

# Über den sterischen Bau der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe<sup>1</sup>

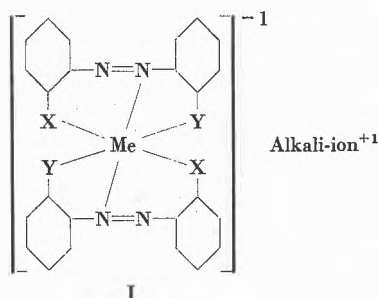
Von G. SCHETTY

Forschungslaboratorien der J. R. GEIGY AG, Farbstoffabteilung, Basel

Stereochemische Fragen spielen eine hervorragende Rolle in der Steroidchemie. Im Farbstoffgebiet sind sie weniger geläufig, obwohl zwar in Intervallen immer wieder Überlegungen über sterische Gegebenheiten und Voraussetzungen auftauchen, die z. B. mit gewissen färberischen Eigenschaften erfüllt sein müssen. Ich erinnere beispielsweise an die Planarität von substantiven Azofarbstoffen aus der Benzidinreihe, die im Zusammenhang mit dem Ziehvermögen auf Baumwolle steht.

Wir wollen heute eine völlig andere stereochemische Frage behandeln, die jüngstens in einer aktuellen Farbstoffklasse, bei den 1:2-Metallkomplexfarbstoffen, aufgetaucht ist und die experimentell beantwortet werden konnte.

Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe sind Chrom- oder Kobalt(III)-Komplexe (andere koordinativ 6-wertige Metalle spielen keine praktische Rolle) von über die Azogruppe dicyklisch metallisierenden, in *o,o'*-Stellung mit komplexbildenden Gruppen substituierten Azofarbstoffen, z. B. I.



X und Y = komplexbildende Gruppen, die während der Metallisierung je 1 Proton abgespalten haben  
Me = koordinativ 6-wertiges Metall (Cr, Co)

Charakteristisch sind die zwei an ein Metallatom koordinierten Farbstoffmoleküle, der koordinativ gesättigte Charakter des Metallatoms (es sind alle Koordinationsstellen des dreizähligen Komplexbildners beansprucht) und der anionische Charakter. Sulfonsäure-

gruppenfreie 1:2-Komplexfarbstoffe sind neutral reagierende Salze einer starken, einbasischen Säure<sup>2</sup>.

Wir wollen diskutieren, inwieweit wir heute die sterische Lage der Koordinationsstellen bestimmen können.

Die Valenzstellen von Kobalt und Chrom decken sich nach WERNER mit den Spitzen eines Oktaeders, in dessen Zentrum das Metallatom sitzt.

Planare Anordnung, die Besetzung der Spitzen eines Hexagons muß ausgeschlossen werden. P. PFEIFFER und S. SAURE<sup>3</sup> konnten den räumlichen Bau der 1:2-Komplexe durch Spaltung in zwei optisch aktive Antipoden tatsächlich beweisen.

Grundsätzlich sind zwei Möglichkeiten denkbar, nach welchen die beiden dreizähligen Azofarbstoffe das Valenzoktaeder besetzen können:

1. Die beiden Azofarbstoffe stehen senkrecht zueinander (Abb. 1). Diese Anordnung nennen wir nach den Autoren<sup>4,5</sup>, die sie postuliert haben, DREW-PFITZNER-Anordnung.

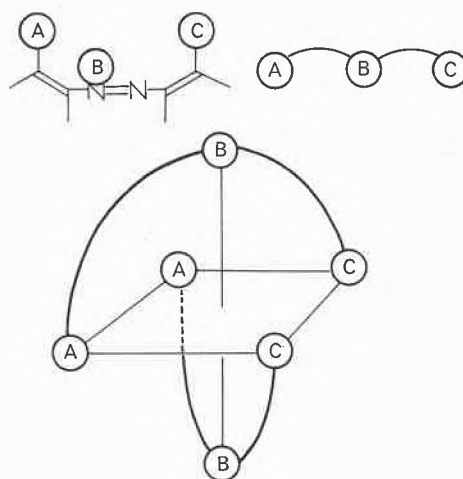


Abb. 1. DREW-PFITZNER-Anordnung von 1:2-Metallkomplexfarbstoffen (Symbol  $\perp$ )

2. Die beiden Azofarbstoffe stehen parallel zueinander, nach ihrem Autor<sup>3</sup> PFEIFFER-Anordnung oder, da ihre Struktur «sandwichartig» ist, Sandwich-Anordnung genannt (Abb. 2).

<sup>1</sup> Nach einem an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 29. Februar 1964 in Bern gehaltenen Vortrag. Zusammenfassende Darstellung von G. SCHETTY und W. KUSTER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2193. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 809. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1026. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1095. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1473. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1132. F. BEFFA, P. LIENHARD, E. STEINER und G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1369. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 921.

<sup>2</sup> G. SCHETTY, *J. Soc. Dyers Colour.* 71 (1955) 705.

<sup>3</sup> P. PFEIFFER und S. SAURE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 74 (1941) 935.

<sup>4</sup> H. D. K. DREW und R. E. FAIRBAIRN, *J. Chem. Soc.* 1939, I, 829.

<sup>5</sup> H. PFITZNER, *Angew. Chem.* 62 (1950) 244.

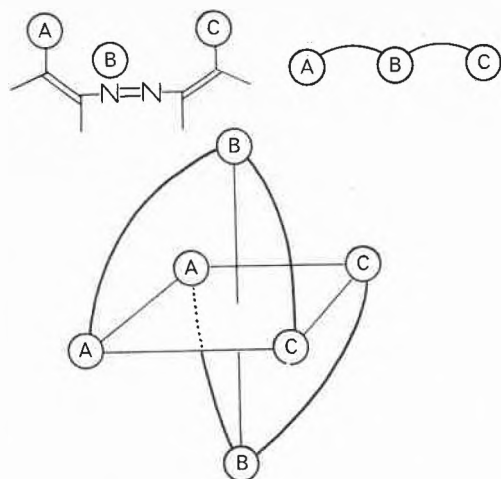


Abb. 2. PFEIFFER- oder Sandwich-Anordnung (Symbol //)

Während die DREW-PFITZNER-Anordnung außer dem Spiegelbildisomeren keine stereomeren Formen zuläßt, entstehen durch Vertauschen der Valenzstellen A, B und C in der Sandwich-Anordnung insgesamt fünf stereomere Formen (Abb. 3).

PFEIFFER hat ausdrücklich betont, daß er keinerlei Beobachtungen gemacht hatte, welche auf die Existenz solcher Stereoisomere hätten hindeuten können. Er läßt dann auch die Frage nach dem sterischen Aufbau der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe vollkommen offen. In der umfangreichen Literatur, die innerhalb der letzten fünfzehn Jahre erschienen ist, also während der Zeitspanne, in welcher diese Farbstoffklasse praktisch Bedeutung erlangt hat, wird ausschließlich die senkrechte, die DREW-PFITZNER-Anordnung der Farbstoffe, als die einzig wahrscheinliche verwendet.

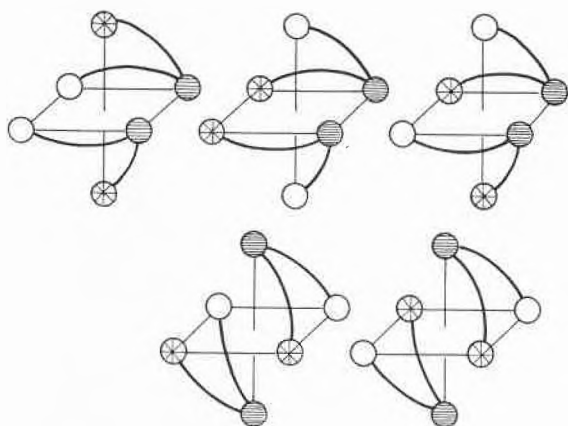
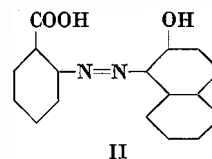


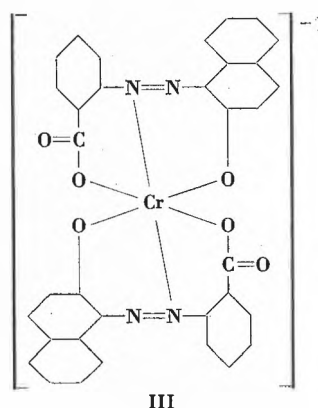
Abb. 3. Die fünf Sandwich-Komplexe Die Koordinationsstellen:

- = A
- = B (N-Atom)
- ⊗ = C

Anläßlich von Chromierstudien am Monoazofarbstoff Anthranilsäure →  $\beta$ -Naphthol (II) konnten wir im Chromatogramm mehrere Zonen beobachten, die sich zum



Teil erheblich durch ihre Farbe unterscheiden und die vorerst unerklärlich blieben. Die auf präparativ chromatographischem Wege isolierten Zonen, es waren deren vier, entsprechen auf Grund ihrer Elementaranalysen dem 1:2-Cr-Komplex der Formel III.



Titrationen, die der eines neutralen Salzes einer starken Säure mit einer starken Base entsprachen, beweisen ihren koordinativ gesättigten Charakter: Partiiell offene Komplexe hätten Hydroxokomplexe ergeben, die ein Puffergebiet hätten erkennen lassen müssen. Jeder einzelne Komplex bildet beim Erhitzen in einem Lösungsmittel, wie Methanol oder Wasser, die anderen wieder aus, wobei jeweils auch der 1:1-Cr-Komplex und der metallfreie Monoazofarbstoff entstehen. Diese Umwandlungen können daher nach dem Schema



- F - Cr - F = 1:2-Cr-Komplex
- F - Cr = 1:1-Cr-Komplex
- F = metallfreier Farbstoff
- Cr = Cr(III)-Ion (in komplexer Form)

verstanden werden.

Aus dem Verhalten dieser bewiesenermaßen isomeren Komplexe schlossen wir auf stereoisomere Sandwich-Formen.

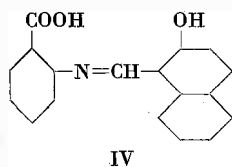
Analoge 1:2-Cr-Komplexe aus der *o,o'*-Dihydroxyazoreihe, z. B. der 1:2-Cr-Komplex aus diazotiertem 2-Aminophenol →  $\beta$ -Naphthol, schienen im Chromatogramm einheitlich. Wir vermuteten zuerst, die besagten stereochemischen Unterschiede würden in den *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen chromatographisch nicht mehr

manifest, und untersuchten daher eine größere Anzahl von ausgesprochen asymmetrischen *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen, d.h. solchen Azofarbstoffen, die im Diazo-rest oder im Rest der Kupplungskomponente größere Reste von polarem Charakter enthalten. Diese Substituenten, am äußeren Ende eines Hebels sitzend, machen die durch die Verschiebung der Valenzstellen am Valenzoktaeder entstehenden Abstandsunterschiede der beiden Azofarbstoffmolekeln in übersetztem Maße mit und sollten dadurch chromatographisch sich auswirkende Unterschiede zwischen den einzelnen Isomeren ergeben. Da wir jedoch in keinem einzigen Falle Isomere feststellen konnten, schließen wir hier auf die DREW-PFITZNER-Anordnung.

Auf Grund unserer an einer großen Zahl von Einzelindividuen durchgeführten Untersuchungen kommen wir vorerst zu folgender Regel:

In Sandwich-Anordnung koordinieren alle diejenigen Diarylazofarbstoffe, die mit dem Metallatom (Cr oder Co) zwei annellierte 6-Ringe ausbilden (Tabelle 1).

Die gleiche Regelmäßigkeit gilt auch für Azomethin-farbstoffe: Beispielsweise bildet der Azomethin-farbstoff IV 3 isomere 1:2-Cr-Komplexe in Sandwich-Anordnung aus.



Schließlich konnten wir diese Regel auch bei den 1:2-Co-Komplexen aus dreizähligen Formazanfarbstoffen nachweisen. Beispielsweise konnten zwei Sandwich-Komplexe der Formel V gefaßt werden.

In der DREW-PFITZNER-Anordnung, die keine stereomeren Formen zuläßt, koordinieren diejenigen Azofarbstoffe, welche annellierte 5- und 6-Ringe ausbilden (Tabelle 2).

Entsprechende Azomethin-1:2-Komplexe verhalten sich gleich.

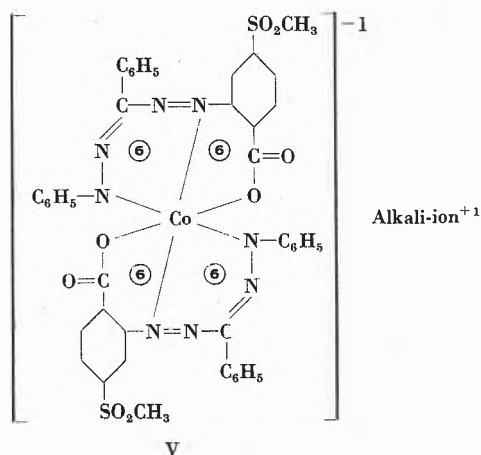


Tabelle 1. Komplexe in Sandwich-Anordnung

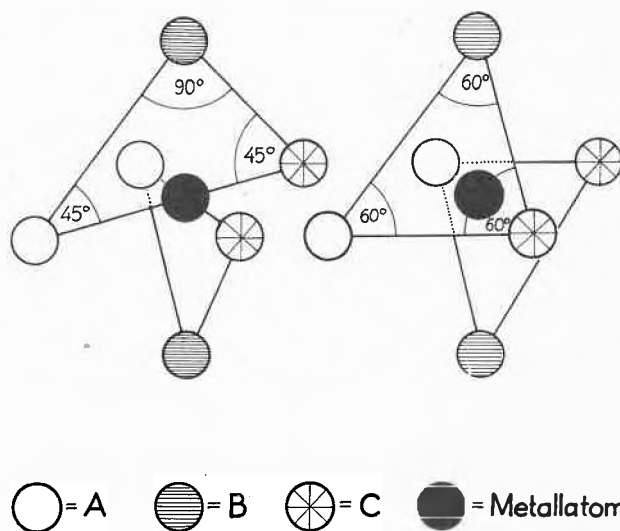
X-Y	Z
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$= -\text{O}-$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$= -\text{NH}-$
$\begin{array}{c} -\text{SO}_2-\text{N}- \\   \\ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$	$= -\text{O}-$
$\begin{array}{c} -\text{CO}-\text{N}- \\   \\ \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$	$= -\text{O}-$

Liegen diesen Regeln verständliche Gegebenheiten zugrunde?

Das Koordinierungssystem wird dem Farbstoff durch Winkelgrößen zwischen seinen Koordinationsstellen und deren Abstände bestimmt.

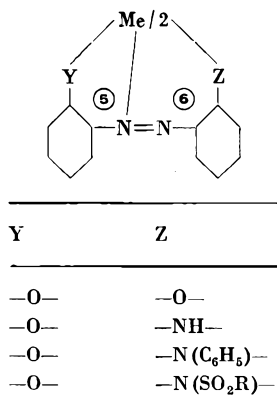
Aus idealisierten Modellen der beiden Koordinationsprinzipien wird ersichtlich, daß die drei koordinierenden Atome A, B und C der Farbstoffmolekel ein gleichschenkeliges Dreieck im Falle der  $\perp$ -Anordnung ausbilden (Abb. 4). In den Sandwichen (//) dagegen stellen sie die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks vor (Abb. 5).

Mit Werten von Atomabständen und Winkeln aus nächstliegenden Beispielen aus der Literatur haben wir



Anordnung der Valenzstellen im Valenzoktaeder (perspektivische Darstellung)

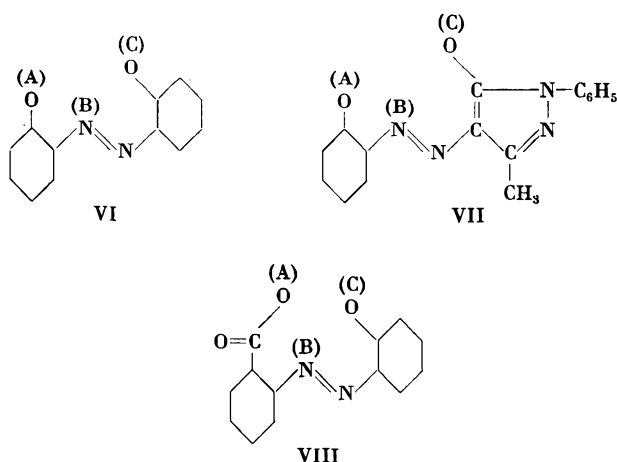
Tabelle 2. Komplexe in DREW-PFITZNER-Anordnung



für drei Farbstoffe auf graphischem Wege die Winkel und Abstände der Koordinationsstellen A, B und C und daraus die Abweichungen von den Werten, wie sie das Idealoktaeder erfordert, ermittelt (Tabelle 3).

Farbstoff VI, ein *o,o'*-Dihydroxydiarylazofarbstoff: Kritisch ist zweifellos der Abstand CA, der für die ⊥-

Tabelle 3



	VI		VII		VIII	
	⊥	//	⊥	//	⊥	//
$\overline{AB}$	-0,1 Å	-0,1 Å	-0,1 Å	-0,1 Å	-0,4 Å	-0,4 Å
$\overline{BC}$	-0,3 Å	-0,3 Å	+0,1 Å	+0,1 Å	-0,3 Å	-0,3 Å
$\overline{CA}$	-0,2 Å	+1,0 Å	+0,3 Å	+1,5 Å	-1,3 Å	-0,1 Å
$\sphericalangle CAB$	-5,5°	-20,5°	-1,5°	-16,5°	+12°	+6°
$\sphericalangle ABC$	+2,5°	+32,5°	+4°	+34°	-24°	+6°
$\sphericalangle ACB$	+3°	-12°	-2,5°	-17,5°	+12°	-3°
Total	11°	65°	8°	68°	48°	12°
Beobachtet	+	-	+	-	-	+

Anordnung um 0,2 Å zu klein ist, für die // -Anordnung ist er jedoch um 1,0 Å zu groß. Die kritischen Winkel weichen recht wenig für den Fall der ⊥ -Anordnung, jedoch viel für die // -Anordnung ab. Beobachtet haben wir jeweils nur die ⊥ -Anordnung, was recht gut mit der Geometrie des Azofarbstoffs in Einklang steht.

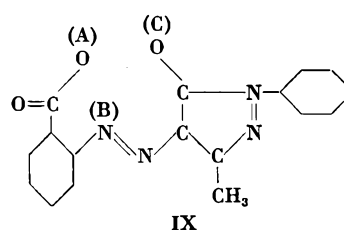
Farbstoff VII, ein *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoff aus der Arylazopyrazolonreihe, stimmt geradezu ideal mit der ⊥ -Form überein, während er sehr stark von den Voraussetzungen für die // -Form abweicht. Beobachtet haben wir hier nur die ⊥ -Form.

Farbstoff VIII, ein Carboxy-*o'*-hydroxy-diarylazofarbstofftypus, für den wir die // -Form postuliert haben, stimmt umgekehrt sehr schlecht für die ⊥ -Form und sehr gut für die // -Form.

Damit ist gezeigt, daß die aufgestellten Regeln - «5/6-Ring = ⊥ -Form, 6/6-Ring = // -Form» - auf einfachen geometrischen Gegebenheiten fußen. Sie gelten jedoch, wie ausdrücklich betont, nur für Diarylazofarbstoffe. Ersetzt man hingegen in einem *o*-Carboxy-*o'*-hydroxydiarylazofarbstoff einen Arylrest durch einen 5-Ring, so entstehen neue geometrische Verhältnisse: Der kritische Abstand AC und der Winkel ABC werden größer und nähern sich den für die DREW-PFITZNER-Anordnung passenden Werten. Für den Farbstoff Anthranilsäure → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (IX) haben wir folgende Werte ermittelt (Tabelle 4).

Diese auf graphischem Wege ermittelten Atomabstände und Winkel passen weder für das eine noch für das andere System. Charakteristisch sind indessen der zu große Abstand AC für die Sandwich-Anordnung bzw. der zu geringe Abstand für die DREW-PFITZNER-Anordnung.

Tabelle 4



	Abweichungen von	
	⊥	//
$\overline{AB}$	- 0,4 Å	- 0,4 Å
$\overline{BC}$	+ 0,1 Å	+ 0,1 Å
$\overline{CA}$	- 0,9 Å	+ 0,3 Å
$\sphericalangle CAB$	+ 17,3°	+ 2,5°
$\sphericalangle ABC$	- 20,5°	+ 9,5°
$\sphericalangle BCA$	+ 3°	- 12°
Total	41°	24°
Beobachtet	+	(+)

Das Farbstoffmolekül muß für die Sandwich-Anordnung in Richtung *A-C* zusammengedrückt, für die DREW-PFITZNER-Anordnung hingegen in der gleichen Richtung auseinandergezogen werden. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß das zusammengedrückte Molekül spannungsreicher sein muß als das gespreizte. Tatsächlich fanden wir, daß dieses Farbstoffsystem überwiegend in der DREW-PFITZNER-Form koordiniert. Nur in sehr geringen Mengen (weniger als 1%) konnten wir äußerst labile Sandwich-Komplexe nachweisen.

Dieser Farbstofftypus, gewissermaßen auf der Kippe für die eine oder die andere Koordinationsweise, reizte wegen seiner Mittelstellung zu weiteren Versuchen, und wir wandten uns der Untersuchung von im Anthranilsäurerest substituierten 1:2-Cr-Komplexen von diesem Pyrazolonazofarbstofftypus zu und kamen dabei zu einem interessanten Ergebnis.

Sitzt eine Methylgruppe in *o*-Stellung zur Azo- oder zur Carboxylgruppe, so entstehen Sandwich-Komplexe. In allen anderen Stellungen des Farbstoffmoleküls bleibt die Methylgruppe ohne Einfluß, d.h. der Farbstoff koordiniert wie der nichtsubstituierte in der DREW-PFITZNER-Anordnung. Diese Verhältnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Die auffallende Beeinflussung der Koordinationsart durch die Methylgruppe kann zwanglos aus einer Veränderung der Atomabstände und der Winkel zwischen dem Phenylkern und der Azo- bzw. Carboxylgruppe durch den nucleophilen Substituenten verstanden werden.

In Einklang dazu steht das Faktum, daß ein elektrophiler Rest, wie z.B. die Nitrogruppe in 3-Stellung des besprochenen Farbstoffs, wieder den DREW-PFITZNER-Komplex ausbilden läßt. Andererseits beeinflussen die Methoxygruppe oder ein Chloratom als Substituenten in 3-Stellung wiederum im Sinne der Bildung von Sandwich-Komplexen.

Tabelle 5. Koordinationsweise der 1:2-Cr-Komplexe

CH <sub>3</sub> in Stellung	Beobachtete Komplexe
	1 //
3	Spuren 2
4	1 Spuren
5	1 Spuren
6	3
4'	1 Spuren

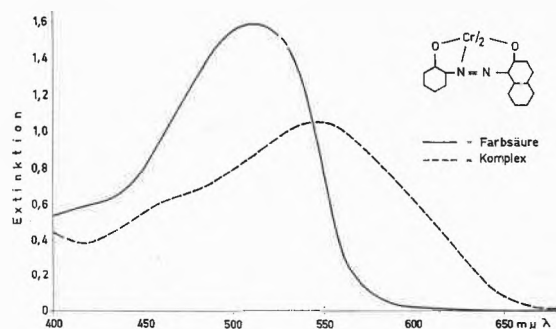


Abb. 6. In Methanol. Konzentration für Farbsäure  $8 \cdot 10^{-5}$  Mol/l, für Komplex  $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

Alle in der Tabelle 5 angeführten 1:2-Cr-Komplexe haben die gleiche Summenformel und stellen einfache Stellungsisomere hinsichtlich der Methylgruppe vor. Als sehr naheliegende Verbindungen ermöglichen sie kritische Vergleiche der Sandwich- mit der DREW-PFITZNER-Form. Alle bisher an chemisch sehr verschiedenen 1:2-Komplexen gemachten Experimente lassen hier bündigere Schlüsse zu. So kann auch hier wieder gezeigt werden, daß die als DREW-PFITZNER-Formen angesprochenen Komplexe auch bei längerem Sieden in Lösungsmitteln einheitlich bleiben und dabei nicht Spuren von 1:1-Cr-Komplexen oder metallfreier Farbstoffe, die sicheren Zeichen der Isomerisation, ausbilden. Andererseits bilden die als Sandwich-Formen angesprochenen Komplexe beim Erhitzen in Lösungsmitteln jeweils wieder Isomere aus und lassen dabei deutlich die Spuren der 1:1-Komplexe bzw. metallfreien Farbstoffe erkennen. Besondere Aussagekraft haben diese Versuche mit den Komplexen aus dem «3-Methyl-2-amino-benzoesäurefarbstoff», der zwei Sandwich-Formen und zusätzlich noch, allerdings nur in Spuren, die DREW-PFITZNER-Form liefert. Aufschlußreich sind die Absorptionsspektren: Die DREW-PFITZNER-Komplexe besitzen im sichtbaren Bereich meistens ein Absorptionsspektrum, das durch einen einfachen, sinusähnlichen Hügel charakterisiert ist (z.B. Absorptionsspektren von 2-Aminophenol  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol bzw. dessen 1:2-Cr-Komplexes, Abb. 6).

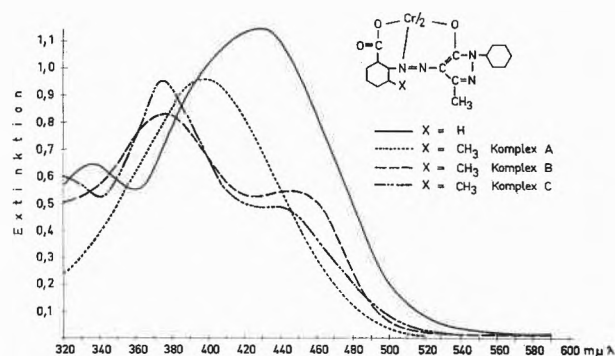


Abb. 7. In Methanol. Konzentration  $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l (für Komplex A unbekannt)

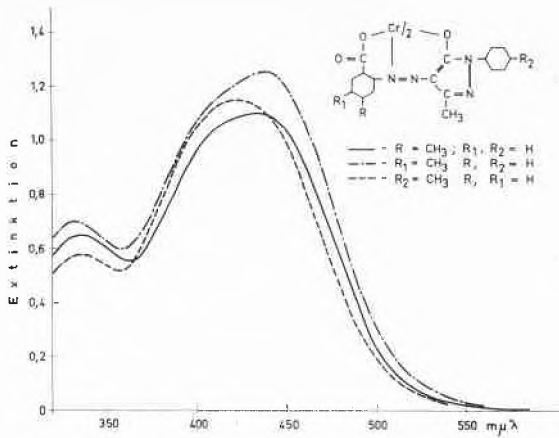


Abb. 8. In Methanol. Konzentration  $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

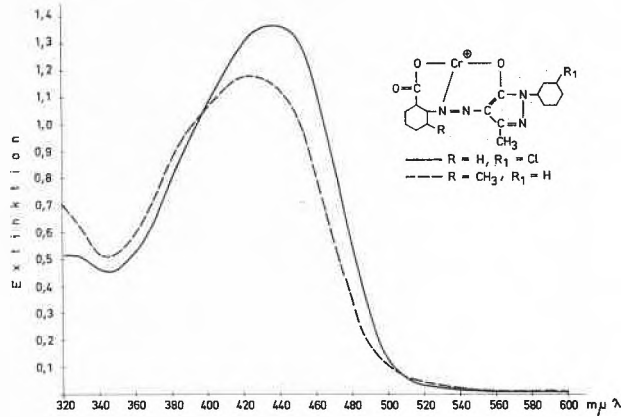


Abb. 10. In Äthanol. Konzentration  $8 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

Charakteristisch sind die Verbreiterung des Absorptionsgebietes und die Verschiebung des Maximums gegenüber dem nichtmetallisierten Farbstoff.

Bei den meisten der als Sandwich-Formen angesprochenen Komplexe konnte dagegen ein anderer Kurvenverlauf beobachtet werden. Das Maximum ist entweder in ein Haupt- und in ein Nebenmaximum aufgespalten, oder es ist von einer Inflexion gefolgt oder auch nur sehr stark verbreitert, so daß in jedem Fall die Ähnlichkeit mit einem Sinus verschwunden oder stark verwischt ist.

In Abb. 7 sind Absorptionsspektren von DREW-PFITZNER-Komplexen ( $X = H$  und  $X = CH_3$ , Komplex A) denen von Sandwich-Komplexen ( $X = CH_3$ , Komplexe B und C) gegenübergestellt, während Abb. 8 die Spektren der in der DREW-PFITZNER-Form koordinierten «4-, 5- und 4'-Methyl-Komplexe» (Tabelle 5) wiedergibt.

Wie können diese markanten Unterschiede zwischen den Absorptionskurven gedeutet werden?

Betrachten wir die Schwingungsrichtung in unseren Azofarbstoffen und definieren sie als parallel zu den Koordinationsstellen A-C verlaufend und zeichnen die Schwingungsrichtungen der beiden Farbstoffe in die Projektion des Oktaeders ein, so erhalten wir die gegenseitige Lage der beiden Schwingungen (Abb. 9).

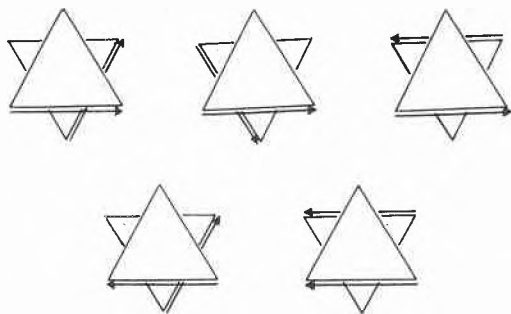


Abb. 9. Die gegenseitige Lage der Schwingungsrichtungen der beiden Azofarbstoffe in Sandwich-1:2-Komplexen

Die parallel verlaufenden, gleichgerichteten Schwingungen können koppeln. Die Folge davon ist ein aufgespaltenes Maximum. Bei den parallel verlaufenden, entgegengesetzt gerichteten Schwingungen tritt keine Kopplung ein. Bei den sich kreuzenden Schwingungen ist schwache Kopplung und damit Beeinflussung des Spektrums möglich. Praktisch werden in keinem Falle parallele, sondern nur annähernd parallele Lagen der Schwingungsebenen und Richtungen vorhanden sein, so daß weder die ideale Kopplung noch der Fall völligen Ausbleibens einer Interferenz der Schwingungen angenommen werden darf. Unsere Darstellungen wollen daher nur als rein qualitative und stark simplifizierende Aussagen verstanden sein.

Nach diesen Feststellungen und Überlegungen drängt sich auf, das Absorptionsspektrum eines 1:1-Chromkomplexes, in welchem die Sandwich-Anordnung des 1:2-Komplexes vorgebildet ist, zu betrachten. Denn,

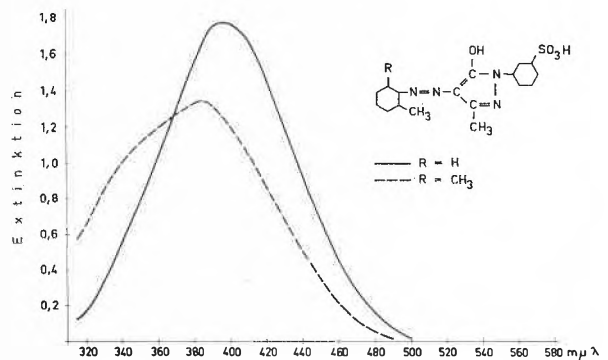
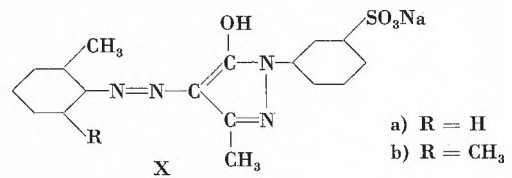


Abb. 11. In Methanol. Konzentration  $8 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

sind unsere Interpretationen richtig, wonach von der Sinusform abweichende Absorptionsspektren durch Kopplung der Schwingungen der beiden Farbstoffmoleküle zustande gekommen sind und damit die Sandwich-Anordnung zu beweisen vermögen, so sollte der 1:1-Cr-Komplex, dem ja naturgemäß das zweite Farbstoffmolekül und damit jegliches Koppeln seiner Schwingung fehlt, in ungestörtem Sinusverlauf absorbieren, was nun auch tatsächlich der Fall ist (Abb. 10). Im Prinzip sind sich die Kurven der 1:1-Cr-Komplexe Anthranilsäure → Phenyl-methyl-pyrazolon (⊥-Form vorgebildet) und 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure → Phenyl-methyl-pyrazolon (// -Form vorgebildet) gleich, und damit ist auch nachgewiesen, daß die beschriebenen Veränderungen der Absorptionskurven auf einer Interferenz zwischen den beiden Farbstoffmolekülen, die nur in der Sandwich-Anordnung möglich ist, beruhen. Die herabgesetzte Extinktion und das gegen den kurzwelligen Bereich verschobene Maximum des Methylantranilsäurefarbstoffs ist Ausdruck einer sterischen Resonanzdämpfung, wie sie in gleicher Weise auch in dem metallfreien Farbstoff Xb gegenüber Xa manifest wird (Abb. 11).

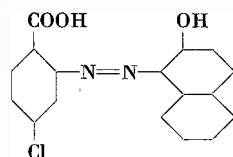
Welche Regeln gelten nun für gemischte Komplexe, d. h. für 1:2-Komplexe aus einem im ⊥- und einem im // -System koordinierenden Farbstoff? Lassen sich durch Anlagern eines metallisierbaren dreizähligen Azofarbstoffs an einen 1:1-Cr-Komplex beliebig gemischte Komplexe in der Sandwich- oder DREW-PFITZNER-Anordnung erzeugen, d. h. wird in jedem Falle die sterische Anordnung des Endproduktes, des 1:2-Komplexes, von der sterischen Anordnung des 1:1-Komplexes diktiert? Unsere Versuche können diese Frage mit folgenden Regeln beantworten:

Tabelle 6

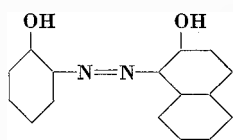
$F^* - Cr + F_1^* = F^* - Cr - F_1^*$	in // -Form
$F^* - Cr + F_1 = F^* - Cr - F_1$	in ⊥ -Form
$F - Cr + F_1 = F - Cr - F_1$	in ⊥ -Form
$F - Cr + F_1^* = F - Cr - F_1^*$	in ⊥ -Form

F\* bzw. F<sub>1</sub>\* = Farbstoffe, die für sich 1:2-Komplexe in // -Form bilden.  
 F bzw. F<sub>1</sub> = Farbstoffe, die für sich 1:2-Komplexe in ⊥ -Form bilden.

Konkrete Beispiele:

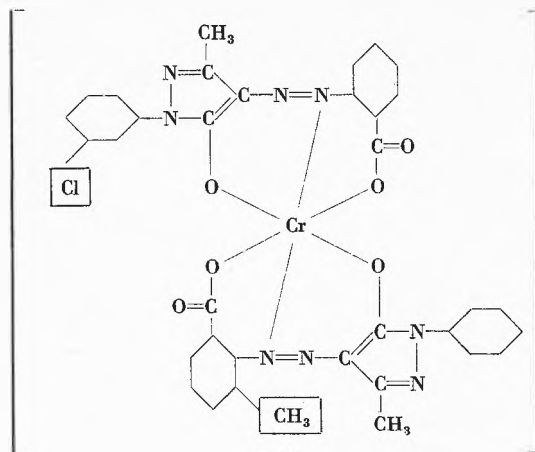


XI = F\* (ergibt symmetrische // -1:2-Komplexe)



XII = F (ergibt einen symmetrischen ⊥ -1:2-Komplex)

- $F^* - Cr + F^* = XI - Cr - XI$  (4 // -Komplexe)
- $F^* - Cr + F = XI - Cr - XII$  (⊥ -Komplex)
- $F - Cr + F^* = XII - Cr - XI$  (⊥ -Komplex)
- $F - Cr + F = XII - Cr - XII$  (⊥ -Komplex)



XIII

stoffs an einen 1:1-Cr-Komplex beliebig gemischte Komplexe in der Sandwich- oder DREW-PFITZNER-Anordnung erzeugen, d. h. wird in jedem Falle die sterische Anordnung des Endproduktes, des 1:2-Komplexes, von der sterischen Anordnung des 1:1-Komplexes diktiert? Unsere Versuche können diese Frage mit folgenden Regeln beantworten:

Allgemein gilt, daß Farbstoffe, welche die DREW-PFITZNER-Form eingehen, sich die Sandwich-Form nicht aufzwingen lassen. Umgekehrt lassen sich Farbstoffe, welche Sandwich-Komplexe bilden, ohne weiteres die DREW-PFITZNER-Form aufzwingen. Die vier Kombinationsmöglichkeiten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Es war nun interessant, den in Sandwichen koordinierenden «3-Methylantranilsäurefarbstoff» mit einem in der DREW-PFITZNER-Form koordinierenden «Anthranilsäure → Pyrazolonfarbstoff» als Mischkomplex XIII in die ⊥ -Anordnung zu bringen und die Adsorptionsspektren

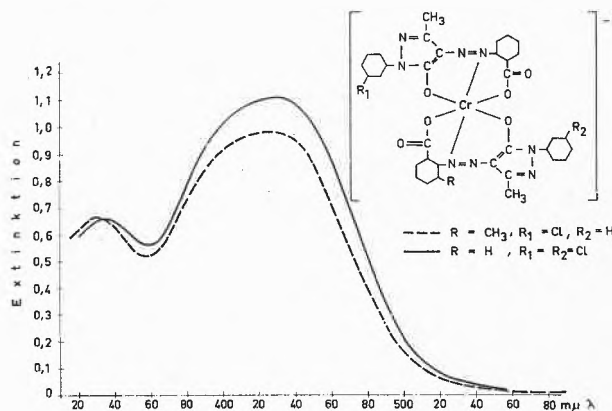


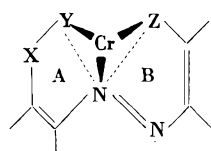
Abb. 12. <sup>6</sup> In Methanol. Konzentration  $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

<sup>6</sup> Die Wahl von 3'-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon (A) anstelle des Phenyl-methyl-pyrazolons (B) geschah aus analytischen Gründen (Markierung des zweiten Farbstoffs). Die Absorptionsspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus Anthranilsäure → A bzw. B sind nahezu identisch.

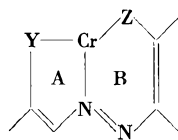
des Mischkomplexes ( $R = CH_3$ ,  $R_1 = Cl$ ,  $R_2 = H$  in Abb.12) mit dem des einheitlichen, symmetrischen DREW-PFITZNER-Komplexes ( $R = H$ ,  $R_1 = R_2 = Cl$  in Abb.12) zu vergleichen: Die beiden Absorptionsspektren unterscheiden sich nur noch unwesentlich voneinander. Eben ist noch der die Resonanz dämpfende Einfluß, wie er vom «Methylantranilsäurefarbstoff» herrührt, erkennbar. Der krasse Unterschied zwischen den Spektren der beiden symmetrischen 1:2-Komplexe, wie er in Abb.7 zum Ausdruck kommt, ist aufgehoben, d.h. die Nebenmaxima des «Methylantranilsäurefarbstoffs» sind verschwunden.

Nach diesem in durchsichtiger Weise die Gültigkeit der Zusammenhänge zwischen sterischer Anordnung und Absorptionsspektren demonstrierenden Beispiel möchten wir kurz die Frage der Komplexstabilität berühren.

Ganz allgemein sind die Sandwich-Komplexe labiler als die DREW-PFITZNER-Komplexe. Ihr Isomerisiervermögen ist u.a. Ausdruck ihrer relativen Labilität, welche wir darauf zurückführen, daß die das Metallatom enthaltenden beiden Heterozyklen A und B (XIV) nicht planar, sondern geknickt sind (Falz in Richtung



XIV



XV

$N \cdots Y$  und  $N \cdots Z$ ), womit diese Ringsysteme ihren aromatischen Charakter eingebüßt haben. Im Gegensatz dazu liegen die entsprechenden Ringsysteme der DREW-PFITZNER-Komplexe (XV) in einer Ebene und sind daher resonanzfähig.

### Zusammenfassung

1. Dreizählige Azo-, Azomethin- und Formazanfarbstoffe können nach zwei verschiedenen Prinzipien zu 1:2-Metallkomplexen koordinieren, und zwar zu Komplexen, in denen die beiden Farbstoffe a) senkrecht zueinanderstehen (= DREW-PFITZNER-Komplexe) b) parallel zueinander liegen (= Sandwich-Komplexe).
2. Die Koordinationsweise wird durch die Geometrie der koordinierenden Farbstoffe bestimmt.
3. Die DREW-PFITZNER-Anordnung läßt nur ein einziges enantiomorphes Paar zu, während die Sandwich-Anordnung deren fünf zuläßt. Solche stereomeren Komplexe unterscheiden sich deutlich durch ihre Farbe, Stabilität, Löslichkeitseigenschaften und chromatographisches Verhalten. – Die Sandwich-Komplexe isomerisieren beim Erhitzen in Lösungsmitteln.
4. Die DREW-PFITZNER-Komplexe ergeben im allgemeinen ein Absorptionsspektrum, das durch einfachen Sinus ähnlichen Verlauf im Sichtbaren gekennzeichnet ist. Im Gegensatz dazu weisen die Sandwich-Komplexe im sichtbaren Bereich ein zweites Maximum oder eine Schulter auf.