

181. Der 1:2-Kobalt(III)-Komplex aus einem *o*-Hydroxy-*o'*-alkylamino-azofarbstoff im Vergleich mit dem durch Verbrückung erhaltenen analogen pentacyclischen Komplex

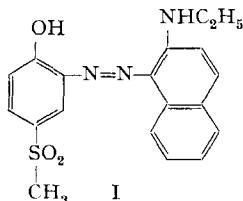
von G. Schetty

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG., Basel

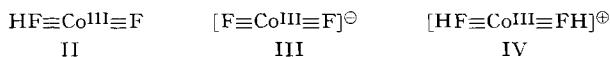
(5. VII. 69)

Summary. A pentacyclic Co^{III} complex is described which is comparable with the tetracyclic 1:2 Co^{III} complex from 2-aminophenol-4-methyl-sulphone → N-ethyl-2-naphthylamine. Formally, the two ethyl groups of this latter dyestuff are eliminated in the new compound and replaced by a propylene group joining the two amine-nitrogen atoms together. The pentacycle occurs in two forms: one with a single positive charge and one with a single negative charge. Both amine-nitrogen atoms are protonated in the cation and deprotonated in the anion. The tetracyclic 1:2 complex cannot form a corresponding cation; it decomposes in acid medium. The stability of the cationoid pentacycle results from a positive chelate effect due to the additional ring. From the comparison of the electron spectra of the pentacyclic and the tetracyclic 1:2 complexes the author concludes that in the pentacyclic complex the azo dyestuff halves have merely undergone a displacement of position but no torsion.

In der vorangegangenen Mitteilung [1] wird festgestellt, dass der 1:2-Co^{III}-Komplex aus dem Ligand I eine ungeladene Stufe II, eine negativ geladene Stufe III,

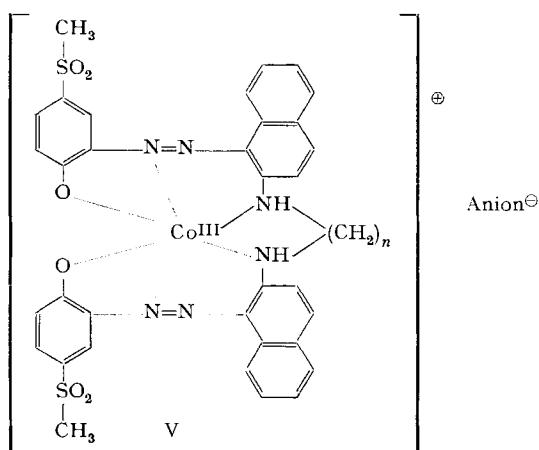


jedoch keine zweifach protonierte, positiv geladene Stufe IV ausbilden kann.

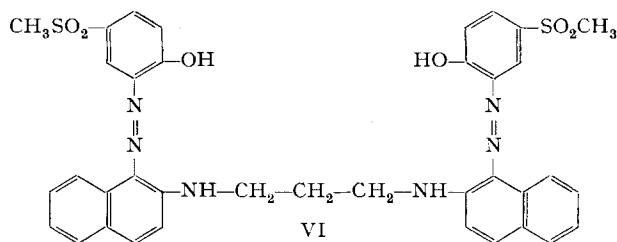


HF: nur an der HO-Gruppe deprotonierter Ligand; F: an der HO- und an der Alkylamino deprotonierter Ligand

Wir haben uns die Frage gestellt, ob dieser 1:2-Komplex beim Verknüpfen über die Alkylgruppen gegen Protonen stabiler wird und einen kationischen, zu IV analogen Pentacyclus V zu bilden vermag. Überdies interessierte ein solcher Komplex im Zusammenhang mit bereits früher begonnenen Studien [2] über die Veränderung der Elektronenspektren von 1:2-Azofarbstoffkomplexen beim Ringschluss zu Pentacyclen. Der 1:2-Co^{III}-Komplex aus I ist in der DREW-PFITZNER-Anordnung koordiniert [3]. Erfahrungsgemäss ändert sich die Koordinationsweise bei Ringschlüssen der oben diskutierten Art nicht. Da in der DREW-PFITZNER-Anordnung keine Stellungsisomerie möglich ist, ist der vorgeschlagene Vergleich der Elektronenspektren aussagekräftig.



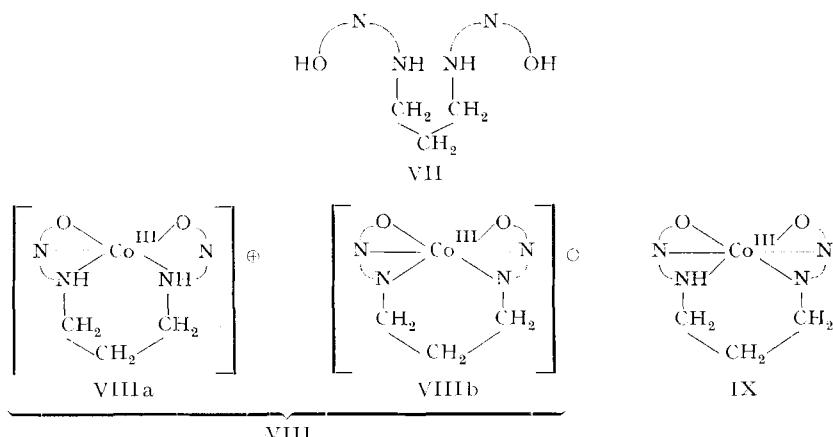
Zur Darstellung eines pentacyclischen Komplexes V ($n = 3$) haben wir den Disazofarbstoff VI mit $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ in Formamid bei 100° metallisiert und dabei erwartungsgemäss ein Gemenge mehrerer Kobaltkomplexe erhalten, aus dem durch



Chromatographie in ca. 10-proz. Ausbeute ein Körper isoliert werden konnte, dessen Analysen gut auf einen $1\frac{1}{2}$ -Molekeln Äthanol enthaltenden Komplex V ($n = 3$) stimmten. Da jedoch der Komplex essigsaurer aufgearbeitet wurde, erwarteten wir in Analogie zum Verhalten des 1:2-Co^{III}-Komplexes aus I eine zu II analoge, ungeladene, d. h. eine nur an einem Aminstickstoffatom protonierte Form. Bei der Titration in 80-proz. Methylcellosolve verhielt sich der Komplex überraschenderweise wie eine zweibasische Säure, mit zwei deutlichen Potentialsprüngen bei pH 5,0 und bei pH 9,0. Aus den Titrationswerten ergab sich jedoch rund das doppelte Molekulargewicht des Komplexes V ($n = 3$). In der Elektrophorese spaltete sich der Komplex in einen als Anion und einen als Kation wandernden Teil auf.

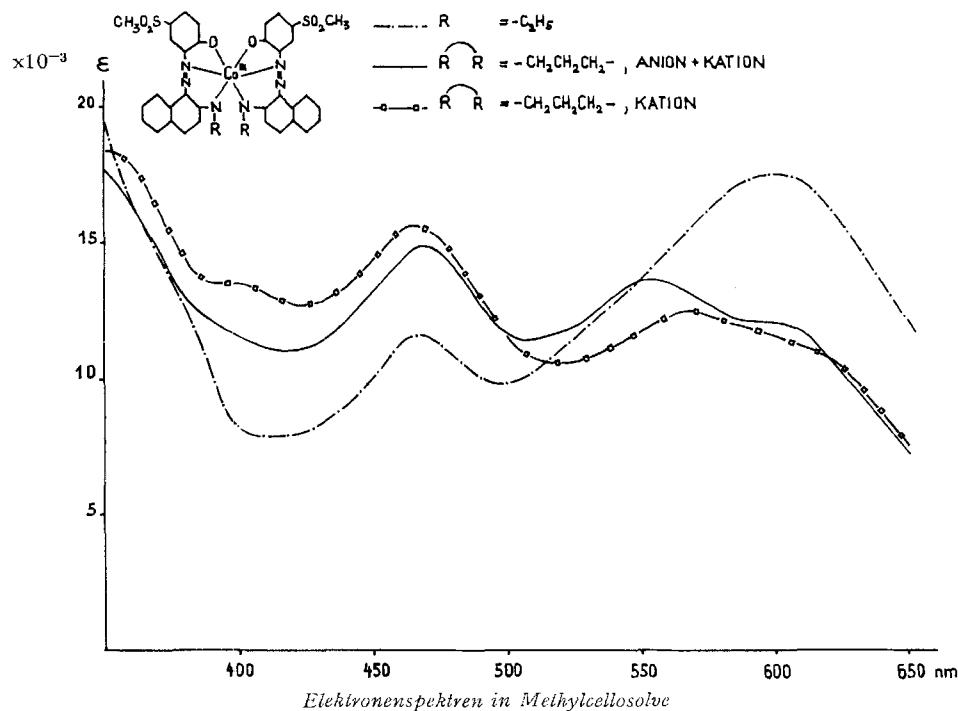
Wird der Farbstoff VI auf das nur noch die koordinierenden Gruppen und die Propylenbrücke enthaltende Symbol VII reduziert, so kann unser Komplexgemisch mit der Formel VIII als Salz von VIIIa und VIIIb beschrieben werden. Bei der Titration mit Tetramethylammoniumhydroxid spaltet die der Base VIIIb konjugate Säure VIIIa stufenweise die beiden Protonen ab, was zwangsläufig über die Stufe IX führt.

Der Grund dafür, dass beim 1:2-Komplex aus I die dem Pentacyclus V analoge, zweifach protonierte Form IV nicht beobachtet werden kann, ist darin zu suchen, dass in IV die Bindungen zwischen den beiden protonierten Stickstoffatomen und dem



Metallatom derart schwach sind, dass das Chelat hydrolytisch zerfällt. Beim Pentacyclus ist zu erwarten, dass die Stabilitätskonstante des Ammin-Komplexeils durch den mit dem Ringschluss einhergehenden positiven Chelateffekt [4] um mehrere Zehnerpotenzen erhöht wird.

Durch kontinuierliche Elektrophorese¹⁾ konnten Kation VIIIa und Anion VIIIb getrennt und in Lösung gefasst werden. Der kationische Komplex fiel beim Stehen



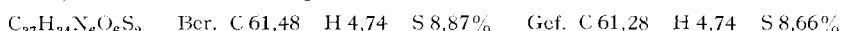
¹⁾ Herrn Dr. E. STEINER danke ich für die Durchführung. Verwendet wurden die Papierelektrophoresezelle BECKMAN/SPINCO, Modell CP und der BECKMAN Fraction Collector, Modell CPF.

kristallin aus und konnte isoliert werden. Beim Erhitzen seiner Lösung bildete sich wieder ein Gemisch des anionischen mit dem kationischen Komplex aus, welches den anionischen Komplex im Überschuss enthielt. Die positiv geladene Form ist in Lösung nur beschränkt beständig. In Methylcellosolve z.B. zersetzt sie sich bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 40 Std. (photometrische Messung).

Das Elektronenspektrum (s. Fig.) des 1:2-Komplexes aus I hat ein Hauptmaximum bei 600 nm, dem ein Nebenmaximum bei 467 nm vorgelagert ist. Im Pentacyclus VIII hat sich dieses Nebenmaximum zum Hauptmaximum aufgeschaukelt, ohne seine Lage verändert zu haben. Das Hauptmaximum (des 1:2-Komplexes) ist hier zu einem Nebenmaximum geworden, das hypsochrom verschoben und abgeflacht bzw. schwach aufgespalten ist. Das Spektrum des Kations VIIIa weicht nur geringfügig von jenem des Ionengemisches VIIIa und VIIIb ab.

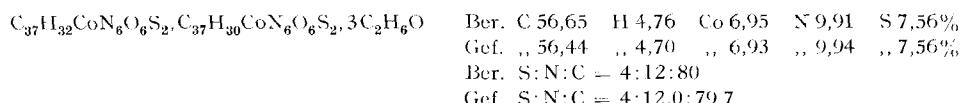
Die integrierte Absorptionsfläche des Spektrums des 1:2-Komplexes aus I (zwischen 350 und 670 nm) ist nur um 3%, d.h. nur innerhalb des Messfehlers, grösser als die von VIII²⁾. Die Oszillatorenstärke der verglichenen Resonatoren ist daher offensichtlich sehr ähnlich. Im Pentacyclus haben die beiden Azofarbstoffhälften demnach durch den Ringschluss vermutlich keine Torsion erlitten, jedoch ist ihre Lage in der Weise verschoben worden, dass ihre Resonanzsysteme zu schwacher Kopplung gelangen.

Experimentelles. – Disazofarbstoff VI. 0,2 Mol 2-Aminophenol-4-methylsulfon wurden in 250 ml Eisessig und 30 ml 10N HCl bei Raumtemperatur diazotiert. Nach Zugabe von 20 g krist. Natriumacetat wurden 18,3 g (0,05 Mol) 1,3-Bis-(2'-naphtyl)-propylenediamin (als Monohydrochlorid) zugegeben. Nach 20 Std. Erhitzen auf 50° wurde der ausgeschiedene kristalline Körper abfiltriert, mit 1 l 85-proz. Essigsäure und 3 l kaltem Wasser gewaschen und getrocknet: 31,3 g (86% d.Th.) braunrotes Pulver. Smp. 197–198°.



Pentacyclus VIII. 21,7 g (0,03 Mol) Disazofarbstoff VI wurden in 200 ml Formamid durch Zugabe von 6,0 ml 10N NaOH bei 90° gelöst, nach Zusatz von 9,35 g (0,033 Mol) [Co^{III}(en)₂Cl₂]Cl wurde die Mischung 4 Std. 50 Min. auf 100–101° erhitzt. Dabei bildete sich eine schwarze Lösung mit wenig Niederschlag. Das Ganze wurde mit 300 ml Wasser und 5 ml Eisessig versetzt, die schwarze Ausfällung bei 70° abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 21,5 g schwarzes Pulver.

Zur Isolierung des Pentacyclus wurde dieses Produkt bei 30° in 200 ml Methylcellosolve verführt, die Lösung von 8,2 g Rückstand filtriert und das Filtrat an Alox (nach BROCKMANN) mit Äthanol chromatographiert. 3 vorwandernde, olivefarbene Zonen entsprachen nicht dem gesuchten Pentacyclus: Zone 1 = 0,4 g³⁾ (gef. N:Co = 6:0,32); Zone 2 = 0,1 g³⁾ (gef. N:Co = 6:0,59); Zone 3 = 0,3 g³⁾ (gef. N:Co = 6:0,71). Das Eluat der diesen Zonen ziemlich weit nachwandernden oliven Zone wurde auf ca. 30 ml eingeengt und heiß mit 180 ml dest. Wasser + 1,0 ml Eisessig versetzt. Nach Abdestillieren des Äthanols im Vakuum (Rotationsverdampfer) wurde abfiltriert, mit 100 ml dest. Wasser gewaschen und 16 Std. im Vakuum bei 130° getrocknet: 2,24 g violettschwarzes Pulver.



²⁾ Diese Übereinstimmung bewegt sich innerhalb gleicher Grenzen beim Auswerten von über der Wellenzahl aufgetragenen Elektronenspektren.

³⁾ Nach Eindampfen zur Trockene.

Nach Erhitzen im Vakuum auf 180° während 5 Std. enthielt der Komplex immer noch 1 Moleköl Äthanol.

$C_{74}H_{62}Co_2N_{12}O_{12}S_4 \cdot C_2H_6O$ Ber. C 56,93 H 4,28 N 10,48% Gef. C 56,66 H 4,14 N 10,49%
 Ber. N:C:H = 12:76 :68 Gef. N:C:H = 12:75,6:66

Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, und die Spektren Herrn O. ALT unseres Physikalisch-chemischen Laboratoriums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY, Helv. 52, 1796 (1969).
 - [2] G. SCHETTY, Helv. 48, 1042 (1965); 50, 1039, 1836, 2212 (1967); 51, 509 (1968).
 - [3] G. SCHETTY, Helv. 45, 1095 (1962); 49, 461 (1966).
 - [4] G. SCHWARZENBACH, Helv. 35, 2344 (1952).
-

182. 3-Phenyl-2-azanaphtochinon¹⁾

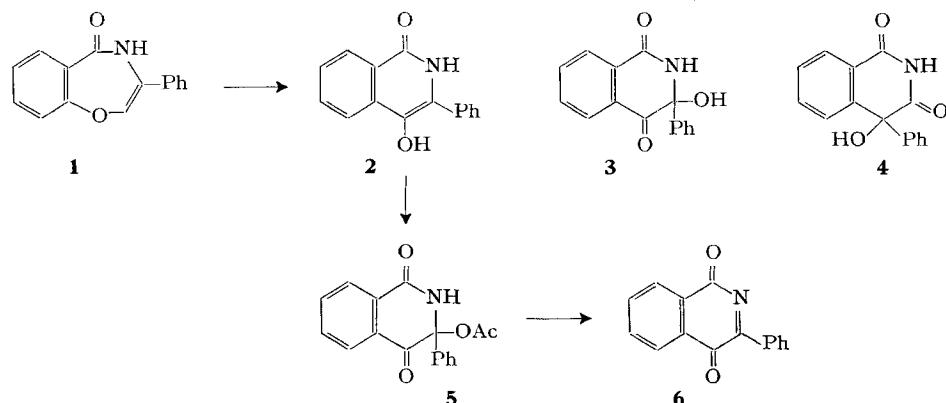
von I. Feiner und K. Schenker

Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika
 CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Schweiz

(8. VII. 69)

Summary. The synthesis and some addition reactions of 3-phenyl-2-azanaphtoquinone are described.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die 1,4-Benzoxazepine [1] stellten wir fest, dass das Benzoxazepinon **1** in Gegenwart von Natriumamid in siedendem Dioxan in die Isochinolinderivate **2**, **3** und **4** umgelagert wird. Da auch unter Ausschluss von Sauerstoff die gleichen Produkte entstehen, nahmen wir an, dass das primäre Umlagerungsprodukt **2** unter dem Einfluss von Natriumamid zum Azanaphtochinon **6** dehydriert wird, das bei der Aufarbeitung mit wässriger Salzsäure in das Hydratationsprodukt **3** und anschliessend durch Acyloinumlagerung in **4** übergeht.



¹⁾ Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 15. Februar 1969 in Neuchâtel.