

235. Die Aufklärung der Isomerie-Ursachen bei äquatorial koordinierten 2:1-Arylazo-Co(III)-Komplexen mit Hilfe der kernmagnetischen Protonenresonanz

von Guido Schetty und Eginhard Steiner

Zentrale Forschung der Ciba-Geigy AG, 4000–Basel

Herrn Professor Dr. Gerold Schwarzenbach zum 70sten Geburtstag gewidmet

(6. V. 74)

Zusammenfassung. Von methylgruppenhaltigen *o,o'*-Dihydroxy-diarylazo-Liganden und ihren 1:2-Co(III)-Komplexen wurden die chemischen Verschiebungen (δ) der Methylprotonensignale im ^1H -NMR.-Spektrum bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass der Wert der chemischen Verschiebung von der Stellung der Methylgruppe am Arylrest und von ihrer relativen Lage zum koordinierten Stickstoffatom abhängt. Durch Vergleich der erhaltenen Werte, mit denen der entsprechenden methylgruppenhaltigen *o,o'*-Dihydroxy-diarylazomethine bzw. ihrer 1:2-Co(III)-Komplexe gelang es, Regelmässigkeiten zu finden, mit deren Hilfe als Isomerieursache bei 2:1-Arylazo-Co(III)-Komplexen wechselweises Koordinieren der beiden Stickstoffatome ($\text{N}_\alpha/\text{N}_\beta$ -Isomerie) bewiesen und das koordinierte Stickstoffatom bezeichnet werden konnte.

Ausserdem wurden an zwei Beispielen isomere 1:2-Co(III)-Komplexe nachgewiesen, in welchen das Metallion an das gleiche Stickstoffatom koordiniert ist, womit das frühere Postulat der Azo-Hydraxon-Tautomerie als eine weitere Isomerie-Ursache in Metallkomplexen eine starke experimentelle Stütze erhalten hat.

Die Beobachtung zweier isomerer 1:2-Co(III)-Komplexe eines *o,o'*-Dihydroxyazomethins legt in diesem Fall das gleichzeitige Vorliegen der Azomethin- und der Chinonmethidstruktur nahe.

Einleitung. – Äquatorial koordinierende *o,o'*-Dihydroxyarylazo-Verbindungen können isomere 1:2-Cr(III)- und Co(III)-Komplexe ausbilden [1–3], obwohl die Koordinationsweise – zwei senkrecht zueinander stehende Liganden¹⁾ – eine Stereoisomerie ausschliesst. Für die beobachteten Isomerien hatten wir drei denkbare Ursachen diskutiert [1] [2]: a) Azo-Hydraxon-Tautomerie, b) wechselweise Koordination der Azostickstoffatome, c) Deformation der Liganden durch die Koordination zu nicht planaren Systemen.

Alle drei Ursachen ermöglichen je 3 isomere bzw. konformere 1:2-Komplexe, zwei symmetrische und einen unsymmetrischen. Tatsächlich konnten Isomere mit dieser Symmetrieverteilung nachgewiesen werden [2].

Die Ursachen a) und c) hatten sich wegen der Bildung bis 5 isomerer 1:2-Komplexe aus «symmetrischen» Liganden²⁾, bei denen die Möglichkeit b) entfällt, aufgedrängt. Ein Argument für c) – Bildung von Konformeren – lieferten die drei isomeren 1:2-Co(III)-Komplexe aus 2'-Carboxyphenyl-8-amino-chinolin [7], welche die Möglichkeiten a) und b) ausschliessen.

In der Folge hat Pfitzner bei gewissen *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen chromatographisch die Bildung von je zwei Cu(II)- und Ni(II)-Pyridino-1:1-Azofarbstoff-Komplexen nachgewiesen [3] und diesen Befund als Beweis für « $\text{N}_\alpha/\text{N}_\beta$ -Isomere» (Ursache b)) betrachtet.

1) Über den sterischen Aufbau solcher Komplexe vgl. [4].

2) Definiert durch $\text{HO}-\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}-\text{OH}$, OH in *o*-Stellung zu N, R = Arylrest.

Aus allem folgt, dass mit mindestens zwei Isomerie-Ursachen zu rechnen ist, deren Auftreten von der Natur der Liganden abhängt. Den beobachteten Isomeren können daher sowohl gleiche als auch verschiedene Strukturprinzipien zugrunde liegen. Bis jetzt ist jedoch noch kein einziger Isomerentypus streng bewiesen worden. Alle Versuche, die beobachteten Phänomene mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen³⁾ aufzuklären, waren erfolglos, da es sich bei den dargestellten Präparaten vermutlich nicht um echte Einkristalle, sondern um solche mit OD-Strukturen handelte⁴⁾.

Problemstellung. – Da sich die chemische Verschiebung der Methylprotonen der diskutierten Liganden beim Metallisieren ändert [2], stellten wir uns die Frage, ob mit Hilfe der ¹H-NMR.-Spektroskopie das Isomerieproblem lösbar sei. Wir versuchten durch systematische Stellungsänderung der Methylsonden in Azo- und Azomethinliganden und ihren 1:2-Co(III)-Komplexen⁵⁾ Regelmässigkeiten der Änderung der chemischen Verschiebung zu finden, die eine Bestimmung des bei der Komplexierung der Azoliganden koordinierenden Stickstoffatoms ermöglichen würde.

Wie nachstehend ausgeführt, konnten solche Regelmässigkeiten gefunden werden, womit die Frage der N_α/N_β-Isomerie als prinzipiell geklärt betrachtet werden kann.

Die vorliegende Arbeit setzt sich sinngemäss aus zwei Teilen zusammen: 1. Ermittlung der kritischen NMR.-Parameter; 2. Verwendung derselben zur Untersuchung isomerer Komplexe⁵⁾.

Da der erste Teil nur das analytische Mittel zur Behandlung der eigentlichen Fragestellung ist, und da ihm eine breite Systematik zugrunde liegt, nehmen wir deren Ergebnisse im Interesse der Übersichtlichkeit vorweg, um ihn erst nach Besprechung des zweiten Teils abzuhandeln.

Regeln zu den Veränderungen der chemischen Verschiebungen von Ligand und Komplex⁵⁾. Aus der im letzten Teil behandelten Systematik haben sich die folgenden Regeln ergeben:

1. Befindet sich die Methylgruppe an demjenigen Phenylrest, der das koordinierte Stickstoffatom trägt, so erscheint ihre chemische Verschiebung bei tieferem Feld als wenn sie sich am vom koordinierten Stickstoffatom entfernteren Phenylrest befindet.

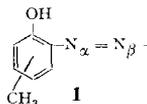
2. Die Differenzen der chemischen Verschiebung bei *accollarer* oder *discollarer*⁶⁾ Anordnung der Methylgruppe haben charakteristische, beim Variieren der Konstitu-

³⁾ In [1] und [2] in Aussicht gestellt. Auch haben alle Versuche, ein Isomerenpaar der von Pfitzner [3] beschriebenen Cu(II)- bzw. Ni(II)-1:1-Komplexe in für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Form zu präparieren, nicht zum Ziele geführt.

⁴⁾ Versuche von Dr. Hans-Christian Mez.

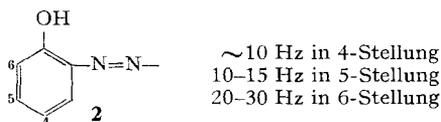
⁵⁾ Im folgenden werden die 1:2-Co(III)-Komplexe nur als «Komplexe» bezeichnet.

⁶⁾ Zur Vereinfachung der folgenden Diskussionen bezeichnen wir Sonden, die in dem dem koordinierenden (und koordinierten) Stickstoffatom benachbarten Phenylrest sitzen, als *accollar* (von lat. *accola*, der Nachbar) im Gegensatz zu *discollar*:



In **1** ist die Methylgruppe *accollar* zu N_α, *discollar* zu N_β.

tion sich in verhältnismässig engen Grenzen bewegend Werte für die einzelnen Stellungen der Methylgruppe im Phenylrest und zwar (s. Formel 2):



3. Die Werte der chemischen Verschiebungen der Methylprotonen verschieden substituierter Azoliganden, die diese Methylgruppe in 5- oder 6-Stellung enthalten, überschneiden sich mit denen der resultierenden Komplexe weder bei accolarer noch bei discolarer Anordnung, was hingegen bei 4-ständigen Methylgruppen der Fall sein kann.

Demnach lässt sich aus den beim Übergang vom Ligand zum Komplex auftretenden δ -Werten der Sonden-Signale mit hoher Sicherheit das koordinierte Stickstoffatom bestimmen, sofern sich die Methylgruppe (Sonde) in 5- und besonders in 6-Stellung befindet (s. Formel 2).

Erzeugen die Komplexe zwei Sonden-Signale, so können damit die sich dahinter verbergenden Isomeren aufgrund der Feststellung 2. qualifiziert werden (Entscheidungsmöglichkeit, ob es sich um N_α/N_β -Isomere oder um Isomere aus anderer Ursache handelt) und zwar auch dann, wenn die Sonde in 4-Stellung steht (s. Formel 2).

Identifizierung isomerer 1:2-Co(III)-Komplexe. – In den früher beschriebenen isomeren Komplexen der Dihydroxyazotoluolreihe ([2], Komplexe **4a–4e** und **4g**) differiert die chemische Verschiebung der sich in 4-Stellung (s. Formel 2) befindenden Methylgruppen durchgängig um 9–10 Hz, womit die Isomeren, nach Regel 2., eindeutig als N_α/N_β -Isomere identifiziert sind.

Um diesen Befund zu erhärten, untersuchten wir die «Dihydroxyazotoluol-Komplexe» **3a–h**, in denen die Methylgruppe die 6-Stellung besetzt, und die nach Regel 2. beim Vorliegen von N_α/N_β -Isomeren eine grössere Differenz zwischen den Methylprotonen-Signalen der isomeren Komplexe ergeben sollten (Tabelle 1).

Nach den in [1] gemachten Überlegungen sollte hier mit Ausnahme von **3h** die discolare bzw. N_β -Koordination bevorzugt sein, was tatsächlich der Fall ist. Das quantitative Verhältnis der isomeren Komplexe bewegt sich innerhalb weiter Grenzen (vgl. z. B. **3e** mit **3f**).

Die verhältnismässig grossen Differenzen [$\Delta\nu(\text{ac-dc})$] machen für die vorliegenden Isomeren die Ursache *c* (Deformation der Liganden durch die Koordination zu nicht planaren Systemen) unwahrscheinlich. Sie schliessen auch die Ursache *a* aus, sofern die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der kritischen Methylprotonen beim Wechsel von der Azo- zur Hydrazonform signifikant kleiner sind als die

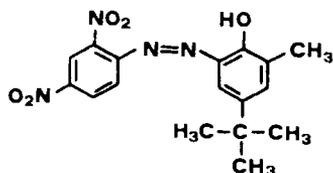
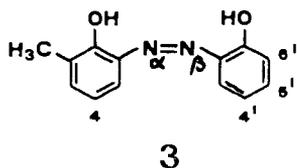


Tabelle 1. Differenz der chemischen Verschiebungen [$\Delta\nu$ (ac-dc)] (Hz) zwischen den Methylprotonen-Signalen bei accolarer (ac)⁷⁾ und discolarer (dc)⁸⁾ Koordination und deren prozentuale Verteilung in den Komplexgemischen, erhalten aus den Liganden **3a-h**



<u>3</u>	4	4'	5'	6'	$\Delta\nu$ (ac-dc) (Hz)	% ac	% dc
a	C(CH ₃) ₃	H	H	H	20	30	70
b		Cl	H	H	19	34	66
c		NO ₂	H	H	20	40	60
d		H	NO ₂	H	20	15	85
e		Cl	NO ₂	H	20	48	52
f		NO ₂	H	NO ₂	24	11	89
g	CH ₃	H	NO ₂	H	22	49	51
h	NO ₂	C(CH ₃) ₃	H	H	19	60	40

für die N_α/N_β -Isomeren festgestellt. Tatsächlich verschieben sich die Methylprotonen-Signale von **4** nur um 1–2 Hz beim Wechsel des Lösungsmittels von (CD₃)₂SO zu CDCl₃, in welchen nach [5] und nach den Elektronenspektren (Fig. 1) die Azo- bzw. die Hydrasonstruktur vorliegen sollte.

Damit ist das Vorliegen N_α - und N_β -koordinierter Komplexe in **3a-h** sehr wahrscheinlich gemacht.

Aus den Signalen geht natürlich nicht hervor, welche Anteile auf in den 1:2-Komplexen mögliche und sicher vorhandene [2] Kombinationen von ac und dc entfallen, was jedoch für die vorliegende Fragestellung bedeutungslos ist. Trotzdem haben wir das Komplexgemisch **3b** in die drei zu erwartenden Individuen **A-C** in Substanz getrennt und mit Hilfe ihrer NMR.-Signale identifiziert. Die Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\nu$ der Methylprotonen von Ligand und Komplex weist bei **A** auf *discolare*, bei **C** auf *accolare* Koordination hin, während bei **B** beide Signale auftreten. Die Signale der aromatischen Protonen verhalten sich in ähnlicher Weise (Fig. 2).

⁷⁾ Signale des N_α -koordinierten Komplexes.

⁸⁾ Signale des N_β -koordinierten Komplexes.

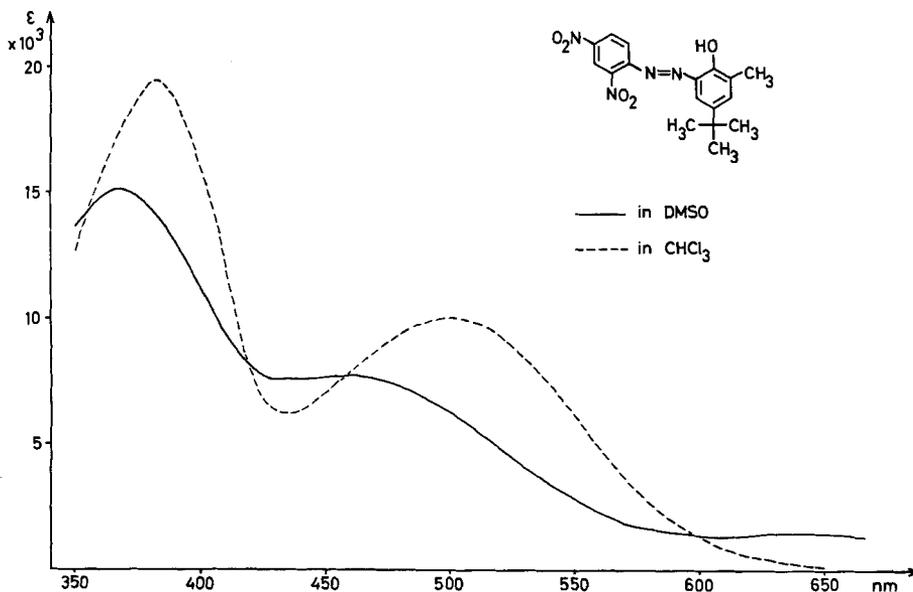


Fig. 1. Elektronenspektren von **4** in DMSO (Azoform) und $CHCl_3$ (Hydrazonform)

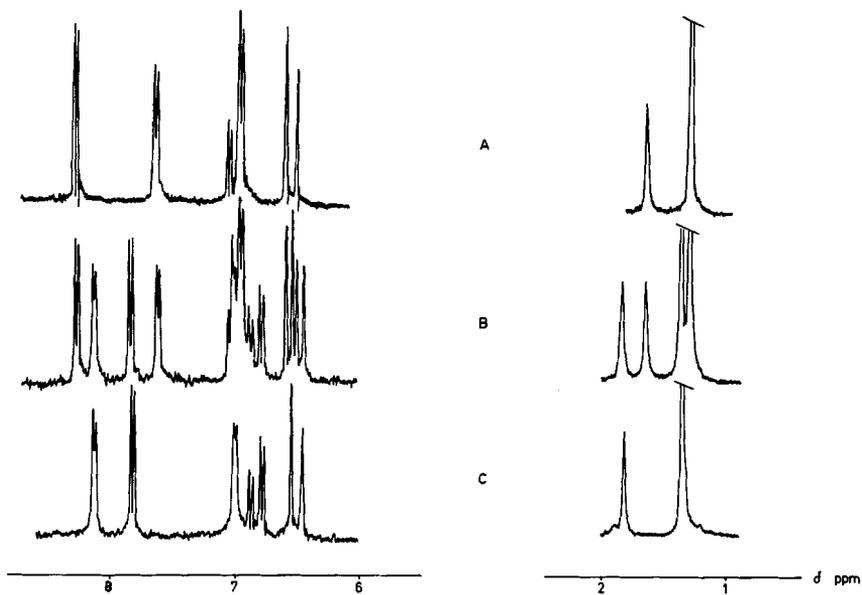


Fig. 2. 1H -NMR.-Spektren von **3b** Isomere **A**, **B** und **C** in $(CD_3)_2SO$ ⁹⁾

⁹⁾ Die Signale der *t*-Butylprotonen sind abgeschnitten, die Intensitäten der aromatischen Protonen und der CH_3 -Protonen sind nicht masstäblich.

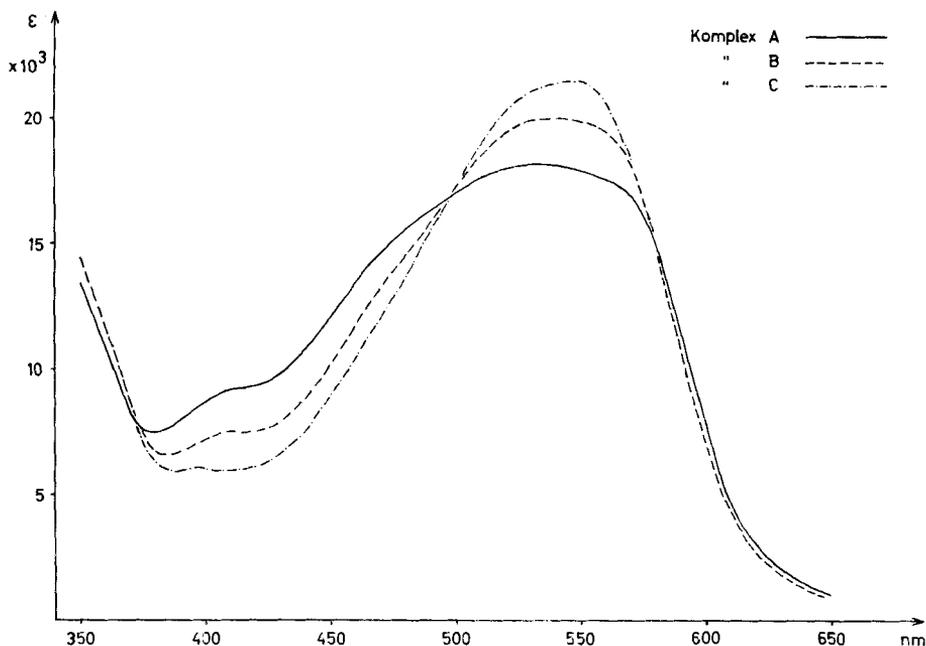
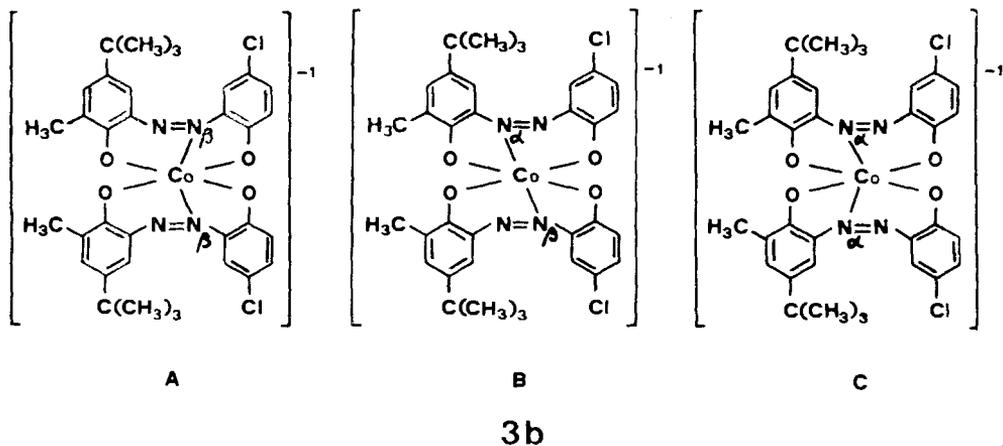


Fig. 3. Elektronenspektren von **3b**, A–C in Methylcellosolve

Beim Erhitzen ihrer Lösungen in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ bilden sowohl **A**, **B** als auch **C** wieder das Gemisch aller drei Isomeren aus, was NMR.-spektroskopisch und auch durch Dünnschichtchromatographie gezeigt werden kann.

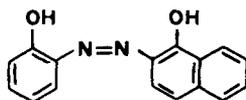
Demnach kommen diesen Komplexen folgende Strukturen zu¹⁰⁾:



¹⁰⁾ Der Einfachheit halber in der Azoform formuliert (vgl. [1]).

Auch die Elektronenspektren von **3b A**, **B** und **C** (Fig. 3) sind mit den angegebenen Strukturen gut vereinbar. Die Kurve von Komplex **B** entspricht dem arithmetischen Mittel von **A** und **C**¹¹⁾.

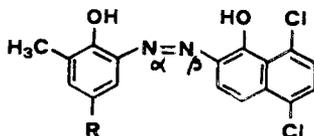
Die Bildung isomerer 1:2-Co(III)- sowie 1:1-Cu(II)- und Ni(II)-Komplexe ist auch bei Liganden vom Typus 2-Hydroxyphenyl-1,2'-azonaphthol-(1') der allgemeinen Formel **5** beobachtet worden [2] [3]. Im Mittel weisen hier die isomeren


5

1:2-Co(III)-Komplexe eine Differenz von 13 Hz für am Benzolring in *p*-Stellung zur metallisierten Hydroxygruppe stehende Methylgruppen auf [2], womit auch sie sich eindeutig als N_α/N_β -Isomere erweisen.

Auch in dieser Verbindungsreihe haben wir an den Beispielen **6a** und **6b** mit einer in *o*-Stellung zur Hydroxygruppe sitzenden Methylgruppe operiert (Tab. 2).

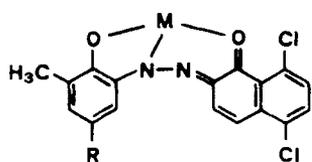
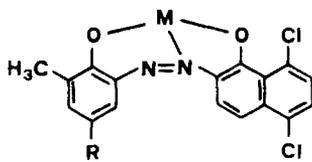
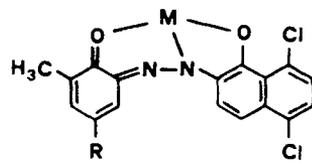
Tabelle 2. Differenz der chemischen Verschiebungen (Hz) zwischen den accolaren (ac)⁷⁾ und den discolaren (dc und dc')⁸⁾ Methylprotonen-Signalen und deren prozentuale Verteilung in den Komplexgemischen, erhalten aus den Liganden **6a** und **6b**


6

<u>6</u>	R	$\Delta \nu$ (Hz)		% ac	% dc	% dc'
		ac - dc	ac - dc'			
a	NO ₂	21	25	62,5	25	12,5
b	C(CH ₃) ₃	20	25	49	29	22

Überraschenderweise ergeben diese Komplexgemische zwei *discolare* Methylprotonensignale. Die Signale *ac* lassen sich zwanglos der Naphtochinonhydrazonstruktur **6A** zuordnen.

¹¹⁾ Die gleichen Verhältnisse hatten wir schon bei den Komplexen **A-C** aus **6e** in [2] (= 2-Amino-4-methyl-5-nitrophenol → 5,8-Dichlornaphthol) festgestellt. Aus den dort angegebenen NMR.-Daten lassen sich jetzt die entsprechenden Strukturen ableiten.

**6A**(Signal *ac*)**6B**(Signal *dc*)**6C**(Signal *dc'*)

Die verhältnismässig kleine Differenz von 4 und 5 Hz zwischen den beiden *discolaren* Liganden *dc* und *dc'* machen das Vorliegen der Azo- (**6B**) neben der Benzochinonohydrazonestruktur (**6C**) wahrscheinlich¹²⁾.

Diese Annahme steht in gutem Einklang mit der Vergrösserung der *dc'*- und Verminderung der *ac*-Signale beim Ersatz der elektrophilen Gruppe in **6a** durch den nucleophilen Rest in **6b**, wobei das Redoxpotential der benzochinonoiden Struktur erniedrigt und somit die Form **6C** energetisch günstiger wird.

Für **6a** ist die Struktur **6C** energetisch am ungünstigsten, weshalb wir ihr das nur zu 12,5% vorkommende Signal *dc'* zuordnen. Diese Zuordnung scheint uns auch deshalb statthaft, weil dieses Signal in **6b**, in welchem die Struktur **C** energetisch günstiger ist (vgl. Redoxpotential substituierter Benzochinone), nahezu verdoppelt ist.

Die Strukturen **6 A–C** müssten in allen möglichen Kombinationen auftreten (1:2-Komplexe!), d. h. es müssten insgesamt 6 Individuen vorhanden sein und zwar bei **6b** im ungefähren Verhältnis von 41% **A/A**; 7% **A/B**; 4% **A/C**; 25% **B/B**; 4% **B/C**; 19% **C/C** (errechnet aus der prozentualen Verteilung der Signale von **6b**).

Die bis jetzt nur an diesem Beispiel festgestellten Isomeren **6B** und **6C** (mit gleichem koordiniertem Stickstoffatom) legen die Frage nach der Exklusivität des beobachteten Phänomens nahe, sehen wir von den aus symmetrischen²⁾ Liganden erhaltenen isomeren Komplexen [1]¹³⁾ ab, in welchen die beiden Stickstoffatome identisch sind.

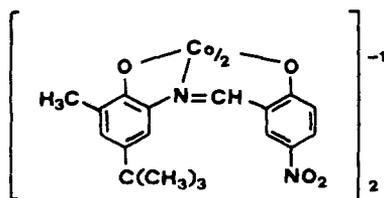
Es ist zu vermuten, dass in allen¹⁴⁾ bis jetzt untersuchten Isomeren die den *dc* und *dc'* (von **6a** und **6b**) entsprechenden Signale zusammenfallen und sich daher der Beobachtung entzogen haben. Dafür spricht auch das Ausbleiben des zu erwartenden dritten *t*-Butylprotonensignals in **6b**.

¹²⁾ Die Bildung der beiden Formen nebeneinander kann durch Annahme verschiedenartiger Genetik (ungleiche Metallisierungsmechanismen) verstanden werden [2].

¹³⁾ Von anderer Seite sind diese Komplexe als Isomere in Zweifel gestellt und als durch Oxydation zustandegekommene «Dimere» gedeutet worden. Die Bildung solcher «Dimerer» halten wir durchaus für möglich und müssen offen lassen, ob gewisse, in [1] als Isomere bezeichnete Komplexe tatsächlich «Dimere» sind. Dagegen konnte ein Grossteil der Nebenkongomere [1] in die Hauptkomplexe isomerisiert und damit als Isomere gesichert werden, was allerdings nicht systematisch durchgeführt und in [1] nicht erwähnt worden ist.

¹⁴⁾ In [2] und in den hier beschriebenen.

In diesen Zusammenhang gehört auch die erstmals an einem Azomethinkomplex gemachte Beobachtung zweier Komplexe:

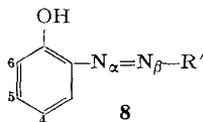


7

(Ligand = 14b)

In 7 erscheint die *t*-Butylgruppe in zwei um 2 Hz verschobenen Singulett (δ = 1,38 ppm; δ = 1,36 ppm), während die Methylgruppe ein einziges, sauberes Singulett ergibt. Vermutlich handelt es sich hier um Komplexe in der Azomethin- und Chinonmethidform, welche letztere in der Literatur noch nicht beschrieben sind.

Tabelle 3. Differenzen [$\Delta\nu(L-K)$] der chemischen Verschiebungen der accolaren (ac) CH_3 -Protonensignale zwischen Ligand (L) und Komplex (K) in den mit N_α -koordinierenden Dihydroxyazofarbstoffen 8a-k. (Negative Zahlen bedeuten eine Verschiebung nach tieferem, positive Zahlen eine Verschiebung nach höherem Feld)



R' = Rest der Kupplungskomponente R

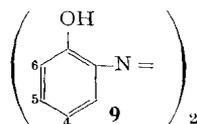
<u>8</u>	R	4	5	6	$\Delta\nu(L-K)$ ac	$\Delta\nu(L-K)$ ac Mittel
a	2-Naphthol	CH ₃	H	H	-10	-6
b	1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon	CH ₃	H	H	-2	
c	"	H	CH ₃	H	9	10
d	2-Naphthol	H	CH ₃	H	11	
e	"	H	H	CH ₃	45	44
f	"	NO ₂	H	CH ₃	42	
g	1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon	H	H	CH ₃	39	
h	"	NO ₂	H	CH ₃	40	
i	Acetessiganilid	NO ₂	H	CH ₃	48	
k	Diphenylimidazol	NO ₂	H	CH ₃	49	

Ermittlung der NMR.-Parameter. – Anknüpfend an die Beobachtung, dass zwischen den Protonensignalen der Methylgruppen (Sonden) im Ligand und im Komplex eine Differenz ihrer chemischen Verschiebung auftritt [2], untersuchten wir deren Abhängigkeit von der Stellung am Ligandgerüst. Dabei wurden absichtlich Konstitutionen gewählt, bei denen niemals Isomere (welcher Art immer) beobachtet worden waren, und in deren Komplexen mit hoher Wahrscheinlichkeit [1] *accolare* Koordination vorliegt (Tab. 3).

Bemerkenswert ist die zunehmende Verschiebung der Signale nach höherem Feld beim schrittweisen Wechsel der Methylgruppe von der 4- über die 5- in die 6-Stellung. Augenfällig sind die verhältnismässig hohen Werte der 6-ständigen Sonden.

Komplexe aus symmetrischen Azofarbstoffen müssen sowohl *accolare* wie *discolare* CH_3 -Protonensignale ergeben, die wir für **9a-d** vorläufig aufgrund der in Tab. 3 gegebenen Werte für die «*accolaren* Signale» in Tab. 4 zugeordnet haben.

Tabelle 4. Differenzen [$\Delta\nu$ (L-K)] der chemischen Verschiebungen (Hz) der *accolaren* (ac) und der *discolaren* (dc) CH_3 -Protonen-Signale zwischen Ligand (L) und Komplex (K) in den symmetrischen Azofarbstoffen **9**



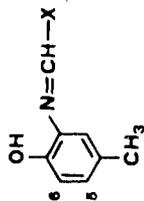
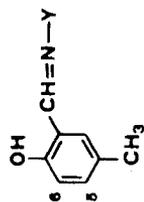
<u>9</u>	4	5	6	$\Delta\nu$ (L-K) ac	$\Delta\nu$ (L-K) dc	$\Delta\nu$ (dc-ac)
a	CH_3	H	H	-8	2	10
b	H	CH_3	H	14	24	10
c	NO_2	H	CH_3	38	65	27
d	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	CH_3	40	64	24

Wie bei den in Tab. 3 aufgeführten Verbindungen verschieben sich auch hier die CH_3 -Protonen-Signale nach höherem Feld, wenn die CH_3 -Gruppe statt in die 4-, in die 5- bzw. 6-Stellung eingeführt wird. Vor allem ergeben sich Zahlenwerte für den Unterschied zwischen *discolarer* und *accolarer* Koordination [$\Delta\delta(\text{dc-ac})$], die sich für die 6-ständigen Methylgruppen gegenüber den 5- und 4-ständigen Methylgruppen signifikant abheben und daher besonders zur Bestimmung des koordinierten Stickstoffatoms geeignet sind.

Da in *o,o'*-Dihydroxyazomethinen das koordinierte Stickstoffatom bestimmt ist, verwendeten wir sie als Modelle zur systematischen Untersuchung der *accolaren* und *discolaren* Methylprotonen-Signale in den Stellungen 4, 5 und 6 (Tab. 5-7).

Die in den Tab. 5 bis 7 angegebenen Zahlenwerte sind in Tab. 8 zusammengefasst. Sie stimmen als Richtwerte recht gut mit den Werten der Tab. 3 überein und bestätigen die dort angenommene N_α -Koordination.

Tabelle 5. Differenzen [$\Delta\nu$ (L-K)] der chemischen Verschiebungen ($H\alpha$) der acollaren (ac) und discollaren (dc) CH_3 -Protonensignale zwischen Ligand (L) und Komplex (K) in den Azoethinen **10a-e** und **11a-f**


10

11

<u>10</u>	<u>11</u>	5	6	X = Rest von	Y = Rest von	$\Delta\nu$ (L-K) ac	$\Delta\nu$ (L-K) dc	Mittel
a		H	H	Salicylaldehyd		-3		
b		H	H	2-Hydroxy-5-methyl-benzaldehyd		-6		
c		H	CH ₃	2-Hydroxy-5-nitro-benzaldehyd		-7		-6,5
d		NO ₂	H	2-Hydroxy-1-naphthaldehyd		-9		
e		H	H	2-Hydroxy-1-naphthaldehyd		-8		
a		H	C(CH ₃) ₃		2-Amino-4-nitro-phenol		9	
b		H	H		2-Amino-4-methyl-phenol		6	
c		H	CH ₃		2-Amino-phenol		3	
d		H	CH ₃		2-Amino-4-nitro-phenol		4	
e		H	CH ₃		2-Amino-5-nitro-phenol		8	
f		H	CH ₃		1-Amino-2-naphthol		5	

Ebenso bestätigen sie die richtige Zuordnung der von den «symmetrischen» Azofarbstoffen **9** erzeugten Methylprotonen-Signalen (Tab. 4). Insbesondere manifestieren sich zahlenmässig die Unterschiede «*discolar*» «*accolar*» [$\Delta\nu(dc-ac)$] hinreichend genau, um die Frage beantworten zu können, ob in einem Komplex-Isomerengemisch⁵⁾ N_α/N_β -Isomere vorliegen oder nicht.

Tabelle 6. *Differenzen [$\Delta\nu(L-K)$] der chemischen Verschiebungen (Hz) der accolaren (ac) und der discolaren (dc) CH_3 -Protonen-Signale zwischen Ligand und Komplex in den Azomethinen **12a-c** und **13a-d***

**12****13**

<u>12</u>	<u>13</u>	X = Rest von	Y = Rest von	$\Delta\nu(L-K)$ ac	$\Delta\nu(L-K)$ dc	Mittel
a		Salicylaldehyd		17		} 14
b		2-Hydroxy-5-chlor-benzaldehyd		14		
c		2-Hydroxy-1-napht-aldehyd		11		
	a		2-Aminophenol		29	} 29
	b		2-Amino-4-chlor-phenol		28	
	c		2-Amino-4-nitro-phenol		28	
	d		1-Amino-2-naphthol		30	

Experimenteller Teil

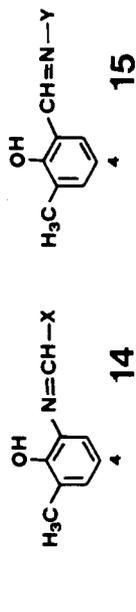
A. Zwischenprodukte. – 2-Amino-4-*t*-butyl-6-methyl-phenol wurde durch Kupplung von diazotierter *p*-Sulfanilsäure mit 2-Methyl-4-*t*-butyl-phenol und Reduktion des entstandenen Azofarbstoffs mit $Na_2S_2O_4$ dargestellt. Smp. 120°, aus Benzol.

$C_{11}H_{17}NO$ (179,3) Ber. C 73,70 H 9,56 N 7,82% Gef. C 73,3 H 9,5 N 7,9%

2-Hydroxy-3-*t*-butyl-5-methyl-benzaldehyd wurde aus dem 2-*t*-Butyl-4-methyl-phenol mit Hexamethylenetetramin und Paraformaldehyd nach bekannter Methode dargestellt. Smp. 75°, aus Äthanol.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192,3) Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 74,7 H 8,4%

Tabelle 7. Differenzen [$\Delta\nu$ (L-K)] der chemischen Verschiebungen (ν_z) der acollaren (ac) und der discolaren (dc) CH_3 -Protonen-Signale zwischen Ligand und Komplex in den Azomethinen 14a-e und 15a-1



<u>14</u>	<u>15</u>	4	X = Rest von	Y = Rest von	$\Delta\nu$ (L-K) ac	$\Delta\nu$ (L-K) dc	Mittel
a		C(CH ₃) ₃	Salicylaldehyd		41		
b			2-Hydroxy-5-nitro-benzaldehyd		42		43
c			2-Hydroxy-1-naphthaldehyd		46		
d		NO ₂	Salicylaldehyd		48		
e		CH ₃	2-Hydroxy-5-nitro-benzaldehyd		37		
a		H		2-Aminophenol		67	67
b		H		2-Amino-4-nitro-phenol		69	
c		CH ₃		2-Aminophenol		66	
d				2-Amino-4-chlor-phenol		58	
e				2-Amino-4-nitro-phenol		55	
f				2-Amino-5-nitro-phenol		71	
g				1-Amino-2-naphthol		75	
h		C(CH ₃) ₃		2-Aminophenol		71	
i				2-Amino-5-nitro-phenol		68	
k		NO ₂		2-Amino-4-nitro-phenol		63	
l				1-Amino-2-naphthol		71	

Tabelle 8. *Differenzen [$\Delta\nu$ (L-K)] der chemischen Verschiebungen (Hz) der accolaren (ac) (Mittel aus **10**, **12**, **14**) und der discolaren (dc) (Mittel aus **11**, **13**, **15**) CH_3 -Protonen-Signale zwischen Ligand (L) und Komplex (K) in Azomethinen*

Stellung der CH_3 -Sonde	$\Delta\nu$ (L-K) ac	$\Delta\nu$ (L-K) dc	$\Delta\nu$ (dc-ac)
4	-6,5	6	12,5
5	14	29	15
6	43	68	25

B. Azo-Liganden. – Die Azofarbstoffe wurden bis zur Analysenreinheit umkristallisiert. Ihre Darstellung erfolgte mit Ausnahme von **9b** und **9c**, die aus den entsprechenden Diazoniumverbindungen über ihre Kupferkomplexe dargestellt wurden [6], nach üblichen Methoden (vgl. dazu [1], exper. Teil) und bedarf keiner besonderen Beschreibung. In Tab. 9 sind alle diese Farbstoffe durch ihre Smp. (nicht korrigiert) und Analysenresultate, in Tab. 12, durch die Lage ihrer Sondersignale im NMR-Spektrum angegeben.

Tabelle 9. *Elementaranalysen der Monoazofarbstoffe und Smp.*

Farbstoff	Smp.	Umkrist. aus*)	Summenformel	Analysen
3a	92–94°	MCS/Eg 1:1	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber. C 71,82 H 7,09 N 9,95% Gef. C 71,58 H 7,08 N 9,84%
3b	135°	verd. A	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_2$	Ber. C 64,05 H 6,01 Cl 11,12 N 8,79% Gef. C 63,9 H 6,0 Cl 11,0 N 8,6%
3c	179°	A	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	Ber. C 62,00 H 5,81 N 12,76% Gef. C 61,8 H 5,7 N 12,9 %
3d	207°	A	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	Ber. C 62,00 H 5,81 N 12,76% Gef. C 62,1 H 5,8 N 12,9 %
3e	178°	CB	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_4$	Ber. C 56,13 H 4,99 Cl 9,74 N 11,55% Gef. C 56,3 H 5,0 Cl 9,99 N 11,7 %
3f	261–262°	MCS	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$	Ber. C 54,54 H 4,85 N 14,97% Gef. C 54,24 H 4,89 N 14,85%
3g	218–220°	Eg	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$	Ber. C 58,53 H 4,56 N 14,62% Gef. C 58,44 H 4,57 N 14,23%
3h	183–185°	A/ H_2O	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	Ber. C 62,00 H 5,81 N 12,76% Gef. C 61,44 H 5,89 N 12,64%
4	218°	MCS	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5$	Ber. C 56,98 H 5,06 N 15,64% Gef. C 57,9 H 5,3 N 15,1 %

Tabelle 9. (Fortsetzungen)

Farbstoff	Smp.	Umkrist. aus*)	Summenformel	Analysen
6a	252°	MCS	$C_{17}H_{11}Cl_2N_3O_4$	Ber. C 52,06 H 2,83 Cl 18,08 N 10,71% Gef. C 51,88 H 2,79 Cl 17,74 N 10,69%
6b	218–220°	MCS	$C_{21}H_{20}Cl_2N_2O_2$	Ber. C 62,54 H 5,00 Cl 17,58 N 6,35% Gef. C 62,91 H 4,86 Cl 18,25 N 6,40%
8a = 5a	in [2]			
8b = 9d	in [2]			
8c	231°	A	$C_{17}H_{16}N_4O_2$	Ber. C 66,22 H 5,23 N 18,17% Gef. C 66,0 H 5,3 N 12,2 %
8d	178°	MCS	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	Ber. C 73,37 H 5,07 N 10,06% Gef. C 73,39 H 4,96 N 10,07%
8e	190°	MCS	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	Ber. C 73,37 H 5,07 N 10,06% Gef. C 73,0 H 5,3 N 9,08%
8f	268–271°	DMSO	$C_{17}H_{13}N_3O_4$	Ber. C 63,16 H 4,05 N 13,00% Gef. C 62,34 H 4,12 N 12,70%
8g	199°	verd. A	$C_{17}H_{16}N_4O_2$	Ber. C 66,22 H 5,23 N 18,17% Gef. C 65,8 H 5,3 N 17,7 %
8h	270°	Eg	$C_{17}H_{15}N_5O_4$	Ber. C 57,79 H 4,28 N 19,82% Gef. C 57,3 H 4,4 N 19,1 %
8i	270°	Eg	$C_{17}H_{16}N_4O_5$	Ber. C 57,30 H 4,53 N 15,72% Gef. C 57,1 H 4,6 N 15,4 %
8k	218°	Eg	$C_{22}H_{17}N_5O_3$	Ber. C 66,16 H 4,29 N 17,54% Gef. C 66,4 H 4,4 N 16,5 %
9a = VIa	in [1]			
9b	213°	A	$C_{14}H_{14}N_2O_2$	Ber. C 69,41 H 5,82 N 11,56% Gef. C 69,3 H 5,9 N 11,6 %
9c	270–271°	MCS	$C_{14}H_{12}N_4O_6$	Ber. C 50,61 H 3,64 N 16,86% Gef. C 50,56 H 3,72 N 16,62%
9d	233°	MCS	$C_{22}H_{30}N_2O_2$	Ber. C 74,54 H 8,53 N 7,90% Gef. C 74,4 H 8,5 N 8,0 %

*) A = Äthanol, CB = Chlorbenzol, DMSO = Dimethylsulfoxid, Eg = Eisessig, MCS = Methylcellösolve.

C. Azomethin-Liganden. – Die Azomethine wurden nach an sich bekannten Methoden durch Kondensation der 2-Hydroxyaldehyde mit den entsprechenden 2-Hydroxyaminen in Äthanol dargestellt (Zusammenstellung in Tab. 10).

Tabelle 10. *Elementaranalysen der Azomethine und Smp.*

Azo-methin	Smp.	Umkrist. aus*)	Summenformel	Analysen
10a	156–157°	A	$C_{14}H_{13}NO_2$	Ber. C 73,99 H 5,76 N 6,16% Gef. C 73,71 H 5,95 N 6,19%
10b	180°	MCS	$C_{15}H_{15}NO_2$	Ber. C 74,67 H 6,30 N 5,81% Gef. C 74,5 H 6,1 N 5,7 %
10c	261–263°	Eg	$C_{15}H_{14}N_2O_4$	Ber. C 62,93 H 4,93 N 9,80% Gef. C 62,60 H 5,14 N 9,62%
10d	279–280°	DMSO	$C_{18}H_{14}N_2O_4$	Ber. C 67,08 H 4,38 N 8,69% Gef. C 66,66 H 4,51 N 8,69%
10e	257–258°	MCS	$C_{18}H_{15}NO_2$	Ber. C 77,96 H 5,45 N 5,05% Gef. C 77,91 H 5,50 N 5,00%
11a	229°	A	$C_{18}H_{20}N_2O_4$	Ber. C 65,84 H 6,14 N 8,53% Gef. C 66,1 H 6,3 N 8,5 %
11b	180°	MCS	$C_{15}H_{15}NO_2$	Ber. C 74,67 H 6,26 N 5,81% Gef. C 74,5 H 6,1 N 5,7 %
11c	163°	A	$C_{15}H_{15}NO_2$	Ber. C 74,67 H 6,26 N 5,81% Gef. C 74,59 H 6,32 N 5,92%
11d	256–257°	A	$C_{15}H_{14}N_2O_4$	Ber. C 62,88 H 4,93 N 9,78% Gef. C 62,83 H 5,09 N 9,75%
11e	233–234°	MCS	$C_{15}H_{14}N_2O_4$	Ber. C 62,93 H 4,93 N 9,79% Gef. C 62,95 H 5,01 N 10,02%
11f	140–143°	A	$C_{19}H_{17}NO_2$	Ber. C 78,33 H 5,88 N 4,81% Gef. C 77,91 H 5,87 N 5,24%
12a	196°	A	$C_{14}H_{13}NO_2$	Ber. C 73,99 H 5,76 N 6,16% Gef. C 74,1 H 6,0 N 6,2 %
12b	197°	A	$C_{14}H_{12}ClNO_2$	Ber. C 64,25 H 4,62 Cl 13,55 N 5,35% Gef. C 63,5 H 4,5 Cl 14,4 N 5,5 %
12c	264°	A	$C_{18}H_{15}NO_2$	Ber. C 77,96 H 5,45 N 5,05% Gef. C 78,00 H 5,6 N 5,1 %
13a	177–179°	A	$C_{14}H_{13}NO_2$	Ber. C 73,99 H 5,76 N 6,16% Gef. C 73,75 H 5,94 N 5,99%
13b	190–191°	A	$C_{14}H_{12}ClNO_2$	Ber. C 64,25 H 4,62 Cl 13,55 N 5,35% Gef. C 63,94 H 4,66 Cl 13,52 N 5,51%
13c	245–246°	A	$C_{14}H_{12}N_2O_4$	Ber. C 61,76 H 4,44 N 10,29% Gef. C 61,53 H 4,39 N 10,24%
13d	228–233°	CB	$C_{18}H_{15}NO_2$	Ber. C 77,96 H 5,45 N 5,05% Gef. C 77,40 H 5,42 N 4,97%
14a	137,5– 138,5°	A	$C_{18}H_{21}NO_2$	Ber. C 76,29 H 7,47 N 4,94% Gef. C 76,11 H 7,53 N 4,98%

Tabelle 10 (Fortsetzung)

Azo-methin	Smp.	Umkrist. aus*)	Summenformel	Analysen
14b	249–256°	A	$C_{18}H_{20}N_2O_4$	Ber. C 65,84 H 6,14 N 8,53% Gef. C 65,69 H 6,27 N 8,57%
14c	> 260°	MCS	$C_{22}H_{23}NO_2$	Ber. C 79,25 H 6,95 N 4,20% Gef. C 79,30 H 7,1 N 4,2 %
14d	228°	MCS	$C_{14}H_{12}N_2O_4$	Ber. C 61,76 H 4,44 N 10,29% Gef. C 61,8 H 4,6 N 10,4 %
14e	261–263°	Eg	$C_{15}H_{14}N_2O_4$	Ber. C 62,93 H 4,93 N 9,80% Gef. C 62,60 H 5,14 N 9,62%
15a	158°	A	$C_{14}H_{13}NO_2$	Ber. C 73,99 H 5,76 N 6,16% Gef. C 73,9 H 5,8 N 6,1 %
15b	256°	A	$C_{14}H_{12}N_2O_4$	Ber. C 61,76 H 4,44 N 10,29% Gef. C 61,9 H 4,5 N 10,4 %
15c identisch mit 11c				
15d	215–216°	MCS	$C_{16}H_{14}ClNO_2$	Ber. C 65,34 H 5,12 Cl 12,86 N 5,08% Gef. C 65,09 H 5,11 Cl 12,59 N 5,33%
15e identisch mit 11d				
15f identisch mit 11e				
15g identisch mit 11f				
15h	151°	A	$C_{18}H_{21}NO_2$	Ber. C 76,29 H 7,47 N 4,94% Gef. C 76,3 H 7,5 N 5,0 %
15i	225°	A	$C_{18}H_{20}N_2O_4$	Ber. C 65,84 H 6,14 N 8,53% Gef. C 65,7 H 6,3 N 8,5 %
15k	295°	MCS	$C_{14}H_{11}N_3O_6$	Ber. C 53,00 H 3,50 N 13,25% Gef. C 53,2 H 3,6 N 13,1 %
15l	239°	MCS	$C_{18}H_{14}N_2O_4$	Ber. C 67,08 H 4,38 N 8,69% Gef. C 66,8 H 4,5 N 8,7 %

D. 1:2-Co(III)-Komplexe. – Die 1:2-Co(III)-Komplexe wurden nach früher beschriebenen Verfahren (z.B. [1]) dargestellt. Die Rohprodukte wurden an einer Aloxssäule gereinigt, wobei nur die stark überwiegenden Hauptzonen abgetrennt und die anionischen Komplexe als Cäsium-Salze isoliert wurden. Zur Trennung von **3b** in die Isomeren **A**, **B** und **C** wurde die an einer Aloxssäule gewonnene Hauptzone in Chloroform gelöst, auf eine Kieselgelsäule (*Merck*, 0,05–0,2 mm) aufgebracht und mit Essigester entwickelt. Die Zone **A** wanderte am schnellsten, **C** am langsamsten. Die Eluate wurden filtriert, eingedampft und die Komplexe wiederum als Cäsium-Salze isoliert. Elementaranalysen, s. Tab. 11, NMR.-Spektren, s. Tab. 12.

Die dünnschichtchromatographische Trennung des Komplexgemisches aus **6b** wurde an Kieselgel 60 (*Merck*, Fertigplatten) mit Chloroform/Essigester 8:2 *v/v* durchgeführt und dabei folgende Zonen festgestellt: **A**) $R_f = 0,45$ (ziemlich stark); **B**) $R_f = 0,38$ (sehr schwach); **C**) $R_f = 0,22$ (sehr stark); **D**) $R_f = 0,16$ (sehr schwach); **E**) $R_f = 0,10$ (stark); **F**) $R_f = 0,04$ (schwach).

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Komplex aus	Summenformel	Analysen	
6b	$C_{42}H_{36}Cl_4CoCsN_4O_4$	Ber. C 50,73 Gef. C 51,62	Cl 14,26 Cl 14,23
8a	= 5a in [2]		
8b	= 9d in [2]		
8c	$C_{34}H_{28}CoCsN_8O_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 49,11 Gef. C 48,9	H 3,76 H 3,8
8d	$C_{34}H_{24}CoCsN_4O_4$	Ber. C 54,85 Gef. C 54,80	H 3,25 H 3,60
8e	$C_{34}H_{24}CoCsN_4O_4 \cdot H_2O$	Ber. C 53,56 Gef. C 53,9	H 3,44 H 3,5
8f	$C_{34}H_{22}CoCsN_6O_8 \cdot H_2O$	Ber. C 47,91 Gef. C 48,11	H 2,84 H 2,87
8g	$C_{34}H_{28}CoCsN_8O_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 49,11 Gef. C 49,0	H 3,76 H 3,7
8h	$C_{34}H_{26}CoCsN_{10}O_8$	Ber. C 45,65 Gef. C 45,5	H 2,93 H 3,0
8i	$C_{34}H_{28}CoCsN_8O_{10}$	Ber. C 45,35 Gef. C 44,9	H 3,13 H 3,2
8k	$C_{44}H_{30}CoCsN_{10}O_6$	Ber. C 53,56 Gef. C 53,5	H 3,07 H 3,7
9a	= VIa in [1]		
9b	$C_{28}H_{24}CoCsN_4O_4 \cdot 2H_2O$	Ber. C 47,48 Gef. C 46,6	H 3,98 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H 3,8
			H 3,25 H 3,60
			H 3,44 H 3,5
			H 2,84 H 2,87
			H 3,76 H 3,7
			H 2,93 H 3,0
			H 3,13 H 3,2
			H 3,07 H 3,7
			Co 8,32 Co 8,2
			N 7,91 N 7,7
			H ₂ O 5,08% H ₂ O 5,3 %
			Co 5,93 Co 5,85
			Cl 14,26 Cl 14,23
			H 3,65 H 3,84
			C 50,73 C 51,62
			H 3,76 H

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Komplex aus	Summenformel	Ber. Gef.	C 39,79 C 40,5	H 2,65 H 2,7	Co 6,73 Co 6,5	N 12,80% N 12,8 %
9c	$C_{28}H_{20}CoCsN_8O_{12}, \frac{1}{2}C_2H_6O^{15}$	Ber. Gef.				
9d	$C_{44}H_{56}CoCsN_4O_4, \frac{1}{2}H_2O$	Ber. Gef.	C 58,34 C 58,3	H 6,34 H 6,3	Co 6,51 Co 6,5	H ₂ O 0,99% H ₂ O 1,1 %
10a	$C_{28}H_{22}CoCsN_2O_4$	Ber. Gef.	C 52,36 C 52,52	H 3,45 H 3,56	Co 9,17 Co 9,51	N 4,36% N 4,40%
10b	$C_{30}H_{26}CoCsN_2O_4$	Ber. Gef.	C 53,73 C 53,85	H 3,91 H 3,89	Co 8,79 Co 8,68	N 4,18% N 4,33%
10c	$C_{30}H_{24}CoCsN_4O_8, H_2O$	Ber. Gef.	C 46,29 C 46,13	H 3,37 H 3,27	Co 7,57 Co 7,50	N 7,20% N 7,13%
10d	$C_{36}H_{24}CoCsN_4O_8$	Ber. Gef.	C 51,94 C 50,71	H 2,91 H 2,90	Co 7,08 Co 6,86	N 6,73% N 6,76%
10e	$C_{36}H_{26}CoCsN_2O_4$	Ber. Gef.	C 58,24 C 58,46	H 3,53 H 3,66	Co 7,94 Co 7,81	N 3,77% N 3,80%
11a	$C_{36}H_{36}CoCsN_4O_8, H_2O$	Ber. Gef.	C 50,13 C 49,9	H 4,44 H 4,4	Co 6,83 Co 6,8	N 6,50 N 6,6
11b	$C_{36}H_{26}CoCsN_2O_4$	Ber. Gef.	C 53,73 C 53,85	H 3,91 H 3,89	Co 8,79 Co 8,68	N 4,18% N 4,33%
11c	$C_{30}H_{26}CoCsN_2O_4, \frac{1}{2}H_2O$	Ber. Gef.	C 53,04 C 53,08	H 4,01 H 4,3	Co 8,67 Co 8,1	N 4,12% N 4,3 %
11d	$C_{30}H_{24}CoCsN_4O_8$	Ber. Gef.	C 47,41 C 46,99	H 3,18 H 3,11	Co 7,75 Co 7,58	N 7,37% N 7,33%
11e	$C_{30}H_{24}CoCsN_4O_8, H_2O$	Ber. Gef.	C 46,29 C 46,20	H 3,37 H 3,47	Co 7,57 Co 7,62	N 7,20% N 7,49%

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Komplex aus	Summenformel	Analysen					
11f	$C_{38}H_{30}CoCsN_2O_4 \cdot H_2O$	Ber. C 57,88 Gef. C 57,61	H 4,09 H 3,99	Co 7,47 Co 7,42	N 3,55% N 3,56%		
12a	$C_{28}H_{23}CoN_2O_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ (Komplexsäure)	Ber. C 62,58 Gef. C 61,8	H 4,88 H 4,8	N 5,21% N 4,8 %			
12b	$C_{28}H_{20}Cl_2CoCsN_2O_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 45,56 Gef. C 45,2	H 3,14 H 2,8	Cl 9,61 Cl 10,3	Co 7,98 Co 7,9	N 3,79 N 3,7	H ₂ O 3,66% H ₂ O 3,2 %
12c	$C_{38}H_{28}CoCsN_2O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 57,54 Gef. C 57,3	H 3,62 H 3,3	Co 7,84 Co 7,8	N 3,73 N 3,8	H ₂ O 1,20% H ₂ O 1,1 %	
13a	$C_{28}H_{22}CoCsN_2O_4 \cdot \frac{1}{2}C_2H_6O^{15)}$	Ber. C 51,73 Gef. C 51,88	H 3,74 H 3,80	Co 8,77 Co 8,71	N 4,16% N 4,35%		
13b	$C_{28}H_{20}Cl_2CoN_2O_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 45,56 Gef. C 45,6	H 3,14 H 3,1	Cl 9,61 Cl 9,6	Co 7,98 Co 7,9	N 3,79% N 4,0 %	
13c	$C_{28}H_{20}CoCsN_4O_8 \cdot 2,3 H_2O$	Ber. C 43,20 Gef. C 43,64	H 3,19 H 3,00	Co 7,57 Co 7,56	N 7,20 N 7,25	H ₂ O 5,32% H ₂ O 5,32%	
13d	$C_{38}H_{26}CoCsN_2O_4$	Ber. C 58,24 Gef. C 58,08	H 3,53 H 3,87	Co 7,94 Co 7,91	N 3,77% N 3,75%		
14a	$C_{38}H_{38}CoCsN_2O_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 55,32 Gef. C 54,93	H 5,29 H 5,11	Co 7,54 Co 7,55	N 3,58% N 3,57%		
14b	$C_{38}H_{36}CoCsN_4O_8 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 50,66 Gef. C 50,72	H 4,37 H 4,37	Co 6,90 Co 6,84	N 6,56% N 6,34%		
14c	$C_{44}H_{42}CoCsN_2O_4$	Ber. C 61,83 Gef. C 61,0	H 4,95 H 5,0	Co 6,90 Co 6,7	N 3,28% N 3,3 %		

Tabelle 12. Die signifikanten NMR.-Signale der Methyl- bzw. *t*-Butylprotonen der Liganden **3**, **6**, **8**, **9–15** und ihrer 1:2-Co(III)-Komplexe bzw. des Azofarbstoffs **4**

Abkürzungen: L = Ligand, K = 1:2-Co(III)-Komplex.

 Die ^1H -NMR.-Spektren wurden auf einem 100-MHz-Gerät (Varian XL 100) in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen.

Nr.	Signale δ (ppm)		Nr.	Signale δ (ppm)	
	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
3a	L 2,21	1,30	8g	L 2,22	–
	K 1,76; 1,56	1,31; 1,23		K 1,83	–
3b	L 2,27	1,34	8h	L 2,30	–
	K 1,81; 1,62	1,35; 1,28		K 1,90	–
3c	L 2,27	1,35	8i	L 2,40	–
	K 1,82; 1,62	1,35; 1,29		K 1,92	–
3d	L 2,29	1,35	8k	L 2,38	–
	K 1,84; 1,64	1,37; 1,29		K 1,89	–
3e	L 2,31	1,35	9a	L 2,18	–
	K 1,85; 1,65	1,35; 1,29		K 2,26; 2,16	–
3f	L 2,29	1,33	9b	L 2,27	–
	K 1,88; 1,64	1,38; 1,30		K 2,13; 2,03	–
3g	L 2,31 (6-Stellg.)	–	9c	L 2,35	–
	K 1,81; 1,59	–		K 1,97; 1,70	–
3h	L 2,30	1,30	9d	L 2,21	1,28
	K 1,87; 1,68	1,37; 1,30		K 1,81; 1,56	1,36; 1,27
4	L $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ 2,31	1,35	10a	L 2,27	–
	L CDCl_3 2,30	1,37		K 2,30	–
6a	L zu schwer löslich	–	10b	L 2,23	–
	K 1,94; 1,73; 1,69	–		K 2,29 (acc.)	–
6b	L 2,25	1,29	10c	L 2,20	–
	K 1,84; 1,64; 1,59	1,39; 1,30		K 2,27 (4-Stg.)	–
8a	L 2,30	–	10d	L 2,51	–
	K 2,40	–		K 2,60	–
8b	L 2,24	–	10e	L 2,30	–
	K 2,26	–		K 2,38	–
8c	L 2,23	–	11a	L 2,23	1,40
	K 2,14	–		K 2,14	0,80
8d	L 2,27	–	11b	L 2,21	–
	K 2,16	–		K 2,15 (disc.)	–
8e	L 2,27	–	11c	L 2,15	–
	K 1,82	–		K 2,12 (4-Stg.)	–
8f	L 2,32	–	11d	L 2,21	–
	K 1,90	–		K 2,17 (4-Stg.)	–

Tabelle 12 (Fortsetzung)

Nr.	Signale δ (ppm)		Nr.	Signale δ (ppm)	
	CH ₃	C(CH ₃) ₃		CH ₃	C(CH ₃) ₃
11e	L 2,15	–	14e	L 2,16	–
	K 2,07 (4-Stg.)	–		K 1,79 (6-Stg.)	–
11f	L 2,22	–	15a	L 2,23	–
	K 2,17 (4-Stg.)	–		K 1,56	–
12a	L 2,23	–	15b	L 2,27	–
	K 2,06	–		K 1,58	–
12b	L 2,22	–	15c	L 2,19	–
	K 2,08	–		K 1,53 (6-Stg.)	–
12c	L 2,23	–	15d	L 2,20	–
	K 2,12	–		K 1,61 (6-Stg.)	–
13a	L 2,28	–	15e	L 2,15	–
	K 1,99	–		K 1,60 (6-Stg.)	–
13b	L 2,28	–	15f	L 2,21	–
	K 2,00	–		K 1,50 (6-Stg.)	–
13c	L 2,29	–	15g	L 2,22	–
	K 2,01	–		K 1,47 (6-Stg.)	–
13d	L 2,30	–	15h	L 2,27	1,32
	K 2,00	–		K 1,56	1,21
14a	L 2,19	1,26	15i	L 2,30	1,35
	K 1,78	1,36		K 1,62	1,25
14b	L 2,21	1,29	15k	L 2,31	–
	K 1,79	1,36; 1,38		K 1,68	–
14c	L 2,26	1,34	15l	L 2,28	–
	K 1,80	1,42		K 1,57	–
14d	L 2,33	–			
	K 1,85	–			

Wir danken den Herren *K. Ali*, *Dres. H. Sauter*, *T. Winkler* und *H. Wagner* für die Instrumental- und Elementaranalysen, welche in den physikalischen und mikroanalytischen Laboratorien der *Ciba-Geigy AG* durchgeführt worden sind.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *G. Schetty*, *Helv.* **53**, 1437 (1970).
 [2] *G. Schetty & E. Steiner*, *Helv.* **55**, 1509 (1972).
 [3] *H. Pfitzner*, *Angew. Chem.* **84**, 8, 351 (1972).
 [4] *G. Schetty*, *Chimia* **18**, 244 (1964).
 [5] *I. Ja. Berschlejn & O. F. Ginsburg*, *Erfolge der Chemie, Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Band XLI, S. 177* (1972).
 [6] *Houben-Weyl*, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 10/3, 321 (1965), Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
 [7] *E. Steiner & G. Schetty*, *Helv.* **56**, 368 (1973).