messenen Werten übereinstimmen. Die schon von Nernst¹ ausgesprochene Vermutung, daß die „Akkommodation“ des Nerven durch Restitutionsvorgänge bewirkt wird, kann jedoch als bestätigt angesehen werden. Sowohl die Inaktivierung des Na-Einstromes als auch die Erhöhung des K-Ausstromes ermöglichen und bewirken die Rückführung der

durch das Aktionspotential de- und umpolarisierten Membran auf den Ruhewert.

Herrn Prof. Dr. H. Autrum danke ich für das stete Interesse, mit dem er die Untersuchungen förderte. Die Arbeiten wurden mit Geräten ausgeführt, die die Deutsche Forschungsgemeinschaft Herrn Prof. Dr. Autrum zur Verfügung stellte.

BERICHTE

Über Metallkomplexe der Formazyle*,**

Von R. WIZINGER***

(Z. Naturforschg. 9b, 729–740 [1954]; eingegangen am 27. August 1954)

Einfache Formazyle bilden innere Komplexsalze, in denen sich das Metall in isolierten Ringsystemen befindet. Wird jedoch in der *o*-Stellung zur Formazankette eine komplexbildende Gruppe eingeführt, so werden bicyclische Komplexe mit *o*-kondensierten Ringsystemen erhalten. Formazyle mit zwei komplexbildenden Gruppen in *o*- und *o'*-Stellung ergeben sogar tricyclische Komplexsalze, die sich durch ungewöhnliche Beständigkeit auszeichnen. Eine große Zahl neuartiger Formazane wurde dargestellt und der Einfluß der Substituenten auf die Farbe und die Säurebeständigkeit der Komplexe untersucht. Eingehender beschrieben werden die Komplexe des Cu, Ni, Co, Cr. Infolge der außerordentlich großen Farbintensität der Komplexe sind einzelne der neuen Formazyle als empfindliche Metallreagenzien brauchbar. Die bi- und tricyclischen Formazylkomplexe verdienen auch als neue Farbstoffklasse Interesse.

Als mein Mitarbeiter Dr. E. Gern und ich im Jahre 1940 mit unseren Untersuchungen begannen, über die ich hier zusammenfassend berichten möchte, waren die Formazyle dem Gedächtnis der Chemiker fast völlig entschwunden. Auch Lehrbücher ziemlich großen Umfangs erwähnten sie damals überhaupt nicht mehr. Daß ich selbst an Formazyle dachte, verdanke ich dem Umstand, daß Herr Prof. Kliegl in Tübingen, bei dem ich 1920 aromatische Chemie hörte, in seiner Vorlesung nachdrücklich auf diese interessante Körperklasse hinwies.

Nach 1940 sind jedoch einige Gruppen von Forschern, von verschiedenartigen Problemstellungen ausgehend, auf die Formazyle gestoßen, und heute befindet sich das Gebiet in lebhafter Entwicklung.

Die Formazylverbindungen sind nahezu gleichzeitig von H. von Pechmann¹ und von E. Bamberger² 1892 entdeckt worden. Als Formazylgruppe bezeichnet man die Gruppe

Befindet sich in der meso-Stellung ein Benzolring, so spricht man von Formazylbenzol; befindet sich dort Wasserstoff, von Formazylwasserstoff usw. In der Regel bequemer ist die neuere Nomenklatur, wonach man die Gruppe

als Formazangruppe bezeichnet. Formazylbenzol wäre nach dieser Nomenklatur 1.3.5-Triphenylformazan, Formazylwasserstoff 1.5-Diphenylformazan³. Die wichtigste Darstellungsmethode⁴ für Formazylverbindungen ist die Kupplung von Diazoniumsalzen mit Hydrazonen in alkalischem Medium. So bildet sich Formazylbenzol durch Kuppeln von diazotiertem Anilin mit Benzaldehydphenylhydrazon:

¹ H. von Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3175 [1892].

² E. Bamberger u. E. Wheelwright, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3201 [1892].

³ Vgl. Beilstein, 4. Aufl., XVI, 5.

⁴ Näheres s. W. Ried, Angew. Chem. **64**, 391 [1952].

* Vortrag, gehalten vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 25. 2. 1954 und im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg am 10. 5. 1954.

** Dem Andenken von Herrn Prof. Kliegl gewidmet.

*** Universität Basel, St. Johannisvorstadt 10/12.

Durch Variation des Diazoniumsalzes, des aromatischen Aldehyds und des Hydrazins ist die Möglichkeit zur Darstellung zahlreicher Derivate gegeben. So läßt sich die Formazyl-*o*-carbonsäure, mit der wir uns weiter unten beschäftigen werden, darstellen aus diazotierter Anthranilsäure und Benzaldehydphenylhydrazon⁵:

Verbindungen von Hydrazonstruktur entstehen auch beim Kuppeln von Diazoniumsalzen mit Substanzen, welche eine reaktionsfähige Methyl- oder Methylengruppe enthalten, also z. B. mit Nitromethan, mit Acetessigester, Cyanessigsäure, Malonsäure u. a. m. Diese Kupplungsprodukte können mit einem zweiten Molekül Diazoniumsalz erneut kuppeln, wobei eventuell unter Abspaltung von CO₂ oder einer Carboxäthylgruppe u. ä. Bildung von Formazylen eintritt:

Wenn sich das erste Kupplungsprodukt fassen läßt, wie beim Cyanessigester oder Acetessigester, ist die Möglichkeit gegeben, auch unsymmetrische Formazyle aufzubauen.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der Formazyle gegen Oxydationsmittel in saurer Lösung. Sie gehen dabei in farblose oder hellfarbige Tetrazoliumsalze über⁴. Für diese Tetrazoliumsalze kann man unter Zuhilfenahme der modernen Elektronen-Schreibweise Azenium- bzw. Imonium-Extremformeln entwerfen. Im unangeregten Grundzustand dürfte sich das Molekül dem Imoniumzustand wesentlich näher befinden als dem Azeniumzustand. Durch Reduktionsmittel werden diese hellfarbi-

gen Salze wieder zu den intensiv farbigen Formazylen aufgespalten:

Formazylbenzol fest: rot

Triphenyltetrazoliumchlorid TTC farblos (Valenzformel)

Seit 1940 haben diese Tetrazoliumsalze, insbesondere das Triphenyltetrazolium-chlorid, das sogenannte TTC, großes biologisches Interesse gefunden. Kuhn und Jerchel haben nämlich gezeigt, daß sich die Tetrazoliumsalze als Bioindikatoren eignen. Keimfähiges Getreide färbt sich in Berührung mit TTC rot^{4, 6}. Geeignet substituierte Tetrazoliumsalze zeigen außerdem stark bakterizide Wirkung.

Bei unsymmetrischen Formazylen erscheinen zwei tautomere Formen denkbar:

Mehrere Jahre nach der Entdeckung der Formazyle galt das Interesse der Forschung in erster Linie dem Bestreben, derartige tautomere Substanzpaare zu fassen. Dies ist aber, wie wir heute wissen, niemals gelungen. Wir haben es hier mit dem gleichen Problem zu tun wie bei der Tautomerie der unsymmetrischen 1,3-Dicarbonylverbindungen. Auch hier könnte man die Existenz von je zwei tautomeren Enolformen annehmen. Dieses Problem hat heute an Schärfe verloren, da wir wissen, daß in solchen Fällen sich eine Wasserstoffbrücke ausbilden kann:

⁵ V. Biro, Diss., Zürich 1945; R. Wizinger u. V. Biro, *Helv. chim. Acta* **32**, 901 [1949].

⁶ R. Kuhn u. D. Jerchel, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **74**, 948 [1941].

Überall dort, wo eine Wasserstoffbrücke einen 6-Ring schließt, erscheint die Bildung von inneren Komplexsalzen grundsätzlich möglich. Dies ist für die 1,3-Dicarbonylverbindungen, wie Acetylaceton und Acetessigester, schon seit langem nachgewiesen. Dies ließ sich auch für die Formazyle voraussehen:

Tatsächlich haben die amerikanischen Forscher Hunter und Roberts im Jahre 1941⁷, also kurz nachdem wir unsere Untersuchungen begonnen hatten, derartige Komplexe mit Cu, Ni und Co gefaßt. Doch dies war nicht das Problem, das uns interessierte. Bei den Komplexen von Hunter und Roberts entstehen isolierte Nebenvalenz-Ringsysteme, d. h. Ringsysteme, die außer dem Metallatom keine gemeinsamen Atome besitzen.

Im Jahre 1934 hatte mein Lehrer Pfeiffer⁸ in Bonn gezeigt, daß *o,o'*-Dioxyazokörper und *o*-Carboxy-*o'*-oxyazokörper bei der Komplexbildung bicyclische *o*-kondensierte Nebenvalenz-Ringsysteme bilden. Zu den Komplexen dieser Art gehören bekanntlich die Metallverbindungen zahlreicher nachkupferbarer und nachchromierbarer Azokörper, ferner die bekannten Neulanfarbstoffe der Ciba, die Palatinechtfarbstoffe der BASF und die modernen Cibalane und Irgalane. Derartige Komplexe sind

wesentlich beständiger, insbesondere gegen Säure, als die Metallkomplexe mit isolierten Ringsystemen.

Nun kam mir der Gedanke, ob derartige bicyclische Komplexe auch in der Formazylreihe zu erhalten wären. Zu diesem Zweck würde es hier genügen, eine einzige komplexbildende Gruppe, z. B. OH oder COOH, in *o*-Stellung zur Formazankette anzubringen. Bei Anwendung eines 2-wertigen Metalls mit Koordinationszahl 4 würde der Formazylkörper drei Koordinationsstellen besetzen, davon zwei durch Hauptvalenzbindung und eine durch Nebenvalenzbindung. Die vierte Koordinationsstelle würde dann eventuell durch einen geeigneten Liganden, wie H₂O, NH₃ usw., ausgefüllt werden:

Wir stellten zunächst die Formazylbenzol-*o*-carbonsäure her⁵. Dieselbe löst sich in organischen Lösungsmitteln oder in wäßrigen Alkalien mit orangeroter Farbe.

Tatsächlich bildet sich mit Kupfer ein intensiv violetter und mit Nickel ein intensiv grüner Komplex der stöchiometrischen Zusammensetzung 1 Me : 1 Formazyl. Einen weiteren Liganden enthalten die Komplexe nicht, so daß man zur Annahme gedrängt wird, daß die vierte Koordinationsstelle am Metall unbesetzt ist:

⁸ P. Pfeiffer u. Mitarbb., J. pr. [2] 149, 217 [1937].

⁷ L. Hunter u. C. B. Roberts, J. chem. Soc. [London] 1941, 820, 823.

orangerot
 λ_{max} 480 m μ

Me = Cu: intensiv violett
 Me = Ni: intensiv grün

Mit starkem Ammoniak tritt Farbaufhellung ein unter Ausfüllung der koordinativen Lücke, doch ist es in den beiden genannten Fällen nicht gelungen, das Ammoniak-Additionsprodukt zu fassen.

Auch das karminrote *o*-Oxy-formazylbenzol gibt analoge bicyclische Komplexe⁵. Hier sind ein 6er- und ein 5er-Ring *o*-kondensiert, während die Komplexe der Formazylbenzo-*o*-carbonsäure zwei *o*-kondensierte Nebenvaleanz-6er-Ringe enthalten. Beim Nickelkomplex des *o*-Oxy-formazyl-benzols gelingt es leicht, das Pyridin-Additionsprodukt zu fassen. Der Nickelkomplex an sich ist braungrün. Wird die koordinative Lücke durch Pyridin ausgefüllt, so findet Farbaufhellung nach violett statt. Bemerkenswert ist, daß das Pyridin-Additionsprodukt ausgezeichnet kristallisiert.

karminrot

braungrün

violett

Durch Variation in der meso-Stellung und durch Verwendung substituierter Aminophenole oder von Derivaten der Anthranilsäure haben wir zahlreiche analoge Komplexbildner aufgebaut. Besonderes Interesse beanspruchen dürfen darunter die Formazyle, welche in meso-Stellung eine Cyangruppe enthalten. Diese Cyangruppe wirkt sowohl beim Grundkörper

wie bei den Komplexen ziemlich stark hypsochrom. Während der Cu-Komplex der Formazylbenzo-*o*-carbonsäure intensiv violett ist, ist derjenige der Cyanformazyl-*o*-carbonsäure nur karminrot⁹. Interessanter noch ist aber die Tatsache, daß die Cyangruppe die Neigung des Metalls zur Ausfüllung der koordinativen Lücke verstärkt. Während wir bei den Komplexen aus Formazylbenzo-*o*-carbonsäure Pyridin-Additionsprodukte nicht fassen konnten, sind diese nun beim Cyanderivat durchaus beständig, und zwar sowohl beim Kupfer wie beim Nickel. Hier läßt sich der grüne Nickelkomplex mit koordinativer Lücke nur unter besonderen Bedingungen in Lösung nachweisen.

rotorange

blaurot

karminrot

Ist bei der Komplexbildung kein Pyridin vorhanden, so zieht das Nickel zur Ausfüllung der koordinativen Lücke irgendeine andere geeignete Partikel heran, eventuell sogar Wasser. Die Ausfüllung der koordinativen Lücke ist stets von einem sehr beachtlichen Farbrückgang begleitet. Wir werden auf diese Tatsachen bei den Versuchen zur Synthese tricyclischer Komplexe zurückkommen müssen.

Über den Einfluß der meso-Substitution sei nur kurz zusammenfassend berichtet: Bringen wir in den meso-ständigen Benzolring Nitrogruppen oder auch Halogen, so tritt ein deutlicher hypsochromer Effekt ein. Dagegen wirken Auxochrome bathochrom. Befindet sich unmittelbar am meso-C-Atom eine chromophore Gruppe, wie NO₂, COCH₃, CN, so tritt eine beachtliche Farbaufhellung ein^{5, 10}. Derartige

⁹ H. Ziegler, Diss., Basel 1950.

¹⁰ M. L. von Selve, unveröffentlicht.

Formazyle selbst und ihre Komplexe sind hellerfarbig als die analogen Formazylwasserstoffe und ihre Komplexe. Formazylverbindungen mit meso-ständigem Auxochrom sind erst ganz vereinzelt bekannt geworden. Neuerdings gelang uns die Synthese des Methylmerkaptiformazyls¹¹ durch Methylieren von Dithizon:

Es ist violettrot, also tieferfarbig als Formazylbenzol. Es handelt sich hier um Spezialfälle der Inversion der Auxochrome und Chromophore. Auf die nähere Besprechung dieser Beziehungen möchte ich nicht eingehen.

Nachdem nun nachgewiesen war, daß bei Anbringung einer komplexbildenden Gruppe in *o*-Stellung zur Formazankette sich bicyclische Komplexe bilden, stellte sich das interessante Problem, ob bei Einführung einer zweiten komplexbildenden Gruppe Komplexe mit drei *o*-kondensierten Nebenvalenzringen entstehen würden. Die in Frage kommenden wichtigsten Grundkörper wären Formazyl-*o,o'*-dicarbonsäuren, *o,o'*-Formazylendioxyverbindungen und schließlich *o*-Oxy-*o'*-carboxy-formazylverbindungen:

Innere Komplexsalze mit drei *o*-kondensierten Ring-systemen sind bisher nur in geringer Zahl bekannt. Einige charakteristische Typen seien hier wiedergegeben:

Tiberg (1916)

Schlesinger (1925)
(nah verwandt: Trilon Bu.ä.)

P. Pfeiffer 1933 (Salcomin)

B. Morgan u. M. Smith 1925

B. A. S. F.
D. R. P. 748913 (1939)

F. Iber und R. Wizinger
(1951)

Die tricyclischen Komplexsalze bilden den Übergang zwischen den bicyclischen und den tetracyclischen, zu denen der Blutfarbstoff, das Chlorophyll und die heute so wichtigen außerordentlich beständigen Phtalocyanine gehören.

Zunächst stellten wir die Formazylbenzol-dicarbonsäure und die Cyanformazyl-dicarbonsäure her⁵. Dieselben bilden mit größter Leichtigkeit Cu- und Ni-Komplexe, und es zeigt sich, daß die zweite Carboxylgruppe eine ganz auffallende Erhöhung der Säurebeständigkeit der Komplexe mit sich bringt. Während die Cu- und Ni-Komplexe der analogen Monocarbonsäuren durch Eisessig weitgehend zersetzt werden, kann man aus den Dicarbonsäuren die Komplexe sogar in kochendem Eisessig herstellen. Befremdend war allerdings die Tatsache, daß die neuen Komplexe sich in ihrer Farbe von denen der Monocarbonsäuren nicht wesentlich unterscheiden.

Wir haben vorhin gesehen, daß die Ausfüllung der koordinativen Lücke, vor allem bei den Ni-Komplexen, einen sehr starken hypsochromen Effekt hervorruft. Wenn nun die neuen Komplexe tricyclische Struktur hätten, d. h. wenn die zweite Carboxylgruppe die vierte Koordinationsstelle am Nickel besetzt (entsprechend A), so wäre zu erwarten, daß die Komplexe violett oder karminrot wären.

¹¹ R. Kessler, unveröffentlicht.

Grundkörper	Cu-Komplex	Ni-Komplex
blauviolett**	olivgrün**
violett	grün
karminrot**	grün** + Py: karminrot
blaurot	(grün) + Py: blaurot

** = beständig gegen siedenden Eisessig

Nun sind sie aber grün und bei den meso-Cyan-körpern tritt mit Pyridin Farbumschlag nach karminrot ein, genau wie bei den Komplexen der Monocarbonsäuren. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß bei den Cu- und Ni-Komplexen der Dicarbonsäure die zweite Carboxylgruppe sich nicht an der Komplexbildung beteiligt, die Verbindungen also nur bicyclische Struktur haben (entsprechend B und C).

Bei den Komplexen der Dioxy- und Oxy-carboxyverbindungen^{5, 9, 12} ist das Bild ebenfalls nicht ganz klar. Zunächst beobachten wir wiederum, daß der

Ersatz von C₆H₅ durch CN stark hypsochrom wirkt und daß die Einführung einer Carboxylgruppe die Säurestabilität der Komplexe erhöht. Aus der Farbe der Cu-Komplexe ist ein Rückschluß auf die Struktur nicht möglich. Die Ni-Komplexe sind hier nicht mehr grün, sondern nur blauviolett bis sogar bordeauxrot. Dies würde dafür sprechen, daß sie tricyclische Struktur besitzen, aber sicher bewiesen ist diese Annahme nicht:

¹² R. von Tobel, Diss., Basel 1952.

Grundkörper	Cu-Komplex	Ni-Komplex
blauviolett	bordeauxrot
violett**	violett**
blau**	blauviolett**
blauviolett	braungrün + Py : violett

** = beständig gegen siedenden Eisessig

Wenn nun die zweite Carboxylgruppe nicht an der Komplexbildung teilnimmt und trotzdem eine auffallende Erhöhung der Säurestabilität eintritt, so muß man annehmen, daß ein Substituent auch indirekt die Beständigkeit der Komplexe beeinflussen kann. Wir haben deshalb eine Reihe substituierter Formazyle hergestellt, bei denen die Substituenten schon aus räumlichen Gründen sich an der Komplexbildung nicht beteiligen können. Eine Carboxylgruppe in *meta*-Stellung zur Formazankette ist ohne nennenswerten Einfluß. Dagegen stabilisiert eine zweite Carboxylgruppe in 6-Stellung die Komplexe schon deutlich. Sehr stark erhöht wird die Säurestabilität durch Einführung von Halogen, von Sulfo- und von Nitrogruppen in *o*- und *p*-Stellung zur komplexbildenden Hydroxylgruppe. Dabei nimmt die Säurestabilität zu in der Reihenfolge $\text{Cl} \rightarrow \text{SO}_3\text{Na} \rightarrow \text{NO}_2$ ¹³.

¹³ P. Stahel, Diss., Basel 1951; R. Ebrard, unveröffentlicht.

I

II

III

Säurebeständigkeit der Cu-Komplexe:

I = II III > I oder II

IV

V

VI

VII

Zunahme der Säurestabilität der Cu-Komplexe:
IV $\rightarrow$ V $\rightarrow$ VI $\rightarrow$ VII

Da es nicht gelungen war, einwandfrei zu ermitteln, ob die eben besprochenen Cu- und Ni-Komplexe bicyclisch oder tricyclisch gebaut sind, gingen wir nun zu den Co-Komplexen über¹². Das 3-wertige Co betätigt in seinen Komplexen immer und ausnahmslos KZ 6. Hier wird also die Analyse mit voller Sicherheit einen Rückschluß auf die Struktur zu lassen. Zweiwertiges Co betätigt je nach der Natur der Liganden und den äußeren Bedingungen KZ 4 oder auch 6. Wie bereits erwähnt, hatten Hunter und Roberts auch Co-Komplexe einfacher Formazyle hergestellt und festgestellt, daß sie sich vom 2-wertigen Co mit KZ 4 ableiten.

Wir fanden nun, daß auch die Komplexe der Formazyle mit einer *o*-ständigen Carboxyl- oder Hydroxylgruppe sich vom 2-wertigen Co mit KZ 4 ableiten¹². Die koordinative Lücke ist immer ausgefüllt mit Pyridin oder einem anderen Liganden.

Die Säurebeständigkeit dieser Komplexe ist wesentlich größer als diejenige der Cu- und Ni-Komplexe. Sie sind nämlich gegen siedenden Eisessig beständig.

Farbangaben betr. Lösungen in Py.

Die lang ersehnten tricyclischen Komplexe konnten wir nun tatsächlich fassen bei den Formazylen mit zwei *o*-ständigen komplexbildenden Gruppen¹². Über Zusammensetzung und Farbtöne der einfachsten Vertreter orientiert folgende kleine Zusammenstellung:

L = NH₃: λ_{max} 685 mμ (grün)
L = NC₅H₅: λ_{max} 697 mμ (olivgrün)

625 mμ (grün)
650 mμ (blaust. grün)

Säurebeständigkeit: *

**

L = NH₃: $\lambda_{\max}$ 665 m μ (grünst. blau)

L = NC₅H₅: $\lambda_{\max}$ 677 m μ (stumpf grün)

635 m μ (grünst. blau)⁹

Säurebeständigkeit: *

**

L = NH₃: $\lambda_{\max}$ 670 m μ (blaugrün)

L = NC₅H₅: $\lambda_{\max}$ 690 m μ (blaust. grün)

630 m μ (blau)

660 m μ (grünst. blau)

Säurebeständigkeit: *

**

* beständig gegen H₂SO₄ konz. gew. Temp.

** beständig gegen H₂SO₄ konz. bei 100°.

Die Analyse zeigt, daß auf 1 Atom Co ein Molekül Formazykörper und zwei Liganden kommen, entsprechend der KZ 6 des 3-wertigen Kobalts. Die Komplexe mit Pyridin als Ligand absorbieren bei längeren Wellen als diejenigen mit Ammoniak. Wir haben auch wasserhaltige Komplexe beobachtet. Geradezu frappant ist die Säurebeständigkeit dieser tricyclischen Verbindungen. Gegen konz. Schwefelsäure sind sie bei gewöhnlicher Temperatur sämtlich beständig, diejenigen mit *meso*-ständiger Cyangruppe sogar gegen Schwefelsäure bei 100°, wenigstens eine Zeit.

Die bicyclischen Komplexe sind zweifellos eben gebaut, wie in der Regel die Komplexe der schweren Elemente mit KZ 4. Man darf mit Sicherheit annehmen, daß in den tricyclischen Komplexen der Formazykörper vier Koordinationsstellen in der gleichen Ebene mit dem Co-Atom besetzt, während die beiden Liganden Pyridin oder Ammoniak sich an

den beiden Spitzen des Oktaeders in Diagonalstellung befinden:

Während die Komplexbildung mit Cu, Ni und Co sehr rasch verläuft, erfolgt sie mit Cr sehr viel schwieriger. Lange Zeit gelang es uns überhaupt nicht, Chromkomplexe zu isolieren, bis wir schließlich die interessante Methode von Holzach und Pfitzner¹⁴ anwandten, welche Komplexe von Azokörpern durch Erhitzen in Formamid herstellten. In diesem Lösungsmittel verläuft in der Hitze mit Chromfluorid die Komplexbildung in wenigen Augenblicken. Später fanden wir, daß man auch mit Trichlortripyridinchrom Chromkomplexe leicht erhält, ferner durch Erhitzen mit Natrium-chrom-salicylat¹⁵. Die Farbe der Chromkomplexe variiert sehr stark mit der Natur der mit dem Chrom verknüpften Liganden. Im allgemeinen sind die pyridinhaltigen Komplexe viel stumpfer als diejenigen aus Natrium-chrom-salicylat oder aus Chromfluorid und Formamid:

Diese einfachen Formazyle liefern demnach Farbtöne von blauröt bis laubgrün. Genauer untersucht sind bisher erst die mit Hilfe von Trichlortripyridinchrom erhaltenen Komplexe. Das Chrom betätigt stets die KZ 6. Bei den bicyclischen Komplexen ist eine Hydroxylgruppe durch Hauptvalenz an das

¹⁴ DRP. 715082.

¹⁵ A. Brulard, Diss., Basel 1951.

Grundkörper	Cr-Komplex aus Formamid + Chromfluorid	Aus $\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot \text{Py}_3$ in Pyridin
blaurot	braunrot
violett	braunrot
rotviolett	braunrot
blau	bräunlich grün
grün	grün
blaugrün	bräunlich grün
blau	blaugrün
grün	grün

Chrom gebunden, außerdem sind noch durch Nebenvalenz zwei Moleküle Pyridin addiert:

Der Aufbau der tricyclischen Chromkomplexe ist derjenigen der tricyclischen Co-Komplexe völlig analog:

Mit dem Studium der Komplexe mit anderen Me-

tallen, wie Aluminium, Quecksilber, Palladium, Calcium u. a. m., haben wir erst begonnen.

Bei der großen Intensität und vielfach auch schönen Reinheit der Nuance unserer Komplexe erscheint es interessant festzustellen, ob sich einzelne dieser Verbindungen als Farbstoffe verwenden lassen. In der Ciba A.G. sind eine Reihe von Versuchen in

dieser Richtung unternommen worden. Viele der untersuchten Komplexe zeichnen sich bei guter Lichtechtheit durch hervorragende Klarheit der Nuance aus. Einige Beispiele aus dem umfassenden Patent der Ciba A.G. seien angeführt¹⁶:

Farbe der Komplexe:
Cu: blau
Ni: bordeaux
Co: blau
Cr: grün

Cu-Komplex: sehr klares Rotviolett

Neuerdings hat sich die Firma Dupont die Anwendung von Cu-Komplexen mit Sulfonamidgruppen zum Färben von Nylon schützen lassen¹⁷.

Ein gewisses historisches Interesse dürfte die Tatsache besitzen, daß bereits vor rund 40 Jahren Formazylchromkomplexe zum Echtfärben der tierischen Faser aus saurem Bade empfohlen worden sind, ohne daß ihre Konstitution erkannt war. In dem für die Entwicklung der Neolanfarbstoffe grundlegend wichtigen DRP 116 379 wird neben Oxyazofarbstoffen auch das Kuppelungsprodukt von diazotiertem 4-Chlor-2-aminophenol mit Benzoylessig-*o*-carbonsäure ausgeführt. Das Patent spricht nur von Azofarbstoffen. Es hat sich nun ergeben¹⁸, daß dieses Produkt in Wirklichkeit ein Formazylkörper folgender Struktur ist:

Zahlreich dürften die Variationsmöglichkeiten zum Aufbau substantiver Formazylfarbstoffe mit oder ohne komplexbildende Gruppen sein. Wir haben das Gebiet schon an verschiedenen Stellen angeschnitten. Als Beispiel seien nur zwei unsymmetrische Typen angeführt:

blaurot; nachgekupfert blau.¹⁹

kupferrot; nachgekupfert dunkelbraun.¹⁶

Bei der großen Farbintensität der Komplexe kann man verschiedene der Formazyle als bequeme und sehr empfindliche Metallreagenzien benutzen. Wir begegnen Empfindlichkeiten z. B. gegenüber Zn und Cu bis zu 1:10 Millionen ohne Anwendung besonderer Hilfsmittel. Durch geeignete Substitution lassen sich die Nuancen und die Komplexbeständigkeit der Farbreaktionen in gewissen Grenzen beeinflussen. Als besonders geeignet haben sich *o,o'*-Dioxy-

¹⁷ Am. P. 2 662 074, 2 662 075.

¹⁸ R. Wizinger u. H. Herzog, *Helv. chim. Acta* **36**, 531 [1953].

¹⁶ Schw. P. 246 475 (16. 7. 45); F. P. 930 684 (16. 7. 46).

und *o*-Oxy-*o'*-carboxy-formazyle erwiesen^{13, 16, 20}, z. B.:

Zn: reinblau
Empfindlichkeit 1:10000000 bzw. 1:50000000

Zn: reinblau 1:10000000
Cu: blau, grünst. 1:10000000
Co: grün 1:5000000
Ag: rotviolett 1:1000000
Pd: reines grün 1:10000000

¹⁹ H. Herzog, Diss., Basel 1952.

²⁰ R. Wizinger, Angew. Chem. **61**, 33 [1949].

Trotzdem in unserem Arbeitskreise schon eine gewisse Anzahl von Teilgebieten untersucht wurde, harren doch noch viele Probleme komplextheoretischer, analytischer und koloristischer Art der gründlichen Behandlung. Wir werden also für längere Zeit noch vollauf zu tun haben.

Ich möchte nicht schließen, ohne allen meinen Mitarbeitern für ihre wertvolle Hilfe meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ganz besonderen Dank schulde ich aber der Ciba A.G. für die Bearbeitung dieses Gebietes in technischer Hinsicht und die großzügige Unterstützung meiner Arbeit.

²¹ J. H. Yoe, Analytica chim. Acta [Amsterdam] **6**, 526 [1952].

NOTIZEN

Die oxydative Spaltung der 3-Oxyanthranilsäure *

Von O. Wiss

Max-Planck-Institut für Biochemie und Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **9b**, 740—741 [1954]; eingeg. am 8. Okt. 1954)

Von Mitchell und Nyc¹ und Bonner² ist die 3-Oxyanthranilsäure (I) als Intermediärprodukt des Tryptophanstoffwechsels erkannt worden. Sie ist die Vorstufe der Nicotinsäure. 3-Oxyanthranilsäure kann auch in Chinolinsäure (II) umgewandelt werden³. Über den Mechanismus der Umwandlung, d. h. über die Spaltung des Benzolringes der Oxyanthranilsäure und den neuen Ringschluß zum Pyridinderivat ist nichts bekannt.

Es ist uns gelungen, im Enzymversuch ein primäres Spaltprodukt der Oxyanthranilsäure auf Grund seiner intensiven UV-Absorption nachzuweisen, die zur quantitativen Verfolgung der enzymatischen Reaktion verwendet werden kann. Die Verbindung zeigt, in Puffer von p_H 7,4 gelöst, ein Maximum bei 360 $m\mu$ und eine molare Extinktion von etwa 40 000 bis 50 000. Im neutralen und alkalischen Milieu ist sie instabil; durch An-

säuern verschiebt sich ihr Absorptionsmaximum nach dem kurzwelligen Bereich; anschließende Neutralisation hat eine Rückverschiebung zum langwelligen Bereich zur

Abb. 1. UV-Spektren des primären Spaltproduktes. 1 = neutral (p_H 7,4), 2 = sauer (p_H 3), 3 = neutralisiert.

Folge (Abb. 1). Dieses Verhalten spricht für das Vorhandensein einer Aminogruppe.

Das Spaltprodukt gibt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine Farb Reaktion. Zusatz von Natronlauge zum entstandenen Hydrazon liefert einen violetten Farbstoff. Das Dinitrophenylhydrazon konnte isoliert und durch

* Die Ergebnisse wurden am 21. 9. 1954 auf der Tagung der Physiologisch-chemischen Gesellschaft in Kiel vorgetragen, eine ausführliche Mitteilung erscheint in Hoppe-Seyler's Z. physiolog. Chem.

¹ H. K. Mitchell u. J. F. Nyc, Proc. nat. Acad. Sci. USA **34**, 1 [1949].

² D. Bonner, Proc. nat. Acad. Sci. USA **34**, 5 [1949]; C. Yanofsky u. D. Bonner, Proc. nat. Acad. Sci. USA **36**, 167 [1950].

³ B. S. Schweigert u. M. M. Marquell, J. biol. Chemistry **181**, 687 [1949]; L. M. Henderson u. C. B. Ramasarma, J. biol. Chemistry **181**, 199 [1949]; A. H. Bokman u. B. S. Schweigert, J. biol. Chemistry **186**, 153 [1950]; Arch. Biochem. **33**, 270 [1951].