

82. P. Pfeiffer und Y. Nakatsuka: Aktivierung von Komplexsalzen in wäßriger Lösung (III. Mitteil.).

(Eingegangen am 28. Januar 1933.)

Wie vor kurzem P. Pfeiffer und K. Quehl¹⁾ berichtet haben, werden die Tri-dipyridyl-zinksalze, die Tri-phenanthrolin-zinksalze und die entsprechenden Cadmiumverbindungen: $[\text{Zn dip}_3]\text{X}_2$, $[\text{Cd dip}_3]\text{X}_2$, $[\text{Zn phen}_3]\text{X}_2$, $[\text{Cd phen}_3]\text{X}_2$ in wäßriger Lösung durch die Ionen aktiver Säuren, vor allem der Campher- β -sulfonsäure und der α -Brom-campher- π -sulfonsäure, wie auch durch Alkaloide aktiviert, indem der Gleichgewichts-Zustand zwischen der *d*- und *l*-Form, der normalerweise bei 50% *d* und 50% *l* liegt, zugunsten der einen oder anderen aktiven Form verschoben wird. Durch diese Aktivierungen ist für die Komplexsalze des Zinks und Cadmiums mit 6-zähligen Zentralatomen die oktaedrische Gruppierung bewiesen.

In Fortsetzung dieser Versuche ist es uns gelungen, diesen für Komplexsalze neuartigen optischen Effekt auch bei Nickel-, Kobalt- und Mangansalzen aufzufinden. Bei den von uns untersuchten Tri-phenanthrolineisensalzen wurde kein positives Resultat erzielt, offenbar deshalb, weil wir wegen der intensiven Farbe der Lösungen dieser Komplexsalze allzu geringe Konzentrationen verwenden mußten.

Nickelsalze.

Die Tri-dipyridyl- und Tri-phenanthrolin-nickelsalze sind zuerst von Blau²⁾ aufgefunden worden; er beschreibt die beiden Salze: $[\text{Ni dip}_3]\text{Br}_2$, $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni phen}_3]\text{Br}_2$, $7\text{H}_2\text{O}$. Weitere Tri-dipyridyl-nickelsalze, das Chlorid, Jodid, Nitrat, Carbonat und Tartrat der Reihe — sie enthalten alle 6 Mol. Wasser — kennen wir durch eine Arbeit von Morgan und Birstall³⁾, denen auch die Aktivierung dieser Komplexsalze mit Hilfe von *d*-Weinsäure geglückt ist.

Wir selbst haben die folgenden Tri-phenanthrolin-nickelsalze: $[\text{Ni phen}_3](\text{NO}_3)_2$, $9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni phen}_3](\text{SO}_4)$, $9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni phen}_3](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$, $7\text{H}_2\text{O}$ neu dargestellt; die von Blau angegebene Zusammensetzung des Bromids der Reihe (Heptahydrat) können wir bestätigen.

Bei unseren Versuchen zur Aktivierung der Tri-phenanthrolin-nickelsalze in wäßriger Lösung stellten wir zunächst einmal fest, inwieweit die Drehung von Ammonium-campher-sulfonat durch Zusatz von $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beeinflusst wird. 25 ccm einer wäßrigen Lösung von $\frac{2}{1000}$ Molen des NH_4 -Salzes zeigten eine Drehung von $\alpha_D = +0.91^\circ$ ⁴⁾; befand sich in der Lösung gleichzeitig $\frac{1}{1000}$ Mol Nickelsulfat, so wurde genau der gleiche Drehungswert gefunden, so daß die Hexaquo-nickel-Ionen keinen Einfluß auf die Drehung der Lösung ausüben. Wenn wir aber in einer Lösung von $\frac{2}{1000}$ Molen Ammonium-campher-sulfonat in 25 ccm Wasser vom Drehungswert $\alpha_C = +0.64^\circ$ noch $\frac{1}{1000}$ Mol $[\text{Ni phen}_3]\text{SO}_4$ haben, so tritt eine erhebliche Senkung des Drehungswertes auf $\alpha_D = +0.48^\circ$ ein, eine Tatsache, die wir nur durch die Annahme erklären können, daß in der Lösung unter

¹⁾ B. 64, 2667 [1931], 65, 560 [1932]. ²⁾ Monatsh. Chem. 19, 647 [1898].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 2213; das Blausche Bromid hat nach ihnen $6\text{H}_2\text{O}$, nach uns $7\text{H}_2\text{O}$.

⁴⁾ Beobachtet wurde stets im 2.2-dm-Rohr bei Zimmer-Temperatur.

dem Einfluß der aktiven Campher-sulfonsäure-Ionen linksdrehende $[\text{Ni phen}_3]^{++}$ -Ionen entstanden sind, indem sich das ursprüngliche Gleichgewicht 50% *d*- und 50% *l*-Form zugunsten der *l*-Form verschoben hat.

Eine Aktivierung, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen, wurde auch mit Ammonium- α -brom- π -campher-sulfonat erreicht. Wiederum konstatierten wir, daß $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$ ohne Einfluß auf die Drehung des aktiven Ammoniumsalzes ist, daß aber ein erheblicher optischer Effekt durch das Komplexsalz $[\text{Ni phen}_3]\text{SO}_4$ entsteht, ein Effekt, der noch dazu im Laufe der Zeit stark zunimmt.

Die Lösung enthält in 25 ccm $\frac{2}{1000}$ Mole Ammoniumsalz und $\frac{1}{1000}$ Mol $[\text{Ni phen}_3]\text{SO}_4$. Die Drehung der reinen Ammoniumsalz-Lösung betrug $\alpha_C = +3.78^\circ$.

Zeit	—	$\frac{1}{2}$ Stde.	1 Stde.	$1\frac{1}{2}$ Stdn.	2 Stdn.	3 Stdn.	5 Stdu.
α_C	4.96 ^{b)}	4.99	5.01	5.02	5.03	5.05	5.09
Zeit	1 Tag	3 Tage	5 Tage	7 Tage	10 Tage	13 Tage	
α_C	5.39	5.89	6.14	6.25	6.33	6.35 (Endwert)	

Aus diesen Daten folgt, daß sich der ursprüngliche Gleichgewichtszustand zwischen der *d*- und *l*-Form des Nickel-komplexsalzes (50% *d*- und 50% *l*-) durch den Einfluß des aktiven Säure-Ions während mehrerer Tage mehr und mehr zugunsten der *d*-Form verschiebt, so daß schließlich eine Drehung des Komplex-Ions von $\alpha_C = +2.57^\circ$ erreicht wird.

Die gegensätzliche Wirkung zwischen dem Campher- β -sulfonsäure-Ion und dem α Brom- π -campher-sulfonsäure-Ion bei der Aktivierung der Triphenanthrolin-nickelsalze wurde von Pfeiffer und Quehl in gleicher Weise bei der Aktivierung der komplexen Zink- und Cadmiumsalze in wäßriger Lösung gefunden.

Daß sich die Salze $[\text{Ni phen}_3]\text{X}_2$ auch mit *l*-Nicotin aktivieren lassen, entspricht wiederum den bei den Triphenanthrolin-zinksalzen gefundenen Tatsachen. Als zu 25 ccm einer Lösung, die etwa 0.21 g Nicotin enthielten ($\alpha_C = -1.13^\circ$), $\frac{1}{1000}$ Mol $[\text{Ni phen}_3]\text{SO}_4$ gegeben wurde, stieg die Drehung allmählich auf $\alpha_C = -0.54^\circ$; dieser konstante Endwert wurde in etwa 2 Tagen erreicht. Wurde unter den gleichen Bedingungen eine 3-fach so starke Nicotins-Lösung benutzt, so fand ein allmähliches Steigen von ursprünglich $\alpha_C = -3.39^\circ$ auf -1.25° statt. Es bildet sich also unter dem Einfluß des aktiven Nicotins in der wäßrigen Lösung des Salzes $[\text{Ni phen}_3]\text{SO}_4$ allmählich ein Überschuß an *d*-Komplex-Ionen aus.

Alle bisherigen Versuche, aus den aktivierten, nicotin-haltigen Lösungen der Triphenanthrolin-nickelsalze mit KBr, HBr, NaNO_3 aktive Salze $[\text{Ni phen}_3]\text{X}_2$ auszufällen, waren vergeblich; die erhaltenen Salze waren stets inaktiv. Der racemisierte Anteil der Komplexsalze ist eben relativ gering; auch wird die Racemisierungs-Geschwindigkeit recht groß sein.

Unsere Versuche, die Tri-dipyridyl-nickelsalze $[\text{Ni dip}_3]\text{X}_2$ in wäßriger Lösung durch aktive Säure-Ionen zu aktivieren, waren ebenfalls erfolgreich. Die optischen Effekte sind aber bei diesen Komplexsalzen erheblich kleiner als bei den Triphenanthrolin-nickelverbindungen. So betrug die Drehung einer Lösung von $\frac{1}{1000}$ Mol $[\text{Ni dip}_3]\text{SO}_4 + \frac{2}{1000}$ Molen Ammonium-brom-campher-sulfonat: $\alpha_C = +4.13^\circ$ gegenüber $+3.78^\circ$ bei der reinen Ammoniumsalz-Lösung.

^{b)} Der erste Drehungswert ist so schnell wie möglich mit einer frisch hergestellten Lösung bestimmt worden.

Kobalt- und Mangansalze.

Da rein wässrige Lösungen der Tri-phenanthrolin-kobaltosalze durch Oxydation an der Luft leicht trüb werden, so wurden die Versuche mit Lösungen in $\frac{1}{50}$ -n. Schwefelsäure angestellt. Daß der Zusatz von H_2SO_4 bei unseren Versuchen prinzipiell nicht schadet, zeigt die Tatsache, daß die Drehung von $\frac{1}{1000}$ Mol $[\text{Ni dip}_3]\text{SO}_4 + \frac{2}{1000}$ Molen Ammonium-brom-campher-sulfonat in 25 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 : $\alpha_C = +4.12^\circ$ beträgt gegenüber einer Drehung von $+4.13^\circ$ in rein wässriger Lösung.

Die Drehung einer Lösung von $\frac{2}{1000}$ Molen Ammonium-brom-campher-sulfonat in 25 ccm H_2SO_4 -haltiger Lösung betrug (10-cm-Rohr) $\alpha_C = +1.72^\circ$. Als sich in dieser Lösung außerdem noch $\frac{1}{1000}$ Mol CoSO_4 und $\frac{3}{1000}$ Mole Phenanthrolin, also die Komplex-Ionen $[\text{Co phen}_3]^{++}$, befanden, war die Drehung zunächst $+2.71^\circ$; sie stieg in einigen Tagen auf den Endwert 2.75° . Der gesuchte Effekt war also recht deutlich.

Ein entsprechendes Ergebnis hatte die Untersuchung der komplexen Mangansalze⁶⁾. Eine Lösung von etwa $\frac{0.4}{1000}$ Molen Mangan-campher-sulfonat in 10 ccm wässriger Lösung zeigte im 10-cm-Rohr die Drehungen: $\alpha_C = +0.27^\circ$, $\alpha_D = +0.37^\circ$, $\alpha_F = +0.80^\circ$. Befanden sich in dieser Lösung außer den $\frac{0.4}{1000}$ Molen Mangan-campher-sulfonat noch $\frac{1.2}{1000}$ Mole Phenanthrolin, lag also das Salz $[\text{Mn phen}_3](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$ vor⁷⁾, so waren die Drehungswerte: $\alpha_C = +0.12^\circ$, $\alpha_D = +0.18^\circ$, $\alpha_F = +0.45^\circ$, so daß also auch hier eine partielle Aktivierung eingetreten war.

Beschreibung der Komplexsalze.

1. Tri-dipyridyl-nickelbromid, $[\text{Ni dip}_3]\text{Br}_2, 7\text{H}_2\text{O}$: Man fällt eine Lösung, die auf 25 ccm Wasser $\frac{1}{1000}$ Mol $\text{NiSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ und $\frac{3}{1000}$ Mole Dipyridyl enthält, mit überschüssigem Bromkalium. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Rosarotes Salz.

0.0744 g Sbst.: 0.0144 g NiSO_4 . — 3.154 mg Sbst.: 0.283 ccm N ($24^\circ, 759$ mm). — 0.0744 g Sbst. verloren im Anilin-Bade 0.0117 g H_2O .

Ber. Ni 7.22, N 10.34, H_2O 15.50. Gef. Ni 7.34, N 10.30, H_2O 15.73.

2. Tri-dipyridyl-nickelnitrat, $[\text{Ni dip}_3](\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$: Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Bromids der Reihe; Fällungsmittel ist Natriumnitrat. Rosarote Krystalle.

Ber. Ni 7.73, N 14.64, H_2O 14.24. Gef. Ni 7.79, N 14.67, H_2O 14.67.

3. Tri-phenanthrolin-nickelbromid, $[\text{Ni phen}_3]\text{Br}_2, 7\text{H}_2\text{O}$: Man gibt zu einer wässrigen Lösung von 1 Mol Nickelsulfat und 3 Molen α -Phenanthrolin überschüssiges Bromkalium. Abscheidung rosaroter Krystalle, die mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Bei der Entwässerung nimmt das Salz eine braune Farbe an.

5.088 mg Sbst.: 0.413 ccm N ($22^\circ, 761$ mm). — 0.0582 g Sbst. gaben im Xylol-Bade 0.0079 g H_2O ab.

Ber. N 9.50, H_2O 14.25. Gef. N 9.41, H_2O 13.57.

⁶⁾ Versuche von K. Quehl.

⁷⁾ Die untersuchte Lösung war an Komplexsalz übersättigt; auf die Zusammensetzung der isolierten Komplexsalze soll in anderem Zusammenhang noch näher eingegangen werden.

4. Tri-phenanthrolin-nickelnitrat, $[\text{Ni phen}_3](\text{NO}_3)_2, 9\text{H}_2\text{O}$: Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Bromids der Reihe. Fällung der Lösung des Tri-phenanthrolin-nickelsulfats mit Natriumnitrat. Rosarote Krystalle.

Ber. Ni 6.63, N 12.66, H_2O 18.32. Gef. Ni 6.48, N 12.99, H_2O 19.13.

5. Tri-phenanthrolin-nickelsulfat, $[\text{Ni phen}_3]\text{SO}_4, 9\text{H}_2\text{O}$: Man gibt zu einer wäßrigen Lösung von 1 Mol Nickelsulfat 3 Mole Phenanthrolin und dampft die Lösung weitgehend auf dem Wasserbade ein. Es hinterbleibt dann eine höchst konzentrierte, sirupöse Lösung, die allmählich krystallinisch wird. Man preßt den Krystallbrei gut auf Ton ab und trocknet ihn an der Luft. Rosarote Kryställchen.

Ber. Ni 6.85, N 9.81, H_2O 18.92. Gef. Ni 6.77, N 9.83, H_2O 18.23.

6. Tri-phenanthrolin-nickel-camphersulfonat, $[\text{Ni phen}_3](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2, 7\text{H}_2\text{O}$: Man löst $\frac{1}{1000}$ Mol Nickelsulfat, $\frac{3}{1000}$ Mole α -Phenanthrolin und $\frac{2}{1000}$ Mole Ammonium-campher- β -sulfonat in 25 ccm Wasser und dampft die weinrote Lösung auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ein. Es scheiden sich allmählich rosarote Nadeln aus, die abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Ber. Ni 4.94, N 7.08, H_2O 10.62. Gef. Ni 4.95, N 7.12, H_2O 10.41.

Bonn, Chem. Institut, im Januar 1933.

83. C. Mannich und Fu Tsong Chang: Über eine Synthese von organischen Basen mit dreifacher Bindung.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. Februar 1933.)

In Substanzen vom Typus des Phenyl-acetylen läßt sich das bewegliche Wasserstoffatom des Acetylen-Restes mit Formaldehyd und sekundären Aminen (Diäthylamin, Dimethylamin, Piperidin) in Reaktion bringen: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HNR}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NR}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Die Kondensation wird ausgeführt, indem man die Ausgangsstoffe in Dioxan-Lösung 5—8 Stdn. auf 100° erhitzt. Ebenso wie Phenyl-acetylen reagiert *p*-Methoxyphenyl-acetylen. Ausbeuten bis 80 % sind erreichbar. Auch mit *o*- und *p*-Nitrophenyl-acetylen, ebenso mit *o*-Aminophenyl-acetylen gelingt die Synthese. Die neuen Basen sind flüssig, im Vakuum meist destillierbar und geben häufig krystallisierbare Salze.

Das chemische Verhalten wurde näher am 1-Phenyl-3-dimethylamino-propin-(1) studiert: Die Base nimmt leicht 2 Atome Brom auf, ein Tetrabromid konnte jedoch nicht erhalten werden. Die Hydrierung verläuft in 2 Stufen: nach Verbrauch eines Mols Wasserstoff ist in der Hauptsache die Base mit doppelter Bindung entstanden, welche weiterhin das gesättigte 1-Phenyl-3-dimethylamino-propan liefert. Die dreifache Bindung nimmt unter der Einwirkung von Schwefelsäure Wasser auf, und zwar in der Weise, daß eine 1.3-Ketobase entsteht, nämlich das ω -Dimethylamino-propiophenon.