

KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

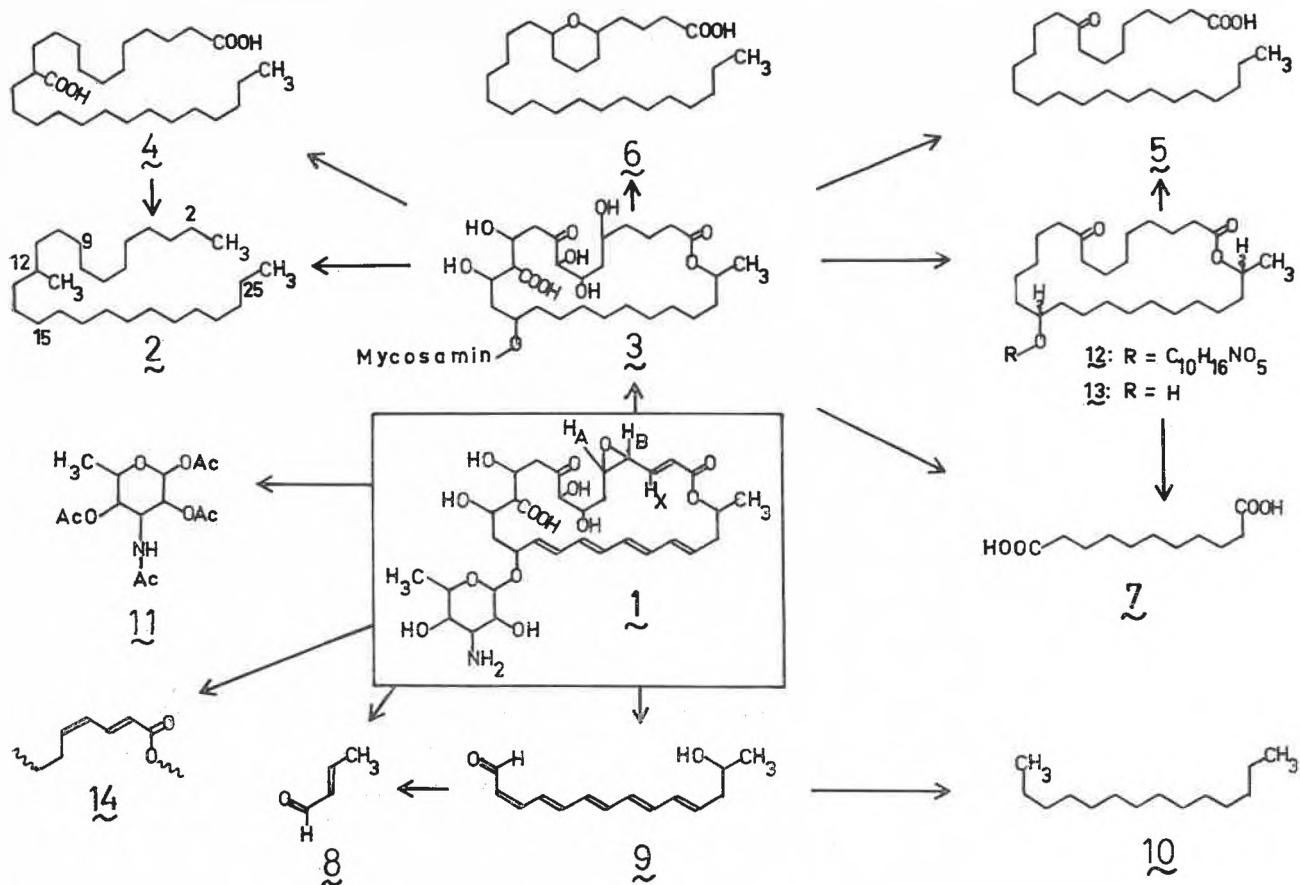
Über die Struktur von Pimaricin*

Eine erneute Strukturuntersuchung des Polyen-Antibiotikums Pimaricin hat zu Formel 1 geführt. Die Struktur ist in Einklang mit der Hypothese, der makrozykli-

sche Ring sei aus Acetateinheiten gebildet. Die früher vorgeschlagene Formel¹ stimmt nicht mit den neuen Ergebnissen überein und ist auch unvereinbar mit einer Acetatbiogenese.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Somerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 31. August 1963 in Sitten.

¹ J. B. PATRICK und R. P. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6689.



Das Kohlenstoffgerüst von Pimaricin wird durch Abbau als 12-Methylhexacosan, 2, bestimmt. Katalytische Reduktion ergibt Dodecahydropimaricin, 3, das mittels Lithiumaluminiumhydrid in ein Polyol übergeht. Mit Phosphortrioxid und Lithiumaluminiumhydrid erhält man daraus einen gesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Massenspektrum mit dem von synthetischem 12-Methylhexacosan identisch ist.

Elektrometrische Titration ($pK_{MCS} = 4,92$) und Herstellung kristalliner Alkalisalze beweisen die Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe in Pimaricin.

Bei katalytischer Hydrierung von Pimaricin in Eisessig bei 250 bis 300° und 200 Atm. bilden sich folgende drei Carbonsäuren:

- 2-Tetradecyldodecandionsäure, 4 (ergibt die Lage zweier Carboxylgruppen an C-1 und C-12).
- 9-Oxohexacosansäure, 5 (beweist die Anwesenheit einer Carbonylgruppe an C-9).
- 5,9-Epoxyhexacosansäure, 6 (weist auf eine Sauerstofffunktion an C-5 hin).

Die Strukturen der obengenannten Säuren wurden durch oxydativen Abbau und durch Massen- und NMR-Spektroskopie der Methylester bestimmt.

Pimaricin zeigt das UV-Spektrum eines «all-trans»-Tetraensystems ($\lambda_{max} = 279, 290, 303$ und $318 m\mu$; $\epsilon_{303} = 75000$). Erwärmung mit Natronlauge baut Pimaricin zu 13-Hydroxy-2, 4, 6, 8, 10-dodecapentaen-1-al, 9,

ab¹. Die Struktur wird durch folgende Tatsachen bewiesen. Im NMR-Spektrum tritt das Aldehydproton als ein Dublett bei $\delta = 9,46$ ($J = 8$ c/s) auf. Reduktion von 9 zu Tetradecan, 10, das massenspektrometrisch identifiziert wurde, bestimmt die Anzahl von Kohlenstoffatomen. Pimaricin, erst mit Natriumborhydrid reduziert, dann mit Natronlauge behandelt, bildet kein Pentaenaldehyd. Deswegen kann angenommen werden, 9 entstehe durch zwei konsekutive Retroaldolreaktionen. Folglich befinden sich in Pimaricin drei Hydroxylfunktionen an C-11, C-13 und C-15.

Kuhn-Roth-Oxydationen von Pimaricin und Dodecahydropimaricin ergeben nur Essigsäure. Die NMR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen zwei Drei-Protonen-Dublette bei $\delta = 1,17$ und $1,45$ (beide $J = 6$ c/s). Bei den Kuhn-Roth-Oxydationen werden aus Pimaricin keine gesättigten Dicarbonsäuren wie Bernstein- oder Glutarsäure gebildet; aus Dodecahydropimaricin erhielt man allerdings Undecandionsäure, doch keine höheren Homologen. Abbau von Pimaricin mit Ozon ergibt Crotonaldehyd.

Pimaricin, saurer Acetolyse unterworfen, ergibt Tetraacetylmicosamin, 11².

Katalytische Reduktion von Pimaricin in Eisessig bei 150° und 150 Atm. gibt Verbindung 12, deren Molekulargewicht massenspektrometrisch zu 637 bestimmt wurde.

² J. D. DUTCHER, D. R. WALTERS und O. WINTERSTEINER, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 995.

Durch milde Hydrolyse mit Salzsäure in wässrigem Aceton erhielt man das stickstofffreie Aglykon, 13 ($m/e = 424$). Das Aglykon wird mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu 9-Oxohexacosansäure, 5, abgebaut. Die NMR-Spektren von 12 und 13 besitzen beide bei $\delta = 1,18$ ein Dublett ($J = 6$ c/s) einer Methylgruppe und bei $\delta = 6,00$ ein Ein-Proton-Quadruplett. Der Lactonring muß also zwischen C-1 und C-25 geschlossen sein. Oxydation von 12 und 13 mit Chrom-VI-oxyd ergab Undecandionsäure; deswegen befindet sich der Mycosamin-Rest in Pimaricin an C-15.

Wie schon erwähnt, absorbiert Pimaricin bei katalytischer Hydrierung 6 Mol. Wasserstoff. Die letzten zwei werden von einem α, β -ungesättigten Lacton und von einem Epoxyd aufgenommen. Pimaricin absorbiert im UV bei $221 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 21000$); das Chromophor verschwindet nach Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator, bleibt aber unverändert bei Reduktion mit Natriumborhydrid. Da die C-1-Carboxylgruppe lactonisiert ist, muß die Doppelbindung sich zwischen C-2 und C-3 befinden.

Wenn man Pimaricin mit Kaliumjodid in Eisessig behandelt, werden größere Mengen Jod frei, was charakteristisch ist für 1,2-Epoxyde, konjugiert mit Carbonylgruppen oder Doppelbindungen³.

Bei dieser Reaktion bildet sich ein neues Chromophor, 14, $\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 26000$). Das NMR-Spektrum von N-Acetylpimaricin zeigt zwei Ein-Proton-Quadruplette, die den AB-Teil eines ABX-Systems repräsentieren,

³ S. BODFORSS, *Chem. Ber.* 49 (1916) 2801.

bei $\delta = 3,00$ und $3,40$. Diese sind den Epoxydprotonen zuzuordnen. Die beiden Quadruplette sind im Spektrum von N-Acetyldodecahydropimaricin nicht mehr vorhanden. Das Epoxyd befindet sich deswegen zwischen C-4 und C-5, konjugiert mit dem α, β -ungesättigten Lactonsystem.

N-Acetylpimaricin und N-Acetyldodecahydropimaricin verbrauchen beide 2 Mol. Natriumperjodat. Dabei werden keine flüchtigen Carbonylverbindungen gebildet. Da bei Oxydation von Pimaricin mit Chrom-VI-oxyd in Schwefelsäure oder mit Perjodat-Permanganat nach LEMIEUX-RUDLOFF keine Bernsteinsäure oder deren höhere Homologen entstehen, befindet sich an C-7, C-8 und C-9 ein Glycol-Acyloin-System.

Analysen und NMR-Spektren von Pimaricin schließen die Anwesenheit von Acyl- und anderen funktionellen Gruppen aus. Demnach besitzt Pimaricin Konstitutionsformel 1 mit einem 25 gliedrigen Lacton und ist ein Vertreter der Makrolid-Gruppe.

OLOF CEDER

Inst. für organisk kemi,
Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm 70 (Schweden)

J. M. WAISVISZ und M. G. VAN DER HOEVEN
Kon. Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek N.V.,
Delft (Holland)

R. RYHAGE

Lab. für Masspektrometri,
Karolinska Institutet, Stockholm 60 (Schweden)

Dosage par activation aux neutrons thermiques d'éléments traces dans les eaux et autres liquides, par formation d'isotopes à courte période*

1. Introduction

Depuis quelques années, l'analyse par activation a pris un rapide développement, particulièrement dans les centres possédant une pile atomique et dans les laboratoires en relation avec eux. Cette méthode présente l'avantage, pour plusieurs éléments, d'une grande sensibilité, d'une bonne précision lorsqu'il s'agit de traces et souvent d'une grande rapidité lorsqu'il est possible de réduire le nombre de séparations nécessaires.

Principe de l'analyse.

Echantillon (concentration inconnue)
↓
Générateur → Activation t → Décroissance t'
(réacteur)
→ Séparations radiochimiques → Mesure de l'activité At
(éventuelles)
GM : β
Spectromètre : γ
Compteur à scintillation : β, γ

* Résumé d'une communication présentée à l'assemblée de la Société Suisse de Chimie tenue à Sion le 31 août 1963.

Cette méthode d'analyse consiste à irradier, dans un flux de neutrons, l'échantillon dans lequel on veut déterminer les impuretés. Celles-ci étant alors transformées en isotopes radioactifs, il devient possible de les reconnaître (analyse qualitative) en déterminant les caractéristiques de cette radioactivité (type et énergie des rayonnements, et période de décroissance radioactive). On peut également « peser » ces impuretés (analyse quantitative) en mesurant l'activité des radioéléments ainsi formés, puisque cette activité est proportionnelle au poids des impuretés.

2. Dosage du Sodium, Magnésium et Chlore dans l'eau du lac Léman sans séparations chimiques

Les diverses étapes de l'analyse sont les suivantes :

1. Evaporation à sec de x litres d'eau.
2. Irradiation d'une partie du résidu (environ 0,1 g).
3. Irradiation d'un étalon: 50 ml d'une solution de NaCl 0,1 N; et 100 ml d'une solution d'acétate de magnésium contenant 1 g de Mg/l. Les irradiations ont été effectuées à Genève, au réacteur homogène A.G.N.

201 P de l'Institut de Physique. Les échantillons ont été soumis pendant 5 et 10 min à un flux de neutrons de $5 \cdot 10^9$ n/cm²·sec; le porte-échantillon est introduit dans le cœur de la pile au moyen d'une canne à laquelle il est fixé par un ruban adhésif.

4. Spectrométrie avec le spectromètre gamma SAIP modèle SAM 60, à 60 canaux, muni d'un cristal plat de NaI (TI), diamètre 7,5 cm, hauteur 7,5 cm.

Emetteurs gamma trouvés

Réactions	Energies (MeV)	Périodes
$^{26}_{12}\text{Mg} (n, \gamma) ^{27}_{12}\text{Mg}$	0,84 1,01	9,45 min
$^{23}_{11}\text{Na} (n, \gamma) ^{24}_{11}\text{Na}$	1,36 2,75	15 h
$^{37}_{17}\text{Cl} (n, \gamma) ^{38}_{17}\text{Cl}$	1,59 2,16	37,5 min

Dans les conditions d'irradiation, il ne se forme aucun autre radioisotope émetteur de gamma en quantité décelable.

Dosage du sodium

Une première méthode permettant d'éviter les séparations chimiques, consiste à laisser décroître les isotopes de courtes périodes (celles du ^{38}Cl et du ^{27}Mg). En effet, après un temps correspondant à 5 à 6 fois la période du ^{38}Cl , les activités dues au ^{27}Mg et au ^{38}Cl ont pratiquement disparu, ce qui permet de doser quantitativement le sodium au spectromètre gamma, sur le pic de 1,36 MeV, une correction est faite pour ramener l'activité de cet isotope au temps de sortie de la pile.

Dosage du magnésium et du chlore

La méthode par séparation instrumentale, nous permet de doser quantitativement et immédiatement après irradiation, les trois éléments activés. La mesure sur le photopic du ^{38}Cl (1,59 MeV) nous donne directement la teneur en chlore. Par contre, la détermination du ^{27}Mg est gênée par les interférences du ^{24}Na , et du ^{38}Cl ; mais un dispositif mécanique approprié nous permet de soustraire ces activités parasites, et l'activité du magnésium

est comparée à celle d'un étalon de concentration connue. On procédera de même pour le ^{24}Na en soustrayant les activités du ^{38}Cl et du ^{27}Mg .

Résultats

Cl: 1,4 – 1,6 mg/l,
Mg: 4,4 – 4,6 mg/l,
Na: 2,0 – 2,1 mg/l.

3. Dosage du Sodium dans le sang et l'urine

1. Minéralisation par HNO₃ concentré de 50 ml d'urine humaine, et de 20 ml de sang de bœuf.
2. Irradiation du résidu et de l'étalon dans les mêmes conditions que précédemment.
3. Spectrométrie gamma.

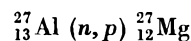
Le seul élément décelé est le ^{24}Na . La grande quantité de cet élément contenue dans les liquides biologiques est gênante pour le dosage d'autres éléments, c'est pourquoi, nous avons mis au point pour nos essais ultérieurs, une méthode de séparation du sodium sur résine échangeur de cations.

Résultats

Nous avons trouvé, 270 mg de Na dans 100 ml de sang, et 220 mg de Na dans 50 ml d'urine. Ces résultats correspondent avec les valeurs moyennes données dans les tables.

4. Sensibilité

La sensibilité est nécessairement limitée par le flux de la pile. Il est possible dans nos conditions d'activation de doser des quantités de 2 à 10 microgrammes de ces éléments. Dans certains cas, les neutrons rapides qui accompagnent toujours les neutrons thermiques peuvent produire des réactions parasites (n, p) et fausser les résultats. Ainsi, lors de dosages d'échantillons d'aluminium 99,998, nous avons trouvé 4 à 4,5 % de magnésium du à la réaction suivante:



J. SELZ, W. HAERDI et D. MONNIER

Laboratoires de Chimie Minérale,
de Chimie Analytique et de Microchimie
de l'Université. Ecole de Chimie de Genève

Isomerie des Dischwefeldifluorides *

Die in der vorangegangenen Veröffentlichung von F. SEEL und D. GÖLITZ¹ ausgesprochene Vermutung, daß Dischwefeldifluorid auf Grund seines IR-Spektrums als «Thio-thionylfluorid», S=SF₂, zu betrachten sei

(Symmetrie C_s, $\nu_1 = 715$, $\nu_2 = 757$, $\nu_3 = 533$, $\nu_4 = 333$, $\nu_5 = 693$, $\nu_6 = 417$ cm⁻¹), ist überraschend schnell durch Analyse des Mikrowellenspektrums von S₂F₂ bestätigt worden, das von R. L. KUCZKOWSKI und E. B. WILSON²

* Eingegangen am 23. September 1963. Vorläufige Mitteilung.

¹ F. SEEL und D. GÖLITZ, *Chimia* 17 (1963) 207.

² R. L. KUCZKOWSKI und E. B. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2028.

nach der Methode von H. DAVY³ und anderen⁴⁻⁸ aus Silberfluorid und Schwefel dargestellt worden ist. Die Identität des von den genannten Arbeitsgruppen untersuchten, nach sehr verschiedenen Methoden dargestellten Produktes beweisen gut übereinstimmende Massenspektren.

Im Gegensatz zu den einander in sehr befriedigender Weise ergänzenden Mitteilungen der genannten Autoren steht eine Veröffentlichung von O. GLEMSE, W. D. HEUSSNER und A. HAAS⁹, in der darüber berichtet wird, daß aus Silberfluorid und Schwefel hergestelltes Dischwefeldifluorid eine sehr unbeständige Verbindung ist, die bereits bei tiefen Temperaturen spontan und quantitativ in Schwefel und Schwefeldifluorid, SF₂, zerfällt. Diese Art der Spaltung des S₂F₂-Moleküls unter Erhaltung der Gesamtzahl der S-S- und S-F-Bindungen erscheint im Falle des Thiothionylfluorids energetisch unmöglich, weil sowohl aus dem IR- als auch aus dem Mikrowellenspektrum hervorgeht, daß die S-S-Bindung in SSF₂ wesentlich stärker ist als eine S-S-Einfachbindung, ja ebenso stark ist wie die Doppelbindung im S₂-Molekül; d. h. die Reaktion S=SF₂ → 1/8 (S-)₈ + SF₂ kann nicht verlaufen. (Anders liegen die Verhältnisse bei der Zersetzung von Thiothionylfluorid in S₈ und SF₄¹; denn hier entstehen aus 2 Doppelbindungen 3 Einfachbindungen: 2 S=SF₂ → (S-S-S-) + SF₄.)

Dieser Widerspruch veranlaßte uns zu einer erneuten eingehenden Untersuchung der Umsetzung von Schwefel mit Silberfluorid. Auf Grund der genauen Kenntnis des IR-Spektrums des aus S₂Cl₂ und KF dargestellten Thiothionylfluorids¹, konnten wir nunmehr feststellen, daß außer diesem und Schwefeltetrafluorid bei der Reaktion von Schwefel mit AgF noch das S₂F₂-Isomere «Difluordisulfan», F-S-S-F, entsteht.

Difluordisulfan ist ebenso wie Thiothionylfluorid farblos. (Die Umsetzung von AgF mit S liefert auch in geringer Menge ein nur bei tiefen Temperaturen beständiges orangefarbiges Produkt¹⁰). Bei 10 cm Schichtdicke zeigt das IR-Spektrum von FSSF bis 10 mm Hg Gasdruck nur

³ H. DAVY, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 103 (1813) 277.

⁴ G. GORE, *Chem. News* 24 (1871) 291.

⁵ M. CENTNERSWER und C. STRENK, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 56 (1923) 2249, 58 (1925) 914.

⁶ M. TRAUTZ und K. EHRMANN, *J. prakt. Chem.* 142 (1925) 79.

⁷ W. LUCHSINGER, Diss. TH Breslau 1935, S. 36.

⁸ L. M. DUBNIKOV und N. I. ZORIN, *J. allg. Chem. (russ.)* 17 (1947) 185.

⁹ O. GLEMSE, W. D. HEUSSNER und A. HAAS, *Naturwiss.* 50 (1963) 402.

zwei starke Absorptionsbanden im NaCl und CsBr-Bereich bei 713 cm⁻¹ ~ ν_s (SF) und 680 cm⁻¹ ~ ν_{as} (SF), die einen wesentlich geringeren Abstand haben als die SF-Banden in Thionylfluorid (58 cm⁻¹) und Thiothionylfluorid (64 cm⁻¹). Außerdem ist die erste Bande, ν_s (SF), im Gegensatz zu den gleich starken SF-Banden von SOF₂ und SSF₂ wesentlich schwächer als die zweite. Das IR-Spektrum von FSSF läßt also darauf schließen, daß dessen Moleküle die Konfiguration C₂ («Gauche»-Struktur) mit starker Annäherung an C_{2h} (planare *trans*-Struktur) haben. Beide S₂F₂-Isomere unterscheiden sich auch durch ihre Massenspektren.

Difluordisulfan steht bezüglich seiner Flüchtigkeit zwischen Schwefeltetrafluorid (Sdp. -38°C) und Thiothionylfluorid (-11°C); es siedet bei etwa -30°. Sehr auffällig ist, daß FSSF im Gegensatz zu SSF₂ Glas bei Raumtemperatur kaum angreift. (Möglicherweise hatten M. TRAUTZ und K. EHRMANN⁶ sowie L. M. DUBNIKOV und N. I. ZORIN⁸, welche diese Eigenschaft von S₂F₂ bestätigen, im Gegensatz zu W. LUCHSINGER⁷, der dies bezweifelt, reineres Difluordisulfan in Händen.) Auch in anderer Hinsicht unterscheiden sich die beiden S₂F₂-Isomeren durch ihr chemisches Verhalten. So wird FSSF im Gegensatz zu SSF₂ durch flüssiges Distickstofftetroxyd rasch zu Nitrosylfluorsulfonat, NOSO₃F oxydiert. (Flüssiges SSF₂ läßt sich unzersetzt mit flüssigem N₂O₄ mischen; erst bei höheren Temperaturen reagiert das Gasgemisch zu SO₂, SOF₂, SO₂F₂ und NO.) Ein spontaner Zerfall des Difluordisulfans bei niedrigen Temperaturen konnte (in Übereinstimmung mit früheren Angaben^{6,8}) nicht beobachtet werden. Alkalimetallfluorid katalysiert die Umwandlung von FSSF in SSF₂. Die Stabilitäts-Sequenz der nunmehr gut bekannten niederen Schwefelfluoride ist: 2 FSSF < 2 SSF₂ < 3/8 S₈ + SF₄.

Die Existenz des Difluorsulfans, FSSF, konnte inzwischen auch durch Mikrowellenspektroskopie nachgewiesen werden¹¹.

¹⁰ Offensichtlich handelt es sich hierbei um festes (polymeres?) Dischwefelmonoxyd, S₂O, das als gasförmiges Monomeres SSO als Produkt der Umsetzung von FSSF mit Glas bei niederen Drucken IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann (Anm. bei der Korrektur).

¹¹ R. L. KUCZKOWSKI, Privatmitteilung an die Autoren (Zusatz bei der Korrektur).

F. SEEL und R. BUDENZ

Institut für anorganische Chemie
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Bestimmung der Bildungskonstanten der o-Phenylendiamin-Kupfer(II)-Komplexe in wäßriger Lösung*

Summary

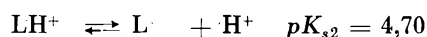
Complex formation between cupric ion and o-phenylenediamine has been studied by means of spectrophotometric and potentiometric measurements. The results obtained by the two methods are in good agreement. For the formation constants

* Eingegangen am 5. Oktober 1963.

of the two in aqueous solution existing complexes Cu(II)L and Cu(II)L₂ the values log K₁ = 4,43 ± 0,05 and log K₂ = 3,75 ± 0,03 (T = 25°C, I = 0,4) have been established.

In einigen kürzlich veröffentlichten Arbeiten wird o-Phenylendiamin als Substrat für metallionenkatalysierte Oxydationen mit Sauerstoff und Wasserstoffper-

oxyd verwendet¹⁻³. Im Hinblick auf weitere derartige Untersuchungen war es interessant, nähere Angaben über Komplexbildungsreaktionen von *o*-Phenylendiamin in wäßriger Lösung zu erhalten⁴. Wir fanden, daß für die Bestimmung der Bildungskonstanten der Kupfer(II)-*o*-Phenylendiaminkomplexe sowohl potentiometrische als auch spektrophotometrische Verfahren in Frage kommen. Über UV-Absorptionsspektren und Basizität des Liganden liegen in der Literatur zahlreiche Angaben vor⁵⁻⁸. Die Resultate stimmen mit Ausnahme derjenigen in einer 1963 erschienenen Arbeit⁸ sehr gut miteinander überein und decken sich überdies mit unseren eigenen Messungen, die folgende Resultate ergaben:



$$\epsilon_1 = 2,9 \cdot 10^3 \quad \epsilon_2 = 1,6 \cdot 10^3 \quad \epsilon_3 = \text{etwa } 80$$

Die hierbei verwendeten Abkürzungen und Symbole bedeuten:

L = C₆H₄(NH₂)₂, LH⁺ = C₆H₄NH₂NH₃⁺, LH₂⁺⁺ = C₆H₄(NH₃)₂⁺⁺
 ϵ_1 = molarer Extinktionskoeffizient von L im Absorptionsmaximum bei $\lambda = 287 \text{ m}\mu$ in 1 Mol⁻¹ cm⁻¹, entsprechend ϵ_2 und ϵ_3 = Extinktionskoeffizienten von LH⁺ bzw. LH₂⁺⁺.

Die potentiometrischen Messungen wurden mit einem «Methrom» Potentiometer E 187 unter Verwendung einer kombinierten Glaselektrode «Methrom» EA 121 X durchgeführt. Für die spektrophotometrischen Untersuchungen benutzten wir ein «Beckmann» Spektrophotometer DB mit automatischem Schreiber «Varicord», Mod. 43. Die Messungen wurden in 1-cm-Quarzküvetten durchgeführt. Die Titrationsen führten wir in einem thermostatisierten «Methrom»-Titriergesäß durch. Der Küvettenraum des Spektrophotometers war ebenfalls thermostatisiert. Die Temperatur wurde bei allen Messungen konstant auf 25 ± 1°C gehalten. Zur Verhinderung der Autoxydation des *o*-Phenylendiamins spülten wir die Lösungen vor und während der Messung mit 99,99% Stickstoff, der zur Entfernung der Sauerstoffspuren durch eine saure V²⁺-Lösung hindurchgeleitet wurde.

Zur Herstellung der Lösungen verwendeten wir die folgenden Substanzen: *o*-Phenylendiamin Merck, Schmelzpunkt 102°C, CuSO₄ · 5 H₂O p. A. Merck, KNO₃ p. A. Merck, NaClO₄ p. A. Fluka sowie Titrisol Merck für eingestellte Säure- und Basenlösungen. Die *o*-Phenylendiaminlösung wurde vor jeder Messung neu hergestellt, da sie relativ unbeständig ist. Annähernd konstante Ionenstärke erhielten wir durch Zugabe von 0,4-M NaClO₄ bei den spektrophotometrischen, bzw. 0,4-M KNO₃ bei den potentiometrischen Messungen.

Zur Bestimmung der zweiten Säuredissoziationskonstanten des Liganden wurde eine 10⁻²-M-Lösung mit einem Überschuß an 0,1-M HNO₃ versetzt, dann mit 0,1-M NaOH titriert und aus der so erhaltenen Titrationskurve direkt pK_{s2} abgelesen.

¹ S. FALLAB, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8 (1958) 631.

² S. FALLAB, *Chimia* 15 (1961) 576.

³ S. FALLAB und H. ERLÉNMEYER, *Experientia* 19 (1963) 374.

⁴ Bisher ist nur die Isolierung von *o*-Phenylendiaminkomplexen als Festkörper näher untersucht worden, z. B. W. HIEBER *et al.*, *Z. anorg. allg. Chem.* 180 (1929) 89, woraus wir keine Hinweise auf die auszuführende Arbeit entnehmen konnten.

⁵ R. KUHN und F. ZUMSTEIN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 1926, 496.

⁶ L. DOUB und J. M. VANDENBELT, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2414.

⁷ T. ANNO und A. SADÔ, *Bull. Chem. Soc. Japan* 29 (1956) 620.

⁸ P. K. GALLAGHER, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 807.

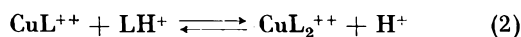
Um die erste Säuredissoziationskonstante und die Absorptionsspektren der verschiedenen protonierten Formen des *o*-Phenylendiamins zu ermitteln, haben wir bei verschiedenen pH-Werten im Bereich 0,1-N NaOH bis 3-N HClO₄ das Absorptionsspektrum einer 2,5 · 10⁻⁴-M-Lösung im Wellenlängenbereich $\lambda = 320 - 260 \text{ m}\mu$ aufgenommen.

Zur potentiometrischen Bestimmung der Komplexbildungskonstanten wurde eine 10⁻²-M-*o*-Phenylendiaminlösung mit einem Überschuß an 0,1-N HNO₃ versetzt und mit 0,1-N NaOH titriert. Aus den in gleicher Weise unter Zusatz von Cu⁺⁺ erhaltenen Titrationskurven bestimmten wir den Mehrverbrauch an NaOH. Die Cu⁺⁺-Konzentration war immer klein gegenüber der Ligandenkonzentration.

Die spektrophotometrische Bestimmung der Komplexbildungskonstanten beruht auf der Beobachtung, daß die Extinktion wäßriger *o*-Phenylendiaminlösungen beim charakteristischen Absorptionsmaximum bei $\lambda = 287 \text{ m}\mu$ nach Zugabe von Cu⁺⁺-Ionen stark abnimmt. Die Extinktion von verdünnten Cu⁺⁺-Lösungen ist bei dieser Wellenlänge zu vernachlässigen, ebenso die Extinktion des als Neutralsalz zugegebenen NaClO₄. Wird Cu⁺⁺ bei pH zwischen 4 und 5 in etwa zehnfachem Überschuß zu *o*-Phenylendiaminlösung gegeben, strebt die Extinktion bei weiterem Zufügen von Cu⁺⁺ einem von Null verschiedenen Grenzwert zu, aus dem der Extinktionskoeffizient des an Cu⁺⁺ gebundenen Liganden berechnet werden kann, da unter diesen Bedingungen praktisch alles *o*-Phenylendiamin an Cu⁺⁺ gebunden vorliegt. – Wir fügten aus einer 3-ml-Bürette zu 100 ml einer 10⁻⁴-M-Cu⁺⁺-Lösung genau abgemessene Mengen 10⁻²-M-*o*-Phenylendiaminlösung. Durch Zugabe von verdünnter HClO₄ bzw. NaOH wurde ein bestimmter pH-Wert im Bereich 4–5 eingestellt. Dann ermittelten wir die Extinktion der Lösung bei $\lambda = 287 \text{ m}\mu$. Bei allen Messungen war die Ligandkonzentration groß gegenüber der Cu⁺⁺-Konzentration.

Nach BJERRUM^{9,10} berechneten wir aus den experimentellen Daten die Bildungsfunktion $\bar{n} = f([L])$, wobei \bar{n} gleich der Anzahl Ligandenmoleküle pro Cu⁺⁺-Ion und [L] gleich der Konzentration an freiem Ligand ist. Da alle Messungen bei pH-Werten größer als 3 durchgeführt wurden, ergab sich eine wesentliche Vereinfachung für diese Berechnungen: [LH₂⁺⁺] ist zu vernachlässigen, so daß sich die totale Ligandenkonzentration [L]_t in metallfreien Lösungen nur aus [L] und [LH⁺] zusammensetzt. Da die Messungen bei hoher konstanter Ionenstärke durchgeführt wurden, konnten mit guter Näherung an Stelle der Aktivitäten Konzentrationen in die Rechnung eingesetzt werden.

Der bei der potentiometrischen Methode experimentell ermittelte Mehrverbrauch an NaOH beruht auf den Reaktionen (1) und (2) und ist somit dem durch die Komplexbildung verbrauchten LH⁺ äquivalent zu setzen. Nach Berücksichtigung der Basizität des Liganden (3) erhalten wir aus dieser Beziehung die Ausdrücke (4) und (5) zur Berechnung der Bildungsfunktion.



$$K_{s2} = [\text{H}^+] [\text{L}] / [\text{LH}^+] \quad (3)$$

⁹ J. BJERRUM, *Metal Amine Formation in Aqueous Solution*, Kopenhagen 1941.

¹⁰ H. L. SCHLÄFER, *Komplexbildung in Lösung*, Berlin 1961.

$$\bar{n} = \frac{\Delta [\text{NaOH}] \left(1 + \frac{K_{s2}}{[\text{H}^+]}\right)}{[\text{Cu}^{++}]_t} \quad (4)$$

$$[\text{L}] = \frac{[\text{L}]_t - \bar{n} [\text{Cu}^{++}]_t}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{s2}}} \quad (5)$$

Bei der spektrophotometrischen Methode beruht die beobachtete Abnahme der Extinktion E_{287} darauf, daß das komplex gebundene *o*-Phenylendiamin viel schwächer absorbiert als das freie. Wir berechneten den molaren Absorptionskoeffizienten für komplex gebundenes L bei $\lambda = 287 \text{ m}\mu$ zu $\epsilon_4 = 4,8 \cdot 10^2$. Für die Extinktion der Lösungen, die Cu^{++} und *o*-Phenylendiamin enthalten, gilt die Beziehung (6). Die bekannte totale Ligandenkonzentration in diesen Lösungen setzt sich nach (7) zusammen. Aus den Gleichungen (6) und (7) leiten wir unter

$$E_{287} = [\text{L}] \epsilon_1 + [\text{LH}^+] \epsilon_2 + \bar{n} [\text{Cu}^{++}]_t \epsilon_4 \quad (6)$$

$$[\text{L}]_t = [\text{L}] + [\text{LH}^+] + \bar{n} [\text{Cu}^{++}]_t \quad (7)$$

Berücksichtigung der Basizität des Liganden (3) die Ausdrücke (8) und (9) zur Berechnung der Bildungsfunktion her.

$$[\text{L}] = \frac{E_{287} - [\text{L}]_t \epsilon_4}{\epsilon_1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{s2}} \epsilon_2 - \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{s2}}\right) \epsilon_4} \quad (8)$$

$$\bar{n} = \frac{[\text{L}]_t - [\text{L}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{s2}}\right)}{[\text{Cu}^{++}]_t} \quad (9)$$

Die graphische Auswertung der Bildungsfunktion als sogenannte Bildungskurve⁹ in der Form $\bar{n} = f(p[\text{L}])$, wobei $p[\text{L}] = -\log [\text{L}]$ ist, ergab gute Übereinstimmung der potentiometrischen und spektrophotometrischen Messungen, obschon mit stark verschiedenen Totalkonzentrationen an Cu^{++} und Ligand gearbeitet wurde. Die Bildungskurven zeigen die typischen Merkmale für Systeme, die 2 Komplexe der Zusammensetzung MeL und MeL_2 bilden⁹. Aus ihrem Verlauf können für die Komplexbildungskonstanten die Näherungswerte $K_1 = 4 \cdot 10^4$ und $K_2 = 4 \cdot 10^3$ abgelesen werden.

Mit Einführung der Bruttobildungskonstanten $\beta_1 = K_1$ und $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ kann die Bildungsfunktion in der Form (10) erhalten werden, die eine genauere Berech-

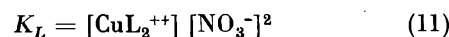
nung der Stabilitätskonstanten erlaubt⁹. Das lineare Gleichungssystem (10)

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) [\text{L}] \beta_1 + (\bar{n} - 2) [\text{L}]^2 \beta_2 = 0 \quad (10)$$

liefert für die bei unseren Experimenten eingehaltenen Bedingungen eindeutige Lösungen für β_1 und β_2 , wenn beliebige Punkte der Bildungskurve zur Berechnung verwendet werden. Die mit Hilfe von (10) erhaltenen Resultate sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefaßt.

	Potentiometrisch	Kolorimetrisch	Mittelwert
$\log K_1$	$4,46 \pm 0,01$	$4,40 \pm 0,02$	$4,43 \pm 0,05$
$\log K_2$	$3,76 \pm 0,02$	$3,75 \pm 0,02$	$3,75 \pm 0,03$

Die gute Übereinstimmung der durch zwei voneinander völlig unabhängigen experimentellen Verfahren erhaltenen Bildungskonstanten der Cu^{++} -*o*-Phenylendiaminkomplexe ist bemerkenswert. Die rasche Einstellung der Komplexbildungsgleichgewichte war für die Anwendung der beiden Methoden notwendige Voraussetzung, da nach längerer Zeit auch bei sorgfältigem Arbeiten Autoxidation des Liganden eintritt. Die Cu^{++} -*o*-Phenylendiaminkomplexe sind in Lösung überdies durch eine blau-violette Färbung feststellbar. Trotzdem sind Untersuchungsmethoden, die auf Absorptionsmessungen im sichtbaren Teil des Spektrums beruhen, weniger gut geeignet, denn die Extinktionen sind zu schwach. Beim Arbeiten in konzentrierteren Lösungen entstehen Niederschläge, deren Analyse in Übereinstimmung mit⁴ die Zusammensetzung $\text{CuL}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CuL}_2 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ergab. Diese Festkörper sind intensiv blau-violett gefärbt. Einige orientierende Versuche zeigten uns, daß das Löslichkeitsprodukt für diese Festkörper z. B. nach (11) zu formulieren ist. In 0,1-M KNO_3 -



Lösung bildet sich bei pH 6,0 ein Niederschlag, wenn die Konzentration an CuL_2^{++} größer ist als etwa $2 \cdot 10^{-3}$ -M.

Ein Vergleich mit den Stabilitätskonstanten der Kupfer(II)-Äthylendiaminkomplexe¹¹ zeigt, daß die *o*-Phenylendiaminkomplexe des Cu^{++} wesentlich weniger stabil sind, was auf Grund der geringeren Basizität der aromatischen $-\text{NH}_2$ -Gruppen ohne weiteres verständlich ist.

K. WÜTHRICH und S. FALLAB
Institut für anorganische Chemie
der Universität Basel

¹¹ J. BJERRUM und E. J. NIELSEN, *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 297. Für die Kupfer(II)-Äthylendiaminkomplexe wurden in 1-N KNO_3 bei $T = 25^\circ\text{C}$ die Stabilitätskonstanten ermittelt:
 $\log K_1 = 10,72$, $\log K_2 = 9,31$.