

**180. Zur Frage der Deprotonierung primärer und sekundärer Aminogruppen beim Kobaltieren von *o*-Hydroxy-*o'*-amino (bzw. alkylamino)-azofarbstoffen vom Typus Phenyl-azonaphtalin**

von **G. Schetty**

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG, Basel

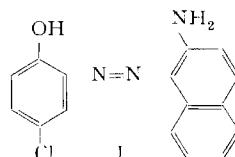
(5. VII. 69)

*Summary.* Phenyl-azo naphthalene dyestuffs, which are substituted in *o* and in *o'* position by hydroxy and amino (or alkylamino) groups, have been metallised with agents releasing either  $\text{Co}^{II}$  ions or  $\text{Co}^{III}$  ions, the 1:2 complexes formed being examined by means of electrophoresis and alkalimetric titrations. The amino or alkylamino groups are deprotonised only if they are in the naphthalene radical, or, if present in the benzene radical they are acidified by electrophilic substituents. Metallising with  $\text{Co}^{II}$  ions yielded usually 1:2  $\text{Co}^{III}$  complexes. With one particular dyestuff, however, a 1:2  $\text{Co}^{II}$  complex was obtained; it is assumed that this is due to a relatively lower oxidation potential of this dyestuff.

Bekanntlich komplexieren *o*,*o'*-Dihydroxyazofarbstoffe mit  $\text{Cr}^{III}$ - oder  $\text{Co}^{III}$ -Ionen abgebenden Mitteln diese Ionen dreizählig unter Abspaltung zweier Protonen. Die so entstandenen, bzw. intermediär gebildeten 1:1-Komplexe können, wiederum unter Abspaltung zweier Protonen, eine weitere Molekel Dihydroxyazofarbstoff unter Ausbildung von 1:2-Komplexen anlagern.

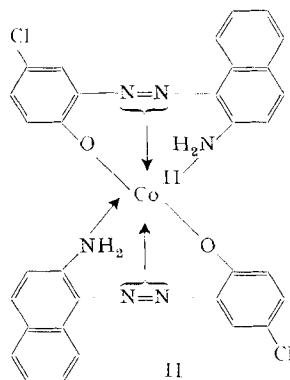
Die vorliegende Arbeit behandelt die Frage, ob sich *o*-Hydroxy-*o'*-amino- (bzw. alkylamino)-azofarbstoffe beim Kobaltieren wie *o*,*o'*-Dihydroxyazofarbstoffe verhalten, d. h. ob in jedem Falle bei der Koordination von zwei Farbstoffmolekülen an das Kobalt(III)-Ion insgesamt 4 Protonen abgespalten werden. Schliesslich haben wir auch die Frage der Wertigkeitsstufe des Kobalts in den beim Metallisieren mit Kobalt(II)-Salzen erhaltenen Komplexen zu beantworten versucht.

Zwar sind schon in anderen Zusammenhängen einzelne *o*-Hydroxy-*o'*-aminoazofarbstoffe kobaltiert und die entstandenen Reaktionsprodukte untersucht worden. Bis jetzt haben wir beim Umsetzen von *o*-Hydroxy-*o'*-aminoazofarbstoffen vom Typus *o*-Hydroxyphenylazo-*o'*-aminonaphthalin mit Kobalt(II)-Salzen stets die Bildung einfach negativ geladener 1:2-Kobalt(III)-Komplexe beobachtet, in denen demnach die Aminogruppen je ein Proton abgespalten haben [1]. CALLIS *et al.* [2] haben



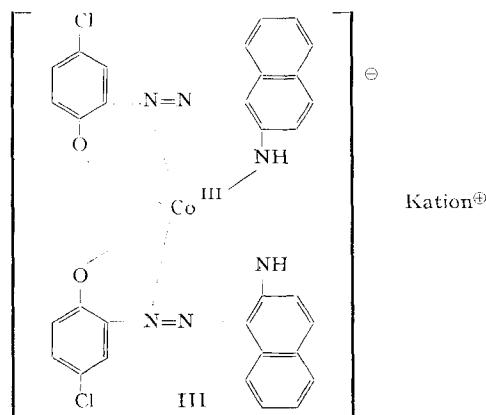
beim Kobaltieren des Farbstoffs I mit Kobalt(II)-Salzen einen Komplex erhalten, dem sie auf Grund der magnetischen Suszeptibilität die Struktur eines ungeladenen 1:2-Kobalt(II)-Komplexes II zuschreiben, wobei aus ihrer Formulierung (II) nicht

klar wird, ob diese die Ungewissheit darüber, welches Azostickstoffatom koordiniert, ausdrücken, oder ob sie eine Bindung in der Art eines  $\pi$ -Komplexes darstellen soll.



Da diese voneinander abweichenden Befunde widersprüchlich scheinen, haben wir die Kobaltierung des Farbstoffes I nochmals untersucht.

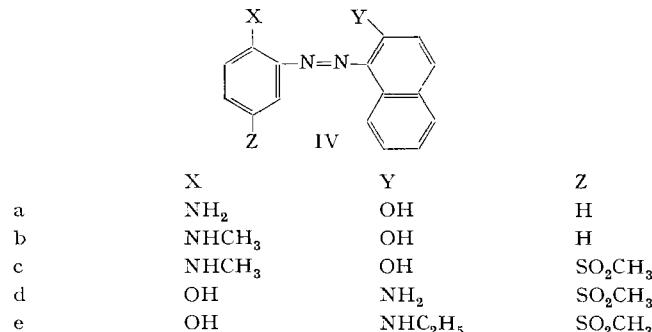
Die Metallisierung von I mit Kobalt(II)-acetat in Formamid führt in der Hauptsache zu einem Komplex, der in der Elektrophorese an die Anode wandert und dessen Analyse einem 1:2-Co-Komplex entspricht. Es muss sich demnach um einen 1:2-Co<sup>III</sup>-Komplex entsprechend Formel III handeln, in welchem auch die beiden Amino gruppen deprotoniert worden sind.



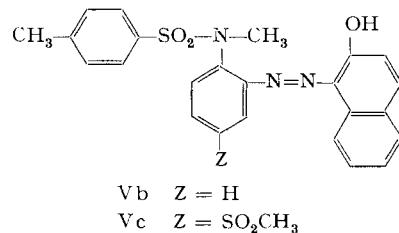
Die Beschreibung der präparativen Darstellung des von CALLIS untersuchten Komplexes beschränkt sich auf die Bemerkung, der Farbstoff I sei in Alkohol mit  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  metallisiert worden. Bei einer uns vernünftig scheinenden Versuchsanordnung (siehe experimenteller Teil) erhielten wir ein Reaktionsprodukt, das im Dünnschichtchromatogramm (Alox) den Komplex III und einen weiteren, vorwandernden Komplex aufzeigte.

Die Elektrophorese trennte das Gemisch in einen als Anion wandernden und in einen nicht wandernden Teil. Es ist uns nicht gelungen, den letzteren, offensichtlich ungeladenen Komplex in reiner Form zu isolieren. Obwohl er sich in der Alox-Säule

glatt abtrennen liess, hatte er sich wieder zum grössten Teil in den Komplex III umgewandelt. Diese im Chromatogramm gut beobachtbare Umwandlung ist stets von der Bildung gelber und schmutzigbrauner Nebenzonen begleitet. Alle diese Erscheinungen lassen zwanglos den Schluss zu, dass es sich bei diesem Komplex tatsächlich um den von CALLIS postulierten Kobalt(II)-Komplex II handelt, der jedoch in Lösung sehr unbeständig ist und sich unter teilweiser Selbstreduktion zur dreiwertigen Stufe oxydiert. Sie lassen aber auch die Möglichkeit offen, dass der von CALLIS gemessene Komplex unrein war. Eine gewisse Vorsicht dem gefundenen Messwert gegenüber erscheint uns daher geboten<sup>1)</sup>. Die Versuche zeigen aber auch, dass die Kobaltierung von *o*-Hydroxy-*o*'-amino-azofarbstoffen mit Kobalt(II)-Salzen über die zu erwartende 1:2-Kobalt(II)-Komplexstufe verläuft, die aber unbeständig ist und sich unter Oxydation in die Kobalt(III)-Stufe umwandelt, wobei die Geschwindigkeit dieses Verlaufs von den gewählten Bedingungen (pH, Medium, Temperatur) und vermutlich auch vom Oxydationspotential des Liganden abhängt (vgl. [3]). Nach diesen Untersuchungen, die zweifellos noch Fragen offen lassen, haben wir uns der Untersuchung der Liganden IVa–e zugewandt, in welchen die Amino- bzw. Alkylaminogruppen abwechselungsweise im Benzol- und im Naphtalinrest sitzen.

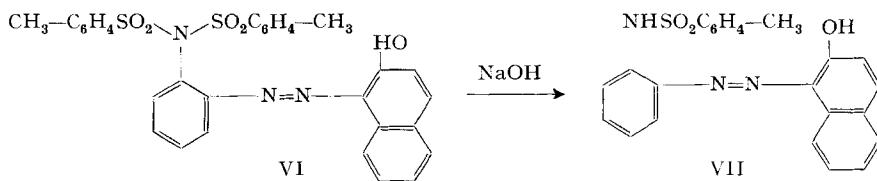


IVb und IVc erhält man durch Verseifen der Farbstoffe Vb und c mit Schwefelsäure, wobei diese aroylierten Produkte durch Diazotieren von 2-Amino-N-methyl-N-

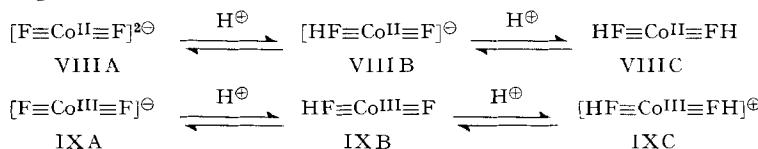


tosylanilin bzw. 2-Amino-N-methyl-N-tosyl-4-methylsulfonyl-anilin und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphtol erhalten werden. IVa wird durch schwefelsaure Verseifung der aus VI erhaltenen Verbindung VII dargestellt.

<sup>1)</sup> Es liegt uns fern, die Arbeit von CALLIS *et al.* polemisch zu zerstücken. Sie ist jedoch bei der sehr summarischen Beschreibung des Experimentellen nicht streng reproduzierbar. Besonders fehlen Angaben darüber, wie die Einheitlichkeit der Präparate geprüft worden ist.



Grundsätzlich sind die Komplexe der Typen VIII A–C, bzw. IX A–C (entsprechend ihrem Protonierungszustand und den Wertigkeitsstufen des Kobalt-Ions) und ihre Gleichgewichte in Betracht zu ziehen. In diesen Formeln bedeuten HF den nur an der HO-Gruppe, F den an der HO- und an der (Alkyl-)aminogruppe deprotonierten Ligand.



Die Verhältnisse wären mit den  $pK$ -Werten der BRØNSTED-Säuren B und C quantitativ beschreibbar. Wegen der Schwerlöslichkeit der Komplexe in Wasser kamen jedoch von vorneherein nur Titrationen in Methylcellosolve, d. h. die Bestimmung von  $pK_{MCS}^*$ -Werten in Frage. Titrationen mit Tetramethylammoniumhydroxid und Rücktitration mit HCl ergaben jedoch nicht streng reproduzierbare Werte. Während den Titrationen überzog sich jeweils die Glaselektrode mit einem Film des Komplexes; zudem vermuten wir, dass sich die Gleichgewichte sehr langsam einstellen. Da demnach diesen Messungen eine gewisse Unsicherheit anhaftet, haben wir das Verhalten der Komplexe in der Elektrophorese<sup>2)</sup> bei verschiedenen pH-Werten untersucht und damit das erhaltene Bild qualitativ ergänzt. In Tabelle I sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle I. Verhalten der Komplexe in der Elektrophorese

IV	Metallisierung mit Co <sup>II</sup>			Metallisierung mit Co <sup>III</sup>				
	Methode	beob. Ladung	beob. Komplex- typus	Methode	beob. Ladung	beob. Komplex- typus	pK <sub>MCS</sub> (C)	pK <sub>MCS</sub> (B)
a	1	⊕	IX C	3	⊕	IX C	8,6	
b	1	0	VIII C	3	⊕	IX C	6,6	
c	2	⊖, 0, ⊕	IX A, B, (C) <sup>a)</sup>	3	⊖, 0, ⊕	IX A, B, (C) <sup>a)</sup>		6,5
d	2	⊖	IX A	—	—	—		< 1 <sup>b)</sup>
e	2	⊖, 0	IX A, B	3	⊖, 0	IX A, B		ca. 8,3 <sup>c)</sup>

---

## Metallisierte Methoden:

1 =  $\text{Co}^{II}$ -Acetat in siedendem Äthanol (gemäss C<sub>ALLIS</sub>)

1 =  $\text{Co}^{2+}$ -Acetat in siedendem Athanol (

2 =  $\text{Co}^{2+}$ -Acetat in Formamid bei 100°

3 =  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3\text{Cl}] \text{Cl}$  in Formamid bei 100°

a) In der Elektrophorese (saures Medium) sichtbar

b) Verhält sich beim Ansäuern mit HCl und Zurücktitrieren mit  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  wie das Salz aus einer starken Base und einer starken Säure, d.h. nicht titrierbar.

c) Undeutlicher pH-Sprung und teilweise Hydrolyse des mit HCl versetzten Komplexes

2) Herrn Dr. F. STEINER sei hier für diese Untersuchungen gedankt.

Im Unterschied zu den *o*-Amino- (bzw. Alkylamino)-naphthalin-azofarbstoffen (IVd, e), welche sowohl das am Stickstoff sitzende Proton als auch das Proton der OH-Gruppe bei der Metallisierung abspalten, werden die *o*-Amino- (bzw. Alkylamino)-benzol-azofarbstoffe IVa und b ausschliesslich an den Hydroxygruppen deprotoniert. Mit Co<sup>III</sup>-Ionen entstehen daher kationische Komplexe vom Typus IX C, d. h. die konjugaten Säuren der BRÖNSTED-Basen IX B.

Durch den acidifizierenden Einfluss der Methylsulfongruppe wird die Basizität der Methylaminogruppe im Ligand IVc derart stark herabgesetzt, dass sie im Gegensatz zu IVb deprotoniert wird, und ein Anion vom Typus IX A ausbilden kann. Entsprechend dem nur schwach sauren Charakter der zu Base IX A konjugaten Säure IX B hydrolysieren sich die Alkalosalze von IX A (aus IVc) leicht. IX B (aus IVc) kann unter Ausbildung eines Kations vom Typus IX C noch ein weiteres Proton aufnehmen. Diesen Schluss ziehen wir aus der Elektrophorese im sauren Mittel, bei welcher eine an die Kathode wandernde Zone zu beobachten ist. In stark alkalischem Medium wandert der Komplex einheitlich an die Anode. Der Komplex IX aus IVc bzw. seine protonierte und seine deprotonierte Form (A-C) sind bei Raumtemperatur innerhalb eines pH-Bereichs von 2 bis 11 ohne Zersetzung ineinander umwandelbar.

Der Äthylaminonaphthalinazofarbstoff IVe verhält sich bezüglich der Bildung der Komplexe vom Typus IX A und IX B gleich wie IVc. Eine weitere Protonierung zum Typus IX C konnte jedoch nicht mehr beobachtet werden. Der Komplex vom Typus IX B zersetzt sich schon in der Kälte bei Zugabe von verd. Salzsäure (chromatographischer Nachweis) und bildet den metallfreien Farbstoff IVe zurück.

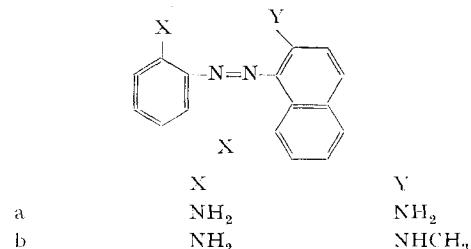
Der Komplex IX A aus IVd hingegen ist innerhalb pH 2 bis 12 beständig. Er wandert auch in der sauren Elektrophorese einheitlich an die Anode. Eine ungeladene oder positiv geladene Form entsprechend IX B und IX C konnte nicht beobachtet werden. Die konjugate Säure von IX A (aus IVd) ist, wie auch aus der Titration hervorgeht, sehr stark, ähnlich wie die sog. «1:2-Cr-Komplexsäuren» von *o,o'*-Dihydroxy-azofarbstoffen.

Wir haben immer wieder beobachtet, dass Azofarbstoffe mit Aminogruppen als komplexierende Liganden wesentlich leichter kobaltiert als chromiert werden, und haben dieses Phänomen mit der höheren Kernladungszahl des Kobalts erklärt. Es bildet eine stärkere LEWIS-Säure als Chrom, beansprucht das Donatorelektronenpaar stärker und schwächt dadurch die Bindung des am Donatoratom sitzenden Protons in höherem Masse als das Cr<sup>III</sup>-Ion. Diejenigen Farbstoffe, die bei der Kobaltierung gerade noch deprotoniert werden, würden dies erwartungsgemäss bei der Chromierung nicht mehr tun. Entsprechend liefert der Ligand IVe einen ungeladenen 1:2-Cr<sup>III</sup>-Komplex, der auch in stark alkalischem Medium, im Gegensatz zum entsprechenden Co<sup>III</sup>-Komplex, ungeladen bleibt und somit dem Komplextypus IX B entspricht.

Mit Ausnahme des Farbstoffs IVb haben alle Farbstoffe bei der Kobaltierung mit Co<sup>II</sup>-Ionen Kobalt(III)-Komplexe ausgebildet. Es ist zu erwarten, dass von den Farbstoffen IVa-c der Farbstoff b das niedrige Oxydationspotential besitzt, das offenbar nicht für die Oxydation in die Co<sup>III</sup>-Stufe ausreicht. Möglicherweise handelt es sich beim Verharren des Co<sup>II</sup>-Komplexes des Farbstoffs IVb in der zweiseitigen Stufe auch nur um einen Löslichkeitseffekt: Der Kobalt(II)-Komplex von IVb fällt im

Reaktionsmedium nahezu quantitativ aus, während bei der Metallisierung von IVa und c ein Teil in Lösung bleibt.

PRICE [4] hat u.a. die Metallisierung der Farbstoffe Xa und Xb mit Hexaquo-kobalt (II)-chlorid untersucht. In beiden Fällen hat er einfach positiv geladene 1:2-



$\text{Co}^{III}$ -Komplexe erhalten. Dabei nimmt er an, dass die am Naphtalinring und nicht die am Benzolring sitzenden Amino- bzw. Methylaminogruppen deprotoniert wurden. Seine Annahme findet durch unsere Ergebnisse volle Bestätigung. Dadurch, dass in unseren Modellen die Hydroxygruppe als komplexierende und dabei *a priori* als sich deprotonierende Gruppe vorhanden ist, ergibt sich aus unseren Versuchen eindeutig, dass eine am Naphtalinring sitzende Aminogruppe deprotoniert wird, eine am Benzolrest sitzende aber nur dann, wenn sie durch einen elektrophilen Substituenten acidifiziert ist.

### Experimenteller Teil

**A. Zwischenprodukte.** – 2-Nitro-N-tosyl-anilin. Tosylierung von *o*-Nitranilin in Pyridin bei Zimmertemperatur. Mit NaOH stark alkalisch gemacht, Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert, gelbe Lösung geklärt und mit Salzsäure angesäuert. Gelbe Kriställchen vom Smp. 120° nach Umkristallisieren aus Eisessig. Ausbeute 86% d.Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  Ber. N 9,59 S 10,97% Gef. N 9,36 S 10,89%

2-Nitro-N-methyl-N-tosyl-anilin. Methylierung von 2-Nitro-N-tosylanilin mit Dimethylsulfat (200% Überschuss) bei 70° in Wasser und pH ca. 12. Ausbeute 80%. Farblose Kristalle vom Smp. 133° (aus Äthanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  Ber. N 9,16 S 10,48% Gef. N 9,14 S 10,55%

2-Amino-N-methyl-N-tosyl-anilin. Durch Reduktion von 2-Nitro-N-methyl-N-tosylanilin nach BÉCHAMP in Gegenwart von Äthanol. Smp. 105° (aus Äthanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  Ber. N 10,13 S 11,60% Gef. N 10,24 S 11,70%

2-Nitro-N,N-ditosyl-anilin. Tosylierung von *o*-Nitranilin in Pyridin bei 0–5°. Smp. 182° (aus Eisessig). Farblose Kristalle.

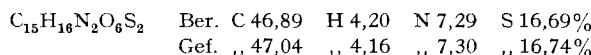
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$  Ber. N 6,28 S 14,36% Gef. N 6,14 N 14,36%

2-Amino-N,N-ditosyl-anilin. Durch katalytische Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mit RANEY-Nickel in Essigester (7,5 Volumenteile) + Äthanol (1,5 Volumenteile). Ausbeute 85%. Smp. (roh) 190–191°, nach Umkristallisieren aus Essigester/Äthanol 192°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  Ber. N 6,73 S 15,40% Gef. N 6,63 S 15,43%

2-Nitro-N-methyl-N-tosyl-4-methylsulfonyl-anilin. 18,5 g (0,1 Mol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylamid wurden in 150 ml n-Amylalkohol mit 4,0 g pulverisiertem NaOH zum Sieden erhitzt, wobei einige ml zur Entfernung des Wassers abdestilliert wurden. Nach Zugabe von 2,0 g Kupferacetat wurden bei 125–130° innert 1 Std. 24,0 g 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-methylsulfon eingetragen (exotherme Reaktion); dann wurde 20 Std. bei 132° gerührt. Das bräunliche Öl wurde auf Wasser gegossen, abdekantiert, mehrmals mit heissem Wasser gewaschen, aus 300 ml Äthanol umkristallisiert.

siert und das Produkt im Vakuum bei 120° getrocknet: 10,7 g (27,9%) hellgraues, kristallines Pulver vom Smp. 161–162°.



*2-Amino-N-methyl-N-tosyl-4-methylsulfonyl-anilin.* 50 g Eisenpulver wurden  $\frac{3}{4}$  Std. in 300 ml Wasser und 11 ml 85-proz. Essigsäure zum Sieden erhitzt, dann wurden 200 ml Äthanol zugesetzt. Danach wurden unter stetigem Sieden innert  $\frac{3}{4}$  Std. 57,5 g Nitroverbindung (0,15 Mol) eingetragen und das Gemisch über Nacht unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde auf dem Wasserbad nahezu zur Trockene verdampft, mit 1 l heissem Wasser versetzt und mit 23 ml 10 N NaOH stark alkalisch gestellt. Nach Erkalten wurde abfiltriert, der schwarze Rückstand mit kaltem Wasser neutral gewaschen und mehrmals mit siedendem Äthanol (insgesamt 2,3 l) extrahiert. Der Extrakt wurde auf 150 ml eingeeengt, der dabei ausgefallene Kristallbrei abfiltriert, mit 150 ml Äthanol gewaschen und im Vakuum bei 110–120° getrocknet: 49,5 g (91%) farblose Kristallchen, Smp. 187–188°; nach Kristallisation aus Essigester Smp. 189–191°.

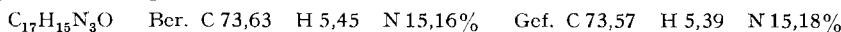


**B. Monoazofarbstoffe.** – I, IVd, IVe, V und VI wurden durch Kuppeln der entsprechenden Diazoniumverbindungen mit  $\beta$ -Naphtylamin bzw. N-Äthyl- $\beta$ -naphtylamin (in Eisessig, mit Na-Acetat gepuffert) hergestellt (Analysenresultate s. Tabelle II).

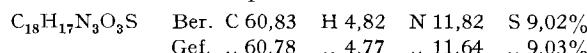
Tabelle II. *Monoazofarbstoffe I, IVd, IVe, Vb, Vc und VI*

Farbstoff	Summenformel	Smp. umkrist. aus Eisessig	% Cl	% N	% S
I	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}$	Ber. Gef.	11,91 11,73	14,12 13,88	
IVd	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	234–235° Ber. Gef.		12,31 12,27	9,39 9,37
IVe	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	161–162° Ber. Gef.		11,37 11,38	8,68 8,88
Vb	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	209–210° Ber. Gef.		9,75 9,64	7,44 7,42
Vc	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$	253–254° Ber. Gef.		8,25 8,25	12,58 12,48
VI	Als Rohprodukt zu VII weiter verarbeitet.				

*IVb.* 17,2 g (0,04 Mol) Farbstoff Vb wurden in 200 ml 85-proz. Schwefelsäure 20 Min. auf 80° erwärmt, wobei die anfänglich violette Farbe rasch nach gelbbraun umschlug. Danach wurde in 1 l Wasser gegossen, der ausgefallene Farbstoff abfiltriert, gründlich mit Wasser ausgewaschen und getrocknet: 10,0 g (ca. 90%) violettschwarzes Pulver, Smp. 125–127°. Nach Umkristallisieren aus Methylcellosolve Smp. 128–129°.



*IVc.* 20,4 g (0,04 Mol) Farbstoff Vc wurden bei 65° in 340 ml 85-proz. Schwefelsäure eingebracht. Die Mischung wurde 25 Minuten auf 75° erwärmt. Nach Abkühlen auf 10° wurde unter Rühren in 2 l Wasser gegossen und der ausgefallene Farbstoff abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet: 13,5 g (ca. 92%) braunes Pulver, Smp. 230–231°; nach Umkristallisieren aus Eisessig braunviolette Nadeln vom Smp. 233–234°.



*VII.* 18,8 g Farbstoff VI (Rohprodukt) wurden in 100 ml Äthanol und 10 ml 10 N NaOH 6 Std. zum Sieden erhitzt. Danach wurde mit konz. Salzsäure auf kongoblau Reaktion angesäuert und nach Erkalten der ausgefallene Farbstoff abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und ge-

trocknet: 12,0 g (ca. 87%) oranges Pulver. Nach Lösen in 300 ml siedendem Eisessig und Versetzen mit 35 ml heissem Wasser kristallisierten 11,3 g reiner Farbstoff vom Smp. 220° aus.

$C_{23}H_{18}N_3O_3S$	Ber. C 66,16	H 4,59	N 10,07	S 7,69%
	Gef. , , 66,38	, , 4,67	, , 9,85	, , 7,70%

*IV a.* 10,8 g (0,025 Mol) Farbstoff VII wurden in 115 ml 85-proz. Schwefelsäure 20 Min. auf 75 bis 80° erwärmt, dann wurde die Lösung ohne Kühlung langsam in 1 l Wasser getropft. Das ausgefallene dunkelbraune Pulver wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 6,5 g ( $\sim 100\%$ ) dunkelbraunviolette Pulver. Umkristallisiert aus verd. Äthanol, getrocknet im Vakuum bei 110°. Smp. 151–152°.

$C_{16}H_{13}N_3O$	Ber. C 72,99	H 4,98	N 15,96%	Gef. C 73,00	H 4,91	N 16,04%
--------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

**C. Komplexe.** – *Kobaltierung von I mit  $[Co^{III}(en)_3Cl_2]Cl$ .* 8,9 g (0,03 Mol) I wurden in 50 ml Formamid und 3,0 ml 10 N NaOH bei 95° gelöst. Nach Zugabe von 5,1 g  $[Co^{III}(en)_3Cl_2]Cl$  (0,018 Mol) wurde die Mischung 3 $\frac{1}{4}$  Std. auf 100° erhitzt. Der Ausgangsfarbstoff war verschwunden (chromatographische Prüfung), und es hatten sich eine tiefblaugraue Lösung und ein schwarzer Niederschlag gebildet. Dann wurde mit 400 ml 10-proz. Kochsalzlösung versetzt, warm filtriert (braunviolette Mutterlauge), mit 5- und 2-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet: 3,7 g schwarzes Pulver. Im Dünnschichtchromatogramm (Alox, Äthanol) und in der Elektrophorese identisch mit dem durch Metallisieren von I mit  $Co^{II}$ -Acetat dargestellten Komplex III.

*Kobaltierung von I mit Kobalt(II)-acetat.* 8,9 g (0,03 Mol) I wurden in 50 ml Formamid (+ 3,0 ml 10 N NaOH) mit 0,018 Mol Kobalt(II)-acetat 3 $\frac{1}{4}$  Std. auf 100° erhitzt und nach Stehen über Nacht wie oben aufgearbeitet: 3,8 g schwarzes Pulver, identisch mit obigem Komplex III. Wanderte bei der Elektrophorese an die Anode. Nach 1 Std. Metallisieren konnte im Dünnschichtchromatogramm noch keine Spur dieses Komplexes, dafür eine ca. 2,5mal rascher wandernde, grauviolette Zone festgestellt werden; sehr wahrscheinlich hatte es sich dabei um den labilen Kobalt(II)-Komplex II gehandelt. – Zur Reinigung wurde der Komplex zweimal an Alox (nach BROCKMANN) chromatographiert (das erste Mal mit Äthanol, das zweite Mal mit Methanol entwickelt), die Eluate zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Methanol/Benzol umkristallisiert. Der Komplex hatte sich bei dieser Prozedur in die protonierte Form vom Typus IX B umgewandelt, die in der Elektrophorese nicht mehr wanderte.

$C_{32}H_{21}Cl_2CoN_6O_2 \cdot 5H_2O$	Ber. C 51,83	H 4,21	Cl 9,56	Co 7,95	N 11,33	$H_2O$ 12,8%
	Gef. , , 52,2	, , 3,4	, , 10,0	, , 7,97	, , 11,2	, , 12,1%

*Kobaltierung mit  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  analog CALLIS.* 7,5 g (0,025 Mol) I wurden in 250 ml Äthanol mit 4,25 g (0,018 Mol)  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (in 10,0 ml Wasser) 18 Std. zum Sieden erhitzt, die Lösung filtriert und an Alox (BROCKMANN) chromatographiert. Nach Abtrennen einer orangebraunen Vorzone wurde die erste nachwandernde grauviolette Zone (Komplex II?)<sup>3)</sup> abgetrennt und im Rotationsverdampfer im Vakuum (unter 20°) stark eingeengt. Das dabei auskristallisierte Produkt war jedoch schon wieder uneinheitlich. Im Dünnschichtchromatogramm wies es eine kräftige, nachwandernde, mit dem Komplex III identische Zone auf, die Front bestand aus Zersetzungsprodukten.

*Kobaltierung von IV a mit Kobalt(II)-acetat.* 2,65 g (0,01 Mol) VI a wurden in 30 ml Äthanol mit 0,006 Mol Kobalt(II)-acetat 3 Std. gekocht, dann wurde mit 1,2 ml 10 N NaOH versetzt und noch eine halbe Stunde gekocht. Das ausgefallene kristalline, schwarze Pulver wurde abfiltriert, mit ca. 50 ml Äthanol und 1 l heissem Wasser gewaschen und getrocknet: 2,5 g schwarzes Pulver. Die Elektrophorese ergab neben einer stehenden (IX B?) eine als Kation wandernde bordeaux-rote Zone.

Zur Umwandlung in das Bromid wurde 1,0 g Rohprodukt in 6 ml Methylcellosolve siedend heiss gelöst. Die Lösung wurde von wenig Rückstand abfiltriert, das Filtrat mit 1,0 ml 48-proz. HBr und 10 ml dest. Wasser versetzt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Dieser Niederschlag wurde mit insgesamt 500 ml Äthanol siedend heiss extrahiert, der Extrakt auf 80 ml eingeengt und mit 100 ml 25-proz. HBr versetzt. Nach einigem Stehen wurde der amorphe Niederschlag

<sup>3)</sup> Die zweite, graue Zone erwies sich im Chromatogramm und in der Elektrophorese als Komplex III.

abfiltriert und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet: 0,7 g schwarzes Pulver, im Dünn-schichtchromatogramm einheitlich. Elektrophorese: Kation.

$C_{32}H_{24}BrCoN_6O_2 \cdot 2H_2O$	Ber. C 54,97	H 4,04	Br 11,43	Co 8,34	N 12,02	$H_2O$ 5,15%
	Gef. , , 54,33	, , 3,82	, , 11,60	, , 8,36	, , 11,74	, , 4,48%

*Kobaltierung von IVa mit  $[Co^{III}(en)_2Cl_2]Cl$ .* Metallisierung in Formamid (5 Std., 100°) führte zu einem mit obigem Komplex identischen Produkt (Elektrophorese, Dünn-schichtchromatogramm).

*Kobaltierung von IVb mit Kobalt(II)-acetat.* Eine Suspension von 10,0 g (ca. 0,036 Mol) IVb in 60 ml Äthanol wurde mit 0,022 Mol Kobalt(II)-acetat versetzt und 4 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wurde durch Zugabe von 5 ml 10N NaOH alkalisch gemacht, eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt und dann auf 30 ml eingeeengt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit 50 ml Äthanol und anschliessend mit 300 ml heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet: 10,8 g schwarzes Pulver. Das Produkt wurde chromatographisch gereinigt (Alox, Methylcellosolve als Entwickler) und das Eluat heiss mit Wasser ausgefällt. Das 16 Std. im Vakuum bei 130–140° getrocknete Präparat enthielt vermutlich pro Komplexmoleköl noch ungefähr  $\frac{3}{4}$  Moleköl Methylcellosolve. Es wanderte nicht in der Elektrophorese.

$C_{34}H_{28}CoN_6O_2 \cdot (HOCH_2CH_2OCH_3)_0 \cdot 8$	Ber. C 65,05	H 5,10	Co 8,77	N 12,51%
	Gef. , , 65,05	, , 4,22	, , 8,73	, , 12,60%

*Kobaltierung von IVb mit  $[Co^{III}(en)_2Cl_2]Cl$ .* 5,5 g (0,02 Mol) IVb wurden in 50 ml Formamid durch Zugabe von 2,0 ml 10N NaOH weitgehend gelöst. Bei 100° wurden 3,4 g (0,012 Mol)  $[Co^{III}(en)_2Cl_2]Cl$  zugegeben und das Ganze 14 Std. bei 100° gerührt. Der dabei gebildete Niederschlag wurde heiss abfiltriert, mit wenig Äthanol und dann mit Wasser gewaschen, und getrocknet: 5,7 g schwarzes Pulver, wanderte in der Elektrophorese an die Kathode. 1,2 g des Komplexes wurden in 30 ml Äthanol angeschlämmt und nach Erwärmen mit 0,5 ml 40-proz. HBr versetzt. Das dabei sich bildende Bromid des kationischen Komplexes war weitgehend ausgefallen. Es wurde abfiltriert und mehrmals mit je 50 ml 0,3% HBr enthaltender Methylcellosolve heiss extrahiert. Der weinrote Extrakt wurde im Rotationsverdampfer im Vakuum auf 15 ml eingeeengt, wobei sich dunkel gefärbte Kriställchen ausschieden. Diese wurden abfiltriert, mit 20 ml Äthanol gewaschen und 16 Std. im Vakuum bei 90° getrocknet: 0,5 g dunkelviolettes Kristallpulver.

$C_{34}H_{28}BrCoN_6O_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 58,30	H 4,17	Br 11,41	Co 8,41	N 12,00%
	Gef. , , 58,50	, , 4,32	, , 11,34	, , 8,12	, , 11,82%

*Kobaltierung von IVc mit  $[Co^{III}(en)_2Cl_2]Cl$ .* 0,017 Mol IVc wurden in 50 ml Formamid mit 1,8 ml 10N NaOH bei 90° verröhrt und nach Zugabe von 2,90 g  $[Co^{III}(en)_2Cl_2]Cl$  (= 0,012 Mol) 40 Min. auf 100° erwärmt. Dabei bildete sich eine graublaue Suspension, die mit 200 ml Wasser versetzt wurde. Der ausgefallene Komplex wurde bei 30° abfiltriert, mit 2 l kaltem Wasser gewaschen und getrocknet: 5,9 g blauschwarzes Rohprodukt. 0,5 g davon wurden in 15 ml siedender Methylcellosolve gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit einer heissen Lösung von 0,6 g  $Cs_2CO_3$  in 15 ml dest. Wasser versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde in 50 ml Wasser aufgenommen, wieder abfiltriert und mit ca. 200 ml dest. Wasser gewaschen. Der anfangs gequollene Niederschlag ging nach Waschen mit ca. 100 ml Wasser in eine sandige Form über (partielle Hydrolyse). Im Vakuum bei 130–140° getrocknet: 0,35 g schwarzes Pulver. In der Elektrophorese bei pH 7 wanderte nur ein Teil, in stark alkalischem Milieu jedoch alles an die Anode. Das Cäsiumsalz hatte teilweise Hydrolyse erlitten, wie auch aus den Analysen hervorgeht.

$[C_{36}H_{30}CoCsN_6O_6S_2 (55,8\%) + C_{36}H_{31}CoN_6O_6S_2 (44,2\%)] \cdot 2H_2O$	Ber. C 49,3	H 3,97	Co 6,73	Cs 8,46	N 9,72	S 7,32	$H_2O$ 4,11%
	Gef. , , 49,6	, , 3,90	, , 6,73	, , 8,61	, , 9,75	, , 7,20	, , 3,78%
	Gef. N:Co:Cs = 6:0,99:0,558						

*Komplex IX B aus kobaltiertem IVc.* 1,5 g Rohprodukt des obigen Komplexes wurden in 15 ml Methylcellosolve + 2 Tropfen 10N NaOH siedend heiss gelöst. Die filtrierte Lösung wurde in 100 ml siedend heisse 1,7-proz. Essigsäure eingeröhrt. Der dabei in feiner Form ausgefallene Komplex wurde nach Abfiltrieren in 100 ml siedendem Wasser verröhrt, filtriert und mit 250 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 140° getrocknet: 0,1 g schwarzes Pulver. Äqu.-Gew. ber. 785; gef.

(Mikrotitration) 801. Lässt sich innerhalb pH  $\sim 2$  und pH  $\sim 11$  mit HCl bzw.  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  *unzersetzt* zurücktitrieren.

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{CoN}_6\text{O}_6\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber. C 55,10	H 4,24	Co 7,51	N 10,71	S 8,17	$\text{H}_2\text{O}$ 2,30%
	Gef. „, 55,01	„, 3,92	„, 7,44	„, 10,93	„, 8,22	„, 2,26%

Beim Metallisieren von IVc mit Kobalt(II)-acetat in Formamid (40 Minuten, 105°) wurde der gleiche Komplex erhalten wie mit  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (chromatographische und elektrophoretische Prüfung).

*Kobaltierung von IVd mit Kobalt(II)-acetat.* 10,2 g (0,03 Mol) IVd wurden in 70 ml Formamid 4½ Std. mit 0,018 Mol  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Acetat und 0,03 Mol Na-Aacetat auf 100° erhitzt. Die gebildete dunkelblaue Lösung wurde noch warm mit 100 ml 20-proz. Kochsalzlösung versetzt. Bei 50° wurde der ausgefallene Komplex abfiltriert (grauer Ablauf), mit 200 ml 20-proz. und 150 ml 15-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet: 9,7 g dunkelgraues Pulver. 3 g des im Dünnenschicht-chromatogramm weitgehend einheitlich sich verhaltenden und in der Elektrophorese als Anion wandernden Produkts wurde an Alox chromatographiert (Äthanol als Entwickler) und das Eluat stark eingeeengt. Dabei fielen violett-glänzende Kriställchen aus, die 16 Std. im Vakuum bei 130° getrocknet wurden: 1,0 g, hygroskopisch!

$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{CoN}_6\text{NaO}_6\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber. C 49,58	H 4,04	Co 7,16	N 10,23%
	Gef. „, 49,4	„, 3,8	„, 7,1	„, 10,2 %

*Kobaltierung von IVe mit  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .* 5,55 g (0,015 Mol) IVe wurden in 75 ml Formamid + 1,50 ml 10 N NaOH mit 2,55 g  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (0,009 Mol) 2 Std. auf 100° erhitzt. Die entstandene dunkelgraue Suspension wurde in 200 ml heisses Wasser gegossen, bei 60° abfiltriert, das Unlösliche mit Wasser gewaschen und getrocknet: 4,9 g schwarzes Pulver. 1,2 g dieses Rohprodukts wurden in 50 ml Methylcellosolve siedend heiss gelöst, die Lösung von einem Schlammin abfiltriert und nach Zugabe von Wasser im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig dest. Wasser aufgenommen, wieder abfiltriert und im Vakuum 16 Std. bei 135° getrocknet: 0,73 g schwarzes Pulver.

$\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{CoN}_6\text{O}_6\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ber. C 53,77	H 4,87	Co 6,94	N 9,90%
	Gef. „, 53,8	„, 4,8	„, 7,00	„, 9,9 %

Der Komplex wanderte in der Elektrophorese bei pH 7 nicht, bei pH 9 jedoch an die Anode, lag daher in der Form 1XB vor. Der gleiche Komplex entstand beim Metallisieren mit Kobalt(II)-acetat in Formamid (2 Std. 100°).

*1:2-Chromkomplex aus IVe.* 5,55 g (0,015 Mol) IVe wurden in 75 ml Formamid nach Zugabe von 1,5 ml 10 N NaOH und 0,009 Mol  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Acetat 24 Std. auf 100° erhitzt. Die gebildete graugrüne Suspension wurde in 400 ml heisse 10-proz. Kochsalzlösung gegossen, filtriert, mit 5-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet: 4,05 g dunkelgraues Pulver. Dieses Rohprodukt wurde an Alox (nach BROCKMANN, Äthanol als Laufmittel) chromatographiert, wobei der Komplex als einheitliche, violette Zone wanderte. Der Komplex schied sich beim starken Einengen des Eluates kristallin aus. Er wurde bei 130° im Vakuum getrocknet. Bei der Elektrophorese wandert der Komplex bei pH 7 nicht und bei pH 9 nur spurenweise als Anion.

$\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{CrN}_6\text{O}_6\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ber. C 52,00	H 5,17	Cr 5,92	N 9,57	S 7,30%
	Gef. „, 52,5	„, 4,9	„, 5,64	„, 9,6	„, 7,2 %

Die Mikroanalysen und die Metallanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Titrationen teilweise unserem Physikalischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. ZBINDEN, und teilweise Herrn H. BOSSHARD. Allen diesen Herren danke ich für ihre Hilfe.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Nicht veröffentlichte Beobachtungen.
- [2] C. F. CALLIS, N. C. NIELSEN & J. C. BAILAR JR., J. Amer. chem. Soc. 74, 3461 (1952).
- [3] C. WITWER, Helv. 51, 1691 (1968).
- [4] R. PRICE, J. chem. Soc. 1967, 2048.