

whereby the backreaction ($-q$) can be neglected and k_m , k_n , k_o and $k_p \gg k_q$.

I thank Dr. *A. T. Cocks* for stimulating discussions.

BIBLIOGRAPHY

- [1] *K. W. Egger & A. T. Cocks*, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2629 (1971).
- [2] *A. T. Cocks & K. W. Egger*, *J. chem. Soc. Faraday I*, **68**, 423 (1972).
- [3] *K. W. Egger*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2876 (1969).
- [4] *K. W. Egger*, *Int. J. chem. Kinetics* **1**, 459 (1969).
- [5] *K. W. Egger*, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2638 (1971).
- [6] *K. W. Egger & A. T. Cocks*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 1810 (1972).
- [7] *K. W. Egger*, *J. chem. Soc. Faraday I*, **68**, 1017 (1972).
- [8] *K. W. Egger*, *J. chem. Soc. A*, 3603 (1971).
- [9] *A. T. Cocks & K. W. Egger*, *J. chem. Soc. A*, 3606 (1971).
- [10] *J. J. Eisch & S. G. Rhee*, *J. Organometal. Chem.* **31**, C 49 (1971).
- [11] *J. N. Hay, G. R. Jones & J. C. Robb*, *J. Organometal. Chem.* **15**, 295 (1968).
- [12] *F. Asinger, B. Fell & F. Theissen*, *Chem. Ber.* **100**, 837 (1967).

149. Untersuchungen der Symmetrieverhältnisse in äquatorial koordinierten 2:1-Arylazo-Co^{III}-Komplexen mit Hilfe der Protonenresonanz

von **G. Schetty** und **E. Steiner**

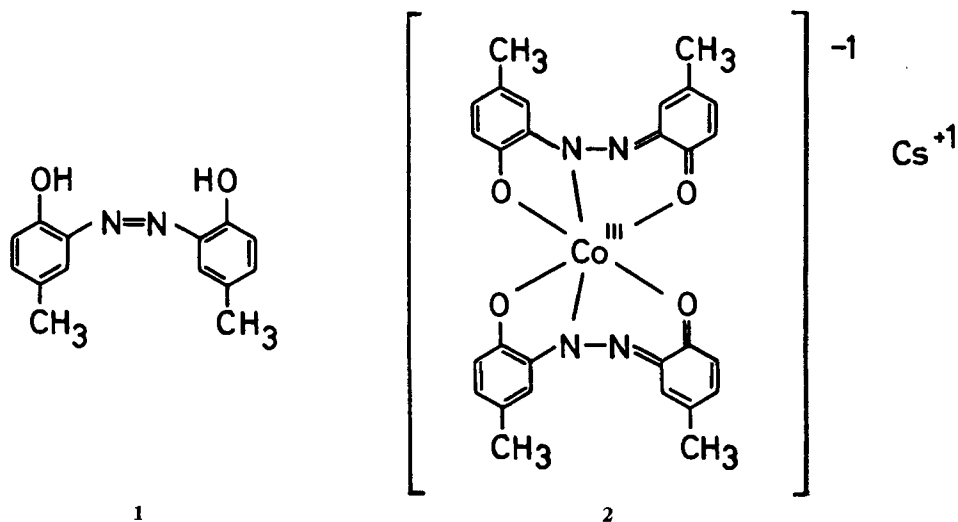
Zentrale Forschung der *CIBA-GEIGY AG*, Basel

Herrn Prof. Dr. *E. Ziegler*, Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet

(3. III. 72)

Summary. The magnetic equivalence of ligand protons was examined with aid of NMR spectroscopy for a large number of 1:2 Co^{III}-complexes of tridentated azo dyestuffs forming a representative cross section of the whole class of substances. It was established by this investigation that ligands with a moderately polarised azo group have a particular inclination to form asymmetrical complexes in which the protons of the two ligands are not magnetically equivalent. On the other hand, ligands having a non-polarised or a strongly polarised azo group tend to form symmetrical complexes. In three cases both symmetrical and asymmetrical complexes were isolated. As in previous investigations [1], up to a total of 5 complexes were again observed, which indicates at least two causes governing the symmetry conditions. The phenomena described here could be explained with an alternative coordination of the two azo nitrogen atoms. On the basis of the NMR. results, however, preference is given to an exchange of the azo with the hydrazone form.

Problemstellung. – Im Zuge von Untersuchungen der Tautomerieverhältnisse bei äquatorial koordinierten Azofarbstoff-Metallkomplexen [1] hatte der Kobalt(III)-Komplex **2**, der als Hauptprodukt beim Kobaltieren des Liganden **1** erhalten wurde,



im NMR.-Spektrum zwei Signale zu je 6 Protonen für die 4 Methylgruppen ergeben, während die beiden Methylgruppen des Liganden **1** nur als Singlett (6 Protonen) auftraten. Da im Komplex die einzelnen Protonensignale des einen Liganden mit den entsprechenden des zweiten Liganden zusammenfallen, d.h. da diese Protonen magnetisch äquivalent sind, ist der Komplex symmetrisch.

Als Nebenprodukt der Kobaltierung wurden auch geringe Mengen eines zweiten, ebenfalls symmetrischen anionischen 2:1-Komplexes der Formel **2** isoliert, der als Konformer des Hauptkomplexes betrachtet wurde.

Diesen Komplexen wurde die Hydrazonstruktur zugeordnet, und es wurde das Vorliegen von geknickten Liganden diskutiert. Diese Annahme ermöglicht 3 konformere Enantiomerenpaare, wovon zwei je eine Digyre besitzen, das dritte jedoch asymmetrisch ist [1].

Unabhängig von diesen Modell-Vorstellungen interessierte uns, ob die an sich bekannten 2:1-Azofarbstoff- Co^{III} -Komplexe, die bei der Kobaltierungsreaktion als Hauptprodukt entstehen, ausschliesslich als symmetrische Molekeln vorliegen, oder ob auch asymmetrische Formen¹⁾ zu finden sind. Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir eine grössere Zahl solcher Komplexe untersucht. In besonderen Fällen wurden auch die früher als Nebenkompexe bezeichneten Produkte isoliert und auf ihre Symmetrie untersucht.

Um die Untersuchungen genügend breit anzulegen, wurde durch gezielte Wahl der Diazonium- und Kupplungskomponenten erreicht, dass sich die daraus resultierenden dreizähligen Liganden hinsichtlich der Polarisierung ihrer Azogruppe zum Teil

¹⁾ Die Beobachtung eines asymmetrischen 2:1-Komplexes aus dem Liganden **4a** hat einer von uns bereits am 25. 9. 70 in seinem Vortrag an der Universität Graz, später auch an anderen Orten, erwähnt.

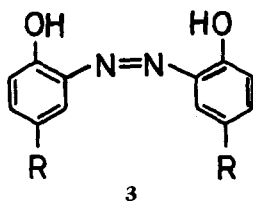
beträchtlich unterscheiden. Im Interesse der Übersichtlichkeit wurden diese Liganden in Gruppen (3–11) verwandter Verbindungen unterteilt.

Die Kernresonanzsignale der aromatischen Protonen unserer Systeme sind wegen ihrer komplexen Natur als Hilfsmittel für eine eindeutige Beantwortung der gestellten Frage nicht immer geeignet. Nach Möglichkeit haben wir daher die Liganden mit Methyl- oder *t*-Butyl-Gruppen, gewissermassen als Sonden²⁾ zur Abklärung der Symmetrieverhältnisse der Komplexe versehen.

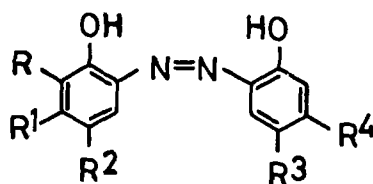
Diese Sonden verursachen in den NMR.-Spektren der Komplexe Signale, deren einfaches oder verdoppeltes Auftreten den Symmetriezustand anzeigt. Im Falle zweier Sonden in einem Liganden treten entsprechend 2 oder 4 Signale auf.

Ergebnisse. – Im Interesse einer übersichtlichen und kurzen Darstellung des umfangreichen Materials werden im allgemeinen Teil die Ergebnisse der kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen in qualitativer Weise³⁾ durch die Buchstaben S und A wiedergegeben und damit die untersuchten Komplexe der symmetrischen oder asymmetrischen Reihe zugeordnet. Das Zeichen (u) bedeutet, dass in dem beobachteten Komplex weitere isomere 2:1-Komplexe feststellbar sind.

Die Symmetrie der 1:2-Co^{III}-Komplexe aus den Liganden 3–11 auf Grund ihrer Kernresonanzspektren.



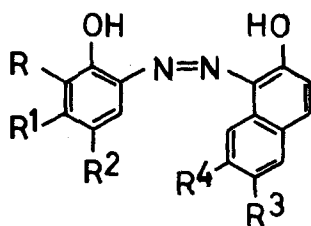
- 3
 a) R = -C(CH₃)₃ S
 b) R = -OCH₃ S
 c) R = -SO₂CH₃ S



- 4
 a) R, R¹, R⁴ = H; R² = NO₂; R³ = CH₃ A
 b) R, R², R⁴ = H; R¹ = NO₂; R³ = CH₃ A (u)
 c) R, R¹, R², R⁴ = H; R³ = CH₃ A
 d) R, R¹, R⁴ = H; R² = Cl; R³ = CH₃ A
 e) R, R¹, R⁴ = H; R² = Br; R³ = CH₃ A
 f) R, R¹, R², R⁴ = H; R³ = C(CH₃)₃ A
 g) R¹, R⁴ = H; R, R² = NO₂; R³ = CH₃ A (u)
 h) R, R¹ = H; R² = NO₂; R³, R⁴ = CH₃ A (u)
 i) R, R² = H; R¹ = NO₂; R³, R⁴ = CH₃ A (u)
 k) R, R⁴ = H; R¹ = NO₂; R², R³ = CH₃ A
 l) R = H; R¹ = NO₂; R², R³, R⁴ = CH₃ A (u)

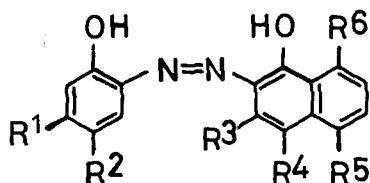
²⁾ Diese Bezeichnung wird in einem vergleichbaren Zusammenhang von Brunner [2] verwendet.

³⁾ Messwerte sind im exp. Teil tabellarisch zusammengestellt.



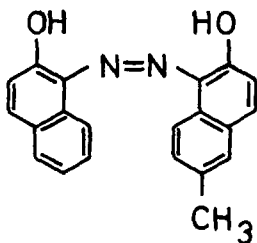
5

- a) R, R¹, R³, R⁴ = H; R² = CH₃ S
 b) R, R³, R⁴ = H; R¹ = NO₂; R² = CH₃ S
 c) R¹, R³, R⁴ = H; R = NO₂; R² = CH₃ S
 d) R, R¹, R³, R⁴ = H; R² = SO₂NHCH⁽⁺⁾(CH₃)C₆H₅ S
 e) R, R¹, R³, R⁴ = H; R² = SO₂NHCH⁽⁻⁾(CH₃)C₆H₅ S
 f) R, R², R³, R⁴ = H; R¹ = NO₂ S
 g) R, R¹, R⁴ = H; R² = NO₂; R³ = CH₃ S
 h) R, R¹, R², R⁴ = H; R³ = CH₃ S, daneben Typ A gefasst
 i) R, R², R⁴ = H; R¹ = NO₂; R³ = CH₃ S

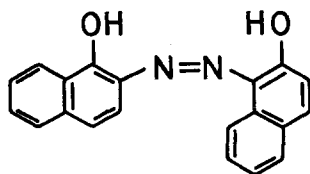


6

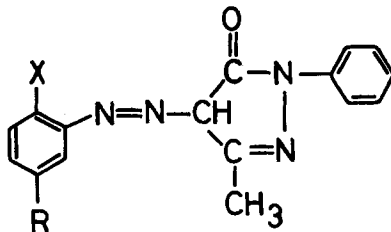
- a) R¹, R³, R⁵, R⁶ = H; R² = Cl; R⁴ = CH₃ A
 b) R¹, R³, R⁵, R⁶ = H; R² = NO₂; R⁴ = CH₃ A
 c) R¹, R³, R⁵, R⁶ = H; R², R⁴ = CH₃ A (u)
 d) R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶ = H; R² = CH₃ A (u)
 e) R³, R⁴ = H; R¹ = NO₂; R² = CH₃; R⁵, R⁶ = Cl A (u)
 f) R¹, R⁴, R⁵, R⁶ = H; R² = Cl; R³ = SO₂N(CH₃)₂ S



7S

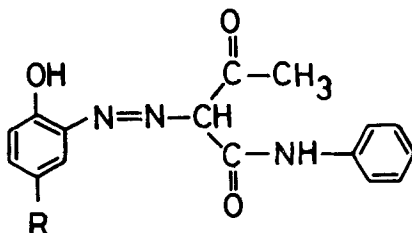


8⁴⁾ S⁵⁾



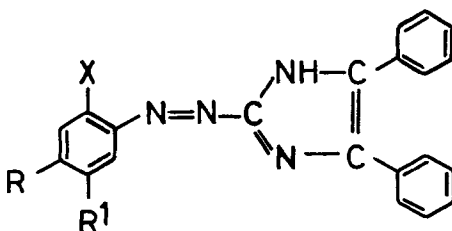
9

- a) X = OH; R = H S
- b) X = OH; R = Cl S
- c) X = OH; R = NO₂ S
- d) X = OH; R = CH₃ S
- e) X = COOH; R = CH₃ S



10

- a) R = NO₂ S
- b) R = Cl S (u)



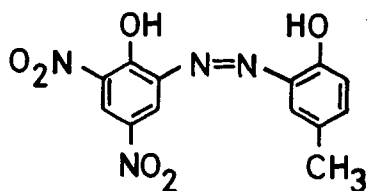
11

- a) X = OH; R = H; R¹ = SO₂CH₃ S
- b) X = COOH; R = CH₃; R¹ = H S

⁴⁾ Wurde uns anlässlich eines Gesprächs über unsere Problemstellung in zuvorkommender Weise von Herrn Dr. H. Pfitzner (BASF, Ludwigshafen) zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm an dieser Stelle verbindlich danken.

⁵⁾ Geringe Mengen eines zweiten an der Alox-Säule nachgewanderten Komplexes haben sich als uneinheitlich erwiesen. Seine nicht eindeutigen NMR.-Signale lassen keine eindeutigen Schlüsse auf Symmetrieverhältnisse zu.

Besonderes Interesse erwecken die Fälle, bei denen die NMR.-Signale Gemische von symmetrischen und asymmetrischen Formen vermuten lassen. Da aber die einzelnen Stofftrennungen und vor allem die Herstellung einheitlicher Verbindungen in ausreichenden Mengen sehr aufwendig sind, haben wir das erwähnte Phänomen bis jetzt erst an folgenden Beispielen eingehender untersuchen können.



4g

Das Komplexbgemisch aus **4g** konnte in einen symmetrischen (B) und einen asymmetrischen Komplex (A) getrennt werden (NMR.-Spektren: Fig. 1 und Fig. 2). Die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den beiden Methylprotonen-Signalen des asymmetrischen Komplexes beträgt ca. 0,1 ppm. Die Rf-Werte (an Alox) der beiden Komplexe sind nahezu gleich, ebenso ihre Wandergeschwindigkeit in der

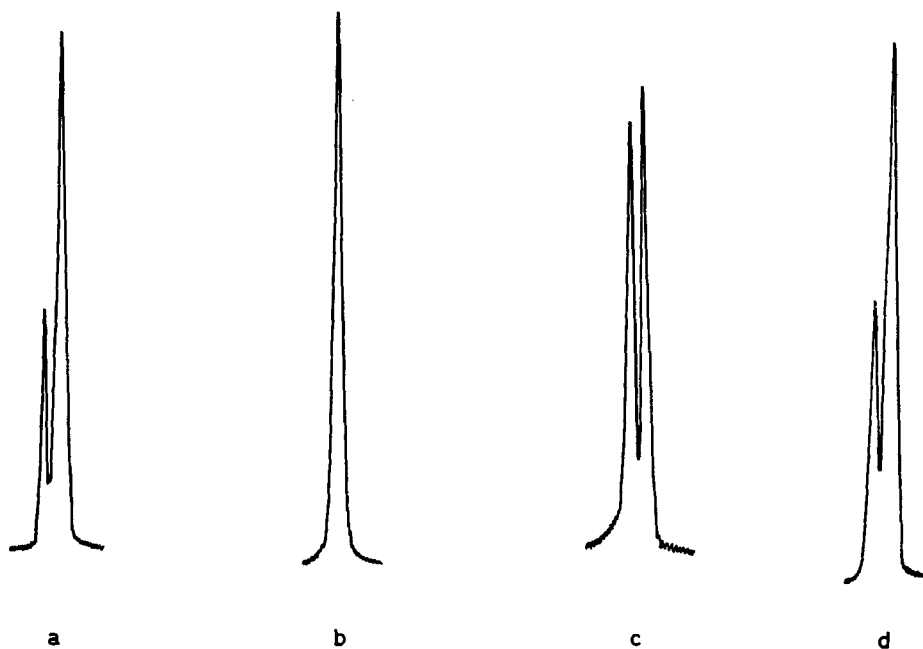


Fig. 1. NMR.-Signale der Methylprotonen der 1:2-Co^{III}-Komplexe von **4g**

- Gemisch des symmetrischen und asymmetrischen Komplexes
- Einheitlicher symmetrischer Komplex B
- Einheitlicher asymmetrischer Komplex A
- Komplex B nach 6stdg. Erhitzen in Dimethylsulfoxid (DMSO) auf 120°

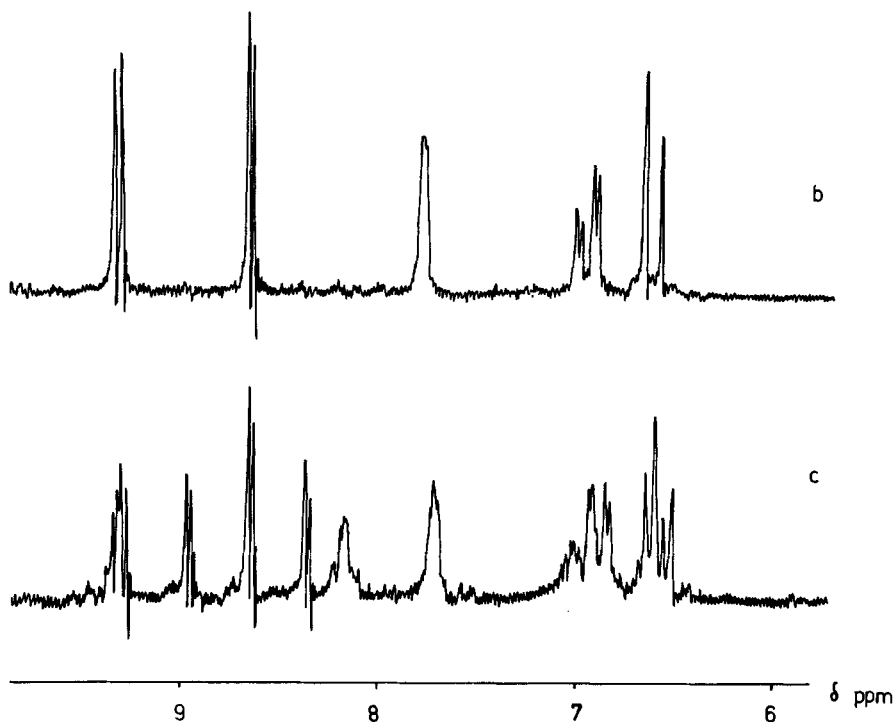
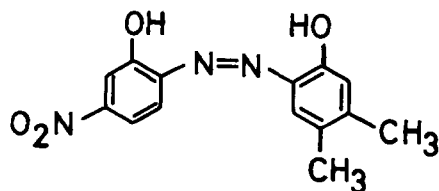


Fig. 2. NMR.-Spektren der 1:2- Co^{III} -Komplexe A und B aus **4g** ohne die Methylprotonen-Signale (b und c wie in Fig. 1)



4i

Papierelektrophorese. Deutlich verschieden jedoch sind ihre Elektronenspektren (Fig. 3).

Die an der Alox-Säule von zwei mengenmässig geringen *Nebenzonen* abgetrennte *Hauptzone* konnte an einer Kieselgelsäule in die 1:2-Komplexe A, B und C (im ungefähren Mengenverhältnis von 51:45:4%) getrennt werden. A und C sind symmetrisch, B ist asymmetrisch (Fig. 4). A bildet bei längerem Erhitzen in *Dimethylsulfoxid* auf 130° wieder B aus, während B dabei wieder eine symmetrische Form ausbildet, d. h. bei A tritt ein zusätzliches Singlettpaar⁶⁾ auf, während bei B die Intensität des einen Singlettpaars abnimmt und die des anderen zunimmt (Fig. 4). Bei C bleiben die Intensitätsrelationen der beiden Singlettpaare erhalten, jedoch nimmt die

⁶⁾ Die chemische Verschiebung zwischen den beiden Singlettpaaren beträgt ca. 0,1 ppm.

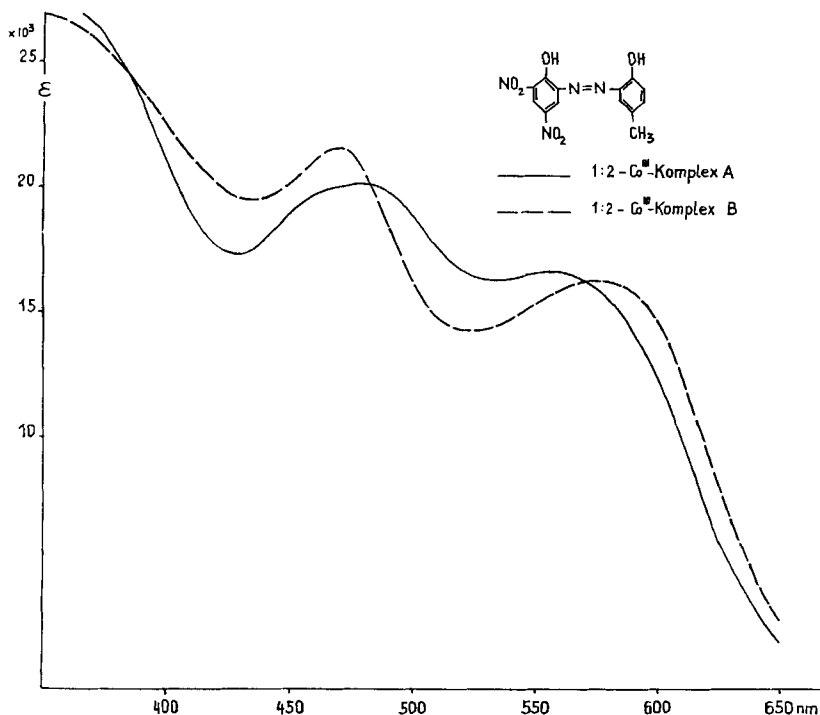


Fig. 3. Elektronenspektren der Komplexe A und B aus **4g** (in Methylcellosolve (MCS))

Intensität der Signale ab. Offenbar isomerisiert sich dieser Komplex nicht, sondern scheint sich unter diesen Versuchsbedingungen zu zersetzen.

Die Elektronenspektren (Fig. 5) sind insofern bemerkenswert, als die Kurven der beiden symmetrischen Komplexe (A und C) am stärksten voneinander abweichen, und dass jene des asymmetrischen Komplexes B weitgehend als das Mittel von A und C erscheint. In der Elektrophorese wandern A, B und C wie einwertige Anionen. Die Komplexe B und C besitzen eine um ca. 10% grössere Wandergeschwindigkeit als A, ein Phänomen, das wir schon früher beobachtet haben [1].

Die IR.-Spektren⁷⁾ der 3 Komplexe sind bei aller Ähnlichkeit nicht identisch. Insbesondere fallen folgende Unterschiede auf: Während A bei 1620 cm^{-1} eine starke und bei 1600 cm^{-1} nur eine schwache Bande erzeugt, besitzt das Spektrum von B eine starke Bande bei 1600 cm^{-1} und bei 1620 cm^{-1} lediglich eine Schulter. C erzeugt bei 1620 cm^{-1} kein Signal und besitzt bei 1605 cm^{-1} eine starke Bande. C besitzt eine starke Bande bei 1552 cm^{-1} , welche bei B noch deutlich aber wesentlich schwächer, bei A jedoch nur noch rudimentär bei 1560 cm^{-1} vorhanden ist.

Im Falle **5h** wurden die einem einheitlichen, symmetrischen Hauptkomplex A (92% der Gesamtmenge) in der Alox-Säule nachwandernden Nebenkomplexe B (5,2%

⁷⁾ Da wir die einzelnen Banden noch nicht mit Sicherheit interpretieren können, verzichten wir auf ihre eingehende Besprechung und Darstellung.

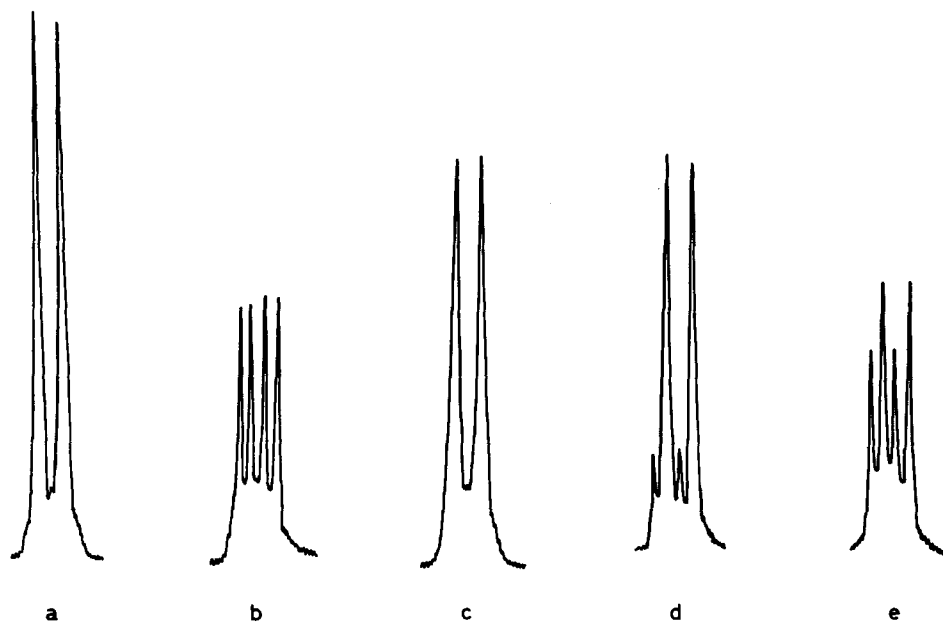
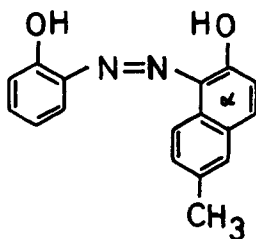


Fig. 4. NMR.-Signale der Methylprotonen der 1:2-Co^{III}-Komplexe von **4i**

- a) Einheitlicher Komplex A
- b) Einheitlicher Komplex B
- c) Einheitlicher Komplex C
- d) Komplex A nach Erhitzen auf 130° in DMSO
- e) Komplex B nach Erhitzen auf 130° in DMSO

der Gesamtmenge) und C (2,8% der Gesamtmenge) isoliert und untersucht⁸⁾. Der Komplex B zeigt im NMR.-Spektrum Verdoppelung seiner Protonen-Signale, deren chemische Verschiebung bei den Protonen des Benzolringes und des Ringes α beson-



5h

ders auffallend gross, bei den Methylprotonen aber im Vergleich zu den oben beschriebenen Verschiebungen ungewöhnlich klein ist ($\Delta \delta$ ca. 0,02 ppm). Der Komplex C hat (trotz stimmender Analysenwerte) keine schön aufgelösten Signale ergeben, scheint aber symmetrisch zu sein. Die IR.-Spektren der drei Komplexe sind gleich⁸⁾. Die

⁸⁾ Dadurch, dass diese Nebenkomplexe die gleichen IR.-Spektren besitzen wie der Hauptkomplex, sich aber deutlich von ihm in ihren Rf-Werten unterscheiden, sind sie wahrscheinlich den früher (an Alox) festgestellten Nebenkomplexen [1] ähnlich.

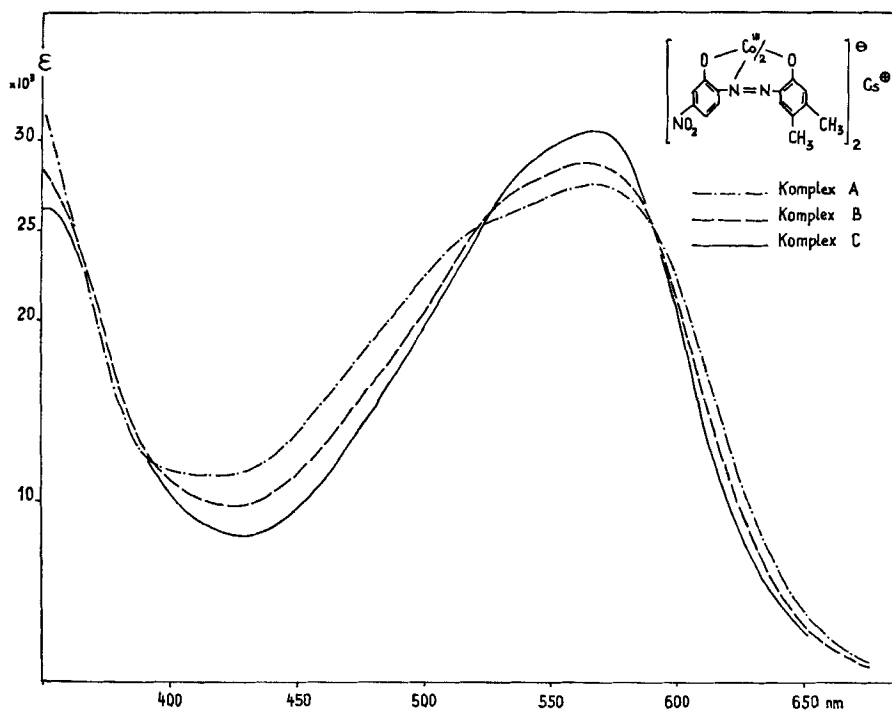
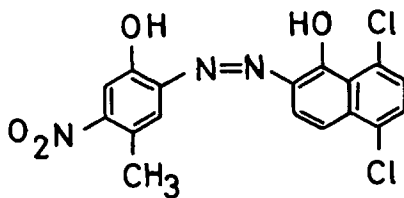


Fig. 5. Elektronenspektren der 1:2-Co^{III}-Komplexe A–C aus **4i** (in MCS)

Elektronenspektren (Fig. 6) sind unter sich wiederum sehr ähnlich und fallen durch die geringfügig verschobenen λ_{\max} -Lagen sowie die Verhältniszahlen $\lambda_{\max}/\lambda_{\min}$ auf, wie sie schon bei Cr^{III}-Komplexen aus Liganden vom Typus **3** beobachtet worden sind [1].



6e

Der durch Chromatographieren an Alox vorgereinigte Komplex wurde an Kiesegel in zwei symmetrische Komplexe A und C (je ca. 1 Teil) und einen asymmetrischen Komplex B (ca. 2 Teile) getrennt. (Singlett zu 6 H bei $\delta = 2,49$ bzw. 2,60 ppm für die Methylprotonen von A und C; Singlett zu je 3 H bei $\delta = 2,49$ und 2,60 ppm für die Methylprotonen von B.) Die Elektronenspektren (Fig. 7) zeigen den auch bei den Komplexen **4i** (Fig. 5) beobachtbaren Gang. Bei den unter sich sehr ähnlichen IR.-

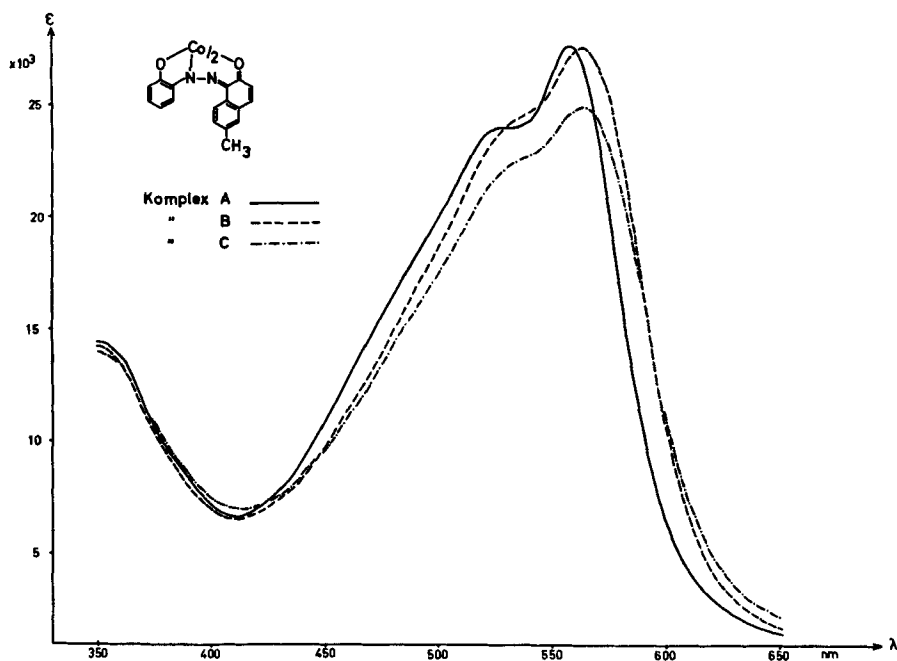


Fig. 6. Elektronenspektren der 1:2-Co^{III}-Komplexe A–C aus 5h (in MCS)

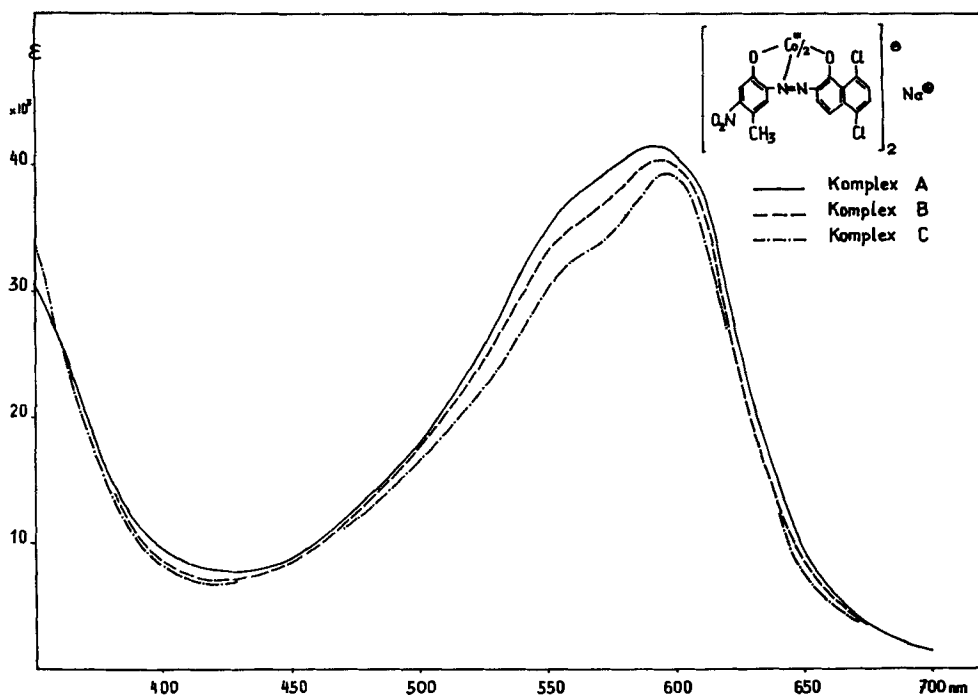


Fig. 7. Elektronenspektren der 1:2-Co^{III}-Komplexe A–C aus 6e (in MCS)

Spektren fallen wiederum die Signale bei 1550 cm^{-1} auf⁹⁾: Bei A ist diese Bande stark, bei B nur schwach und bei C gar nicht ausgebildet.

Diskussion. – Neu ist die Feststellung, wonach 1:2-Co^{III}-Komplexe aus dreizähligen, äquatorial koordinierten Azoliganden nicht ausschliesslich symmetrisch sind, sondern auch asymmetrisch sein können¹⁾. Die Beispiele **4i**, **5h**, und **6e**, bei denen zugleich je ein asymmetrischer neben je zwei symmetrischen 1:2-Komplexen isoliert worden sind, könnten dazu führen, unsere frühere Annahme, wonach durch Koordination von zwei nicht ebenen, d.h. geknickten Liganden drei Konformere (2 symmetrische Formen, 1 asymmetrische Form) möglich sind, als bestätigt zu betrachten.

Aus den vorliegenden wie auch aus den früheren Untersuchungen [1] muss aber auf mindestens zwei Ursachen geschlossen werden, welche die Bildung nicht identischer, äquatorial orientierter anionischer 1:2-Komplexe zur Folge haben, denn jede denkbare Ursache – geknickte Liganden, Alternieren des koordinierenden Stickstoffatoms, Azo-Hydrazon-Tautomerie – bietet maximal nur die Bildung von je 3 Individuen an. Mehrere Male aber wurden mehr als 3 Individuen beobachtet (**4i**, **6f** [1]); die einzelnen Komplexe können aber noch nicht korreliert werden¹⁰⁾. Die hier beschriebenen Untersuchungen zeigen deutlich, dass die Natur und die Mengenverhältnisse der beobachteten Komplexe weitgehend von der Konstitution der Liganden abhängen, wobei ein Zusammenhang mit dessen Polarisationsgrad zu bestehen scheint.

Die symmetrische Komplexe bevorzugenden Liganden **3**, **7** und **8** sind offenbar nicht oder nur sehr wenig, die Liganden **5**, **9**, **10** und **11** jedoch sehr stark polarisiert. Eine zwischen diesen Extremen liegende Polarisation ist bei den asymmetrischen Komplexe bevorzugenden Liganden **4** zu erwarten, in welchen die beiden durch die Azogruppe verbundenen, dem gleichen Ringsystem angehörenden Reste verschiedenartig, z. B. durch Donor- und Akzeptor-Systeme, substituiert sind. Eine differenzierte Abhängigkeit der Komplextypen von der Substitution und damit offensichtlich vom Polarisationsgrad der Azogruppe ist in der Gruppe **6** feststellbar.

Die Annahme einer Strukturabhängigkeit der Komplexe vom Polarisationsgrad des Liganden bzw. von den Elektronendichten an den beiden Azostickstoffatomen führt erneut zur Frage nach dem koordinierenden Stickstoffatom und nach der Azo- und der Hydrazon-Form als mögliche Alternativen¹¹⁾.

Folgende Modellvorstellungen legen nahe, die bei dem Metallisierungsprozess sich bildenden Zwischenstufen als für die Struktur der Endprodukte entscheidend zu betrachten. Die Koordination der 3 Donoratome O, N und O' ergeben drei voneinander verschiedene Zwischenstufen O–M, N–M und O'–M (M steht für das Metall-Ion), die sich durch die Richtung des die Ligandmolekel polarisierenden Effektes des Metall-Ions unterscheiden. Damit wirkt eine der Zwischenstufen (z. B. O–M) der im nicht koordinierten Liganden vorhandenen Polarisation entgegen, was z. B. je nach Ausmass dieser Beeinflussung die Bildung eines dicyclischen Komplexes der Azo-

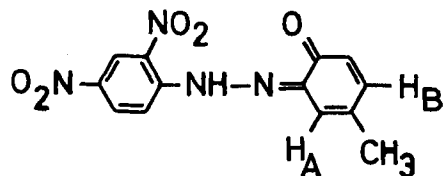
⁹⁾ Diese Bande könnte der Doppelbindungs-Valenzschwingung von —N=N— entsprechen.

¹⁰⁾ Auf Grund der gleichen oder ungleichen IR.-Spektren lassen sich zwar die Komplexe zwanglos in 2 Gruppen einteilen.

¹¹⁾ Die früheren darüber geführten Diskussionen [1] erachten wir für die dort beschriebenen Fälle immer noch als gültig.

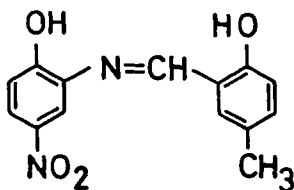
struktur verursacht, wo die Hydrazonstruktur erwartet würde. Die alternative Zwischenstufe (O'-M) verstärkt jedoch die Polarisation des gleichen Liganden und begünstigt z.B. die erwartete Hydrazonstruktur. Wir geben dem Wechsel Azo-Hydrazon-Struktur immer noch den Vorzug, schliessen jedoch die Möglichkeit einer alternativen Besetzung der «Azo»-Stickstoffatome¹²⁾ nicht aus.

Hofer & Uffmann [3] haben gezeigt, dass eine an das *p*-Benzochinonhydrazon gebundene Methylgruppe mit dem in Nachbarstellung zu ihr befindlichen Proton im Kernresonanzspektrum «allylisch» koppelt ($J = 1,4$ Hz). Um abzuklären, ob diese Kopplung auch in entsprechenden (noch nicht untersuchten) *o*-chinoiden Verbindungen festgestellt und allenfalls zur Klärung unserer Probleme herangezogen werden kann, wurde das Hydrazon **12** im NMR. untersucht¹³⁾. Die erhoffte Aufspaltung des

**12**

Methylprotonen-Signals konnte jedoch nicht festgestellt werden, dagegen verwandelte sich das als undeutliches Multiplett erscheinende H_A -Signal im Doppelresonanzversuch (Einstrahlen bei der Frequenz des CH_3 -Signals) in ein sauberes Dublett ($J = 2,5$ Hz), das der *m*-Kopplung mit H_B entspricht. Damit ist nur indirekt die gesuchte «allylische» Kopplung wahrscheinlich gemacht: Diese Methode eignet sich daher nicht zur Klärung unserer Verhältnisse.

Die Liganden der Gruppe **4** haben asymmetrische Komplexe ergeben. Bezeichnenderweise bildet das zu **4a** analoge Azomethin **13**, in welchem die Struktur fixiert ist¹⁴⁾, einheitlich einen symmetrischen 1:2- Co^{III} -Komplex (Singlett zu 6 H bei $\delta = 2,22$ ppm für die Methylprotonen). Dieses Ergebnis erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass es sich bei einer Anzahl der beobachteten asymmetrischen Komplexe um gemischte Hydrazon-Azo-Strukturen handelt. Für diese Annahme sprechen auch die grossen Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen der Methylprotonen-

**13**

Signale in den asymmetrischen Komplexen aus **6a–6c** ($\Delta \delta$ ca. 0,15 ppm) und jenen in **5h** ($\Delta \delta$ ca. 0,02 ppm): Die Methylgruppen der Komplexe aus **6a–6c** sitzen in dem

¹²⁾ Diese Möglichkeit haben wir bei früheren Untersuchungen von 1:2- Cr^{III} -Komplexen diskutiert, dafür jedoch keine Anhaltspunkte gefunden [1].

¹³⁾ 100 MHz, Lösung in $CDCl_3$.

Ring, der dem Wechsel vom benzoiden zum chinoiden Zustand unterliegt, während die Methylgruppen der Komplexe aus **5h** an dem benzoid bleibenden Ring gebunden sind. Wir sehen vor, mit Hilfe einer Röntgen-Strukturanalyse des 1:2-Co^{III}-Komplexes aus **4e** der Lösung der Probleme näher zu kommen.

Experimenteller Teil

A. Zwischenprodukte. – 3-Nitro-4-chlor-benzol-1-sulfonsäure- α -phenyläthylamid (+) und (–). Kondensation von 3-Nitro-4-chlor-benzol-1-sulfonsäurechlorid mit (+)- bzw. (–)- α -Phenyläthylamin.

(+)-Verbindung: Smp. 128–129° (aus Essigester/Hexan). $[\alpha]_D^{20} = +39,4^\circ \pm 0,9^\circ$.

$C_{14}H_{13}ClN_2O_4S$ Ber. Cl 10,40 N 8,22% Gef. Cl 10,43 N 8,23%

(–)-Verbindung: Smp. 127,5–128° (aus Essigester/Hexan). $[\alpha]_D^{20} = -40,7^\circ \pm 0,9^\circ$.

$C_{14}H_{13}ClN_2O_4S$ Ber. Cl 10,40 N 8,22% Gef. Cl 10,38 N 8,20%

3-Nitro-4-hydroxy-benzol-1-sulfonsäure- α -phenyläthylamid (+) und (–). Durch 20stdg. Sieden obiger «Nitrochlorverbindungen» mit verd. NaOH.

(+)-Verbindung: Smp. 126–128° (aus verd. Äthanol). $[\alpha]_D^{20} = +82,1^\circ \pm 1,7^\circ$.

$C_{14}H_{14}N_2O_5S$ Ber. N 8,69% Gef. N 8,74%

(–)-Verbindung: Smp. 129–130° (aus verd. Äthanol). $[\alpha]_D^{20} = -81,0^\circ \pm 1,7^\circ$.

$C_{14}H_{14}N_2O_5S$ Ber. N 8,69% Gef. N 8,79%

3-Amino-4-hydroxy-benzol-1-sulfonsäure- α -phenyläthylamid (+) und (–). Durch Reduktion obiger «Nitrohydroxyverbindungen» mit Na₂S.

(+)-Verbindung: Smp. 171–173° (aus verd. Äthanol). $[\alpha]_D^{20} = +88,0^\circ \pm 1,8^\circ$.

$C_{14}H_{16}N_2O_3S$ Ber. C 57,52 H 5,52 N 9,58 S 10,97%
Gef. „ 57,40 „ 5,67 „ 9,48 „ 11,03%

(–)-Verbindung: Smp. 172–173° (aus verd. Äthanol). $[\alpha]_D^{20} = -90,3^\circ \pm 1,9^\circ$.

$C_{14}H_{16}N_2O_3S$ Ber. C 57,52 H 5,52 N 9,58 S 10,97%
Gef. „ 57,47 „ 5,73 „ 9,78 „ 10,99%

1-Nitro-2-methoxy-6-methyl-naphthalin. Durch Nitrierung von 2-Methoxy-6-methyl-naphthalin mit 63-proz. HNO₃ in Eisessig. Goldgelbe Kristalle aus Methanol. Smp. 107°.

$C_{12}H_{11}NO_3$ Ber. C 66,35 H 5,11 N 6,45% Gef. C 66,22 H 5,10 N 6,40%

1-Amino-2-methoxy-6-methyl-naphthalin. Durch katalytische Hydrierung der Nitroverbindung mit Raney-Nickel in Dioxan. Blassrosa Kristalle aus Methanol. Smp. 70°.

$C_{12}H_{13}NO$ Ber. C 76,48 H 7,00 N 7,48% Gef. C 76,80 H 6,84 N 7,50%

B. Azofarbstoffe. – Die Azofarbstoffe wurden bis zur Analysenreinheit umkristallisiert. – Ihre Darstellung erfolgte nach üblichen Methoden (vgl. dazu [1], exp. Teil) und bedarf keiner besonderen Beschreibung. In Tab. 1 sind alle diese Farbstoffe durch ihre Smp. (nicht korrigiert) und Analysen, in Tab. 3 durch die Lage und Intensität ihrer Sondersignale im Kernresonanzspektrum charakterisiert.

Verbindung **6d**. Diazotiertes 2-Amino-4-methyl-phenol wurde in sehr konzentrierter Lösung und extrem alkalischem Medium gemäss DRP 741358 (Sandoz) mit α -Naphthol gekuppelt. Das dabei erhaltene Rohprodukt, welches noch stark mit in *p*-Stellung zur naphtholischen Hydroxygruppe gekuppelter Azoverbindung vereinigt war, wurde mit Cr^{III}-Acetat in Formamid metallisiert. Der dabei gebildete 1:2-Cr^{III}-Komplex wurde durch Chromatographie an der Alox-Säule von den Verunreinigungen abgetrennt, mit Oxalsäure in MCS entmetallisiert und der so erhaltene rohe *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoff aus Eisessig umkristallisiert. Dunkelviolettes Pulver, Smp. 220–222°.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ Ber. C 73,37 H 5,07 N 10,06% Gef. C 72,69 H 5,13 N 9,86%

¹⁴⁾ Sofern nicht mit der zur Chinonhydrazonform analogen Chinomethanidform gerechnet werden muss, die unseres Wissens bis jetzt in Komplexen nicht nachgewiesen worden ist.

Tabelle 1. Elementaranalysen und Smp. der Monoazofarbstoffe

Farbstoff	Smp.	Umkrist. aus*)	Summenformel	Analysen			
3a' ¹⁵⁾	143°	Ae	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₂	Ber. C 74,09	H 8,29	N 8,23%	
				Gef. „ 74,3	„ 8,30	„ 8,0%	
3a	158°	Eg	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂	Ber. C 73,59	H 8,03	N 8,58%	
				Gef. „ 73,3	„ 8,1	„ 8,9%	
3b'	93–94,5°	Ae	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄	Ber. C 62,49	H 5,59	N 9,72%	
				Gef. „ 62,45	„ 5,74	„ 9,64%	
3b	207–208°	Eg	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄	Ber. C 61,31	H 5,14	N 10,21%	
				Gef. „ 61,54	„ 5,21	„ 10,19%	
3c	Siehe [1]						
4a	241–243°	MCS/Ae	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₄	Ber. C 57,14	H 4,06	N 15,38%	
				Gef. „ 56,64	„ 4,00	„ 15,30%	
4b	215–219°	Eg	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₄	Ber. C 57,14	H 4,06	N 15,38%	
				Gef. „ 56,82	„ 3,89	„ 15,07%	
4c'	122–123°	Ae	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂	Ber. C 69,42	H 5,82	N 11,56%	
				Gef. „ 69,44	„ 5,76	„ 11,56%	
4c	161–163°	Eg	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂	Ber. C 68,41	H 5,30	N 12,27%	
				Gef. „ 68,24	„ 5,36	„ 12,31%	
4d'	141–143°	Ac	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	Ber. C 60,77	H 4,73	Cl 12,81	N 10,12%
				Gef. „ 60,56	„ 4,69	„ 12,82	„ 10,13%
4d	223–225°	Eg	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	Ber. C 59,44	H 4,22	Cl 13,49	N 10,66%
				Gef. „ 59,34	„ 4,14	„ 13,55	„ 10,78%
4e'	145°	MCS	C ₁₄ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	Ber. C 52,36	H 4,08	Br 24,88	N 8,72%
				Gef. „ 51,95	„ 4,00	„ 25,10	„ 8,80%
4e	226°	Eg	C ₁₃ H ₁₁ BrN ₂ O ₂	Ber. C 50,84	H 3,61	Br 26,02	N 9,12%
				Gef. „ 50,5	„ 3,5	„ 25,7	„ 9,1%
4f'	81°	Me	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₂	Ber. C 71,81	H 7,09	N 9,85%	
				Gef. „ 71,8	„ 7,1	„ 9,7%	
4f	Wurde nicht isoliert. Co ^{III} -Komplex direkt aus 4f'						
4g	243–244°	DMSO	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₆	Ber. C 49,06	H 3,17	N 17,61%	
				Gef. „ 49,09	„ 3,15	„ 17,59%	
4h	228–229°	Eg	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₄	Ber. C 58,53	H 4,56	N 14,63%	
				Gef. „ 58,60	„ 4,49	„ 14,52%	
4i	234–236°	MCS	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₄	Ber. C 58,53	H 4,56	N 14,63%	
				Gef. „ 58,48	„ 4,62	„ 14,47%	
4k	214–215°	MCS	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₄	Ber. C 58,53	H 4,56	N 14,63%	
				Gef. „ 58,37	„ 4,64	„ 14,51%	
4l	203–205°	MCS	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₄	Ber. C 59,80	H 5,02	N 13,95%	
				Gef. „ 59,65	„ 5,07	„ 14,06%	
5a	222–224°	Eg	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	Ber. C 73,37	H 5,07	N 10,07%	
				Gef. „ 73,37	„ 4,89	„ 10,09%	
5b	278–281° (Zers.)	Eg	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₄	Ber. C 63,19	H 4,05	N 13,00%	
				Gef. „ 62,82	„ 4,11	„ 12,86%	

¹⁵⁾ Die mit ' bezeichneten sind die entsprechenden Vorstufen = *o*-Hydroxy-*o'*-methoxy-Azofarbstoffe.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Farbstoff	Smp.	Umkrist. aus*)	Summenformel	Analysen			
5c	261–265°	Eg	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₄	Ber. C 63,19 Gef. „ 62,99	H 4,05 „ 4,16	N 13,00% „ 12,95%	
5d¹⁶⁾	211–214°	Egs	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₄ S, H ₂ O	Ber. N 9,03 Gef. „ 8,92	S 6,89% „ 6,97%		
5e¹⁷⁾	195–203°	Egs	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₄ S, H ₂ O	Ber. C 61,92 Gef. „ 61,94	H 4,98 „ 4,84	N 9,03 „ 9,05	S 6,89% „ 7,32%
5f	275–277°	MCS	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₄	Ber. C 62,14 Gef. „ 61,77	H 3,59 „ 3,83	N 13,59% „ 13,48%	
5g	276°	Eg	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₄	Ber. C 63,16 Gef. „ 62,7	H 4,05 „ 4,1	N 13,00% „ 13,0%	
5h'	190°	Eg	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	Ber. C 73,95 Gef. „ 74,0	H 5,52 „ 5,6	N 9,58% „ 9,5%	
5h	Wurde nicht isoliert. Co ^{III} -Komplex direkt aus 5h'						
5i'	> 250° (Zers.)	MCS	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₄	Ber. C 64,09 Gef. „ 63,9	H 4,48 „ 4,5	N 12,46% „ 12,5%	
5i	Wurde nicht isoliert. Co ^{III} -Komplex direkt aus 5i'						
6a	223–224°	Eg	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	Ber. C 65,29 Gef. „ 65,51	H 4,19 „ 4,05	Cl 11,33 „ 11,15	N 8,96% „ 8,87%
6b	265° (Zers.)	MCS	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₄	Ber. C 63,19 Gef. „ 62,85	H 4,05 „ 4,15	N 13,00% „ 12,84%	
6c	193–194°	Eg	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	Ber. C 73,95 Gef. „ 73,65	H 5,52 „ 5,48	N 9,58% „ 9,02%	
6d	Beschreibung folgt unten						
6e	274–275°	MCS/Ae	C ₁₇ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O ₄	Ber. C 52,06 Gef. „ 52,01	H 2,83 „ 2,96	Cl 18,08 „ 17,8	N 10,71% „ 10,5%
6f	245°	Ae	C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₄ S	Ber. C 53,27 Gef. „ 53,2	H 3,97 „ 3,9	Cl 8,73 „ 8,8	N 10,35% „ 10,2%
7'	187°	Eg	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	Ber. C 77,18 Gef. „ 77,2	H 5,30 „ 5,3	N 8,18% „ 8,3%	
7	Wurde nicht isoliert. Co ^{III} -Komplex direkt aus 7'						
8	Vgl. ⁴⁾						
9a	248–250°	Egs	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	Ber. C 65,30 Gef. „ 65,21	H 4,79 „ 5,02	N 19,04% „ 18,99%	
9b	268–269°	Eg	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₄ O ₂	Ber. C 58,46 Gef. „ 58,37	H 3,98 „ 4,14	Cl 10,78 „ 10,65	N 17,04% „ 16,97%
9c	283–285°	MCS/Eg	C ₁₆ H ₁₃ N ₅ O ₄	Ber. C 56,64 Gef. „ 56,31	H 3,86 „ 4,16	N 20,64% „ 20,29%	
9d	238–239°	Eg	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂	Ber. C 66,22 Gef. „ 66,12	H 5,23 „ 5,27	N 18,17% „ 17,95%	
9e	Siehe [4]						

16) $[\alpha]_D^{26} = +66,0^\circ \pm 10^\circ$.17) $[\alpha]_D^{20} = -77,7^\circ \pm 7^\circ$.

Tabelle 1 (Schluss)

Farbstoff	Smp.	Umkrist. aus*)	Summenformel	Analysen			
10a	269–270°	Eg	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₅	Ber. C 56,14 Gef. „ 55,88	H 4,12 „ 4,15	N 16,37% „ 16,24%	
10b	243–244°	Eg	C ₁₆ H ₁₄ ClN ₃ O ₃	Ber. C 57,91 Gef. „ 57,4	H 4,26 „ 4,3	Cl 10,69 „ 10,4	N 12,67% „ 12,6%
11a	Siehe [5]						
11b	245–246°	Eg	C ₂₃ H ₁₈ N ₄ O ₂	Ber. C 72,22 Gef. „ 71,56	H 4,75 „ 4,75	N 14,66% „ 14,49%	
12	215°	MCS	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₅	Ber. C 51,66 Gef. „ 51,5	H 3,33 „ 3,4	N 18,54% „ 18,6%	

*) Ae = Äthanol, DMSO = Dimethylsulfoxid, Eg = Eisessig, Egs = 85proz. Essigsäure, MCS = Äthylenglykol-monomethyläther (Methylcellosolve), Me = Methanol.

C. 1:2-Co^{III}-Komplexe. – Die 1:2-Co^{III}-Komplexe wurden nach früher beschriebenen Verfahren (z. B. [1]) dargestellt. Die Rohprodukte wurden an der Aloxsäure gereinigt, wobei nur (d. h. wo nichts anderes vermerkt) die stark überwiegenden Hauptzonen abgetrennt und die anionischen Komplexe als Cäsium- oder Natrium-Salze aus den Eluaten isoliert wurden. Aus den NMR.-Spektren (Tab. 3), Dünnschichtchromatogrammen¹⁸⁾ und Elementaranalysen (Tab. 2) wurde auf ihre Einheitlichkeit und Reinheit geschlossen.

4g, Komplex B (symmetrischer Komplex). 80 g Rohkomplex wurden mit 2,4 l Äthanol $\frac{1}{2}$ Std. zum Sieden erhitzt, heiss filtriert und der Rückstand mit insgesamt 400 ml Äthanol gewaschen. (Aus dem Filtrat wurde Komplex A gewonnen.) Der verbleibende Rückstand (32 g) wurde 2mal aus Methylcellosolve umkristallisiert, wonach Konstanz des Verhältnisses $\lambda_{\max}/\lambda_{\min} = 1,55$ erreicht worden war. Mit Äthanol gewaschen, 14 Std. bei 120° und 20 Torr getrocknet. 5,6 g braunes Pulver.

C₂₆H₁₆CoN₈NaO₁₂·C₃H₈O₂²⁰⁾ Ber. C 44,06 H 3,06 Co 7,45 N 14,18%
Gef. „ 43,70 „ 2,97 „ 7,44 „ 14,27%

Ber. Co:N = 1:8 Gef. Co:N = 1:8,07

4g, Komplex A (asymmetrischer Komplex). Das bei der Herstellung des Komplexes B angefallene Filtrat wurde auf 150 ml eingengt, nach Erkalten der ausgefallene Komplex B abfiltriert und das Filtrat an Alox chromatographiert (mit Äthanol entwickelt). Eine Auftrennung konnte nicht beobachtet werden. Es wurde die einem mittleren Teil der Gesamtzone entsprechende Fraktion (2 l) abgetrennt, auf ca. 10 ml eingengt und die Lösung nach Erwärmen mit 5 ml 1N CsCl-Lösung versetzt, das ausgefallene Cs-Salz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und während 6 Std. bei 120° und 0,01 Torr getrocknet. 0,5 g braunes Pulver.

C₂₆H₁₆CoCsN₈O₂ Ber. C 37,89 H 1,96 Co 7,15 N 13,59%
(hygroskopisch) Gef. „ 37,8 „ 2,3 „ 7,2 „ 13,8%

4i, Trennung des Komplexgemisches. Auf eine Säule (150 × 5 cm), beschickt mit 1400 g Kieselgel Merck 0,05–0,20 mm (Art. Nr. 7734), suspendiert in Toluol/Essigester/Eisessig 60:30:10 wurde die Lösung von 210 mg des analysierten Komplexgemisches in wenig Toluol/Essigester/Eisessig 60:30:10 aufgebracht und wie folgt eluiert: Beginn mit Toluol/Essigester 60:30, stufenweise bis auf 30:60 geändert, und zum Schluss der Eisessig/Anteil von 10 auf 20 erhöht. Gesamtverbrauch 10 l Lösungsmittelgemisch. Durchflussgeschwindigkeit 0,6 ml/Min./cm². – Die einzelnen Eluate wurden im Vakuum eingedampft, die Komplexe zur Reinigung in wenig Essigester gelöst und die

¹⁸⁾ An Kieselgel, gepuffert mit 0,2N Na-Acetat. Laufmittel: *n*-Propanol (30 Teile), Benzol (60 Teile), konz. Ammoniak (10 Teile), Wasser (5 Teile) werden im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, die obere Phase abgetrennt und als Laufmittel verwendet.

²⁰⁾ Im NMR.-Spektrum sichtbar.

Tabelle 2. *Elementaranalysen der 1:2-Co^{III}-Komplexe*1:2-Co^{III}-Kom-
plex

aus	Summenformel	Analysen					
3a	C ₄₀ H ₄₈ CoCsN ₄ O ₄ · 2H ₂ O	Ber. C 54,80	H 5,98	Co 6,72	N 6,39	H ₂ O 4,11%	
		Gef. „ 54,91	„ 6,1	„ 6,59	„ 6,8	„ 4,1%	
3b	C ₂₈ H ₂₄ CoCsN ₄ O ₈ · H ₂ O	Ber. C 44,58	H 3,47	Co 7,81	C 7,43%		
		Gef. „ 44,4	„ 3,4	„ 7,8	„ 7,5%		
3c	C ₂₈ H ₂₄ CoCsN ₄ O ₁₂ S ₄ · H ₂ O	Ber. C 35,53	H 2,77	Co 6,23	N 5,92	S 13,55%	hygroskopisch
		Gef. „ 34,8	„ 2,9	„ 6,2	„ 5,9	„ 13,5%	
4a	C ₂₆ H ₁₈ CoCsN ₆ O ₈	Ber. C 42,53	H 2,47	Co 8,03	N 11,47%		
		Gef. „ 42,67	„ 2,53	„ 8,02	„ 11,67%		
4b	C ₂₆ H ₁₈ CoCsN ₆ O ₈ · H ₂ O	Ber. Co 7,83	N 11,17%	Ber. Co:N = 1:6			
		Gef. „ 7,7	„ 11,2%	Gef. Co:N = 1:6,1			
4c	C ₂₆ H ₂₀ CoCsN ₄ O ₄	Ber. C 48,47	H 3,13	Co 9,15	N 8,70%		
		Gef. „ 47,62	„ 3,26	„ 8,84	„ 8,66%		
4d	C ₂₆ H ₁₈ Cl ₂ CoCsN ₄ O ₄	Ber. C 42,71	H 2,76	Cl 9,70	Co 8,06	N 7,66%	
		Gef. „ 43,31	„ 2,76	„ 9,77	„ 8,02	„ 7,59%	
4e	C ₂₆ H ₁₈ Br ₂ CoCsN ₄ O ₄ · 2H ₂ O	Ber. C 42,88	H 3,05	Br 21,95	N 7,69	H ₂ O 4,95%	
		Gef. „ 43,1	„ 3,5	„ 22,1	„ 7,8	„ 5,5%	
4f	C ₃₂ H ₃₂ CoCsN ₄ O ₄ · H ₂ O	Ber. C 51,49	H 4,59	Co 7,89	N 7,51%		hygroskopisch
		Gef. „ 51,1	„ 4,4	„ 7,9	„ 7,4%		
4g	Beschreibung folgt unten						
4h	C ₂₈ H ₂₂ CoN ₆ NaO ₈ · 2H ₂ O	Ber. Co 8,56	N 12,21%				
		Gef. „ 8,50	„ 12,22%				
4i	C ₂₈ H ₂₂ CoCsN ₆ O ₈ · 1/2 H ₂ O	Ber. C 43,60	H 3,01	Co 7,64	N 10,90%	Gemisch von 3	
		Gef. „ 43,44	„ 3,07	„ 7,51	„ 10,84%	Isomeren ¹⁹⁾	
4k	C ₂₈ H ₂₂ CoCsN ₆ O ₈	Ber. C 44,11	H 2,91	Co 7,73	N 11,02%		
		Gef. „ 44,11	„ 3,15	„ 7,74	„ 10,82%		
4l	C ₃₀ H ₂₆ CoCsN ₆ O ₈ · H ₂ O	Ber. C 44,57	H 3,49	Co 7,29	N 10,40%		hygroskopisch
		Gef. „ 45,1	„ 3,5	„ 7,2	„ 10,4%		
5a	C ₃₄ H ₂₄ CoCsN ₄ O ₄ · 2H ₂ O	Ber. C 52,32	H 3,62	Co 7,55	N 7,18	H ₂ O 4,40%	
		Gef. „ 52,62	„ 3,82	„ 7,45	„ 7,25	„ 4,5%	
5b	C ₃₄ H ₂₂ CoCsN ₆ O ₈	Ber. C 48,94	H 2,66	Co 7,06	N 10,07%		
		Gef. „ 48,06	„ 2,65	„ 7,10	„ 10,04%		
5c	C ₃₄ H ₂₂ CoCsN ₆ O ₈	Ber. C 48,94	H 2,66	Co 7,06	N 10,07%		hygroskopisch
		Gef. „ 48,8	„ 2,8	„ 6,9	„ 10,0%		
5d	C ₄₈ H ₃₈ CoCsN ₆ O ₈ S ₂ · H ₂ O	Ber. C 52,37	H 3,66	Co 5,35	N 7,63	S 5,83%	hygroskopisch
		Gef. „ 52,1	„ 3,8	„ 5,3	„ 7,7	„ 5,8%	
5e	C ₄₈ H ₃₈ CoCsN ₆ O ₈ S ₂ · H ₂ O	Ber. C 52,37	H 3,66	Co 5,35	N 7,63	S 5,83%	hygroskopisch
		Gef. „ 52,4	„ 3,7	„ 5,3	„ 7,7	„ 6,0%	
5f	C ₃₂ H ₁₈ CoCsN ₆ O ₈	Ber. C 47,66	H 2,25	Co 7,31	N 10,42%		hygroskopisch
		Gef. „ 46,6	„ 2,4	„ 7,3	„ 10,4%		
5g	C ₃₄ H ₂₂ CoCsN ₆ O ₈ · H ₂ O	Ber. C 47,91	H 2,84	Co 6,91	N 9,86	H ₂ O 2,11%	hygroskopisch
		Gef. „ 48,1	„ 2,8	„ 7,0	„ 9,9	„ 2,5%	

¹⁹⁾ Trennung siehe unten.

Tabelle 2 (Schluss)

1:2-CoIII-Komplex aus		Summenformel	Analysen	
5h Beschreibung folgt unten				
5i	$C_{34}H_{22}CoCsN_6O_8$		Ber. C 48,94 H 2,66 N 10,07% Gef. ,, 48,7 ,, 2,7 ,, 10,1%	
6a	$C_{34}H_{22}Cl_2CoCsN_4O_8$		Ber. C 50,21 H 2,73 Co 7,25 N 8,89% Gef. ,, 50,09 ,, 3,08 ,, 6,93 ,, 8,56%	
6b	$C_{34}H_{22}CoCsN_6O_8$		Ber. C 48,94 H 2,66 Co 7,06 N 10,07% Gef. ,, 48,7 ,, 2,8 ,, 7,0 ,, 9,8%	hygroskopisch
6c	$C_{36}H_{28}CoCsN_4O_4$		Ber. C 55,97 H 3,65 Co 7,63 N 7,25% Gef. ,, 56,15 ,, 4,00 ,, 7,38 ,, 7,21%	
6d	$C_{34}H_{24}CoCsN_4O_4$		Ber. C 54,86 H 3,25 Co 7,92 N 7,53% Gef. ,, 55,4 ,, 3,5 ,, 7,4 ,, 7,3%	hygroskopisch
6e	$C_{34}H_{18}Cl_4CoCsN_6O_8$		Ber. C 42,01 H 1,87 Cl 14,59 Co 6,06 N 8,64% Gef. ,, 41,87 ,, 1,87 ,, 14,28 ,, 5,91 ,, 8,53%	hygroskopisch Gemisch von 3 isomeren Komplexen ¹⁹⁾
6f	$C_{36}H_{28}Cl_2CoN_6NaO_8S_2 \cdot 2H_2O$		Ber. C 46,71 H 3,50 Cl 7,66 N 9,08% Gef. ,, 47,1 ,, 3,7 ,, 8,1 ,, 8,7%	hygroskopisch
7	$C_{42}H_{28}CoN_4NaO_4 \cdot 2H_2O$		Ber. C 65,46 H 4,19 Co 7,6 N 7,27 H ₂ O 4,7% Gef. ,, 65,2 ,, 4,2 ,, 7,6 ,, 7,2 ,, 5,3%	hygroskopisch
8	$C_{40}H_{24}CoCsN_4O_4$		Ber. C 58,84 H 2,96 Co 7,22 N 6,86% Gef. ,, 59,1 ,, 3,0 ,, 7,3 ,, 6,9%	hygroskopisch
9a	$C_{32}H_{26}CoCsN_8O_4 \cdot H_2O$		Ber. C 48,38 H 3,30 Co 7,42 N 14,11% Gef. ,, 48,49 ,, 3,27 ,, 7,27 ,, 14,00%	hygroskopisch
9b	$C_{32}H_{24}Cl_2CoCsN_8O_4 \cdot H_2O$		Ber. C 44,52 H 2,80 Cl 8,21 Co 6,83 N 12,98% Gef. ,, 44,9 ,, 2,9 ,, 8,3 ,, 6,8 ,, 13,0%	hygroskopisch
9c	$C_{32}H_{22}CoCsN_{10}O_8$		Ber. C 44,36 H 2,56 Co 6,80 N 16,17% Gef. ,, 44,43 ,, 2,58 ,, 6,63 ,, 15,95%	
9d	$C_{34}H_{28}CoN_8NaO_4 \cdot 7H_2O$		Ber. Co 7,18 N 13,65% Ber. N:Co = 8:1 Gef. ,, 6,9 ,, 13,7% Gef. N:Co = 8:0,96	
9e	$C_{36}H_{28}CoCsN_8O_6 \cdot H_2O$		Ber. C 49,22 H 3,44 Co 6,71 N 12,76% Gef. ,, 48,9 ,, 3,6 ,, 6,7 ,, 12,7%	hygroskopisch
10a	$C_{32}H_{24}CoCsN_8O_{10}$		Ber. C 43,16 H 2,94 Co 6,62 N 12,58% Gef. ,, 42,98 ,, 2,87 ,, 6,62 ,, 12,53%	
10b	$C_{32}H_{24}Cl_2CoCsN_6O_6 \cdot H_2O$		Ber. C 44,21 H 3,01 Cl 8,16 Co 6,78% Gef. ,, 44,47 ,, 2,94 ,, 7,90 ,, 6,62%	
11a	Siche [5]			
11b	$C_{46}H_{32}CoCsN_8O_4$		Ber. C 57,98 H 3,39 Co 6,19% Gef. ,, 57,8 ,, 3,3 ,, 5,8%	hygroskopisch
13	$C_{28}H_{20}CoCsN_4O_8 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$		Ber. C 44,3 H 3,04 Co 7,8 N 7,4% Gef. ,, 44,3 ,, 3,2 ,, 7,7 ,, 7,6%	hygroskopisch

Tabelle 3. Die signifikanten NMR.-Signale der Liganden **3–11** und ihrer 2:1-Co^{III}-Komplexe

Im folgenden sind nur die für die Behandlung unserer Problemstellung geeigneten Signale aufgeführt.

Abkürzungen: L = Ligand, K = 2:1-Co^{III}-Komplex.

Die H-NMR.-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben auf einem 100-MHz-Gerät (Varian XL 100) in (CD₃)₂SO mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen.

Nr.		Signale δ (ppm)	Gruppen	Integration Anzahl H	Bemerkungen
3a	L	1,36		18	
	K	1,37	-C(CH ₃) ₃	18	
		1,40		18	
3b	L	3,83		6	
	K	3,72	-OCH ₃	6	
		3,80		6	
3c	L	3,18		6	
	K	3,19	-SO ₂ CH ₃	6	
		3,25		6	
4a	L	2,28		3	
	K	2,27	-CH ₃	3	
		2,36		3	
4b	L	2,20		3	
	K	2,10	-CH ₃	6	Signale verschieden intensiv, Komplex uneinheitlich, vermut- lich mit symm. Form verun- reinigt
		2,19		6	
4c	L	2,29		3	
	K	2,18	-CH ₃	3	
		2,27		3	
4d	L	2,30		3	
	K	2,17	-CH ₃	3	
		2,26		3	
4e	L	2,33		3	aufgenommen auf Varian A60 T
	K	2,26	-CH ₃	3	aufgenommen auf Varian A60 T
		2,36		3	
4f	L				wurde nicht isoliert
	K	1,32	-C(CH ₃) ₃	9	
		1,39		9	
4g	L	2,26		3	
	K	2,24	-CH ₃	3	
		2,33		3	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Signale δ (ppm)	Gruppen	Integration Anzahl H	Bemerkungen
	L 2,14 2,17		3 3	
4h	K 1,97 2,13 2,04 2,21	2-CH ₃	ca. 7 ca. 5	Komplex uneinheitlich
	L 2,21 2,24		3 3	
	KA 2,05 2,21		12	
4i	KB 2,05 2,14 2,21 2,30	2-CH ₃	12	
	KC 2,14 2,30		12	
	L 2,30 2,47		3 3	
4k	K 2,27 2,42 2,35 2,53	2-CH ₃	ca. 6 ca. 6	
	L 2,03 2,12 2,34		3 3 3	
4l	K 2,05 2,08 2,14 2,21 2,29 2,45	3-CH ₃		Die Signale haben unterschiedliche Intensitäten, Komplex uneinheitlich
5a	L 2,30 K 2,40	-CH ₃	3 6	
5b	L K 2,60	-CH ₃		zu schwer löslich in DMSO 6
5c	L K 2,50	-CH ₃		zu schwer löslich in DMSO 6
5d	L 1,33 K 1,27	-CH ₃	3 6	Dublett Dublett

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Signale δ (ppm)	Gruppen	Integration Anzahl H	Bemerkungen
5e	L 1,33	-CH ₃	3	Dublett
	K 1,28		6	Dublett
5f	L	Protonen der Aromaten		zu schwer löslich in DMSO
	K siehe Bemerkungen		24H im Verh. 1:6:1:1	D 6,85 (2H), M 7,25-7,80 (12H), D 8,75 (2H), D breit 8,97 (2H)
5g	L	-CH ₃		wurde nicht isoliert
	K 2,50		6	
5h	L	-CH ₃		wurde nicht isoliert
	KA 2,47		6	
	KB 2,47 2,49		6	aufgenommen in Deuterioaceton
	KC 2,47		6	
5i	L	-CH ₃		wurde nicht isoliert
	K 2,50		3	
6a	L 2,35	-CH ₃	3	
	K 2,40 2,53		3 3	
6b	L 2,27	-CH ₃	3	
	K 2,50 2,64		3 3	
6c	L 2,24 2,37	2 -CH ₃	3 3	
	K 2,29 2,42 2,56 2,69		3 3 3 3	
	L 2,26		3	
	K 2,27 2,41		3 3	aufgenommen in Deuterioaceton
6e	L	-CH ₃		zu schlecht löslich in DMSO
	KA 2,49		6	
	KB 2,49 2,60		3 3	aufgenommen auf Varian A60T
	KC 2,60		6	

Tabelle 3 (Schluss)

Nr.		Signale δ (ppm)	Gruppen	Integration Anzahl H	Bemerkungen
6g	L	2,88	2-CH ₃	6	aufgenommen auf <i>Varian</i> A60T
	K	3,15		12	aufgenommen auf <i>Varian</i> A60T
7	L		-CH ₃		wurde nicht isoliert
	K	2,49		6	aufgenommen in Deuterioaceton
8	K	siehe Bemerkungen	Protonen der Aromaten	24H im Verh. 1:4:5:1:1	D 6,77 (2H), M 7,3 (8H), M 7,7 (10H), D 8,8 (2H), D (breit) 9,05 (2H)
9a	L	2,26	-CH ₃	3	
	K	2,60		6	
9b	L	2,32	-CH ₃	3	
	K	2,60		6	
9c	L		-CH ₃		zu schlecht löslich in DMSO
	K	2,65		6	
9d	L	2,24	2-CH ₃	3	
	L	2,27		3	
	K	2,26		6	
		2,48		6	
9e	L	2,27	2-CH ₃	3	
	L	2,37		3	
	K	2,58		6	
		2,61		6	
10a	L		-CH ₃		zu schlecht löslich in DMSO
	K	2,90		6	
10b	L	2,45	-CH ₃	3	
	K	2,71 2,73		ca. 1 ca. 6	mit ca. 30% (aus Integration) asymm. Komplex verunreinigt
11a	L		-SO ₂ CH ₃		zu schlecht löslich in DMSO
	K	3,24		6	
11b	L	2,40	-CH ₃	3	
	K	2,32		6	

filtrierte Lösung mit Petroläther versetzt. Die ausgefallenen Produkte wurden abfiltriert und getrocknet.

Quantitative Bestimmung der Komponenten von 4i: Das Gemisch wurde an MN-Kieselgel GHR/UV₂₅₄ (mit 0,5 N NaOH gepuffert) Fließmittel: Toluol/Essigester/Eisessig 60:30:10 getrennt (Rf-Werte: A = 0,41, B = 0,31, C = 0,20) und die Flecke mit dem Chromatogramm-Spektralphotometer nach E. Stahl (Fa. Zeiss/Oberkochen) im UV.-Remissionsverfahren bei 270 nm ausgewertet. %Anteil (Standardabweichung): A = 51,0 (± 3), B = 44,7 (± 0,6), C = 4,3 (± 0,4).

5h, Co^{III}-Komplexe A, B und C. – **5h'** wurde in DMSO mit Co^{II}-Acetat 18 Std. auf 120° erhitzt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Alox-Brockmann mit Äthanol in die Komplexe A, B und C getrennt. Ausbeuten Komplex A 92%, Komplex B 5,2%, Komplex C 2,8%.

C ₃₄ H ₂₄ CoN ₄ NaO ₄	A + 3 H ₂ O	Ber. C 59,31	H 4,39	Co 8,56	N 8,14	H ₂ O 7,85%
		Gef. „ 59,2	„ 4,2	„ 8,5	„ 8,3	„ 8,7%
	B + 3 H ₂ O	Gef. „ 59,6	„ 4,5	„ 8,3	„ 7,8	„ 7,2%
	C + 4 H ₂ O	Ber. C 57,80	H 4,57	Co 8,3	N 7,93	H ₂ O 10,2%
		Gef. „ 57,9	„ 4,5	„ 7,2	„ 7,4	„ 9,1%

6e, Trennung des Komplexgemisches. Insgesamt 40 mit 0,5 N NaOH imprägnierte (20 × 20 cm) Kieselgelplatten GHR/UV₂₅₄ (Macherey, Nagel & Co.) wurden mit je 4–5 mg des Komplexgemisches beladen und mit Hexan/Äthylacetat/Eisessig 50:40:5 entwickelt, die Zonen isoliert, mit Aceton extrahiert, filtriert und anschliessend durch Gelpermeation (Sephadex LH-20/Aceton) gereinigt. Die aus den eingedampften Lösungen isolierten Komplexe A, B und C wurden im Hochvakuum während 20 Std. bei 130° getrocknet. Die quantitativen Verhältnisse (A : B : C = ca. 1 : 2 : 1) wurden auf Grund der Remissionsmessung bei 270 nm mittels Zeiss-Chromatogramm-Spektralphotometer lediglich geschätzt, da die Substanz für das Erstellen von Eichreihen nicht ausreichte.

Wir danken den Herren K. Alt, Dres. H. Sauter und H. Wagner für die Elementar- und Instrumentalanalysen, welche in den physikalischen und mikroanalytischen Laboratorien der CIBA-GEIGY AG durchgeführt worden sind. Für spezielle chromatographische Trennungen an Kieselgel danken wir den Herren R. Delley und G. Székely. Herrn Dr. M. Baumann danken wir für die Mithilfe bei der Interpretation der H-NMR.-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Schetty, *Helv.* 53, 1437 (1970).
- [2] H. Brunner, *Angew. Chem.* 83, 274 (1971).
- [3] E. Hofer & H. Uffmann, *Tetrahedron Letters* No. 35, 3241 (1971).
- [4] G. Schetty, *Helv.* 47, 921 (1964).
- [5] G. Schetty, *Helv.* 51, 504 (1968).

150. Synthese von racemischen, isomeren Desoxo-4, 14-didemethyl-cassain-Derivaten

4. Mitteilung über Cassain-Analoga [1]

von H. Hauth und D. Stauffacher¹⁾

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien, SANDOZ AG, Basel

(8. IV. 72)

Summary. For the synthesis of demethyl analogues of *Erythrophleum* alkaloids, the tricyclic ketone **14** (*trans-anti-trans*) was prepared. The *Horner* reaction on **14** led to a mixture of *cis/trans* compounds, which could be separated into the homogeneous racemic isomers **21** and **22**. These compounds were transformed into the corresponding 2-dimethylamino-ethyl esters of their 3-dehydro and 3-O-carbamoyl derivatives.

¹⁾ Jetzige Adresse: *Alusuisse*-Forschungsinstitut, Neuhausen am Rheinflall.