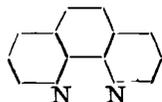


#### 434. Paul Pfeiffer und Kurt Quehl: Über einen neuen Effekt in Lösungen optisch-aktiver Substanzen (I. Mitteil.).

(Eingegangen am 30. September 1931.)

Als wir versuchten, optisch-aktive komplexe Zinksalze herzustellen, stießen wir auf einen unerwarteten optischen Effekt, der in folgendem kurz geschildert werden soll. Wir begannen mit der Darstellung von Tri-äthylendiamin-zinksalzen  $[\text{Zn en}_3]\text{X}_2$ , die sich bei genügender Stabilität, ähnlich wie die Tri-äthylendiamin-kobaltisalze,  $[\text{Co en}_3]\text{X}_3$ , in ihre optisch-aktiven Komponenten spalten lassen sollten. Es gelang uns zwar, aus dem Hydrat des Zink- $\alpha$ -campher- $\beta$ -sulfonats,  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6](\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$ , die Tri-äthylendiamin-Verbindung  $[\text{Zn en}_3](\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  zu erhalten, alle Versuche aber, dieses Salz durch fraktionierte Kristallisation in aktive Formen zu zerlegen, waren vergeblich.



Nun nahmen wir als Neutralteil  $\alpha$ -Phenanthrolin nebenstehender Formel; die Verbindung gab mit Zink-campher-sulfonat glatt das in schönen, fast farblosen Nadeln kristallisierende Komplexsalz  $[\text{Zn phen}_3](\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$ ,  $7 \text{ H}_2\text{O}$ , das sich gut aus 90-proz. wäßrigem Aceton fraktioniert umkristallisieren ließ. Während nun eine Lösung von  $1/1000$  Mol campher-sulfonsaurem Zink in 25 ccm Wasser, im 2.2-dm-Rohr für gelbes Licht, den Drehungswert von  $\alpha = +0.93^\circ$  gab<sup>1)</sup>, zeigte das auskristallisierte Komplexsalz unter den gleichen Bedingungen einen Drehungswert, der bei mehrfachen Messungen um  $0^\circ$  schwankte. Dieser Wert blieb beim Fraktionieren des Salzes erhalten.

Wir glaubten schon, die gesuchte Spaltung erreicht zu haben, als es sich zeigte, daß das aus der Fraktion I des umkristallisierten Campher-sulfonats ( $\alpha = 0.03^\circ$ )<sup>2)</sup> mit Bromkalium abgeschiedene Bromid  $[\text{Zn phen}_3]\text{Br}_2$ ,  $7 \text{ H}_2\text{O}$  völlig inaktiv war. Auch das mit Kaliumnitrat gefällte Nitrat der Reihe:  $[\text{Zn phen}_3](\text{NO}_3)_2$ ,  $7 \text{ H}_2\text{O}$  zeigte keine Aktivität. Angeregt durch die Tatsache, daß schon das nicht umkristallisierte Campher-sulfonat einen Drehungswert von fast 0 hat, gingen wir nun so vor, daß wir zur Lösung von Zink-campher-sulfonat in Wasser ( $1/1000$  Mol. in 25 ccm wäßriger Lösung zeigten den Drehungswert  $\alpha = +0.92^\circ$ ) die 3-fach molekulare Menge Phenanthrolin gaben, die sich unter Bildung des Komplexsalzes glatt auflöste<sup>3)</sup>, und dann sofort, ohne erst das Komplexsalz zu isolieren, die Drehung bestimmten. Der Drehungswert war auf  $0.09^\circ$  gefallen! Um solch einen tiefen Drehungswert zu erhalten, war es also gar nicht nötig, das Komplexsalz vorher auskristallisieren zu lassen und dann wieder zu lösen. Daß der Drehungs-Abfall nicht etwa durch eine Racemisierung der Campher-sulfonsäure bedingt war, geht daraus hervor, daß sich aus der Lösung wieder aktive Säure herausholen ließ.

Wir gingen nun dazu über, einerseits die Säure-Komponente, andererseits den Liganden abzuändern. Als neue Säure-Komponente wurde  $\alpha$ -Brom- $\pi$ -campher-sulfonsäure gewählt. Das in farblosen Blättchen kristallisierende Zinksalz der Säure:  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6](\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr})_2$  zeigte einen Drehungswert (unter den üblichen Bedingungen) von  $\alpha = +4.55^\circ$ . Dieser Wert

<sup>1)</sup> Die Temperatur betrug bei unseren Messungen stets 18—20°.

<sup>2)</sup> Es wurden bei den Aktivitäts-Messungen stets die gleichen Bedingungen eingehalten.

<sup>3)</sup> Das Gesamtvolum betrug wieder 25 ccm.

stieg auf  $\alpha = +8.44^\circ$ , nahm also außerordentlich stark zu, als wir zu je 1 Mol Zinksalz in wäßriger Lösung 3 Mole Phenanthrolin setzten<sup>4)</sup> und so das Komplexsalz  $[\text{Zn phen}_3](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr})_2$  erzeugten.

Wir finden also beim Campher-sulfonat ein starkes Fallen, beim Bromcampher-sulfonat ein starkes Steigen des Drehungswertes, sobald sich die komplexen Phenanthrolin-zink-salze bilden. Dieser Gegensatz erinnert an die Tatsache, daß sich Campher-sulfonsäure und Bromcampher-sulfonsäure bei der Spaltung komplexer Kobaltisalze meist entgegengesetzt verhalten, indem immer dann, wenn mit der einen Säure die *d*-Komponente ein gut kristallisiertes Salz gibt, mit der anderen Säure die *l*-Komponente ein solches Verhalten zeigt.

Als dritte aktive Säure nahmen wir Chinasäure, stellten das Zinksalz  $\text{Zn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dar, dessen Drehungswert  $\alpha = -1.56^\circ$  betrug, und setzten zur Lösung des Salzes wieder pro 1 Mol<sup>5)</sup> 3 Mole Phenanthrolin zu. Der Drehungswert fiel dann auf  $-1.21^\circ$ ; also auch hier wieder eine Drehungsänderung, die allerdings erheblich geringer als in den obigen Fällen ist.

Um den Einfluß verschiedener Liganden auf die Drehungswerte festzustellen, ersetzten wir zunächst das Phenanthrolin durch das nahverwandte  $\alpha, \alpha$ -Dipyridyl. Ein Zusatz von 3 Molen Dipyridyl zu 1 Mol Zinkcampher-sulfonat<sup>2)</sup> ließ die Drehung der wäßrigen Lösung von  $+0.92^\circ$  auf  $+0.62^\circ$  fallen, ein Zusatz von 3 Molen Dipyridyl zu 1 Mol Zinkbromcampher-sulfonat<sup>6)</sup> ergab einen Anstieg des Drehungswertes von  $+4.53^\circ$  auf  $+4.97^\circ$ .  $\alpha, \alpha$ -Dipyridyl stellt sich also ganz dem  $\alpha$ -Phenanthrolin an die Seite, nur sind die Effekte geringer.

Im Gegensatz aber zum  $\alpha, \alpha$ -Dipyridyl und  $\alpha$ -Phenanthrolin beeinflussten Pyridin und Ammoniak die Drehungswerte des Zinkcampher-sulfonats und des Zinkbromcampher-sulfonats innerhalb der Fehlergrenzen überhaupt nicht; auch Äthylendiamin war ohne Wirkung.

Wohl selbstverständlich ist der Befund, daß man die starke Beeinflussung des Drehungswertes durch Phenanthrolin auch dann erhält, wenn man statt des Zinksalzes der Bromcampher-sulfonsäure deren Ammoniumsalz nimmt und zur wäßrigen Lösung Zinksulfat fügt. Man erspart sich so die Darstellung und Reinigung des Zinkbromcampher-sulfonats. Unter diesen Versuchsbedingungen wurde noch festgestellt, daß der gefundene Effekt für Wellen verschiedener Länge gilt.

Als zu  $\frac{2}{1000}$  Mol Ammoniumbromcampher-sulfonat +  $\frac{1}{1000}$  Mol Zinksulfat in wäßriger Lösung mit den Drehungswerten<sup>9)</sup>:  $\alpha_C = 3.69^\circ$ ,  $\alpha_D = 4.86^\circ$ ,  $\alpha_{546.3} = 6.05^\circ$   $\frac{3}{1000}$  Mol Phenanthrolin gegeben wurden, stiegen die Drehungswerte<sup>7)</sup> auf:  $\alpha_C = 6.65^\circ$ ,  $\alpha_D = 8.65^\circ$ ,  $\alpha_{546.3} = 10.62^\circ$ , also stets auf das etwa 1.8-fache der ursprünglichen Werte. Rechnen wir auf molekulare Drehungswerte des Bromcampher-sulfonsäure-Ions um, so erhalten wir folgendes Bild:

|                              | $[\text{M}]_C$ | $[\text{M}]_D$ | $[\text{M}]_{546.3}$ |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------------|
| ohne Phenanthrolin . . . . . | 210            | 276            | 344                  |
| mit Phenanthrolin . . . . .  | 378            | 491            | 604                  |

<sup>4)</sup> Wir nahmen  $\frac{1}{1000}$  Mol Zinksalz; das Lösungsvolumen betrug 25 ccm.

<sup>5)</sup> Es befanden sich dann in 25 ccm Lösung  $\frac{1}{1000}$  Mol Salz und  $\frac{3}{1000}$  Mol Phenanthrolin. <sup>6)</sup> 25 ccm der Lösung enthielten  $\frac{1}{1000}$  Mol Salz und  $\frac{3}{1000}$  Mol Dipyridyl.

<sup>7)</sup> Die Drehungswerte beziehen sich stets auf 25 ccm Lösung.

Das Ergebnis dieser Versuche besteht also in der Feststellung, daß sich die Drehungswerte der Zinksalze optisch-aktiver Säuren dann ganz erheblich ändern, wenn sich in ihren Lösungen Tri-dipyridyl- und vor allem Tri-phenanthrolin-zink-Ionen bilden. Diese Drehungs-Änderungen sind so stark, daß sie unmöglich auf Änderungen der elektrolytischen Dissoziation zurückgeführt werden können. Nach einigen Molekulargewichts-Bestimmungen zu schließen, geht die Dissoziation des Zinksalzes der Campher-sulfonsäure auf Zusatz von Phenanthrolin zwar etwas zurück, doch vermag ein solcher Rückgang, wenn man an den relativ geringen Einfluß denkt, der nach Walden<sup>8)</sup> bei brom-campher-sulfonsäuren Salzen eine fast völlige Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation ausübt, unsere großen Drehungs-Änderungen nicht zu erklären. Es hat durchaus den Anschein, daß die Drehungs-Änderungen auf die Entstehung neuer asymmetrischer Zentren zurückzuführen sind. Als solche können aber nur die oktaedrisch gebauten Ionen Tri-dipyridyl- und Tri-phenanthrolin-zink, welche ja asymmetrische Zinkatome enthalten, in Betracht kommen. Danach würde also das negative aktive Säure-Ion im komplexen positiven Zink-Ion optische Aktivität induzieren.

Um diese Vermutung einer ersten Prüfung zu unterziehen, haben wir festzustellen versucht, wie sich die positiven aktiven Basen-Ionen bei Gegenwart von komplexen Zink-Ionen verhalten. Als wir zu einer wäßrigen Lösung von  $\frac{1}{1000}$  Mol Cinchonin-Hydrochlorid<sup>9)</sup> vom Drehungswert  $\alpha = +5.24^\circ$   $\frac{1}{1000}$  Mol Zinksulfat<sup>10)</sup> gaben, änderte sich der Drehungswert kaum, er betrug dann  $\alpha = +5.29^\circ$ . Fügten wir aber jetzt  $\frac{3}{1000}$  Mol Phenanthrolin<sup>10)</sup> hinzu, so daß das Komplex-Ion  $[\text{Zn phen}_3]^{++}$  entstand, so sank der Drehungswert sofort auf  $-1.89^\circ$ , um dann allmählich den Wert  $-2.46^\circ$  anzunehmen. Durch Zusatz der berechneten Menge Natronlauge ließ sich aus dieser Lösung das Cinchonin unverändert ausfällen; das Filtrat war völlig inaktiv und gab mit festem Bromkalium in reichlicher Menge einen Niederschlag des Bromids  $[\text{Zn phen}_3]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ein Zeichen, daß sich wirklich auf Zusatz von Phenanthrolin das Tri-phenanthrolin-zink-Ion gebildet hatte.

Strychnin-Sulfat<sup>11)</sup> zeigte ein ganz analoges Verhalten wie Cinchonin-Hydrochlorid. Der Drehungswert von 25 ccm einer wäßrigen Lösung von 0.334 g Strychninsulfat und  $\frac{1}{1000}$  Mol Zinksulfat im Betrage von  $\alpha = -0.63^\circ$  erhöhte sich durch  $\frac{3}{1000}$  Mol Phenanthrolin sofort auf  $-2.20^\circ$  und stieg dann weiter auf  $-2.33^\circ$ . Eine Erhöhung der Strychninsulfat-Menge auf 0.468 g unter Beibehaltung der Konzentrationen der übrigen Substanzen ergab durch den Phenanthrolin-Zusatz eine Drehungs-Steigerung von  $\alpha = -0.85^\circ$  auf  $\alpha = -2.85^\circ$  (allmählich  $-3.02^\circ$ ). Wir sehen also, daß die Drehungswerte der positiven Alkaloid-Ionen außerordentlich stark durch die positiven Tri-phenanthrolin-zink-Ionen beeinflußt werden. Auch hier werden wir annehmen, daß diese starken Drehungs-Änderungen eine Folge des Auftretens aktiver Tri-phenanthrolin-zink-Ionen sind.

Danach würden also sowohl negative aktive Säure-Ionen, wie auch positive aktive Alkaloid-Ionen in geeigneten positiven Komplex-Ionen (mit asymmetrischen Metallatomen) optische Aktivität induzieren können.

<sup>8)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 15, 196 [1894].

<sup>9)</sup>  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>10)</sup> Das Lösungsvolumen betrug stets 25 ccm.

<sup>11)</sup>  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ .

Ob diese Anschauungen richtig sind, kann nur durch weitere Untersuchungen entschieden werden, die im Gange sind.

### Beschreibung der Versuche.

1. Hexaquo-zink- $\beta$ -campher-sulfonat,  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$ : Man löst *d*-Campher- $\beta$ -sulfonsäure (Reychlersche Säure) in Wasser, gibt überschüssiges Zinkcarbonat hinzu, erwärmt, bis sich kein Carbonat mehr löst, filtriert und dampft zur Krystallisation ein. Schöne, lange, farblose Nadeln, die aus Wasser umkrystallisiert und auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0.1501 g Sbst. verloren bei 120° 0.0258 g H<sub>2</sub>O. — 0.1248 g Sbst.: 0.0320 g ZnSO<sub>4</sub> (Abrauchen mit Schwefelsäure).

Ber. H<sub>2</sub>O 17.01, Zn 10.28. Gef. H<sub>2</sub>O 17.19, Zn 10.38.

2. Hexaquo-zink-brom-campher-sulfonat,  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr})_2$ : Man gibt zu einer Lösung von  $\alpha$ -brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonsaurem Ammonium in Wasser die 2–3-fach molekulare Menge Zinksulfat und dampft zur Krystallisation ein. Es scheiden sich farblose Blättchen aus, die aus Wasser umkrystallisiert und neben Chlorcalcium getrocknet werden.

0.1680 g Sbst. verloren bei 120–130° 0.0226 g H<sub>2</sub>O. — 0.2202 g Sbst.: 0.0448 g ZnSO<sub>4</sub>.

Ber. H<sub>2</sub>O 13.63, Zn 8.23. Gef. H<sub>2</sub>O 13.45, Zn 8.24.

3. Tri-äthylendiamin-zink- $\beta$ -campher-sulfonat,  $[\text{Zn en}_3](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$ , 1 H<sub>2</sub>O: Man gibt zur wäßrigen Lösung des Zinksalzes der  $\beta$ -Campher-sulfonsäure (s. unt. 1) die 3<sup>1/2</sup>-fach molekulare Menge 10-proz. wäßrigen Äthylendiamins, filtriert und läßt krystallisieren. Es scheiden sich farblose Nadeln aus, die man aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen 10-proz. Äthylendiamins umkrystallisiert. Das Salz gibt mit Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag, erst beim Kochen tritt Fällung ein. Schwefelwasserstoff fällt bei Gegenwart von Essigsäure schon in der Kälte.

0.1211 g Sbst. (luft-trocken) verloren im Vakuum bei 80° 0.0033 g H<sub>2</sub>O. — 0.1159 g Sbst.: 0.0263 g ZnSO<sub>4</sub>. — 3.094 mg Sbst.: 0.301 ccm N (19°, 754 mm).

Ber. Zn 9.01, N 11.58, H<sub>2</sub>O 2.48. Gef. Zn 9.19, N 11.29, H<sub>2</sub>O 2.73.

4. Tri-phenanthrolin-zink- $\beta$ -campher-sulfonat,  $[\text{Zn phen}_3](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$ , 7 H<sub>2</sub>O: Man gibt zur wäßrigen Lösung des Zink- $\beta$ -campher-sulfonats die 3<sup>1/2</sup>-fache molekulare Menge Phenanthrolin<sup>12)</sup>, schüttelt unter Erwärmen gut durch, filtriert und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Es scheidet sich dann das Komplexsalz in schönen, fast farblosen Nadeln aus. Ausbeute etwa 80% d. Th. Aus 90-proz. wäßrigem Aceton läßt sich das Salz gut umkrystallisieren. Natriumcarbonat gibt erst in der Wärme eine Fällung; Schwefelwasserstoff fällt bei Gegenwart von Essigsäure weder in der Kälte noch in der Wärme; Schwefelammonium gibt schon in der Kälte sofort einen Niederschlag (NH<sub>3</sub>-haltige Lösung).

<sup>12)</sup> Darstellung nach Hieber, B. 61, 2150 [1928].

0.1495 g Sbst. (luft-trocknes, rohes Salz) verloren im Vakuum bei 80° 0.0153 g H<sub>2</sub>O.  
 — 0.1565 g Sbst.: 0.0216 g ZnSO<sub>4</sub>. — 0.1140 g Sbst.: 0.0156 g ZnSO<sub>4</sub>. — 4.153 mg Sbst.:  
 0.240 ccm N (21°, 772 mm). — 4.963 mg Sbst.: 0.296 ccm N (18°, 766 mm). — 4.750 mg  
 Sbst.: 9.785 mg CO<sub>2</sub>, 2.40 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. Zn 5.48, N 7.04, H<sub>2</sub>O 10.55, C 56.28, H 5.74.

Gef. „ 5.59, 5.54, „ 6.82, 7.05, „ 10.23, „ 56.18, „ 5.65.

0.1873 g Sbst. (umkrystallisiert. Salz) verloren bei 80° im Vakuum 0.0199 g H<sub>2</sub>O.  
 — 0.1194 g Sbst.: 0.0166 g ZnSO<sub>4</sub>. — 4.00 mg Sbst.: 0.232 ccm N (19°, 766 mm).

Gef. Zn 5.63, N 6.84, H<sub>2</sub>O 10.62.

5. Tri-phenanthrolin-zink-bromid, [Zn phen<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub>, 7 H<sub>2</sub>O; Entsteht in ausgezeichneter Ausbeute, wenn man die kalt gesättigte, wäßrige Lösung des Campher-sulfonats der Reihe mit festem Bromkalium versetzt. Farblose Nadeln, die aus Wasser umkrystallisiert und luft-trocken analysiert werden.

0.1586 g Sbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.0226 g H<sub>2</sub>O. — 0.1145 g Sbst.: 0.0211 g ZnSO<sub>4</sub>. — 0.1222 g Sbst.: 0.0226 g ZnSO<sub>4</sub><sup>13)</sup>. — 4.693 mg Sbst.: 0.395 ccm N (23°, 752 mm). — 3.715 mg Sbst.: 0.302 ccm N (22°, 757 mm)<sup>13)</sup>.

Ber. Zn 7.34, N 9.43, H<sub>2</sub>O 14.14. Gef. Zn 7.46, 7.49, N 9.60, 9.36, H<sub>2</sub>O 14.22.

6. Tri-phenanthrolin-zink-nitrat, [Zn phen<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 7 H<sub>2</sub>O: Entsteht in guter Ausbeute analog dem Bromid der Reihe bei Anwendung von festem Kaliumnitrat als Fällungsmittel. Farblose Nadeln; leichter löslich in Wasser als das Bromid.

0.1174 g Sbst. (luft-trocken) verloren bei 100° im Vakuum 0.0172 g H<sub>2</sub>O. — 0.1288 g Sbst.: 0.0248 g ZnSO<sub>4</sub>. — 3.944 mg Sbst.: 0.453 ccm N (23°, 757 mm).

Ber. Zn 7.65, N 13.10, H<sub>2</sub>O 14.74. Gef. Zn 7.80, N 13.19, H<sub>2</sub>O 14.65.

7. Chinasäures Zink<sup>14)</sup>, Zn(O.CO.C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>(OH)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O: Man kocht eine wäßrige Lösung von Chinasäure mit überschüssigem Zinkcarbonat, bis sich kein Carbonat mehr löst, filtriert, dampft weitgehend ein und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol. Es scheiden sich in reichlicher Menge farblose, kleine Nadeln aus, die an der Luft getrocknet werden.

0.1250 g Sbst. verloren bei 100° im Vakuum 0.0092 g H<sub>2</sub>O. — 0.1164 g Sbst.: 0.0384 g ZnSO<sub>4</sub>.

Ber. Zn 13.53, H<sub>2</sub>O 7.46. Gef. Zn 13.36, H<sub>2</sub>O 7.36.

Bonn, Chem. Institut, September 1931.

<sup>13)</sup> Diese Werte beziehen sich auf ein Bromid, welches aus einer cinchonin-haltigen Lösung erhalten worden ist.

<sup>14)</sup> Nach Gortler, A. 359, 222 [1908], soll das Zinksalz wasser-frei sein.