

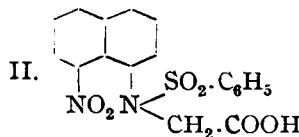
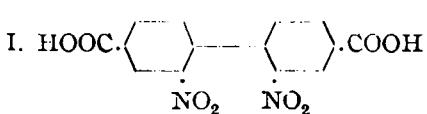
Diese Untersuchung wurde nur dadurch ermöglicht, daß Hrn. Prof. Barger, dem ich für die Gewährung der Arbeits-Möglichkeit und für wertvolle Ratschläge großen Dank schulde, eine Unterstützung von der Ella-Sachs-Plotz-Foundation, New York, zur Beschaffung des kostspieligen Materials gewährt wurde. Ferner möchte ich auch an dieser Stelle der Rockefeller-Foundation, die mir den Aufenthalt in Edinburgh ermöglichte, meinen besten Dank sagen.

**108. Paul Pfeiffer und Kurt Quehl:
Aktivierung von Komplexsalzen in wäßriger Lösung (II. Mitteil.).**

(Eingegangen am 20. Februar 1932.)

Wie wir vor kurzem mitgeteilt haben¹⁾, werden die Drehungswerte wäßriger Lösungen optisch aktiver Säure-Ionen dann stark geändert, wenn man die Komplex-Ionen $[Zn\ phen_3]^{++}$ und $[Zn\ dip_3]^{++}$ hinzufügt (phen = α -Phenanthrolin, dip = α, α -Dipyridyl). Diese Drehungsänderungen lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß unter dem Einfluß der aktiven negativen Säure-Ionen eine Aktivierung der komplexen positiven Zink-Ionen erfolgt, denen ja bei Zugrundelegung des Oktaeder-Schemas ein asymmetrischer Bau zukommt. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß die Hexaquo-zink-Ionen $[Zn(OH_2)_6]^{++}$, wie auch die Hexaammin-zink-Ionen $[Zn(NH_3)_6]^{++}$ die Drehung optisch-aktiver Säure-Ionen nicht beeinflussen. Eine ähnliche Wirkung wie die aktiven Säure-Ionen rufen auch Cinchonin-Monohydrochlorid und Strychnin-Sulfat her vor.

Inzwischen ist nun eine Mitteilung von Richard Kuhn erschienen, aus der hervorgeht, daß er in Gemeinschaft mit O. Albrecht²⁾ vor einiger Zeit gefunden hat, daß die 2,2'-Dinitro-diphensäure (I) in alkoholischer



Lösung durch Alkaloide aktiviert wird. Ferner hat uns vor kurzem Mills darauf aufmerksam gemacht, daß auch von ihm und Elliott³⁾ eine entsprechende Beobachtung gemacht worden ist. Die englischen Forscher konnten die Säure II in Chloroform-Lösung durch bloßen Zusatz von Brucin aktivieren⁴⁾.

Wir sehen also, daß bei drei ganz verschiedenen Verbindungs-Klassen ein und derselbe optische Effekt auftreten kann, was uns zeigt, daß ihm allgemeinere Bedeutung zukommt. Bei unseren Versuchen ist besonders bemerkenswert, daß sie sich auf rein wäßrige Lösungen beziehen, daß sie also unter Bedingungen durchgeführt sind, die nach der üblichen Auffassung

¹⁾ B. 64, 2667 [1931].

²⁾ A. 455, 272 [1927].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1201.

⁴⁾ Die Beobachtungen von Kuhn und Mills waren uns entgangen, da aus den Titeln der betreffenden Arbeiten nicht auf die oben angeführten Versuchs-Ergebnisse geschlossen werden konnte.

recht ungünstig sein sollten, denn das aktivierende Säure-Ion und das komplexe Metall-Ion sind in wässriger Lösung sicher nur zu einem ganz geringen Bruchteil zu einem undissoziierten Salz miteinander verbunden.

Im folgenden sollen zunächst unsere früheren Angaben über die induzierte Aktivität komplexer Zink-Ionen vervollständigt werden; dann wird auf die Aktivierung komplexer Cadmium-Ionen eingegangen.

a) Aktivierung komplexer Zinksalze.

Nachdem in der ersten Mitteilung die Aktivierung von je 1 Mol des komplexen Ions $[\text{Zn phen}_3]^{++}$ durch je 2 Mole Campher-sulfonsäure-Ion untersucht worden war⁵⁾, interessierte uns nun die Frage, wie sich der Aktivierungs-Effekt ändert, wenn die Konzentration des aktiven Säure-Ions vergrößert wird. Wir erhielten das folgende Resultat:

Lösungsvolumen 25 ccm; α = Drehungswert der Lösung des Ammonium-*d*-campher- β -sulfonats ohne Komplexsalz-Zusatz; α' = Drehungswert der Lösung des Ammonium-campher-sulfonats bei Gegenwart von $1/1000$ Mol $[\text{Zn phen}_3]\text{SO}_4$ %.

Campher-sulfonat	α	α'	$\alpha - \alpha'$
$2/1000$ Mole	+0.89°	$\pm 0^0$	0.89°
$5/1000$..	+2.25°	+0.83°	1.42°
$8/1000$..	+3.60°	+1.56°	2.04°

Die Drehung des aktivierte Komplex-Ions nimmt also mit wachsender Konzentration des aktiven Säure-Ions stark zu, so daß stets nur ein Bruchteil des Komplex-Ions aktiviert sein kann.

Nun untersuchten wir, ob auch dann eine Aktivierung des Zink-Komplexes erfolgt, wenn auf 1 Mol Zinksulfat nur 1 Mol Phenanthrolin in der Lösung vorhanden ist. Als aktivierendes Säure-Ion wurde diesmal das Ion der α -Brom- π -campher-sulfonsäure gewählt. Auf $1/1000$ Mol Zinksulfat in 25 ccm Wasser kamen jedesmal $2/1000$ Mole Ammonium-brom-campher-sulfonat:

	α -Werte (ohne phen-Zusatz)	α' -Werte (Zusatz von $1/1000$ Mol phen)	α'' -Werte (Zusatz von $2/1000$ Mol phen)	$\alpha' - \alpha$	$\alpha'' - \alpha$
α_C	+3.69°	+4.00°	+6.65°	0.31°	2.96°
α_D	+4.86°	+5.24°	+8.65°	0.38°	3.79°
α_{566}	+6.05°	+6.42°	+10.62°	0.37°	4.57°

Nach diesen Messungen ist beim Molekularverhältnis 1:1 von Zinksulfat und Phenanthrolin nur ein kleiner Aktivierungs-Effekt vorhanden, der weit geringer ist als der Effekt, der beim Molekularverhältnis 1:3 auftritt. Wären in der Lösung mit dem Molekularverhältnis 1:1 der Komponenten nur

⁵⁾ Ob man das fertige Komplex-Ion $[\text{Zn phen}_3]^{++}$ der Aktivierung unterwirft oder es bei Gegenwart der aktiven Säure-Ionen aus den Komponenten entstehen läßt, ist für den optischen Effekt gleichgültig.

⁶⁾ Beobachtet wurde stets im 2.2-dm-Rohr bei Zimmer-Temperatur. Wenn keine besonderen Angaben vorliegen, bezieht sich α stets auf die gelbe Na-Linie.

Ionen $[\text{Zn phen}(\text{OH}_2)_4]$ vorhanden, dann müßte allerdings unser optischer Effekt ganz verschwinden. Der vorhandene geringe Betrag zeigt, daß in der untersuchten Lösung ein Gleichgewicht herrscht, an dem außer den Ionen $[\text{Zn phen}(\text{OH}_2)_4]$ geringe Mengen der Ionen $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]$ und $[\text{Zn phen}_3]$ bestehen.

Über die Aktivierung der komplexen Zink-Ionen $[\text{Zn phen}_3]^{++}$ durch Alkalioide hatten wir in der ersten Arbeit mitgeteilt, daß Cinchonin-Monohydrochlorid und Strychnin-Sulfat stark aktivierend wirken. Um diesen Befund ganz sicher zu stellen, mußte nachgewiesen werden, daß bei unseren Versuchen nicht etwa ein Teil der Phenanthrolin-Moleküle der Komplex-Ionen $[\text{Zn phen}_3]^{++}$ durch Alkaloid-Moleküle ersetzt wird.

Es wurde daher aus einer Lösung, die neben $[\text{Zn phen}_3]\text{SO}_4$ Cinchonin-Hydrochlorid enthielt (Drehung ohne Zinksalz $+5.29^\circ$, mit Zinksalz -2.46°) das Cinchonin durch die berechnete Menge KOH ausgefällt⁸⁾, das Filtrat mit festem Bromkalium versetzt, der Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Die farblosen Nadeln erwiesen sich als das Komplexsalz $[\text{Zn phen}_3]\text{Br}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

0.0928 g Sbst.: 0.0172 g ZnSO_4 . — 3.087 mg Sbst.: 0.243 ccm N (20° , 753 mm).
Ber. Zn 7.34, N 9.43. Gef. Zn 7.51, N 9.09.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Cinchonin-Hydrochlorid enthaltende Komplexsalz-Lösung mit wenig Essigsäure angesäuert und dann direkt mit festem Bromkalium gefällt. Der Niederschlag erwies sich nach dem Umkristallisieren aus Wasser wieder als Tri-phenanthrolin-zinkbromid.

0.2584 g Sbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.0364 g H_2O .
Ber. für Heptahydrat 14.14, gef. 14.09 % H_2O .

0.1018 g wasser-freies Salz: 0.0214 g ZnSO_4 . — 5.490 mg wasser-freies Salz 5.032 ccm N (19° , 763 mm).
Ber. Zn 8.54, N 10.98. Gef. Zn 8.51, N 10.76.

Das Alkaloid tritt also nicht unter Verdrängung von Phenanthrolin in den Zink-Komplex ein; es liegt auch hier wieder eine induzierte Aktivierung vor.

In ähnlicher Weise ließ sich zeigen, daß die Drehungs-Änderung, die eine wäßrige Lösung von Strychnin-Sulfat durch die Ionen $[\text{Zn phen}_3]^{++}$ erfährt, ebenfalls nicht auf einem Eintritt des Alkaloids in das Komplex-Ion beruht, daß also auch hier eine Aktivierung des Ions $[\text{Zn phen}_3]^{++}$ stattfindet.

Daß sich Cinchonin-Monochlormethylat⁹⁾ ganz dem Cinchonin-Monohydrochlorid an die Seite stellt, hatten wir erwartet.

0.4350 g Cinchonin-Monochlormethylat in 25 ccm Wasser zeigten bei 21° einen Drehwert (im 2.2-dm-Rohr) von $\alpha = +8.60^\circ$; befand sich in dieser Lösung noch $1/1000$ Mol $[\text{Zn phen}_3]\text{SO}_4$, so war die Drehung nur noch $\alpha = +0.98^\circ$, so daß auf das Ion $[\text{Zn phen}_3]$ ein Drehungswert von 7.62° kam.

⁷⁾ Vielleicht auch Ionen $[\text{Zn phen}_2(\text{OH}_2)_2]^{++}$ (in der *cis*-Form).

⁸⁾ Die Drehung des so erhaltenen Cinchonins in salzsaurer Lösung zeigte, daß die Ausfällung quantitativ war.

⁹⁾ Darstellung des entsprechenden Jodmethylats nach Stahlschmidt, A. 90, 219. [1854].

Überrascht waren wir aber, als sich zeigte, daß Cinchonin-Dichlor-methylat¹⁰⁾ überhaupt keine Aktivierung hervorzurufen vermag.

Während 0.3 g Cinchonin-Dichlormethylat in 25 ccm Wasser bei 21° die Drehungswerte $\alpha_C = +3.16^\circ$ und $\alpha_D = +4.00^\circ$ zeigten, betrugen diese Werte bei Gegenwart von $\frac{1}{1000}$ Mol $[\text{Zn phen}_3]\text{SO}_4$: $\alpha_C = +3.13^\circ$ und $\alpha_D = +4.05^\circ$, waren also praktisch mit den ersteren identisch.

Hieraus folgt nun, im Gegensatz zu unserer früheren Ansicht, daß Alkaloidsalze ohne freien Amin-Stickstoff keinen Effekt ausüben. Es müssen also die Alkaloide selbst ausgezeichnete Aktivatoren sein.

Wir nahmen daher zu unseren Versuchen jetzt das in Wasser leicht lösliche Nicotin und erhielten in der Tat das gewünschte Resultat.

0.21 g Nicotin in 25 ccm wäßriger Lösung zeigten bei 21° die Drehungswerte: $\alpha_C = -1.17^\circ$ und $\alpha_D = -1.49^\circ$; bei Gegenwart von $\frac{1}{1000}$ Mol $[\text{Zn phen}_3]\text{SO}_4$ waren die Werte zunächst $\alpha_C = +0.19^\circ$ und $\alpha_D = +0.28^\circ$ und stiegen dann allmählich auf die Maximalbeträge: $\alpha_C = +0.30^\circ$ und $\alpha_D = +0.49^\circ$.

Um zu zeigen, daß nicht etwa Nicotin in den $[\text{Zn phen}_3]$ -Komplex eingetreten ist, wurde das Komplexsalz aus der nicotin-haltigen wäßrigen Lösung mit Bromkalium ausgefällt. Das Filtrat des Niederschlages enthielt das unveränderte linksdrehende Nicotin, $\alpha_C = \text{ca. } -1.3^\circ$; der Niederschlag erwies sich nach dem Umkristallieren aus Wasser als $[\text{Zn phen}_3]\text{Br}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.

0.1026 g Sbst.: 0.0186 g ZnSO_4 . — 6.076 mg Sbst.: 0.500 ccm N (21°, 755 mm).
Ber. Zn 7.34, N 9.43. Gef. Zn 7.34, N 9.48.

Die Tri-phenanthrolin-zink-Ionen werden also in wäßriger Lösung sowohl durch aktive Säure-Ionen als auch durch Alkaloide aktiviert.

d) Aktivierung komplexer Cadmiumsalze.

Ebenso wie die komplexen Zinksalze $[\text{Zn dip}_3]\text{X}_2$ und $[\text{Zn phen}_3]\text{X}_2$ lassen sich auch die entsprechenden Cadmiumsalze $[\text{Cd dip}_3]\text{X}_2$ und $[\text{Cd phen}_3]\text{X}_2$ in wäßriger Lösung durch optisch-aktive Säure-Ionen aktivieren. So zeigte ein Gemisch von $\frac{1}{1000}$ Mol CdSO_4 und $\frac{2}{1000}$ Molen Ammonium-campher-sulfonat in 25 ccm wäßriger Lösung eine Drehung von $\alpha_D = +0.89^\circ$; als wir nun das Cadmiumsulfat durch das Komplexsalz $[\text{Cd dip}_3]\text{SO}_4$ ersetzen, fiel der Drehungswert auf den Betrag $+0.62^\circ$, er nahm sogar negative Werte an, als wir zum Komplexsalz $[\text{Cd phen}_3]\text{SO}_4$ übergingen; die Drehung stellte sich dann auf den Wert -0.26° ein.

Daß auch das Ion der Brom-campher-sulfonsäure auf die Cadmium-komplex-Ionen aktivierend wirkt, war zu erwarten. Durch Zusatz des komplexen Ions $[\text{Cd dip}_3]^{++}$ zum Brom-campher-sulfonsäure-Ion erfolgte unter den stets eingehaltenen Bedingungen eine Drehungs-Steigerung (bei 20°) von $\alpha = +2.33^\circ$ auf $\alpha = +5.32^\circ$. Da nun das Ion $[\text{Cd phen}_3]^{++}$ unter dem Einfluß des Brom-campher-sulfonsäure-Ions ebenfalls eine Rechtsdrehung annimmt, so erzeugt also dieses Säure-Ion stets die *d*-Form der Komplexsalze, während das Campher-sulfonsäure-Ion die *l*-Form bildet. Genau das Gleiche hatten wir früher bei den komplexen Zinksalzen gefunden.

Sehr aufschlußreich ist der Einfluß der Phenanthrolin-Menge auf den optischen Effekt. Nehmen wir auf 1 Mol. Cadmiumsulfat nur 1 Mol.

¹⁰⁾ Darstellung des entsprechenden Jodmethylats nach Claus, B. 13, 1293 [1880].

Phenanthrolin, so daß wir in der Lösung das komplexe Ion $[Cd\ phen(OH_2)_4]^{++}$ haben, so ist die Drehungs-Änderung der Lösung des Campher-sulfonsäure-Ions durch das Komplex-Ion verschwindend klein:

Ammonium-campher-sulfonat	Cadmium-sulfat	Phenanthrolin	Drehungswerte		
			α_C	α_D	α_{548}
$\frac{2}{1000}$ Mole	$\frac{1}{1000}$ Mol	0 Mole	+ 0.63°	+ 0.90°	+ 1.18°
$\frac{2}{1000}$..	$\frac{1}{1000}$..	$\frac{1}{1000}$ Mol	+ 0.61°	+ 0.86°	+ 1.12°
$\frac{2}{1000}$..	$\frac{1}{1000}$..	$\frac{3}{1000}$ Mole	- 0.30°	- 0.28°	- 0.26°

Dieses Resultat ist zu erwarten, wenn die Drehungs-Änderungen der Säure-Ionen durch die Komplex-Ionen $[Cd\ phen_3]^{++}$ wirklich auf einer Aktivierung dieser Ionen beruhen. Denn die Ionen $[Cd\ phen(OH_2)_4]^{++}$ besitzen auf Grund ihres oktaedrischen Baus eine Symmetrie-Ebene, können also nicht aktiviert werden (siehe auch die Angaben bei den Zinksalzen).

Diese Aktivierung der Komplex-Ionen $[Cd\ phen_3]^{++}$ ist aber unter den von uns gewählten Bedingungen nur eine partielle, denn der Drehungswert des Komplex-Ions steigt gemäß nachstehender Tabelle mit wachsender Konzentration des aktiven Säure-Ions sehr stark an:

Ammonium-campher-sulfonat	Drehungswerte		Drehung des Komplex-Ions
	ohne Komplex-Ion	mit Komplex-Ion	
$\frac{1}{1000}$ Mol	+ 0.45°	- 0.20°	- 0.65°
$\frac{2}{1000}$ Mole	+ 0.89°	- 0.28°	- 1.17°
$\frac{4}{1000}$..	+ 1.77°	- 0.30°	- 2.07°

Die Komplex-ions-Konzentration war stets $\frac{1}{1000}$ Mol in 25 ccm.

Über die Aktivierung des Komplex-Ions $[Cd\ phen_3]^{++}$ durch Nicotin ist folgendes zu sagen: Die Drehung von 0.21 g Nicotin in 25 ccm wässriger Lösung stieg bei Gegenwart von $\frac{1}{1000}$ Mol $[Cd\ phen_3]SO_4$ von -1.45° auf +1.56°, so daß auf das Komplex-Ion ein Drehungswert von rund +3.0° kommt. Als nun die komplexsalz-haltige Lösung mit Bromkalium gefällt und dann filtriert wurde, zeigte das Filtrat innerhalb der Versuchs-Fehler wieder den Drehungswert des angewandten Nicotins, ein Zeichen, daß das Nicotin nicht etwa in das komplexe Radikal eingetreten ist. Durch das Nicotin hat eine Aktivierung des Tri-phenanthrolin-cadmium-Ions stattgefunden.

Unsere komplexen Cadmiumsalze lassen sich also in wässriger Lösung ebenso leicht durch optisch-aktive Säure-Ionen und durch optisch-aktive Alkaloide aktivieren, wie die entsprechenden Zinksalze.

Von den phenanthrolin-haltigen Cadmium-komplexsalzen wurden die folgenden beiden isoliert: $[Cd\ phen_3](NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und $[Cd\ phen(OH_2)_4](NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$. Sie seien hier kurz beschrieben.

Tri-phenanthrolin-cadmiumnitrat: Man löst 1 Mol. Cadmiumsulfat und 4 Mol. Phenanthrolin in Wasser, fällt das Tri-phenanthrolin-cadmiumnitrat mit festem Natriumnitrat aus und krystallisiert den reichlichen

Niederschlag aus wenig Wasser um. Weiche, glänzende, farblose Nadeln, welche in Wasser leichter löslich sind als die Krystalle der Mono-phenanthroin-verbindung. Die wäßrige Lösung des Salzes wird durch Natriumcarbonat und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Analysiert wurde die luft-trockne Verbindung.

Probe I. 0.1051 g Sbst.: 0.0245 g CdSO₄. — 6.900 mg Sbst.: 0.765 ccm N (23°, 761 mm).

Probe II. 0.1075 g Sbst.: 0.0250 g CdSO₄. — 5.860 mg Sbst.: 0.642 ccm N (22°, 769 mm).

Ber. Cd 12.71, N 12.66. Gef. Cd 12.57, 12.54, N 12.80, 12.83.

Eine direkte Wasser-Bestimmung ließ sich nicht durchführen, da beim Erhitzen Zersetzung eintrat.

Mono-phenanthroin-tetraquo-cadmiumnitrat: Man löst 1 Mol Cadmiumsulfat und $2\frac{1}{2}$ Mole Phenanthroin in Wasser und gibt zur Lösung festes Natriumnitrat. Es fällt in guter Ausbeute ein farbloser Niederschlag aus, den man aus Wasser umkristallisiert. Harte, farblose Nadeln, die in Wasser bedeutend schwerer löslich sind als die Krystalle der Tri-phenanthroin-verbindung. Die wäßrige Lösung wird durch Soda und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Analysiert wurde das luft-trockne Salz.

0.0996 g Sbst.: 0.0348 g CdSO₄. — 3.238 mg Sbst.: 0.2695 ccm N (23°, 760 mm).
Ber. Cd 18.85, N 9.40. Gef. Cd 18.84, N 9.60.

Über Versuche, die aktivierte Salze aus den Lösungen in aktiver Form auszufällen, und über die Theorie unseres optischen Effektes wird in der nächsten Arbeit berichtet.

Bonn, Chem. Institut, im Februar 1932.

109. Heinrich Biltz und Paul Nachtwey: Über die Bereitung von Dimethyl-alloxantin.

(Eingegangen am 1. März 1932.)

Im Anschluß an Angaben von E. Fischer¹⁾ und von Maly, Andreasch²⁾ war eine Arbeits-Vorschrift für die Bereitung von *symm.* Dimethyl-alloxantin ausgearbeitet worden³⁾, die in der Folgezeit oftmals benutzt worden ist. Deshalb überraschte es, daß Biilmann, Mygind⁴⁾ mit ihr nicht zum Ziele kamen; mit Ausnahme eines Ansatzes erhielten sie Methyl-dialursäure.

Zur genaueren Prüfung der Präparate arbeiteten sie eine Titrations-Methode mit Jod aus. Ein Mol. Dimethyl-alloxantin braucht für die Oxydation zu Methyl-alloxan 2 Atome Jod; ebensoviel ein Mol. Methyl-dialursäure. Die Molgewichte verhalten sich aber, ohne Krystallwasser, wie 313.1 : 158; d. h. Methyl-dialursäure verbraucht rund das Doppelte an Jod wie Dimethyl-alloxantin. Eine Nachprüfung bestätigte die Brauchbarkeit des Verfahrens. Angegeben seien die Werte für Methyl-dialursäure, die aus CO₂-haltigem Wasser umkristallisiert war.

¹⁾ E. Fischer, A. 215, 304 [1882].

²⁾ R. Maly, R. Andreasch, Monatsh. Chem. 8, 107 [1882].

³⁾ H. Biltz, B. 45, 3674 [1912].

⁴⁾ E. Biilmann, H. Mygind, Bull. Soc. chim. France [4] 47, 533 [1930].