

getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt lieferte nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther 42 mg Dion XIV vom Smp. 128–134°, das nach Misch-Smp. und IR.-Spektrum mit einem authentischen Präparat identisch war. (Die Verbindung enthielt jedoch ca. 5% des entsprechenden  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketons.) Bei der Chromatographie des Produktes an neutralem Aluminiumoxid (Akt. II) erfolgte grösstenteils eine Isomerisierung der Doppelbindung. So konnten nach Umkristallisieren der rohen Chromatogrammfaktionen 10 mg reines 3,17-Dioxo- $\Delta^4$ -19-norandrosten vom Smp. 164–166° gewonnen werden. Die Verbindung wurde durch Smp., Misch-Smp. und IR.-Spektrum mit einem authentischen Präparat identifiziert.

Die Mikroanalysen, optische Drehungen und IR.-Spektren wurden in unseren Speziallaboratorien unter der Leitung der Herren Dres. W. PADOWETZ, H. HÜRZELER und R. F. ZÜRCHER durchgeführt bzw. bestimmt.

#### SUMMARY

The reductive cleavage of the ether bridge of  $5\alpha$ -chloro- and  $5\alpha$ -bromo- $6\beta$ ,19-oxido-steroids to 19-hydroxy- $\Delta^5$ -steroids has been studied: Whereas  $5\alpha$ -bromo- $6\beta$ ,19-ethers could be reduced under mild conditions, *i. e.* with zinc and acetic acid,  $5\alpha$ -chloro- $6\beta$ ,19-ethers could only be cleaved with lithium and liquid ammonia. However, the latter steroids with an additional electronegative substituent in 19-position, namely  $5\alpha$ -chloro- $6\beta$ ,19-hemiacetals and -lactones, were smoothly converted into  $\Delta^5$ -19-aldehydes and  $\Delta^5$ -19-acids, respectively, by the action of zinc and acetic acid. The  $\Delta^5$ -steroid-19-oic acids obtained could be decarboxylated thermally to  $\Delta^5(10)$ -19-norsteroids.

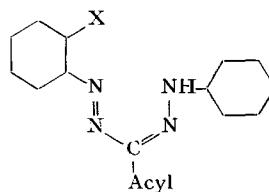
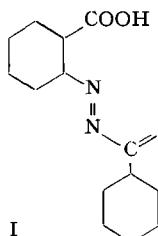
Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,  
Pharmazeutische Abteilung

#### 151. Über isomere 1:2-Kobaltkomplexe der Formazan-Reihe

von F. BEFFA, P. LIENHARD, E. STEINER und G. SCHETTY

(22. IV. 63)

Formazane, die in *o*-Stellung zu einer Azo- oder Hydrazon-Gruppe die Hydroxy- oder Carboxy-Gruppe besitzen und stabile Metallkomplexe ergeben, sind u. a. Gegenstand einer für die Formazan-Komplexchemie grundlegenden Untersuchung von WIZINGER & BIRO<sup>1</sup>). In dieser wie auch in späteren Veröffentlichungen<sup>2)3)</sup> finden sich



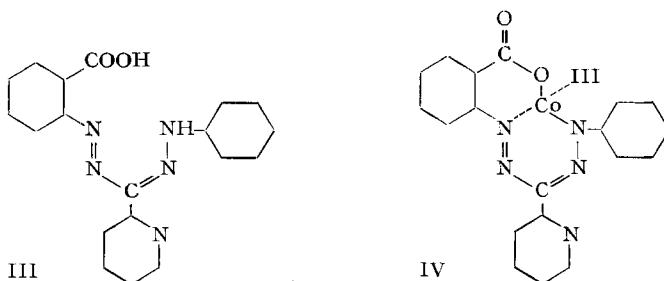
<sup>1)</sup> R. WIZINGER & V. BIRO, Helv. 32, 901 (1949).

<sup>2)</sup> H. R. VON TOBEL, Dissertation, Basel 1953.

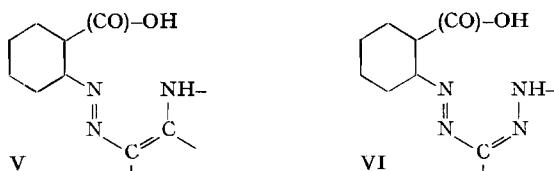
<sup>3)</sup> P. STAHEL, Dissertation, Basel 1951; A. BRULARD, Dissertation, Basel 1951; H. ZIEGLER, Dissertation, Basel 1950; M. ZIEGLER, Dissertation, Basel 1954.

jedoch keine Hinweise dafür, ob solche dicyclisch metallfixierende, dreizähnige Formazansysteme mit koordinativ 6-wertigen Metallen 1:2-Komplexe auszubilden vermögen. Dagegen sind mehrfach 1:1-Kobaltkomplexe, zum Teil als Pyridinokomplexe, zum Beispiel ein Komplex der Summenformel  $C_{20}H_{14}O_2N_4Co, C_5H_5N$  aus dem Formazan I<sup>2)</sup>, belegt worden<sup>3)</sup>. In der Beschreibung des belgischen Patentes No. 603940<sup>4)</sup> ist zwar die Bemerkung gemacht, dass aus Formazanen der allgemeinen Formel II, in der X für die Hydroxy- oder die Carboxy-Gruppe steht, auch 1:2-Chrom- und -Kobaltkomplexe dargestellt werden können, was dann allerdings experimentell nicht belegt wird.

SEYHAN<sup>5)</sup> erhielt aus dem Formazan III mit Kobaltochlorid-hexahydrat in Alkohol einen dunkelblauen Komplex, dem er auf Grund einer Stickstoffanalyse die Summenformel  $C_{19}H_{13}O_2N_5Co, C_{19}H_{15}O_2N_5$  zuschrieb und den er als Addukt der Farbsäure III an einen 1:1-Kobaltokomplex entsprechend IV formulierte. Ob es sich dabei um einen 1:2-Komplextypus, wie wir ihn unten besprechen, gehandelt hat, kann aus den publizierten Unterlagen nicht beurteilt werden. Wir haben den Versuch von SEYHAN wiederholt und kommen unten auf unser Ergebnis zurück.



Wenn überhaupt 1:2-Komplexe aus dicyclisch metallfixierenden Formazanen existenzfähig sind, interessierte es uns festzustellen, ob analog den bisher untersuchten 1:2-Komplexen aus in *o*, *o'*-Stellung mit metallisierbaren Gruppen substituierten Azo-farbstoffen in bestimmten Fällen Stereoisomere entstehen<sup>6)</sup>.



*o*-Hydroxyformazane sind funktionell mit *o*-Hydroxy-*o'*-amino-, *o*-Carboxy-formazane mit *o*-Carboxy-*o'*-amino-azofarbstoffen<sup>7)</sup> vergleichbar (V und VI), welche bei der Ausbildung von 1:2-Komplexen zwei Protonen (je Farbstoffmoleköl) abspalten und dadurch dem Komplex eine negative Ladung erteilen. Es sind daher Formazan-1:2-Komplexe der charakteristischen Formel VII zu erwarten.

<sup>4)</sup> SANDOZ A.G., Priorität in der Schweiz vom 19. 5. 1960.

<sup>5)</sup> M. SEYHAN, Chem. Ber. 87, 1124 (1954).

<sup>6)</sup> Vgl. zu dieser Frage G. SCHETTY, Helv. 45, 1095 (1962).

<sup>7)</sup> Vgl. zu 1:2-Kobaltkomplexen aus *o*-Carboxy-*o'*-amino-azofarbstoffen, G. SCHETTY, Helv. 45, 1473 (1962).

Erfahrungsgemäss geht die Kobaltierung von Aminosystemen, die während der Metallfixierung ein Proton ablösen sollen, wesentlich besser als die Chromierung<sup>7)</sup>, weshalb wir für unsere Untersuchungen von vornherein die Kobaltkomplexe in Be- tracht gezogen haben.

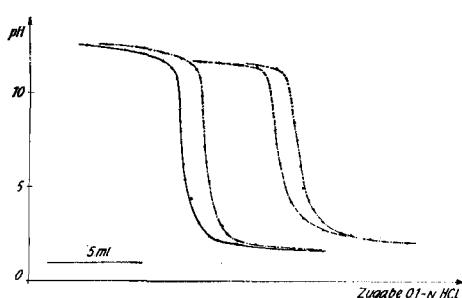
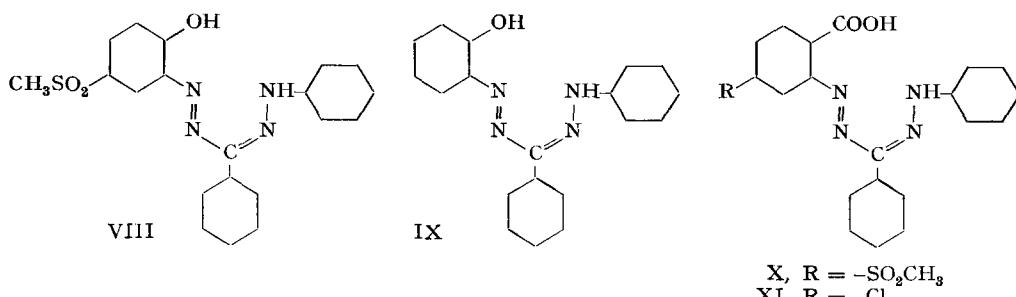
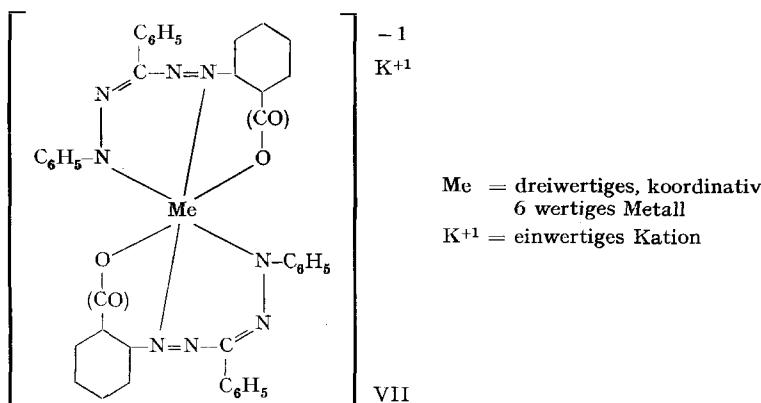


Fig. 1. Titrationskurven der Na-Salze von 1:2-Co-Komplexen

- 0,20 mMol Co-Komplex aus VIII + 40 ml Methylcellosolve + 10 ml 0,1N NaOH.
  - 0,37 mMol Co-Komplex aus X (Isomerengemisch) + 25 ml Methylcellosolve + 10 ml 0,1N NaOH.
  - Zugehörige Blindversuche ohne Formazan.  
Alle Titrationen mit 0,1N HCl. Die Kurven sind (zur besseren Übersicht) horizontal parallel verschoben.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen hat der Formazanfarbstoff VIII einen blauen Kobaltkomplex (Spektrum Fig. 3) ergeben, der, auf Grund seiner Analysen als 1:2-Komplex angesprochen, bei der Elektrophorese an die Anode wanderte und damit entsprechend Formel VII formuliert werden muss. Titrationen in Methylcellosolve/Wasser (Fig. 1) haben gezeigt, dass dieser Komplex das Salz einer starken Säure ist, wie sie die 1:2-Chromkomplexe von *o*,*o*'-Dihydroxyazofarbstoffen darstellen<sup>8)</sup>. Schliesslich konnten wir den salzartigen Charakter durch Ersatz des analytisch schwer bestimmbaren Alkali-Ions (Natrium-Ion) durch eine organische Base (*p*-Chlorbenzyl-diäthylammonium-Ion) beweisen.

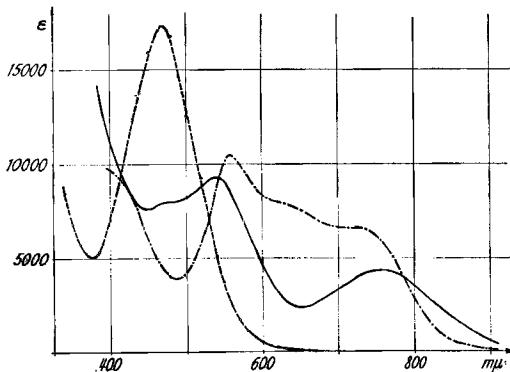


Fig. 2. Spektren des Formazans X und der 1:2-Co-Komplexe in Äthanol

— Farbsäure AF = 100%  
— Co-Komplex A AF = 124%  
- - - Co-Komplex B AF = 147%

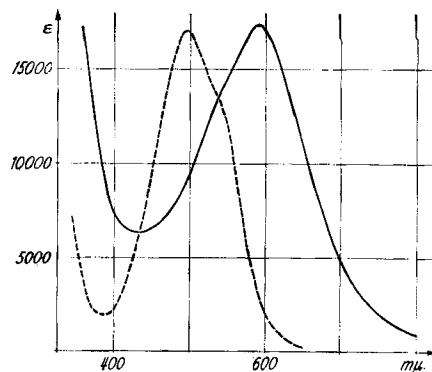


Fig. 3. Spektren des Formazans VIII und des 1:2-Co-Komplexes in Äthanol

— Farbsäure  
— Co-Komplex

Diese Befunde stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen von VON TOBEL<sup>2)</sup>, der beim Kobaltieren von Formazan IX einen 1:1-Kobaltkomplex gefasst haben will. Wir haben den VON TOBEL'schen Versuch nachgearbeitet und konnten auch hier durch Elektrophorese und Analysen einen 1:2-Komplex als Hauptprodukt nachweisen.

Bei allen diesen 1:2-Kobaltkomplexen, in denen der Formazanrest in annellierte 5-6-Ringen koordiniert, konnten wir keine Isomeren nachweisen und fanden somit gleiche Verhältnisse wie bei den 1:2-Komplexen aus *o*,*o*'-Dihydroxy- und *o*-Hydroxy-*o*'-amino-azofarbstoffen<sup>9,6)</sup>.

Als Beispiele für in 6-6-Ringen koordinierende Formazane, die mit *o*-Carboxy-*o*'-hydroxy- bzw. -*o*'-amino-azofarbstoffen vergleichbar sind, wählten wir X und XI und fanden hier tatsächlich je zwei 1:2-Kobaltkomplexe, die sich ineinander überführen liessen und die somit als Stereoisomere anzusprechen sind. Daraus darf geschlossen werden, dass die für die Koordinierung kritischen Winkel und Atomabstände in Formazansystemen VI ähnlich sind wie in den bisher untersuchten *o*,*o*'-Dihydroxy- und *o*-Hydroxy-*o*'-carboxy-azofarbstoffen, in welchen die Azogruppe zwischen zwei

<sup>8)</sup> G. SCHETTY, J. Soc. Dyers & Colourists 71, 721 (1955).

<sup>9)</sup> G. SCHETTY, Helv. 45, 1026 (1962).

aromatischen Ringen steht. Die beiden Isomeren (A und B) haben sehr verschiedene Lösungsfarben (rotbraun und blau) und entsprechend verschiedene Absorptionsspektren (Fig. 2)<sup>10)</sup>.

Mit dem Atombaukasten (nach STUART und BRIEGLB) konnten wir die für diesen Komplextypus zu erwartende Sandwich-Anordnung nicht einwandfrei herstellen. Die senkrechte Anordnung jedoch schloss sich vollkommen aus. Im Gegensatz zu den Sandwich-Typen aus Anthranilsäure →  $\beta$ -Naphtol (1:2-Komplexen), in welchen sich die Aromaten im Modell aus der Ebene drehen und entsprechend auch eine verminderte Absorptionsfläche im sichtbaren Bereich (AF) ergeben<sup>6)</sup>, bleibt hier das metallisierte Formazansystem eher koplanar. Entsprechend ist auch die Absorptionsfläche gegenüber dem metallfreien Ausgangsmaterial nicht vermindert. Sie wächst sogar an (AF X, A = 124%; AF X, B = 147%), ein Phänomen, das wir auch beim 1:2-Kobaltkomplex aus 5-Nitro-2-amino-phenol →  $\beta$ -Naphthylamin beobachtet und diskutiert hatten<sup>6)</sup>. Der *o*-Carboxyformazan-1:2-Komplextypus bildet wie der *o*-Hydroxyformazan-1:2-Komplex neutrale Salze (Fig. 1).

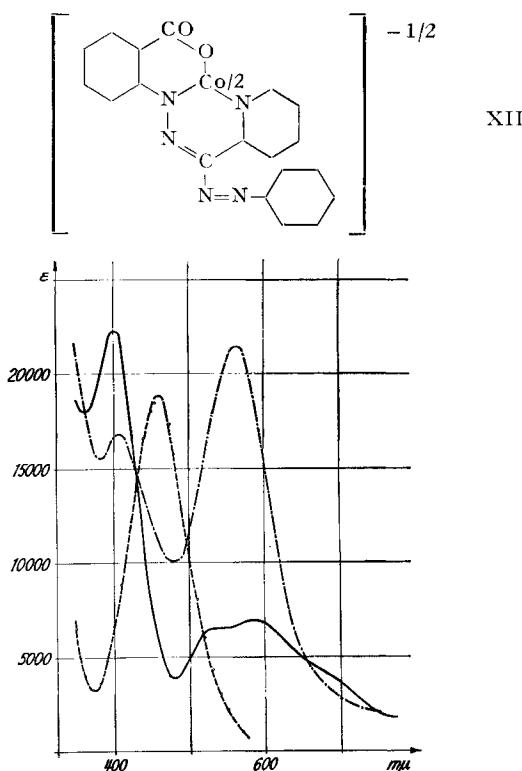


Fig. 4. Spektren des Formazans III und der Co-Komplexe in Äthanol

— Farbsäure  
 - - - Co-Komplex A  
 — 1:2-Co-Komplex B

<sup>10)</sup> Spektren in Pyridin sind mit denen in Äthanol identisch, was als weiterer Beweis für den koordinativ gesättigten Zustand der Komplexe betrachtet werden kann.

Nach diesen Untersuchungen unterzogen wir das von SEYHAN schon früher bearbeitete Formazan III bzw. den daraus erhaltenen Kobaltkomplex IV<sup>5)</sup> einer kritischen Betrachtung. In Übereinstimmung mit dem Autor erhielten wir bei unserer Nacharbeitung einen blauen Komplex (B) vom Zersetzungspunkt 225–226° (korrig. 233°), dessen Totalanalyse und Wandern bei der Elektrophorese das Vorliegen eines anionischen 1:2-Komplexes beweisen; dieser darf damit ohne weiteres im Sinne von VII formuliert werden. Neben diesem Komplex konnten in der Mutterlauge noch zwei weitere Reaktionsprodukte nachgewiesen werden, wovon ein violettes in Substanz gefasst werden konnte (Komplex A). Offenbar war es noch uneinheitlich. Die (allerdings schlecht stimmenden) Analysen (zu niedriger Co-Wert) lassen einen 1:2-Komplex vermuten. Die beiden Komplexe unterscheiden sich stark durch ihre Lösungsfarbe: Die SEYHAN'sche, blaue Verbindung (B) löst sich in Pyridin mit blau-grüner Farbe, während sich der neue Komplex (A) mit blauvioletter Farbe löst (vgl. Spektrum, Fig. 4). Im Gegensatz zum blauen Komplex ist die Lösungsfarbe stark pH-abhängig: im sauren Gebiet blau, neutral violett, alkalisch rotviolett. Durch Erhitzen in Wasser geht A teilweise in B über (Beweis mittels Chromatographie), während wir die Umwandlung von B in A nicht beobachten konnten. Wir müssen daher die Frage offen lassen, ob es sich hier um einen Isomeriefall handelt, wie er bei den Komplexen aus X und XI nachgewiesen werden konnte, oder ob es sich bei der pH-empfindlichen Nebenverbindung um einen über den Pyridinstickstoff metallisierten Komplex XII handelt.

### Experimenteller Teil

A. *Darstellung der Formazane* (s. Tabelle). 10,3 g Benzaldehyd- (bzw. Pyridin-2-aldehyd)-phenylhydrazone (0,052 Mol) wurden in 100 ml Pyridin gelöst und mit der neutralisierten Diazoniumlösung aus 0,05 Mol Amin bei 0–10° versetzt. Während der Kupplung wurde der pH-Wert durch Zutropfen von 30-proz. Natronlauge zwischen 9,5–10 gehalten. Danach wurde die Farbsäure mit Eisessig und Wasser ausgefällt und durch Umkristallisieren gereinigt.

Kupplungskomponente (Kk)	Dargestellte Formazane			
	A = Benzaldehyd-phenylhydrazone	B = Pyridinaldehyd-phenylhydrazone		

Diazokomponente	Kk	For- mel	Smp. <sup>a)</sup>	Analyse <sup>b)</sup>			
				% C	% H	% N	% Cl
2-Aminobenzoësäure	B	III	207° <sup>c)</sup>	66,07 65,92	4,38 4,43	20,30 20,15	
4-Methylsulfonyl- 2-amino-phenol	A	VIII	204–204,5°	60,91 61,14	4,60 4,40	14,21 14,34	
2-Aminophenol	A	IX	169–170°	72,13 72,38	5,10 5,17	17,71 17,90	
4-Methylsulfonyl-2-amino- benzoësäure	A	X	203°	56,75 56,75	3,86 3,66	12,61 12,31	<sup>d)</sup>
4-Chlor-2-amino-benzoë- säure	A	XI	204°	63,42 63,26	3,99 3,79	14,79 14,85	9,36 9,24

<sup>a)</sup> bestimmt mit Smp.-Apparat System TOTTOLI; unkorrigiert.

<sup>b)</sup> obere Zeile = Ber., untere Zeile = Gef.

<sup>c)</sup> Smp. 202°, SEYHAN<sup>5)</sup>.

<sup>d)</sup> Analyse des Na-Salzes

B. Die Kobaltkomplexe. – 1) Aus VIII. 0,005 Mol Farbsäure VIII in 200 ml Äthanol + 3 ml 1N Natronlauge + 2,5 ml 1,04 M Kobaltoacetat-Lösung 30 Min. zum Sieden erhitzt, mit 5 ml 1N Natronlauge schwach alkalisch gestellt, von wenig Kobalthydroxid abfiltriert, auf 20 ml eingeengt. Komplex kristallisierte in feinen, schwarzen Stäbchen (1,82 g = 79% d. Th.; Smp. > 350°). Reinigung durch Chromatographie an Alox I (CAMAG), aus Methanol umkristallisiert. Spektrum siehe Fig. 3.

$C_{40}H_{32}O_6N_8S_2CoNa, 3H_2O$	Ber. C 52,17	H 4,16	N 12,18	S 6,96	Co 6,39%
(920,8)	Gef. „, 52,62	„, 3,99	„, 12,24	„, 7,15	„, 6,29%

p-Chlorbenzyl-diäthyl-ammonium-Salz. 1 g Formazan VIII (Farbsäure) und 1,5 g p-Chlorbenzyl-diäthylamin wurden in 100 ml Äthanol zum Sieden erhitzt und mit 1,25 ml einer 1,04 M Kobaltacetat-Lösung versetzt. Dabei schlug die Farbe nach Blau um. Nach 20 Min. Sieden wurde filtriert und auf 20 ml eingeengt. Das ausgeschiedene Produkt (1,07 g, 78%; Smp. 213–215°) gab aus Methanol schwarze Plättchen vom Smp. 215°.

$C_{51}H_{49}O_6N_9S_2ClCo, 2H_2O$	Ber. C 56,80	H 4,95	N 11,69	S 5,95	Cl 3,29%
(1078,5)	Gef. „, 56,79	„, 4,74	„, 11,87	„, 6,09	„, 3,58%

2) Aus IX. Analog Komplex aus VIII. Die filtrierte tiefblaue Lösung wurde im Vakuum unterhalb 20° abgedampft und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Alox nach BROCKMANN, Essigester/Methanol 1:1 als Entwickler). Zur Reinigung wurde er in das schwer lösliche Rubidiumsalz übergeführt: Die Lösung von 2,9 g Komplex in 20 ml siedendem Äthanol wurde filtriert und noch heiss mit einer Lösung von 1,5 g Rubidiumcarbonat in 5 ml Wasser versetzt. Der dabei ausgefallene schwarze, kupferfarbig schimmernde kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, mit 0,7 l dest. Wasser gewaschen und im Vakuum bei 150° getrocknet.

$C_{38}H_{28}O_2N_8CoRb$	Ber. C 59,03	H 3,65	N 14,51	Co 7,62%
(772,6)	Gef. „, 59,10	„, 3,98	„, 14,24	„, 7,67%

3) Aus X. 2,11 g (0,005 Mol) Formazan in 200 ml Äthanol entsprechend Komplex aus VIII metallisiert. Die Lösung enthielt einen rotbraunen (Komplex A) und einen blauen Komplex (B), die durch zweimalige Chromatographie an Alox (CAMAG, Aktivität I) getrennt (Äthanol als Entwickler) und schliesslich aus Methanol umkristallisiert wurden.

*Komplex A*, Zersetzungspunkt ca. 260°.

$C_{42}H_{32}O_8N_8S_2CoNa$	Ber. C 54,67	H 3,50	N 12,14	Co 6,39%
(922,8)	Gef. „, 54,41	„, 3,49	„, 12,03	„, 6,11%

*Komplex B*, Zersetzungspunkt 256°.

$C_{42}H_{32}O_8N_8S_2CoNa, H_2O$	Ber. C 53,60	H 3,64	N 11,91	S 6,81	Co 6,26%
(940,8)	Gef. „, 53,68	„, 3,51	„, 12,00	„, 6,47	„, 5,59% <sup>11)</sup>

Beide Komplexe wandern in der Elektrophorese zur Anode. Jeder, für sich in Wasser gekocht, gibt ein Gemisch beider Isomeren, das sich durch Dünnschicht-Chromatographie auftrennen lässt. Spektren siehe Fig. 2.

4) Aus XI. Analog Komplex aus VIII. Der schon beim Sieden der alkoholischen Lösung kristallisierende Komplex wurde nach Erkalten abfiltriert und kalt in Dimethylformamid aufgenommen. Die von basischen Kobaltsalzen abfiltrierte Lösung wurde mit dem fünffachen Volumen Benzol versetzt. Dabei schied sich ein flockiger Körper aus, der sich im Chromatogramm als einheitlich erwies (*Komplex A*). Nach Umkristallisieren aus Methanol Zers.-Punkt ca. 282°. Lösungsfarbe rot.

$C_{40}H_{26}O_4N_8Cl_2CoNa$	Ber. C 57,50	H 3,14	N 13,41	Cl 8,48	Co 7,05%
(835,5)	Gef. „, 57,83	„, 3,18	„, 13,37	„, 8,44	„, 7,04%

In der Mutterlauge konnte im Chromatogramm ausser dem roten Komplex (A) noch ein blauer Farbstoff in geringer Menge festgestellt werden, welcher durch zweimalige Chromatographie an Alox isoliert wurde (Alox I, CAMAG; Methanol/Äthanol 1:1 als Entwickler). Der bei 120° im Vakuum getrocknete *Komplex B* ergab Analysenwerte, die auf ein Dihydrat hinweisen:

$C_{40}H_{28}O_4N_8Cl_2CoNa, 2H_2O$  (871,5) Ber. C 55,13 H 3,47 Cl 8,14% Gef. C 55,17 H 3,52 Cl 8,44%

<sup>11)</sup> Zu wenig Substanz für Doppelbestimmung.

Beide Komplexe wandern in der Elektrophorese zur Anode (Fliessmittel Formamid/Phosphatpuffer 1:1). Jeder, für sich in Wasser gekocht, gibt ein Gemisch beider Isomere, das sich durch Dünnschicht-Chromatographie auf trennen lässt.

5) Aus III. Eine Lösung von 200 mg (0,0058 Mol) Formazan in 150 ml Äthanol wurde mit einer heissen Lösung von 130 mg (0,0055 Mol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml Äthanol versetzt. Mischungsfarbe dunkelbraun. Nach 6tägigem Stehen bei Raumtemperatur hatte sich ein blaugrüner Niederschlag abgeschieden, der filtriert und getrocknet wurde: 70 mg (30%), Zers.-Punkt 233° (korr.)<sup>12)</sup>. Das blaue Produkt (*Komplex B*) erwies sich im Dünnschicht-Chromatogramm (Alox/Methanol) als einheitlich, löste sich in Pyridin mit blaugrüner Farbe und zeigte mit Säuren und Basen keinen Farbumschlag. Spektrum vgl. Fig. 4.

$\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_{10}\text{Co}_4\text{H}_2\text{O}$	Ber. C 55,81	H 4,19	N 17,14	Co 7,21%
(818,7)	Gef. ,, 55,66	,, 3,82	,, 17,18	,, 7,13%

Aus der Mutterlauge fiel beim Verdünnen mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser und nachfolgendem mehrätigem Stehenlassen ein zweites Produkt in violetten Nadeln an; Zers.-Punkt 243°. Diese Substanz (*Komplex A*) lief im Dünnschicht-Chromatogramm (Alox/Methanol) einheitlich, aber schneller als der zuerst beschriebene blaue Komplex B. In reiner Form war Komplex A in Alkohol fast unlöslich, löste sich aber in Pyridin mit blauvioletter Farbe und zeigte einen reversiblen Alkaliumschlag gegen Rotviolett.

$\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_{10}\text{Co}_3\text{H}_2\text{O}$	Ber. C 57,06	H 4,03	N 17,53	Co 7,37%
(800,7)	Gef. ,, 57,16	,, 3,95	,, 17,66	,, 6,26%

Beim Kochen des violetten Komplexes A in wässriger Suspension (10 Std.) wird eine Spur des blauen Komplexes B gebildet, der sich im Dünnschicht-Chromatogramm nachweisen lässt. Umgekehrt jedoch wurde nie Bildung des violetten (A) aus dem blauen Komplex (B) beobachtet.

Die Mikroanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Kobaltanalysen unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH. Die Spektren wurden auf einem Spektrographen Typ BECKMAN DK 2 unter Leitung von Herrn Dr. R. ZBINDEN aufgenommen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wird bewiesen, dass dreizähnige Formazane 1:2-Kobaltkomplexe ergeben, welche Salze einer einbasischen Säure darstellen.
2. Die *o*-Hydroxyformazane bilden nur einen, die *o*-Carboxyformazane mehrere 1:2-Komplexe. Somit verhalten sich diese Formazane wie die *o, o'*-Dihydroxy- bzw. *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-azofarbstoffe, welche in der «DREW-PFITZNER-Anordnung» bzw. in «Sandwich-Form» zu 1:2-Komplexen koordinieren.
3. Ein früher von M. SEYHAN aus dem Formazan Anthranilsäure → 2-Pyridinaldehyd-phenylhydrazon erhaltener Kobaltkomplex hat sich als 1:2-Kobaltkomplex erwiesen.

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY A.G., Basel,  
Farbstoffabteilung

<sup>12)</sup> Smp. 225–226°, SEYHAN<sup>5)</sup>.