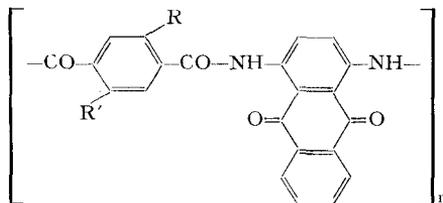
Die daraus durch Permanganatoxydation erhaltene 2,5-Bis-trimethylsilyl-terephthalsäure wurde zur Synthese der folgenden Farbstoffe verwendet, die mit den entsprechenden nicht und mit monotrimethylsilylsubstituierten Farbstoffen verglichen wurden.



Farbstoff MD 15  
Farbstoff MD 16  
Farbstoff MD 17

R = H  
R = H  
R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

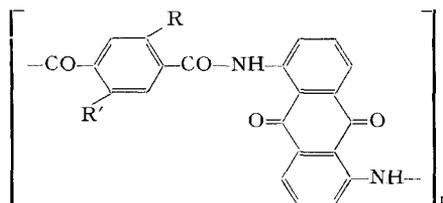
R' = H  
R' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
R' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



Farbstoff DD 4  
Farbstoff DD 5  
Farbstoff DD 6

R = H  
R = H  
R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

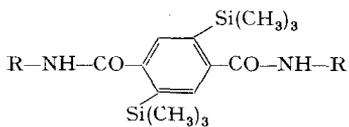
R' = H  
R' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
R' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



Farbstoff DD 7  
Farbstoff DD 8  
Farbstoff DD 9

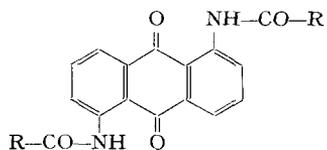
R = H  
R = H  
R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

R' = H  
R' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
R' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



Farbstoff MD 18  
Farbstoff MD 19

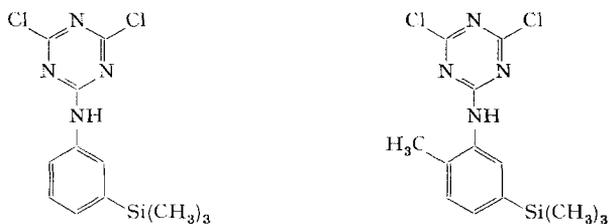
R = 1-Aminoanthrachinon  
R = 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon



Farbstoff DM 5  
Farbstoff DM 6

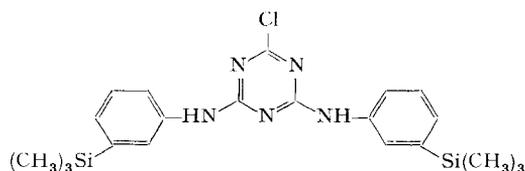
R = 2,4-Bis-trimethylsilyl-benzoylchlorid  
R = 2,6-Bis-trimethylsilyl-benzoylchlorid

Als weitere Klasse siliciumhaltiger Küpenfarbstoffe wurden einige Triazinylaminoanthrachinone aus folgenden zwei Dichlortriazinen, die aus Cyanurchlorid und den entsprechenden trimethylsilylsubstituierten Anilinen erhalten worden waren hergestellt:



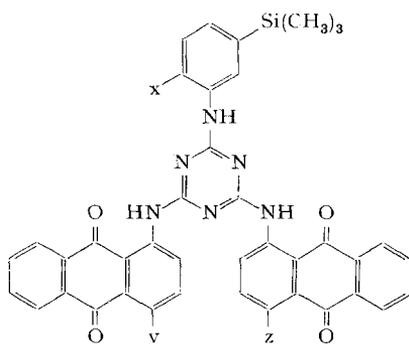
2,4-Dichlor-6-(3-trimethylsilylphenylamino)-*sym*-triazin und  
2,4-Dichlor-6-(2-Methyl-5-trimethylsilylphenylamino)-*sym*-triazin.

Überraschenderweise wurde durch Umsetzen von Cyanurchlorid mit zwei Molekeln *m*-Aminophenyltrimethylsilan in Wasser bei 0–5° die Diamino-Verbindung erhalten, d.h. auch das zweite Chloratom des Cyanurchlorids wurde bei 0–5° glatt umgesetzt.



2-Chlor-4,6-bis-(3-trimethylsilylphenylamino)-*sym*-triazin

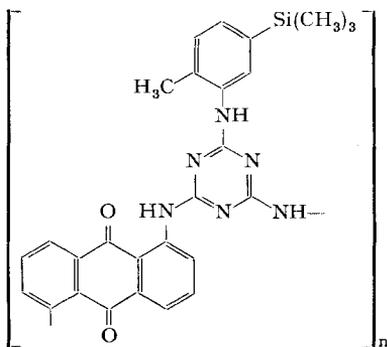
*Darstellung der Anthrachinontriazinfarbstoffe.* Eine Lösung der Aminoanthrachinone in *o*-Dichlorbenzol wurde mit den Triazinderivaten, fest oder gelöst in *o*-Dichlorbenzol, versetzt. Nach dem Kochen der Lösung fielen die Farbstoffe aus.



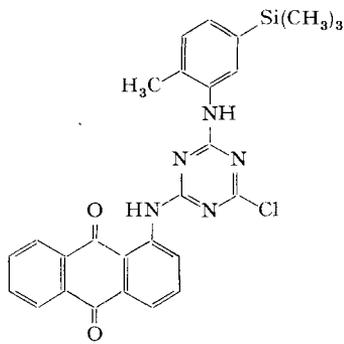
Farbstoff B 1  
Farbstoff B 2  
Farbstoff B 3  
Farbstoff B 4

x = H	y = H	z = H
x = CH <sub>3</sub>	y = H	z = H
x = CH <sub>3</sub>	y = OCH <sub>3</sub>	z = OCH <sub>3</sub>
x = CH <sub>3</sub>	y = OH	z = OH

*Farbe in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*  
gelbstichiges Orange  
gelb  
braunrot  
rotstichiges Orange

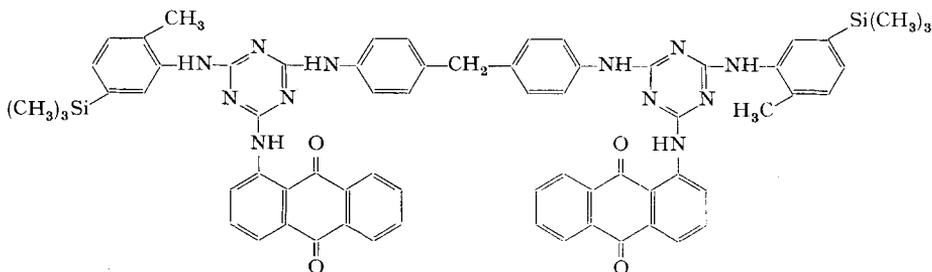


B 5  
Farbstoff B 5  
Farbstoff B 6



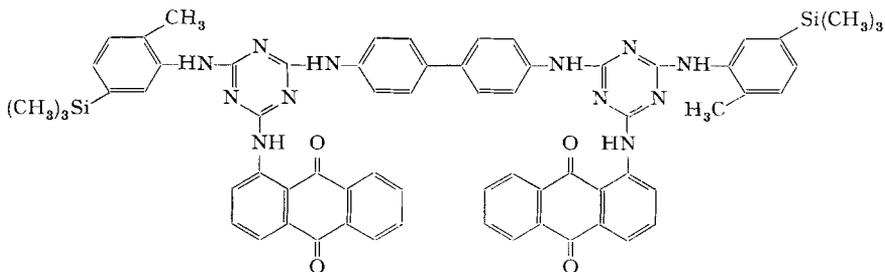
B 6  
grünstichiges Gelb  
gelborange

Die folgenden Farbstoffe sind durch Umsetzung von Farbstoff B6 mit Diaminen hergestellt worden:



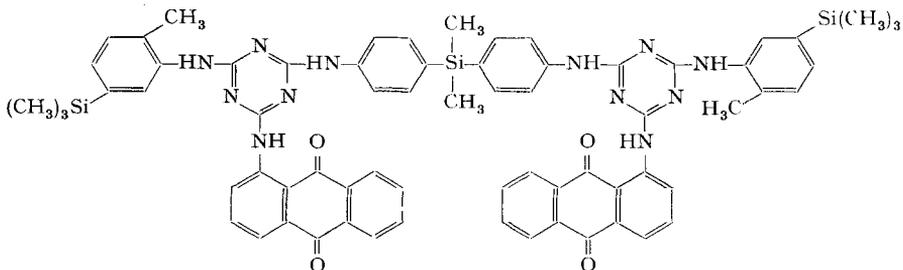
Farbstoff B 7

orange



Farbstoff B 8

orange



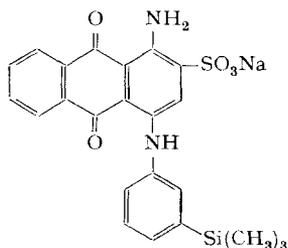
Farbstoff B 9

orangestichiges Gelb

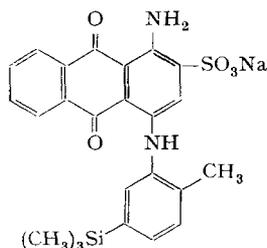
Trotz der Grösse ihrer Molekeln ist die Affinität der Farbstoffe B7, B8 und B9 auf Baumwolle gering. Die Nassechtheiten wurden aus diesem Grunde nicht näher untersucht.

**II. Saure Arylamino-anthrachinonfarbstoffe.** - Als typische Vertreter dieser Gruppe wurden drei Derivate der Bromaminsäure (1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfosäure) hergestellt. Nach Patentangaben [10] setzt sich diese Säure mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Soda und Kupfersulfat in wässriger Lösung bei 95-100° in wenigen Stunden um. Die Trimethylsilylgruppen enthaltenden Amine reagieren dabei langsamer.

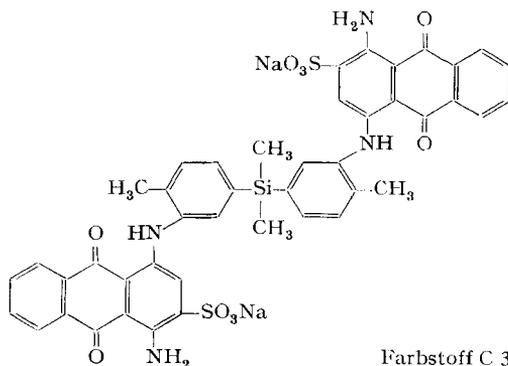
Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Kochzeit wurde bei der Herstellung von Farbstoff C1 aus Trimethylsilylanilin und Bromaminsäure studiert. Es waren nach 24 Std. 20%, nach 48 Std. 30% und nach 110 Std. 50% Farbstoff gebildet.



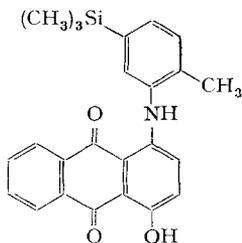
Farbstoff C 1



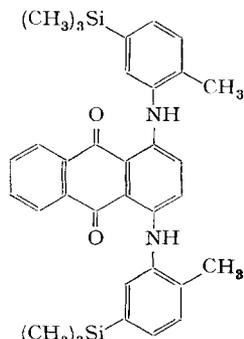
Farbstoff C 2



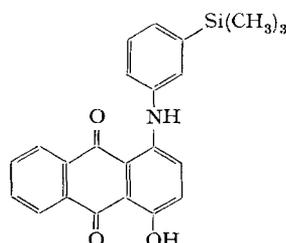
Farbstoff C 3



Farbstoff D 1



Farbstoff D 2



Farbstoff D 3

Die Echtheitseigenschaften dieser Farbstoffe sind denen der entsprechenden siliciumfreien Produkte sehr ähnlich.

**III. Dispersionsfarbstoffe** (Herstellung s. Exper. Teil). – Der Einfluss der Trimethylsilylgruppe bei Anthrachinon-Dispersionsfarbstoffen auf die Nassechtheiten wurde an den Farbstoffen D1 bis D3 untersucht.

Alle Farbstoffe ziehen auf Polyamid (Banlon-Trikot) ungenügend.

### Experimenteller Teil

**1. Silylierte Kohlenwasserstoffe.** – 1.1. *2,4-Bis-trimethylsilyl-toluol*. In einem 2-l-Vierhalskolben wurden 46 g (2 Mol) Na in 1000 ml Toluol bei 110° unter Rühren zerteilt. Ein Gemisch aus 108,6 g (1 Mol) Trimethylchlorosilan und 80,5 g (0,5 Mol) 2,4-Dichlortoluol wurde so eingetropfelt, dass die Temperatur auf dem Sdp. des Toluols blieb. Nach weiterem zweistündigen Erhitzen auf 110° wurde das Natriumchlorid abfiltriert, mit Toluol gewaschen und das Filtrat mit dem Wasch-Toluol unter vermindertem Druck destilliert: farblose Flüssigkeit, Sdp. 115–117°/9 Torr, Ausbeute: 38% d.Th.,  $n_D^{20} = 1,4972$ . IR.: 1120  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Ph); 1250, 860, 750  $\text{cm}^{-1}$  (SiMe<sub>3</sub>).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Si}_2$  (236,51) Ber. C 66,01 H 10,23% Gef. C 66,17 H 10,27%

*Analog wurden hergestellt* (Ausbeuten in Klammern angegeben):

1.2. *2,6-Bis-trimethylsilyl-toluol* (59%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 125–126°/9 Torr,  $n_D^{20} = 1,5102$ . IR.: 1120  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Ph); 1250, 860, 750  $\text{cm}^{-1}$  (SiMe<sub>3</sub>).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Si}_2$  (236,51) Ber. C 66,01 H 10,23% Gef. C 66,04 H 10,39%

1.3. *2,5-Bis-trimethylsilyl-p-xytol* (75%), aus Methanol weisse Plättchen, Smp. 71°. IR.: 1123  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Ph); 1258, 838, 760  $\text{cm}^{-1}$  (SiMe<sub>3</sub>).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Si}_2$  (250,54) Ber. C 67,11 H 10,46% Gef. C 67,17 H 10,25%

1.4. *Methyl-tri-p-tolyl-silan* (66%), weisse Kristalle aus Äthanol, Smp. 100,3° (Lit. [11]: Smp. 91–93°; [12]: Sdp. 197–200°/4 Torr). IR.: 1110  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Ph); 1250, 800  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Me).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Si}$  (316,52) Ber. C 83,48 H 7,64% Gef. C 83,24 H 7,68%

1.5. *Methyl-tri-m-tolyl-silan* (45%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 214–216°/11 Torr, 174–175°/1 Torr,  $n_D^{20} = 1,5946$ . IR.: 1120  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Ph); 1257, 800  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Me).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Si}$  (316,52) Ber. C 83,48 H 7,64% Gef. C 82,99 H 7,41%

**2. Säuren** (Ausbeuten und pK der wässrigen Lösung in Klammern angegeben). – 2.1. *2,4-Bis-trimethylsilyl-benzoesäure* (42%, pK 7,00). 190 g (1,2 Mol) Kaliumpermanganat wurden portionenweise zu einer auf dem Wasserbad erhitzten Lösung von 89,9 g (0,38 Mol) 2,4-Bis-trimethylsilyl-toluol in 250 ml Wasser und 525 ml Pyridin gegeben. Nach einer Stunde weiterem Erhitzen wurde der Überschuss an Kaliumpermanganat mit Methanol zerstört. Nach Filtration und Ansäuern mit Salzsäure wurde die ausgefallene Säure abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Smp. 139°. IR.: 1115  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Ph); 1245, 835, 750  $\text{cm}^{-1}$  (SiMe<sub>3</sub>). 1695  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_2$  (266,49) Ber. C 58,59 H 8,32% Gef. C 58,90 H 8,29%

*Analog wurden hergestellt*:

2.2. *2,6-Bis-trimethylsilyl-benzoesäure* (60%, pK 7,21). Aus Methanol/Wasser Kristalle vom Smp. 149–150°. IR.: 1100  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Ph); 1250, 835, 750  $\text{cm}^{-1}$  (SiMe<sub>3</sub>), 1690  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_2$  (266,49) Ber. C 58,59 H 8,32% Gef. C 58,87 H 8,44%

2.3. *2,5-Bis-trimethylsilyl-terephthalsäure* (83%, pK 6,32 und 8,08). Nach Kristallisation aus Methanol, dann aus Schwefelkohlenstoff feine Nadeln vom Smp. 325° (Zers.). IR.: 1100  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Ph); 1255, 835, 760  $\text{cm}^{-1}$  (SiMe<sub>3</sub>). 1695  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Si}_2$  (310,51) Ber. C 54,15 H 7,14% Gef. C 54,08 H 7,23%

2.4. *Methyl-triphenyl-silan-4,4',4''-tricarbonsäure* (78%, pK 6,75). Aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, Smp. 338°. IR.: 1100  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Ph); 1260, 780  $\text{cm}^{-1}$  (Si–Me). 1690  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Si}$  (406,47) Ber. C 65,01 H 4,46% Gef. C 65,16 H 4,33%

2.5. *Methyl-triphenyl-silan-3,3',3''-tricarbonsäure* (78%, pK 7,02). Aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, Smp. 305°. IR.: 1110 cm<sup>-1</sup> (Si–Ph); 1265, 780 cm<sup>-1</sup> (Si–Me). 1690 cm<sup>-1</sup> (ν C=O).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Si (406,47) Ber. C 65,01 H 4,46% Gef. C 65,13 H 4,20%

2.6. *1,1,1-Tris-(p-carboxyl-phenyl)-äthan* (50%). Aus Natriumcarbonatlösung mit Salzsäure umgefällt, Smp. über 350°. IR.: 1690 cm<sup>-1</sup> (ν C=O).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (390,39) Ber. C 70,76 H 4,65% Gef. C 71,32 H 4,26%

2.7. *1,1,1-Tris-(m-carboxyl-phenyl)-äthan* (10%, pK 6,50). Aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, Smp. 290° (unscharf). IR.: 1690 cm<sup>-1</sup> (ν C=O).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (390,39) Ber. C 70,76 H 4,65% Gef. C 71,35 H 4,22%

2.8. *Tetraphenylsilan-4,4',4'',4'''-tetracarbonsäure* (61,7%). 200 g (2 Mol) Chromtrioxid und 75 ml konz. Schwefelsäure wurden unter Rühren und Kühlen langsam in 1200 ml Eisessig und 500 ml Essigsäureanhydrid eingetragen. Nach Abkühlen auf 5–10° wurde diese Lösung mit 26 g (0,067 Mol) feingemahlenem Tetra-*p*-tolyl-silan versetzt. Die Temperatur durfte 30° nicht übersteigen. Nach 30 Min. wurde das Gemisch in 8 l Wasser gegossen. Die ausgefallene Säure wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Smp. über 320°. IR.: 1400, 1096 cm<sup>-1</sup> (Si–Ph), 1700 cm<sup>-1</sup> (ν C=O).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>Si (512,55) Ber. C 65,61 H 3,93% Gef. C 65,50 H 4,00%

*In gleicher Weise wurde hergestellt:*

2.9. *Tetraphenylsilan-3,3',3'',3'''-tetracarbonsäure* (72,4%). Aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, Smp. über 320°. IR.: 1402, 1108 cm<sup>-1</sup> (Si–Ph), 1690 cm<sup>-1</sup> (ν C=O).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>Si (512,55) Ber. C 65,61 H 3,93% Gef. C 65,33 H 3,96%

### 3. Säurechloride und einige daraus hergestellte Derivate (Ausbeuten in Klammern angegeben).

– 3.1. *2,4-Bis-trimethylsilyl-benzoylchlorid* (94%). 26,6 g (0,1 Mol) 2,4-Bis-trimethylsilylbenzoesäure wurden mit 220 ml Thionylchlorid auf dem Wasserbad 2 Std. gekocht. Nach Abziehen des Thionylchlorids im Vakuum wurde das Produkt unter vermindertem Druck destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 108–110°/1 Torr,  $n_D^{20} = 1,5228$ . IR.: 1115 cm<sup>-1</sup> (Si–Ph), 1250, 830, 750 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>), 1760 cm<sup>-1</sup> (ν C=O).

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ClOSi<sub>2</sub> (284,95) Ber. C 54,79 H 7,43 Cl 12,44% Gef. C 55,11 H 7,58 Cl 12,33%

3.1.1. *2,4-Bis-trimethylsilyl-benzamid* (93%). Eine Lösung von 3 g Säurechlorid in 15 ml Dioxan wurde unter Rühren mit 60 ml 25-proz. Ammoniak versetzt. Das Amid schied sich als weisses Pulver aus. Aus Methanol/Wasser feine Nadeln, Smp. 118°. IR.: 1115 cm<sup>-1</sup> (Si–Ph), 1250, 860, 750 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>), 1675 cm<sup>-1</sup> (ν C=O), 1630 cm<sup>-1</sup> (δ NH).

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>NOSi<sub>2</sub> (265,51) Ber. C 58,81 H 8,73 N 5,28% Gef. C 58,94 H 8,71 N 5,22%

3.1.2. *2,4-Bis-trimethylsilyl-benzoesäure-methylester* (88%). 3 g Säurechlorid wurden mit 40 ml Methanol gekocht, dann wurde destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 122–123°/2 Torr,  $n_D^{20} = 1,5058$ . IR.: 1115 cm<sup>-1</sup> (Si–Ph), 1250, 860, 750 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>), 1725 cm<sup>-1</sup> (ν C=O), 1150 cm<sup>-1</sup> (R. COOMe).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (280,52) Ber. C 59,94 H 8,62% Gef. C 59,71 H 8,45%

*In gleicher Weise wurde hergestellt:*

3.2. *2,6-Bis-trimethylsilyl-benzoylchlorid* (96%). Farblose Flüssigkeit, Sdp. 105–107°/0,8 Torr,  $n_D^{20} = 1,5238$ . IR.: 1115 cm<sup>-1</sup> (Si–Ph), 1250, 845, 755 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>), 1790 cm<sup>-1</sup> (ν C=O).

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ClOSi<sub>2</sub> (284,94) Ber. C 54,79 H 7,43 Cl 12,44% Gef. C 54,83 H 7,26 Cl 12,42%

3.2.1. *2,6-Bis-trimethylsilyl-benzamid* (89%). Fällt am Anfang als Öl aus und wird beim Stehen langsam fest. Weisse Kristalle aus Methanol/Wasser, Smp. 175,5–176°. IR.: 1100 cm<sup>-1</sup> (Si–Ph), 1250, 850, 750 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>), 1670 cm<sup>-1</sup> (ν C=O), 1640 cm<sup>-1</sup> (δ NH).

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>NOSi<sub>2</sub> (265,51) Ber. C 58,81 H 8,73 N 5,28% Gef. C 58,85 H 8,89 N 5,21%

3.2.2. *2,6-Bis-trimethylsilyl-benzoesäure-methylester* (85%). Farblose Flüssigkeit, Sdp. 123–124°/2 Torr,  $n_D^{20} = 1,5109$ . IR.: 1100 cm<sup>-1</sup> (Si–Ph), 1725 cm<sup>-1</sup> (ν C=O), 1135 cm<sup>-1</sup> (R. COOMe).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (280,52) Ber. C 59,94 H 8,62% Gef. C 60,48 H 8,75%

3.3. *2,5-Bis-trimethylsilyl-terephthaloyldichlorid* (90%). Das Produkt liefert aus Benzol weisse Kristalle, Smp. 92,5°. IR.: 1115 cm<sup>-1</sup> (Si—Ph), 1250, 840, 765 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>), 1760 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (347,41) Ber. C 48,40 H 5,80 Cl 20,41% Gef. C 48,18 H 5,84 Cl 20,17%

3.3.1. *2,5-Bis-trimethylsilyl-terephthaldiamid* (97%). Das weisse Produkt ist in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, Smp. über 350°. IR.: 1110 cm<sup>-1</sup> (Si—Ph), 1255, 840, 765 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>), 1765 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O), 1640 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  NH).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (308,54) Ber. C 54,50 H 7,84 N 9,08% Gef. C 54,46 H 7,93 N 8,99%

3.3.2. *2,5-Bis-trimethylsilyl-terephthalsäure-dimethylester* (93%). Aus Methanol weisse Kristalle, Smp. 163,5°. IR.: 1095 cm<sup>-1</sup> (Si—Ph), 1250, 840, 762 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>), 1727 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O), 1145 cm<sup>-1</sup> (R. COOMe).

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (338,56) Ber. C 56,76 H 7,74% Gef. C 56,46 H 7,96%

3.4. *Methyl-triphenyl-silan-4,4',4''-tricarbonsäuretrichlorid* (70%). Nach einmaliger Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan weisse Kristalle, Smp. 124,2°. IR.: 1105 cm<sup>-1</sup> (Si—Ph), 1260, 790 cm<sup>-1</sup> (Si—Me), 1780 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O).

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si (461,82) Ber. C 57,22 H 3,27 Cl 23,03% Gef. C 57,38 H 3,19 Cl 22,79%

3.4.1. *Methyl-triphenyl-silan-4,4',4''-tricarbonsäure-triamid* (92%). Aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, Smp. 267° (hygroskopisch). IR.: 1095 cm<sup>-1</sup> (Si—Ph), 1255, 800 cm<sup>-1</sup> (Si—Me), 1660 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O), 1610 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  NH).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si (403,52) Ber. C 65,48 H 5,25 N 10,41% Gef. C 65,71 H 5,34 N 10,15%

3.4.2. *Methyl-triphenyl-silan-4,4',4''-tricarbonsäure-trimethylester* (90%). Hochviscose Flüssigkeit.

C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>Si (448,55) Ber. C 66,94 H 5,39% Gef. C 66,37 H 5,46%

3.5. *Methyl-triphenyl-silan-3,3',3''-tricarbonsäuretrichlorid* (68%). Viscose Flüssigkeit. IR.: 1120 cm<sup>-1</sup> (Si—Ph), 1260, 790 cm<sup>-1</sup> (Si—Me), 1760 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O).

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si (461,82) Ber. C 57,22 H 3,27 Cl 23,03% Gef. C 57,53 H 3,32 Cl 22,88%

3.5.1. *Methyl-triphenyl-silan-3,3',3''-tricarbonsäure-triamid* (92%). Aus Äthanol/Benzol weisse Kristalle, Smp. 248°. IR.: 1115 cm<sup>-1</sup> (Si—Ph), 1270, 775 cm<sup>-1</sup> (Si—Me), 1655 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O), 1613 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  NH).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si (403,52) Ber. C 65,48 H 5,25 N 10,41% Gef. C 65,72 H 5,26 N 10,10%

3.5.2. *Methyl-triphenyl-silan-3,3',3''-tricarbonsäure-trimethylester* (91%). Viscose Flüssigkeit.

C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>Si (448,55) Ber. C 66,94 H 5,39% Gef. C 66,49 H 5,38%

3.6. *1,1,1-Tris-(p-chlorcarbonyl-phenyl)-äthan* (50%). Aus Benzol weisse Nadeln, Smp. 185°. IR.: 1780 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O).

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (445,74) Ber. Cl 23,86% Gef. Cl 22,92%

3.7. *1,1,1-Tris-(m-chlorcarbonyl-phenyl)-äthan* (62%). Aus Benzol Kristalle vom Smp. 150°. IR.: 1760 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O).

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (445,74) Ber. Cl 23,86% Gef. Cl 24,53%

3.8. *Tetraphenylsilan-4,4',4'',4'''-tetracarbonsäuretetraclorid* (77,6%). Aus Toluol/Petroläther weisse Nadeln, Smp. 209°.

3.8.1. *Tetraphenylsilan-4,4',4'',4'''-tetracarbonsäure-tetramethylester* (93,9%). Weisse Plättchen aus Methanol, Smp. 142°. IR.: 1090, 1395 cm<sup>-1</sup> (Si—Ph), 1730 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O).

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>Si (568,66) Ber. C 67,59 H 4,96 Si 4,94% Gef. C 67,63 H 4,61 Si 4,89%

3.9. *Tetraphenylsilan-3,3',3'',3'''-tetracarbonsäuretetraclorid* (86,3%). Aus Toluol/Petroläther weisse Nadeln, Smp. 180°.

3.9.1. *Tetraphenylsilan-3,3',3'',3'''-tetracarbonsäure-tetramethylester* (88%). Weisse Kristalle aus Methanol, Smp. 128°. IR.: 1125, 1408 cm<sup>-1</sup> (Si—Ph), 1723 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O).

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>Si (568,66) Ber. C 67,59 H 4,96 Si 4,94% Gef. C 67,81 H 4,91 Si 4,74%

Tabelle 6. Gemäss 4.1–4.3 hergestellte Farbstoffe

Farbstoff	Ausbeute in %	Summenformel + Mol. Gew.	Analyse oder IR.-Banden, Reinigung
MM 1	73,5	$C_{24}H_{21}NO_3Si$ (399,53)	Ber. C 72,15 H 5,30 N 3,51% Gef. ,, 72,32 ,, 5,23 ,, 3,37% Sublimiert bei 190°/0,1 Torr
MM 2	82,3	$C_{25}H_{21}N_3O_2Si$ (423,56)	Ber. C 70,89 H 5,00 N 9,92% Gef. ,, 70,65 ,, 4,68 ,, 9,91% Sublimiert bei 190°/0,05 Torr
MM 3	79,5	$C_{25}H_{21}NO_3$ (383,45)	Ber. C 78,31 H 5,52 N 3,65% Gef. ,, 78,16 ,, 5,35 ,, 3,79% Umkristallisiert aus Dimethylformamid
DM 1	61,2	$C_{34}H_{34}N_2O_4Si_2$ (591,14)	Ber. N 4,74% Gef. N 4,80% Sublimiert bei 240°/0,05 Torr
DM 2	87,5	$C_{48}H_{43}N_3O_6Si_2$ (812,07)	Ber. C 70,99 H 5,09 N 5,18% Gef. ,, 70,87 ,, 5,00 ,, 5,03% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
DM 3	72,1	$C_{34}H_{36}N_2O_6Si_2$ (622,85)	Ber. C 65,78 H 5,20 N 4,51% Gef. ,, 65,60 ,, 5,29 ,, 4,26% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
DM 4	87,0	$C_{36}H_{34}N_2O_4$ (558,68)	Ber. C 77,39 H 6,13 N 5,01% Gef. ,, 77,34 ,, 6,10 ,, 4,91% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
DM 5	85,0	$C_{40}H_{50}N_2O_4Si_4$ (735,22)	Ber. C 65,34 H 6,86 N 3,81% Gef. ,, 65,32 ,, 6,88 ,, 3,72% Umkristallisiert aus Benzol/Methanol
DM 6	78,0	$C_{40}H_{50}N_2O_4Si_4$ (735,22)	Ber. C 65,34 H 6,86 N 3,81% Gef. ,, 65,50 ,, 6,89 ,, 3,72% Umkristallisiert aus Benzol/Methanol
MD 2	92,6	$C_{58}H_{40}N_4O_8Si$ (949,08)	Ber. C 73,40 H 4,25 N 5,90% Gef. ,, 73,38 ,, 4,44 ,, 5,74% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MD 3	94,2	$C_{58}H_{40}N_4O_8Si$ (949,08)	Ber. C 73,40 H 4,25 N 5,90% Gef. ,, 73,18 ,, 4,19 ,, 5,61% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MD 4	70,0	$C_{46}H_{30}N_6O_4Si$ (758,90)	Ber. C 72,81 H 3,99 N 11,08% Gef. ,, 72,76 ,, 3,96 ,, 11,07% Umkristallisiert aus N-Methyl-2-pyrrolidon
MD 5	77,4	$C_{44}H_{30}N_2O_8Si$ (742,83)	Ber. C 71,14 H 4,07 N 3,77% Gef. ,, 70,50 ,, 4,04 ,, 4,02% Umkristallisiert aus Dimethylformamid
MD 6	85,5	$C_{46}H_{34}N_2O_8Si$ (770,88)	Ber. H 4,45 N 3,63% Gef. ,, 4,63 ,, 3,46% Umkristallisiert aus Dimethylformamid
MD 7	65,4	$C_{44}H_{30}N_2O_6Si$ (710,83)	Ber. H 4,25 N 3,94% Gef. ,, 4,16 ,, 3,78% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Farbstoff	Ausbeute in %	Summenformel + Mol. Gew.	Analyse oder IR.-Banden, Reinigung
MD 8	92,5	$C_{54}H_{34}N_2O_6Si$ (834,97)	Ber. H 4,07 N 3,40% Gef. „ 4,10 „ 3,36% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MD 9	73,0	$C_{68}H_{44}N_4O_8Si$ (1073,22)	Ber. C 76,10 H 4,13 N 5,22% Gef. „ 75,76 „ 4,09 „ 5,58% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MD 10	72,5	$C_{56}H_{38}N_2O_8Si$ (895,03)	Ber. N 3,13% Gef. N 2,92% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MD 11	77,0	$C_{38}H_{28}N_2O_6Si$ (648,76)	Ber. C 72,20 H 4,35 N 4,32% Gef. „ 72,02 „ 4,22 „ 4,47% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MD 12	86,5	$C_{58}H_{38}N_4O_8Si$ (887,01)	Ber. H 4,32 N 6,32% Gef. „ 4,13 „ 6,29% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MD 13	89,0	$C_{38}H_{28}N_2O_6Si$ (648,76)	Ber. C 72,20 H 4,35 N 4,32% Gef. „ 71,99 „ 4,22 „ 4,32% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MD 14	91,3	$C_{58}H_{38}N_4O_8Si$ (887,01)	Ber. C 71,77 H 4,32 N 6,32% Gef. „ 71,62 „ 4,52 „ 6,49% Umkristallisiert aus Chlorbenzol
MD 15	86,0	$C_{38}H_{20}N_6O_4$ (624,63)	Ber. N 13,46% Gef. N 13,64% Praktisch unlöslich
MD 16	80,0	$C_{41}H_{28}N_6O_4Si$ (696,81)	Ber. C 70,67 H 4,05 N 12,06% Gef. „ 69,90 „ 3,75 „ 12,35% Umkristallisiert aus Nitrobenzol
MD 17	88,0	$C_{44}H_{36}N_6O_4Si$ (769,00)	Ber. C 68,72 H 4,72 N 10,93% Gef. „ 68,06 „ 4,60 „ 10,80%
MD 18	88,0	$C_{42}H_{36}N_2O_6Si_2$ (720,95)	Ber. C 69,97 H 5,03 N 3,89% Gef. „ 69,44 „ 5,00 „ 3,77% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MD 19	93,0	$C_{56}H_{46}N_4O_8Si_2$ (959,20)	Ber. C 70,12 H 4,83 N 5,84% Gef. „ 69,79 „ 4,77 „ 5,46% Umkristallisiert aus Trichlorbenzol
DD 1	92,1	–	IR.: 1250, 1090, 833 $cm^{-1}$ (Si–C) Praktisch unlöslich
DD 2	89,5	–	IR.: 1245, 1100, 842 $cm^{-1}$ (Si–C) Praktisch unlöslich
DD 3	87,4	–	IR.: 1240, 845 $cm^{-1}$ (Si–C) Praktisch unlöslich
DD 4	88,0	–	Gef. C 66,61 H 3,03 Cl 6,82 N 5,84% IR.: 1695 $cm^{-1}$ ( $\nu C=O$ ), 1550 $cm^{-1}$ ( $\delta NH$ ) Praktisch unlöslich
DD 5	77,0	–	Gef. C 66,81 H 4,29 Cl 2,61 N 5,80% IR.: 1115, 840, 725 $cm^{-1}$ (Si–C), 1685 $cm^{-1}$ ( $\nu C=O$ ) Praktisch unlöslich

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Farbstoff	Ausbeute in %	Summenformel + Mol. Gew.	Analyse oder IR.-Banden, Reinigung
DD 6	85,0	–	Gef. C 62,78 H 5,18 Cl 1,24 N 4,95% IR.: 1113, 855, 760 cm <sup>-1</sup> (Si–C), 1687 cm <sup>-1</sup> (νC=O) Praktisch unlöslich
DD 7	98,0	–	Gef. C 69,36 H 3,59 Cl 1,22 N 6,95% IR.: 1690 cm <sup>-1</sup> (νC=O), 1265 cm <sup>-1</sup> (νC–N) Praktisch unlöslich
DD 8	53,0	–	Gef. C 66,48 H 4,47 Cl 2,03 N 5,84% IR.: 1095, 840, 725 cm <sup>-1</sup> (Si–C), 1685 cm <sup>-1</sup> (νC=O) Praktisch unlöslich
DD 9	87,0	–	Gef. C 63,77 H 5,51 Cl 4,04 N 5,13% IR.: 1090, 840, 740 cm <sup>-1</sup> (Si–C), 1690 cm <sup>-1</sup> (νC=O) Praktisch unlöslich
MT 1	64,0	C <sub>64</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Si (1022,13)	Ber. C 75,20 H 3,85 N 4,11% Gef. „ 74,83 „ 3,69 „ 3,77% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol/MeOH
MT 2	53,0	C <sub>65</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1006,05)	Ber. N 4,18% Gef. N 4,28% Umkristallisiert aus Trichlorbenzol/MeOH
MT 3	68,0	C <sub>64</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Si (1022,13)	Ber. C 75,20 H 3,85 N 4,11% Gef. „ 75,03 „ 3,61 „ 3,82% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MT 4	25,0	C <sub>65</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1006,05)	Ber. C 77,60 H 3,91 N 4,18% Gef. „ 76,90 „ 3,68 „ 4,21% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MT 5	95,0	C <sub>85</sub> H <sub>54</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Si (1379,51)	Ber. C 74,00 H 3,95 N 6,09% Gef. „ 73,57 „ 3,93 „ 5,58% Umkristallisiert aus Trichlorbenzol/MeOH
MT 6	88,0	C <sub>88</sub> H <sub>54</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> (1363,43)	Ber. C 75,76 H 3,99 N 6,16% Gef. „ 74,80 „ 3,74 „ 6,16% Umkristallisiert aus Trichlorbenzol/Benzol
MT 7	87,0	C <sub>85</sub> H <sub>54</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Si (1379,51)	Ber. C 74,00 H 3,95 N 6,09% Gef. „ 73,31 „ 3,77 „ 5,85% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MT 8	59,0	C <sub>86</sub> H <sub>54</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> (1363,43)	Ber. C 75,76 H 3,99 N 6,16% Gef. „ 74,88 „ 4,00 „ 6,11% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MT 9	96,0	C <sub>87</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Si (1094,21)	Ber. C 73,54 H 3,59 N 11,52% Gef. „ 73,20 „ 3,54 „ 11,45% Umkristallisiert aus Trichlorbenzol/MeOH
MT 10	80,0	C <sub>68</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> (1078,13)	Ber. N 11,69% Gef. N 11,41% Umkristallisiert aus Trichlorbenzol/MeOH
MT 11	61,0	C <sub>87</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Si (1094,21)	Ber. C 73,54 H 3,59 N 11,52% Gef. „ 73,74 „ 3,69 „ 11,61% Umkristallisiert aus Nitrobenzol
MT 12	37,0	C <sub>68</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> (1078,13)	Ber. C 75,75 H 3,65 N 11,69% Gef. „ 75,08 „ 3,35 „ 11,81% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Farbstoff	Ausbeute in %	Summenformel + Mol. Gew.	Analyse oder IR.-Banden, Reinigung
MTe 1	89,9	$C_{84}H_{48}N_4O_{12}Si$ (1244,96)	Ber. C 75,66 H 3,63 N 4,20% Gef. ,, 75,26 ,, 3,61 ,, 4,18% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MTe 2	91,6	$C_{88}H_{56}N_4O_{16}Si$ (1453,45)	Ber. N 3,86% Gef. N 3,81% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MTe 3	88,2	$C_{88}H_{48}N_{12}O_8Si$ (1429,43)	Ber. N 11,76% Gef. N 11,28% Umkristallisiert aus 1-Chlornaphtalin
MTe 4	90,9	$C_{88}H_{48}N_{12}O_8Si$ (1429,43)	Praktisch unlöslich
MTe 5	92,7	$C_{112}H_{68}N_8O_{16}Si$ (1809,83)	Ber. C 74,32 H 3,79 N 6,19% Gef. ,, 74,31 ,, 3,71 ,, 6,15% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MTe 6	92,7	$C_{112}H_{68}N_8O_{16}Si$ (1809,83)	Ber. C 74,32 H 3,79 N 6,19% Gef. ,, 74,23 ,, 3,90 ,, 6,22% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MTe 7	91,0	$C_{112}H_{55}Cl_8N_8O_{16}Si$ (2077,42)	Ber. N 5,39% Gef. N 5,43% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MTe 8	88,6	$C_{84}H_{48}N_4O_{12}Si$ (1244,96)	Ber. C 75,66 H 3,63 N 4,20% Gef. ,, 75,81 ,, 3,52 ,, 4,15% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MTe 9	91,6	$C_{88}H_{56}N_4O_{16}Si$ (1453,45)	Ber. N 3,86% Gef. N 3,85% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MTe 10	88,2	$C_{88}H_{48}N_{12}O_8Si$ (1429,43)	Ber. N 11,76% Gef. N 12,31% Umkristallisiert aus 1-Chlornaphtalin
MTe 11	90,9	$C_{88}H_{48}N_{12}O_8Si$ (1429,43)	Praktisch unlöslich
MTe 12	92,7	$C_{112}H_{68}N_8O_{16}Si$ (1809,83)	Ber. C 74,32 H 3,79 N 6,19% Gef. ,, 73,89 ,, 3,75 ,, 6,39% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MTe 13	92,7	$C_{112}H_{68}N_8O_{16}Si$ (1809,83)	Ber. C 74,32 H 3,79 N 6,19% Gef. ,, 74,35 ,, 3,49 ,, 6,08% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
MTe 14	86,8	$C_{112}H_{52}Cl_8N_8O_{16}Si$ (2077,42)	Ber. N 5,39% Gef. N 5,29% Umkristallisiert aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
B 1	83,0	$C_{40}H_{30}N_6O_4Si$ (686,82)	Ber. N 12,20% Gef. N 12,33% Umkristallisiert aus <i>p</i> -Xylol
B 2	63,0	$C_{41}H_{32}N_6O_4Si$ (700,85)	Ber. C 70,26 H 4,60 N 11,99% Gef. ,, 69,88 ,, 4,60 ,, 12,39% Umkristallisiert aus <i>p</i> -Xylol
B 3	37,0	$C_{43}H_{38}N_6O_8Si$ (760,90)	Ber. C 67,87 H 4,77 N 11,05% Gef. ,, 67,54 ,, 5,22 ,, 10,97% Umkristallisiert aus Nitrobenzol
B 4	65,0	$C_{41}H_{32}N_6O_6Si$ (732,85)	Ber. C 67,20 H 4,40 N 11,47% Gef. ,, 67,39 ,, 4,54 ,, 11,09% Umkristallisiert aus <i>p</i> -Xylol

Tabelle 6 (Schluss)

Farbstoff	Ausbeute in %	Summenformel + Mol. Gew.	Analyse oder IR.-Banden, Reinigung
B 5	50,0	–	Gef. C 67,15 H 4,71 Cl 1,18% N 14,96 Praktisch unlöslich
B 6	63,0	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Si (514,08)	Ber. C 63,08 H 4,71 Cl 6,90% N 13,63 Gef. „ 63,37 „ 4,72 „ 7,01% „ 13,46 Umkristallisiert aus Benzol
B 7	70,0	C <sub>67</sub> H <sub>60</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> (1153,49)	Ber. C 69,76 H 5,24 N 14,57% Gef. „ 69,50 „ 5,08 „ 14,49% Umkristallisiert aus <i>p</i> -Xylol
B 8	70,0	C <sub>66</sub> H <sub>58</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> (1139,47)	Ber. C 69,57 H 5,13 N 14,75% Gef. „ 69,79 „ 5,22 „ 14,44% Umkristallisiert aus Benzol/Methanol
B 9	42,0	C <sub>70</sub> H <sub>68</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> (1225,68)	Ber. C 68,59 H 5,59 N 13,72% Gef. „ 68,66 „ 5,47 „ 13,45% Umkristallisiert aus <i>p</i> -Xylol/Methanol
D 1	50,0	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> Si (401,55)	Ber. C 71,79 H 5,77 N 3,49% Gef. „ 72,33 „ 5,80 „ 3,70%
D 2	60,0	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (562,87)	Ber. C 72,55 H 6,81 N 4,98% Gef. „ 71,92 „ 6,66 „ 5,12%
D 3	63,0	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> Si (387,52)	Ber. C 71,29 H 5,46 N 3,62% Gef. „ 71,44 „ 5,29 „ 3,73%

**4. Farbstoffe.** – 4.1. *Acylamino- und Triazinylamino-anthrachinone.* Eine kochende Lösung von 0,01 Mol des entsprechenden Amino-anthrachinons in der 10-fachen Menge *o*-Dichlorbenzol wurde mit der berechneten Menge Säurechlorid, bzw. Chlortriazin, gelöst in *o*-Dichlorbenzol, versetzt und 30 Min. gekocht. Der auskristallisierte Farbstoff wurde abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen und nach dem Umlösen aus der 10-fachen Menge Schwefelsäure verpöset.

4.2. *Säurefarbstoffe.* 0,01 Mol 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure wurden mit 0,05 Mol des Trimethylsilylamins, 0,01 Mol Kupfersulfat und 0,05 Mol Pyridin in 200 ml Wasser 5 Std. gekocht. Nach dem Erkalten wurde auf einer Silicagel-Kolonnen solange mit Chloroform extrahiert, bis dieses farblos ablief. Durch Eluieren mit Alkohol und Eindampfen erhielt man den Farbstoff, der aus 5-proz. Sodalösung umkristallisiert wurde.

4.3. *Dispersionsfarbstoffe.* – *Farbstoff D1.* 0,02 Mol (4,88 g) Leukochinizarin und 0,02 Mol (3,6 g) 2-Methyl-5-trimethylsilyl-anilin wurden in 100 ml Äthanol unter Stickstoff im Rührautoklav 4 Tage auf 120° erhitzt, dann wurde eingedampft und der Rückstand an Silicagel chromatographiert. Die mit Benzol eluierte blaue Fraktion wurde eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert, Smp. 120–121°.

Auf die gleiche Weise wurde *Farbstoff D2* (Smp. 157°) und *Farbstoff D3* (Smp. 68°) hergestellt.

4.4. *Farbstoff E1.* 10 g (0,0382 Mol) Indigo wurden mit 35 g (0,166 Mol) *p*-Trimethylsilylbenzoylchlorid und 1 g Kupferpulver in 100 ml Nitrobenzol 8 Std. bei 150° unter kräftigem Rühren erhitzt (während 7 Std. wurde Chlorwasserstoffgas entwickelt). Nach dem Abkühlen versetzte man die dunkelbraune Lösung mit 400 ml Äthanol. Nach 48 Std. nutschte man den hellbraunen kristallinen Niederschlag ab, wusch ihn mit Alkohol und Äther und kristallisierte ihn aus *o*-Dichlorbenzol um (hellgelbe Nadeln). Ausbeute: 35,5%.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (420,55) Ber. C 74,25 H 4,79 N 6,66% Gef. C 74,01 H 4,67 N 6,55%

Alle Farbstoffe 4.1–4.3 sind in Tabelle 6 mit den betr. Elementaranalysen aufgeführt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Hopff & P. Gallegra*, 1. Mitteilung, *Helv. 51*, 253 (1968).  
 [2] *H. Hopff & P. Gallegra*, 2. Mitteilung, *Helv. 51*, 553 (1968).  
 [3] *P. Gallegra*, Dissertation Nr. 4286, ETH Zürich, 1969.  
 [4] *J. Deuber*, Dissertation Nr. 4346, ETH Zürich, 1969.  
 [5] *A. Said*, Dissertation Nr. 4390, ETH Zürich, 1969.  
 [6] *J. D. Roberts, E. A. McElhill & R. Armstrong*, *J. Amer. chem. Soc.*, **71**, 2923 (1949); *Tzu-Shen Lin, Shih-Hui Wu, Lin-Yuen Hsu & T'ung-Yin Yü*, *Acta chim. sinica* **26**, 7 (1960) [*Chem. Abstr.* **55**, 18654 (1961)]; *R. G. Severson & R. J. Rosscup*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4552 (1954).  
 [7] *B. S. Speck*, *J. org. Chemistry* **18**, 1697 (1953).  
 [8] *J. B. Shoemith & A. Mackie*, *J. chem. Soc.* 2339 (1928).  
 [9] *H. A. Clark, A. F. Gordon, C. W. Young & M. J. Hunter*, *J. Amer. chem. Soc.*, **73**, 3798 (1951).  
 [10] *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation*, DRP, 280646 (1913).  
 [11] *R. A. Benkeser & F. J. Riel*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3472 (1951).  
 [12] *A. V. Topchiev, N. S. Namethin, Chan-Li Gu & N. A. Leonova*, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **175**, 107 (1957) [*Chem. Abstr.* **52**, 5323 (1958)].

## 12. Die Koordinationszahl von Lanthaniden: Thermodynamik der Ln<sup>III</sup>EDTA-Mischkomplexe mit den Anionen der 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure, Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure<sup>1)</sup>

von **G. Geier** und **U. Karlen**

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(14. X. 70)

*Summary.* The values of  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  for the formation of the mixed 1:1:1 lanthanide EDTA complexes with the anions of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, iminodiacetic acid and nitrilotriacetic acid were determined by pH-titrations and a direct calorimetric method. These thermodynamic data are discussed and compared with those for the formation of the Ln(III)EDTA complexes. Contrary to current opinion it is concluded that all trivalent lanthanide aquoions have the same coordination number in dilute solution. However, in the series of the lanthanide EDTA complexes the coordination number changes between Sm and Tb. In this region, equilibria occur between two types of EDTA complexes with different numbers of coordinated water molecules:



The corresponding equilibrium constants could be evaluated. The coordination number changes also in many other Ln complexes along the lanthanide series, and similar equilibria occur.

Die chemischen Eigenschaften der dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden (Lanthaniden = Ln) werden weitgehend durch das Zusammenspiel von Ladung und Ionenradius bestimmt. Die variable Zahl der 4f-Elektronen wirkt sich komplexchemisch – ausgenommen bei Redoxreaktionen – kaum merkbar aus. Die Lanthaniden eignen sich deshalb vorzüglich für eine systematische Untersuchung des Einflusses der Grösse des Zentral-Ions auf das komplexchemische Verhalten innerhalb eines relativ grossen Ionenradienbereichs. Von besonderem Interesse ist dabei der Umstand, dass die Koordinationszahl (KZ.) in der Regel grösser als sechs ist. Da bei Komplexen

<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen an der 11. Intern. Conference on Coordination Chemistry, Haifa (1968).