

Aufbewahren bei 0° werden 4 g (26.5 % d. Th.) [*o*-Hydroxy-phenyl-ammonium]-propiolat abfiltriert. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus absol. Äthanol 144° (Zers.).

$C_7H_9NO_3$ (179.2) Ber. C 60.33 H 5.06 N 7.82 Gef. C 60.09 H 5.06 N 7.80

Der Äther wurde daraufhin verdampft, der Rückstand mit Äthanol befeuchtet und aus Wasser umkristallisiert. Das Propiolsäure-[*o*-hydroxy-anilid] bildet farblose Kristalle vom Schmp. 161°. Ausb. 5.5 g (41 % d. Th.).

$C_9H_7NO_2$ (161.1) Ber. C 67.07 H 4.38 N 8.69 Gef. C 47.11 H 4.52 N 8.77

2-Äthynyl-benzoxazol (I): In ein Gefäß mit KPG-Rührer, Gaszuleitung und Einfüllstutzen, das sich in einem Dewar-Becher in Methanol/CO₂-Kältemischung befindet, werden 200 ccm Ammoniak einkondensiert und bei -70° mit *Reinacetylen* gesättigt. Unter weiterem Durchleiten von Acetylen werden dann 6 g Natrium in kleinen Portionen eingetragen. Der so erhaltenen, farblosen Suspension von Acetylen-natrium läßt man unter starkem Rühren 12 g *2-Chlor-benzoxazol* zutropfen. Anschließend rührt man noch 1 Stde., gibt 100 ccm Äther zu und dampft das Ammoniak durch Entfernen der Kältemischung langsam ab. Der Rückstand wird unter Äther mit Wasser zersetzt und die wäbr. Schicht noch 3mal ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erhält man das *2-Äthynyl-benzoxazol* als farbloses Öl vom Sdp.₁₄ 108–109°, das bald erstarrt; Schmp. 36°. Ausb. 7.8 g (69.6 % d. Th.).

C_7H_5NO (143.1) Ber. C 75.51 H 3.52 N 9.79 Gef. C 75.46 H 3.51 N 9.73

Silberverbindung: Farblose Kristalle.

AgC_9H_4NO (250.0) Ber. C 43.20 H 1.61 N 5.60 Gef. C 42.67 H 1.73 N 5.76

Kupferverbindung: Gelbe Flocken.

CuC_9H_4NO (205.7) Ber. N 6.81 Gef. N 6.83

ALFRED SCHELLENBERGER und KURT WINTER

Untersuchungen zur Komplexchemie der Brenztraubensäure, III¹⁾

Struktur und Eigenschaften von Brenztraubensäure-Komplexen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 14. November 1958)

Brenztraubensäure besitzt in komplexer Bindung eine Reihe von Eigenschaften, die von der freien Säure nicht bekannt sind. So nimmt das Substitutionsvermögen gegenüber Halogen namentlich bei Gegenwart von guten Komplexbildnern beträchtlich zu. Im Falle der Jodsubstitution konnte die Abhängigkeit der Substitutionsgeschwindigkeit von der Komplexstabilität bewiesen und damit ein Einblick in die Struktur der als Liganden fixierten Brenztraubensäuremoleküle gewonnen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, das Reaktionsverhalten der Brenztraubensäure (BTS) unter einem neuen Gesichtspunkt zu charakterisieren.

¹⁾ II. Mitteil.: A. SCHELLENBERGER und E. PODANY, Chem. Ber. 91, 1781 [1958].

Gerade in physiologischer Hinsicht ist es interessant, inwieweit das BTS-Molekül bei der Bindung in Komplexen eine Änderung seiner Reaktionsfähigkeit erfährt.

Da das Eingehen einer komplexen Bindung stets von Einfluß auf die Elektronen-anordnung im Ligandenmolekül ist, sollte es möglich sein, durch Vergleich der Eigenschaften von freier und komplexgebundener BTS Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in den BTS-Komplexen zu ziehen. Zur genaueren Kennzeichnung der Bindungsanordnung wird in der vorliegenden Arbeit das Verhalten komplexgebundener BTS gegenüber Halogenen und dessen Abhängigkeit von den Stabilitätskonstanten der Komplexe untersucht.

Über die Stabilitäten der Zn- und Cu-Komplexe von BTS finden sich bereits Angaben in Arbeiten von R. J. P. WILLIAMS²⁾ sowie von E. GELLES und Mitarb.³⁾. Ferner wurden von J. SCHUBERT und A. LINDENBAUM⁴⁾ die Stabilitätskonstanten der Ca- und Sr-Komplexe ermittelt.

Dagegen bestehen über Struktur und Bindungsverhältnisse in den einzelnen BTS-Metallkomplexen noch keine einheitlichen Auffassungen. Dies erklärt sich teilweise aus den Schwierigkeiten, die einer Isolierung der Komplexe entgegenstehen. Die Angaben, die bisher gemacht wurden^{5,6)}, weichen stark voneinander ab und geben über Rückwirkungen der Komplexbildung auf das Elektronensystem des Ligandenmoleküls keine Auskunft.

A. DER EINFLUSS VON METALLIONEN AUF DIE LAGE DES KETO-ENOL-GLEICHGEWICHTES

Im Jahre 1929 untersuchten E. D. HUGHES und H. B. WATSON⁷⁾ die Kinetik der Einwirkung von Brom auf BTS und gelangten zu der Auffassung, daß hochgereinigte Säure keine erheblichen Mengen an Enol enthalten kann. Nach ihrer Meinung sind etwaige Befunde, die auf eine Enolisierung hindeuten, auf die Anwendung unreiner BTS-Präparate zurückzuführen.

In der Tat ist die Aufnahmefähigkeit wäßriger Lösungen von BTS gegenüber Halogenen nur äußerst gering. Abbild. 1 gibt das Ergebnis einer indirekten Enoltitration nach MEYER⁸⁾ unter Verwendung von hochgereinigter Säure wieder. Auch nach längerer Einwirkung eines erheblichen Bromüberschusses konnte keine Anlagerung von Halogenen beobachtet werden.

Nicht alle Angaben der Literatur stehen mit diesem Befund in Einklang. So ermittelte P. PASCAL⁹⁾ beispielsweise in wasserfreier BTS einen Enolgehalt von 20 %. Ferner fanden V. ZAMBOTTI und A. FERRANTE¹⁰⁾ auf polarographischem Wege, daß BTS-Lösungen zu einem erheblichen Teil enolisiert auftreten. Nach V. HENRY und CL. FROMAGEOT¹¹⁾ nimmt der Enolgehalt wäßriger Lösungen von BTS beim Verdünnen und mit steigendem p_H stark zu.

2) Nature [London] 171, 304 [1953].

3) E. GELLES und R. W. HAY, J. chem. Soc. [London] 1958, 3677.

4) J. Amer. chem. Soc. 74, 3531 [1952].

5) E. FERRELL, J. M. RIDGION und H. L. RILEY, J. chem. Soc. [London] 1934, 1444.

6) R. DUCKERT, P. KOHLER und P. WENGER, Helv. chim. Acta 26, 1169 [1943].

7) J. chem. Soc. [London] 1929, 1945.

8) K. H. MEYER und P. KAPPELMEIER, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2720 [1911].

9) Bull. Soc. chim. France [4] 39, 396 [1926].

10) Arch. Sci. biol. 26, 51 [1940].

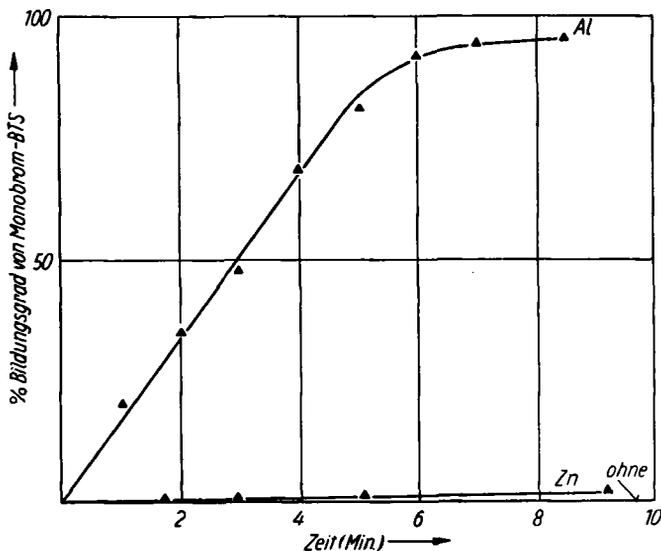
11) Bull. Soc. chim. France [4] 37, 845 [1925].

Dagegen stellte ARNDT¹²⁾ auf Grund theoretischer Erwägungen fest, daß der Anteil der Enolform im Gleichgewichtszustand nur sehr gering sein kann. Zum gleichen Ergebnis gelangten P. BAYARD¹³⁾ durch Untersuchung des Infrarot- und A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁴⁾ durch Betrachtung des Raman-Spektrums der BTS. Weitere Arbeiten mit dem gleichen Ergebnis stammen von W. H. PERKIN¹⁵⁾ und von J. W. BRÜHL¹⁶⁾.

Das Additionsvermögen der BTS gegenüber Halogenen steigt in beträchtlichem Maße, wenn man die Enoltitration mit einer Säure durchführt, die einige Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt worden ist. Derartige Säuren enthalten eine Anzahl von Kondensationsprodukten der BTS, die sich unter Austritt von Wasser und aldolartiger Verknüpfung gebildet haben. So addiert das Trimere, die Para-BTS, in wäßriger Lösung, wie wir kürzlich zeigen konnten¹⁾, quantitativ 1 Mol. Brom.

Da unser Interesse vornehmlich dem Verhalten von komplexgebundener BTS galt, haben wir die Enoltitrationsversuche bei Gegenwart von Metallsalzen wiederholt. Wegen ihrer Farblosigkeit und ihres hohen Komplexbildungsvermögens waren Aluminiumsalze besonders geeignet. Wie man aus Abbild. 1 entnehmen kann, ist der Einfluß von Aluminiumionen auf das Halogensubstitutionsvermögen der BTS sehr beträchtlich. Die Reaktion mit Halogen erfolgt nicht momentan, sondern ist eine Zeitreaktion.

Als weiteres Beispiel wurde in Abbild. 1 noch das Substitutionsvermögen des Zinkkomplexes aufgenommen. Zwar ist auch in diesem Falle gegenüber der reinen BTS



Abbild. 1. Bromtitration von Brenztraubensäure in Methanol nach K. H. MEYER in Gegenwart von AlCl_3 , ZnCl_2 und ohne Zusatz

eine deutlich wahrnehmbare Zunahme der Substitutionsfähigkeit festzustellen, jedoch war anzunehmen, daß bei noch schwächeren Komplexbildnern, wie Cd oder Mg, kaum noch einwandfreie Versuchsergebnisse zu erwarten wären.

¹²⁾ F. ARNDT, M. OZANSOY und M. ÜSTÜNYAR, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul (N. S.) 4, 83 [1939]. ¹³⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204, 177 [1937]. ¹⁴⁾ Mh. Chem. 55, 379 [1930].

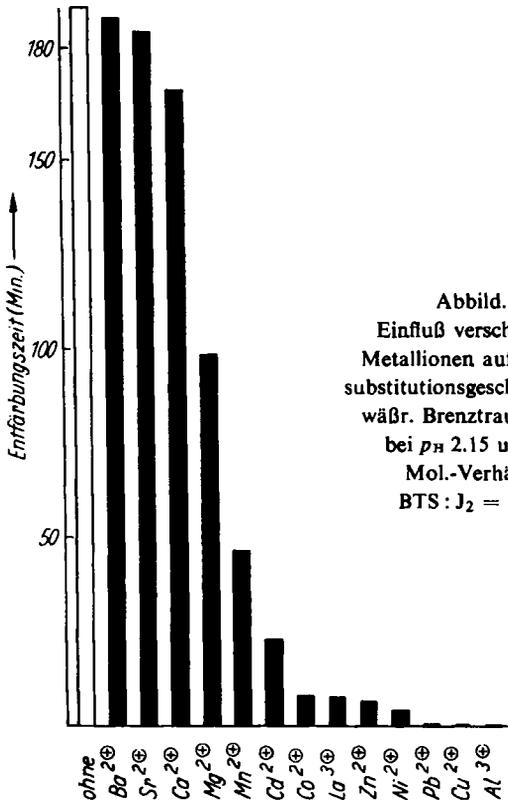
¹⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 61, 807 [1892]. ¹⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2378 [1894].

Auf der Suche nach einem empfindlicheren und einwandfrei reproduzierbaren Verfahren fanden wir in der Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Jodsubstitution eine sehr geeignete Methode. Neben der Verwandtschaft der beiden Reagenzien wirkten sich die Titerbeständigkeit der Jodlösung sowie die starke Eigenfarbe besonders günstig aus.

Im Gegensatz zu den in Methanol durchgeführten Bromtitrationen mußten die Untersuchungen mit Jod in wäßriger Lösung vorgenommen werden, da selbst der Aluminiumkomplex in methanol. Lösung nicht mit Jod reagiert.

Um die Jodierungsgeschwindigkeit einer größeren Anzahl von BTS-Komplexen möglichst exakt vergleichen zu können, wählten wir die im Versuchsteil beschriebene, standardisierte Versuchsanordnung.

Die Menge des zugesetzten Halogens wurde bei diesen Versuchen absichtlich sehr klein gehalten. Auf 167 Moll. BTS kommt nur 1 Mol. Jod. So konnte der Einfluß von Gleichgewichtsbeziehungen, die bei Verwendung zu großer Jodmengen zu einer Verlangsamung der Substitution führen, weitgehend eliminiert werden.



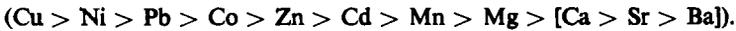
Abbild. 2
Einfluß verschiedener
Metallionen auf die Jod-
substitutionsgeschwindigkeit
wäßr. Brenztraubensäure
bei p_H 2.15 und 25°.
Mol.-Verhältnis
BTS : J₂ = 167 : 1

Reine BTS-Lösungen ohne Metallionenzusatz benötigen über 3 Stdn., bis die Farbe des Jods völlig verschwunden ist. Diese Zeit vermindert sich je nach Komplexbildungsvermögen der zugesetzten Metallionen bis zu wenigen Sekunden bei Zugabe von

Aluminium- oder Kupfersalzen. Im Falle des Al-Komplexes erhöht sich damit die Substitutionsfähigkeit der BTS gegenüber Jod fast um das 4000fache! In Abbild. 2 sind die gewonnenen Ergebnisse graphisch dargestellt. Kontrollversuche ohne BTS lehrten, daß die Metallionen den Jodtiter nicht beeinflussen.

Die Reproduzierbarkeit der Entfärbungszeiten ist überraschend gut (s. Tab. 4).

Abbild. 2 zeigt, daß zwischen der Fähigkeit der komplexgebundenen BTS zur Jodsubstitution und dem Komplexbildungsvermögen des als Zentralatom fungierenden Metallions ein unmittelbarer Zusammenhang besteht. Die Abstufung der Entfärbungszeiten entspricht bis auf wenige Ausnahmen (Pb, Zn) der von D. P. MELLOR und L. E. MALEY¹⁷⁾ aufgestellten Reihenfolge der Komplexstabilitäten



Wie weit die Unstimmigkeit beim Zink auf Unreinheiten in den verwendeten Metallsalzen zurückzuführen ist, kann noch nicht entschieden werden. Für alle Untersuchungen wurden analysenreine Metallsalze verwendet.

Dagegen waren beim Blei von vornherein Schwierigkeiten zu erwarten, da dieses in besonders hohem Maße die Entstehung der additionsfähigen Para-BTS katalysiert.

Auf die Wiedergabe von Parallelversuchen mit Bromlösung wird verzichtet, da durch die geringe Titerbeständigkeit keine einwandfrei vergleichbaren Werte erhalten werden konnten. Allgemein kann gesagt werden, daß unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Entfärbungszeiten beim Brom niedriger liegen, während der Einfluß der Metallionen auf die Substitutionsgeschwindigkeit im Verhältnis etwas geringer ist als bei der Jodanlagerung.

Offenbar üben auch die Anionen der verwendeten Metallsalze auf die Jodsubstitutionsgeschwindigkeit einen Einfluß aus. Die folgende Tabelle soll dies verdeutlichen.

Tab. 1. Einfluß der Anionen auf die Jodsubstitutionsgeschwindigkeit von BTS (t : Entfärbungszeit in Min.)

Kation	$t_{\text{SO}_4^{2\ominus}}$	t_{Cl^\ominus}	$t_{\text{NO}_3^\ominus}$
Ni ^{2⊕}	4.00	6.02	6.00
Co ^{2⊕}	8.10	5.39	8.10
Mn ^{2⊕}	46.65	64.39	—
Mg ^{2⊕}	99.17	127.00	125.55

Hierbei könnten allerdings ebenfalls die Reinheitsgrade der verwendeten Salze eine gewisse Rolle spielen.

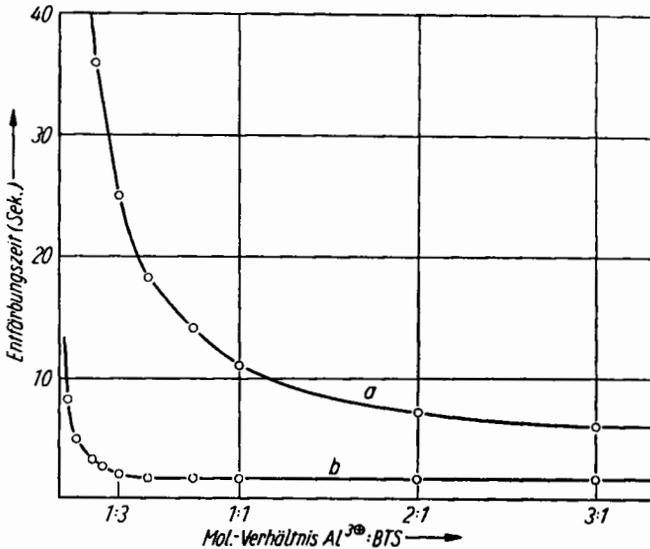
Schließlich sei noch erwähnt, daß Ketone (Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Phenylacetone, Acetophenon) in wäßriger bzw. wäßrig-alkoholischer Lösung durch Zusatz von Aluminiumchlorid-hexahydrat ganz allgemein eine erhebliche Steigerung ihrer Substitutionsfähigkeit gegenüber elementarem Jod erfahren.

B. ABHÄNGIGKEIT DER JODIERUNGSGESCHWINDIGKEIT VON DER KONZENTRATION AN ALUMINIUMIONEN

Alle bisher beschriebenen Untersuchungen der Substitutionsgeschwindigkeit von Jod an komplexgebundene BTS waren bei Gegenwart eines starken Überschusses von

¹⁷⁾ Nature [London] 159, 370 [1947]; 161, 436 [1948].

komplexbildenden Metallsalzen durchgeführt worden. Im folgenden sei nun am Beispiel des Aluminiumchlorids gezeigt, wie sich die Entfärbungsgeschwindigkeit bei allmählicher Abnahme der Metallsalzkonzentration verhält (s. Abbild. 3).



Abbild. 3. Abhängigkeit der Jodentfärbungsgeschwindigkeit durch BTS von der Aluminiumsalzkonzentration. Mol.-Verhältnis $BTS:J_2$ a) 67:1 (bei 35°), b) 200:1 (bei 50°)

Aus dem Verlauf der Kurve a geht hervor, daß bei einer Versuchstemperatur von 35° und einem Mol.-Verhältnis $BTS:J_2 = 67:1$ keine Angaben über die Struktur der gebildeten Komplexe gemacht werden können. Setzt man jedoch die Menge des zugefügten Jods herab und erhöht gleichzeitig die Reaktionstemperatur, so erkennt man aus der entsprechenden Kurve b, daß sich der zur Abszisse parallele Teil fast bis zum Mol.-Verhältnis $Al^{3+}:BTS = 1:3$ hinzieht. Erst nach Unterschreiten dieses Verhältnisses erfolgt dann eine rasche Zunahme der Entfärbungszeiten.

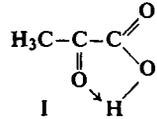
Es zeigt sich also, daß Merkmale für den Aktivierungsmechanismus umso eindeutiger gewonnen werden können, je mehr man sich bei der Messung der Entfärbungszeiten auf die Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit der Substitutionsreaktionen beschränkt. Nur unter diesen Umständen bleibt, solange das Mol.-Verhältnis $Al^{3+}:BTS = 1:3$ nicht unterschritten wird, die volle Aktivierung der BTS weitgehend erhalten. Die Rückschlüsse, welche dieses Ergebnis im Hinblick auf stöchiometrische Zusammensetzung, Bindungsverhältnisse und Stabilität der Komplexe erlaubt, werden an späterer Stelle zusammengefaßt.

Versuche mit anderen Metallionen ergaben, daß eine große Stabilität der entstehenden Komplexe Voraussetzung für das Gelingen der geschilderten Untersuchungen ist. So zeigte sich beispielsweise beim Zink, welches ebenfalls von beträchtlichem Einfluß auf die Jodsubstitutionsgeschwindigkeit der BTS ist, daß aus den erhaltenen Kurven keine Rückschlüsse mehr auf die Zusammensetzung der Komplexe gezogen werden können.

C. ZUSAMMENHANG ZWISCHEN JODIERUNGSGESCHWINDIGKEIT UND STABILITÄT VON
BTS-KOMPLEXEN

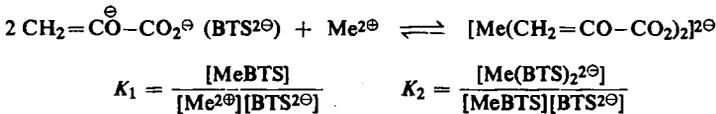
Um die in den vergangenen Abschnitten bereits angedeuteten Beziehungen zwischen Stabilität und Substitutionsfähigkeit der BTS-Komplexe eingehender charakterisieren zu können und um genauere Angaben über die stöchiometrische Zusammensetzung der entstehenden Komplexe zu gewinnen, haben wir die Stabilitätskonstanten einer Reihe von BTS-Komplexen in wäßriger Lösung potentiometrisch bestimmt. Wir bedienten uns hierbei der Methode von J. BJERRUM¹⁸⁾ in einer von H. M. IRVING und H. S. ROSSOTTI¹⁹⁾ verallgemeinerten Form.

Im allgemeinen geht man bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten von Chelatkomplexen von der Acidität des zugrunde liegenden Protonen-Liganden-Komplexes aus. Im Falle der BTS lassen sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten diskutieren: Einmal kann man die Konstanten auf die Acidität der reinen Ketosäure (I) beziehen. Diesen Weg sind offenbar WILLIAMS²⁾ und in neuester Zeit GELLES und Mitarb.³⁾ gegangen. Es errechnen sich in diesem Falle Konstanten, deren Logarithmen größenordnungsmäßig unterhalb von 3 liegen (nach Williams $\log K_{Cu} = 2.5$; $\log K_{Zn} = 2.1$).



Man kann die BTS aber auch unter Zugrundelegung der Tatsache, daß sie durch Hyperkonjugationseffekte eine schwache CH-Acidität besitzt, als zweibasige Säure behandeln, wobei man bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten beide Dissoziationskonstanten in Rechnung setzen müßte. Bei der außerordentlich geringen Acidität der zweiten Dissoziationsstufe würden sich in diesem Falle wesentlich höhere Werte für die Stabilitätskonstanten ergeben. Unter Berücksichtigung unserer Halogensubstitutionsversuche schien uns letzterer Weg am angemessensten. Die Reihenfolge der einzelnen Stabilitätskonstanten bleibt selbstverständlich in beiden Fällen die gleiche. Eine endgültige Entscheidung über die Größe der Stabilitätskonstanten soll mittels optischer Methoden erreicht werden.

Die Berechnung der durchschnittlichen Komplexstabilitätskonstanten $K_{av} = \sqrt{K_1 K_2}$ (für Koordinationszahl 4 und 2-zählige Liganden) gemäß den Gleichungen



setzt somit die Kenntnis der 2. Dissoziationskonstante der BTS K_2^S voraus.

$$K_1^S = \frac{[\text{H}^{\oplus}][\text{BTSH}^{\ominus}]}{[\text{BTSH}_2]} = \frac{1}{L_2} \quad K_2^S = \frac{[\text{H}^{\oplus}][\text{BTS}^{2\ominus}]}{[\text{BTSH}^{\ominus}]} = \frac{1}{L_1}$$

($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ in diesem Falle = BTSH_2).

Es sei hier vorweggenommen, daß die tatsächlichen Bindungsverhältnisse in den Komplexen durch die Enol-Schreibweise nur sehr unvollständig wiedergegeben werden.

¹⁸⁾ J. BJERRUM, „Metal Ammine Formation in Aqueous Solution“, P. Haase & Sohn, Kopenhagen 1941.

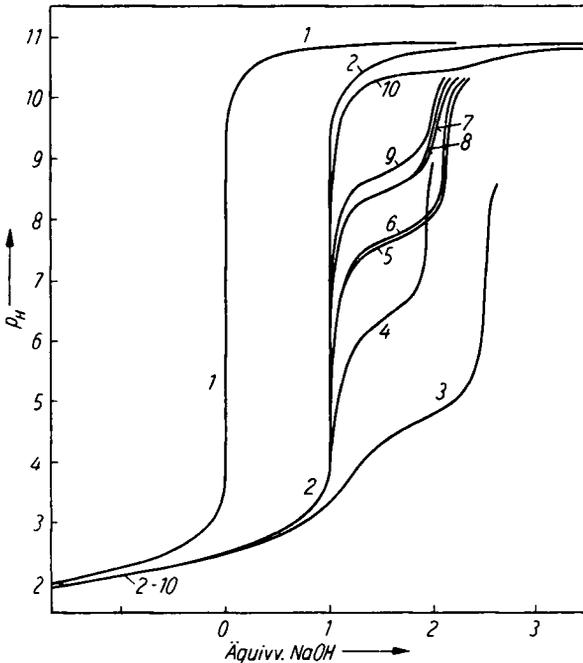
¹⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1954, 2904.

Die zweite Dissoziationskonstante der BTS wurde nach einem Verfahren von IRVING und ROSSOTTI¹⁹⁾ aus dem oberen Pufferbereich der Titrationskurve einer mit Perchlorsäure versetzten BTS-Lösung (Abbild. 4, Kurve 2) ermittelt.

Tab. 2. Säuredissoziationskonstanten der BTS. Temperatur 25°

$K_1^S = 4.05 \cdot 10^{-3}$	$pK_1^S = 2.39$	$L_1 = 3.79 \cdot 10^{11}$
$K_2^S = 2.64 \cdot 10^{-12}$	$pK_2^S = 11.58$	$L_2 = 2.47 \cdot 10^2$

In Abbild. 4 sind die erhaltenen potentiometrischen Titrationskurven wiedergegeben. Die Tatsache, daß der obere Pufferbereich der BTS durch Zugabe von Metallionen in der durch die Jodentfärbungszeiten ermittelten Reihenfolge abnimmt, deutet bereits darauf hin, daß die Stabilität der gebildeten Komplexe unseren Erwartungen entspricht. Bei Berücksichtigung der Zweizähnigkeit der BTS-Liganden besitzen alle Komplexe bis auf den des Aluminiums die Koordinationszahl 4.



Abbild. 4. Potentiometrische Titrationskurven von Brenztraubensäure in Gegenwart von Metallsalzen bei 25°.

- (1) HClO_4 ; (2) $\text{HClO}_4 + \text{BTS}$; (3) $\text{BTS} + \text{HClO}_4 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (4) $\text{BTS} + \text{HClO}_4 + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (5) $\text{BTS} + \text{HClO}_4 + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (6) $\text{BTS} + \text{HClO}_4 + \text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (7) $\text{BTS} + \text{HClO}_4 + \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (8) $\text{BTS} + \text{HClO}_4 + \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (9) $\text{BTS} + \text{HClO}_4 + \text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$; (10) $\text{BTS} + \text{HClO}_4 + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Der Kurvenverlauf des Magnesiumkomplexes (Kurve 10 der Abbild. 4) liegt bereits so weit im alkalischen Gebiet, daß wir über Zusammensetzung und Stabilität des gebildeten Komplexes keine sicheren Angaben mehr machen konnten.

Auch im Falle des Mn^{II} -Komplexes wurde die Titration durch Bildung der sehr oxydablen Hydroxydniederschläge gestört, so daß wir auf die Wiedergabe der Kurve verzichtet haben. Aus ihrem Verlauf läßt sich aber entnehmen, daß die Stabilität des Komplexes — in Übereinstimmung mit den Entfärbungsmessungen — zwischen derjenigen der Cd- und Mg-Komplexe liegt.

Bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten nach BJERRUM ergaben sich nur für Aluminium und Kupfer, deren Titrationskurven beide im sauren Bereich (Kurven 3, 4 der Abbild. 4) liegen, einwandfreie Werte, während bei den Kurven im alkalischen Bereich (5–10 der Abbild. 4) die Erreichung des zweiten Äquivalenzpunktes einen zu hohen Verbrauch an Alkali erforderte. Da dieser Mehrverbrauch an Lauge offenbar auf einer durch anfängliche Hydroxydbildung hervorgerufenen Fehlweisung der Glaselektrode bzw. auf beginnenden Kondensationsvorgängen beruhte, haben wir bei der Berechnung der Bildungsunktionen einen empirischen Faktor (ca. 0,9, s. Versuchsteil) eingeführt, mit dessen Hilfe wir die einzelnen Kurven vor der Berechnung auf den zweiten Äquivalenzpunkt reduziert haben. Die Größe dieses Faktors ist auf den Wert von K_{av} von geringem Einfluß. Wenn man z. B. die an und für sich einwandfreie Kurve des Kupfers mit Hilfe des Faktors auf das 0,85fache reduziert, ändert sich $\log K_{av}$ von 7,77 auf 7,68!

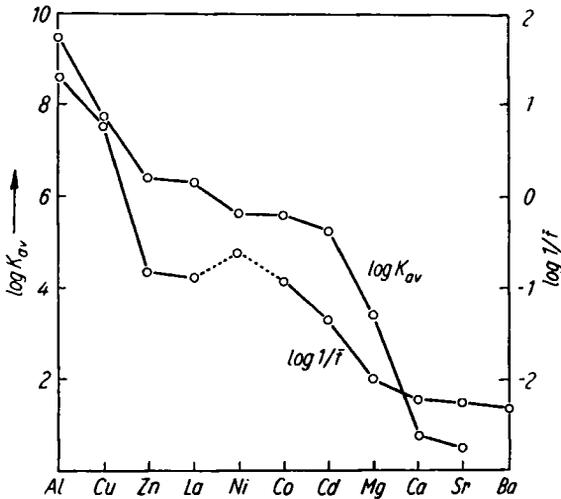
In der folgenden Tabelle wurden die Logarithmen der ermittelten Durchschnittskonstanten und zum Vergleich die Logarithmen der Jodentfärbungszeiten wiedergegeben. (Die von SCHUBERT und LINDENBAUM⁴⁾ stammenden Stabilitätskonstanten des Ca- und Sr-Komplexes*) wurden durch ein Ionenaustausch-Verfahren ermittelt.)

Tab. 3. Abhängigkeit der Jodentfärbungsgeschwindigkeit von der Stabilität der BTS-Komplexe (vgl. Abbild. 5)

Metall-ion	Anion	$\log K_{av}$	$\log K_1$	Entfärbungszeiten Parallelversuche (Min.)			Mittlere	$\log 1/\bar{t}$
				t_1	t_2	t_3	Entfärbungszeit \bar{t}	
—	—	—	—	191.09	191.09	—	191.09	-2.281
Ba	Cl	—	—	188.33	188.50	—	188.42	-2.275
Sr	Cl	0.5*)	—	184.67	184.53	—	184.60	-2.266
Ca	Cl	0.8*)	—	169.33	169.23	—	169.28	-2.229
Mg	SO ₄	—	~3.4	99.17	99.20	99.15	99.17	-1.996
Mn	SO ₄	—	—	46.59	46.62	46.75	46.65	-1.669
Cd	SO ₄	5.28	5.32	23.20	23.27	23.22	23.24	-1.366
Co	SO ₄	5.61	5.6	8.10	8.09	8.10	8.10	-0.908
La	Cl	6.30	6.42	7.70	7.75	7.77	7.74	-0.888
Zn	SO ₄	6.40	6.52	6.75	6.69	6.72	6.72	-0.827
Ni	SO ₄	5.61	5.6	4.01	4.00	4.00	4.00	-0.602
Pb	Ac	—	—	0.29	0.29	0.30	0.29	+0.548
Cu	SO ₄	7.77	7.96	0.17	0.17	0.19	0.17	+0.778
Al	SO ₄	9.49	—	0.05	0.05	0.05	0.05	+1.301

Die Beziehungen zwischen K_{av} und der Entfärbungsgeschwindigkeit wurden in Abbild. 5 aufgezeichnet. Bis auf eine Ausnahme (Ni) nimmt die Entfärbungszeit mit steigender Stabilität der gebildeten Komplexe ab, ein Ergebnis, welches den starken Einfluß der Komplexbildung auf die Eigenschaften der BTS-Liganden deutlich wiedergibt.

Über den Charakter der Komplexbindung können an Hand des vorliegenden Materials noch keine Aussagen gemacht werden. Im allgemeinen besitzen Komplexbindungen, die von Sauerstoffdonatoren ausgehen, heteropolaren Charakter²⁰⁾.



Abbild. 5. Beziehungen zwischen Komplexstabilität und Jodentfärbungsgeschwindigkeit

Diese Annahme würde mit einer von L. WOLF und K. WETZEL²¹⁾ veröffentlichten Arbeit über die Komplexstabilität von Amidderivaten der β -Ketosäuren übereinstimmen. Es soll versucht werden, eine Klärung dieser Frage auf optischem Wege zu erreichen.

D. BETRACHTUNGEN ZUM AKTIVIERUNGSMECHANISMUS UND ZUR KINETIK DER HALOGENSUBSTITUTION

Der Zusammenhang zwischen Komplexstabilität und Substitutionsfähigkeit der BTS-Komplexe läßt sich unter zwei Gesichtspunkten erörtern. Formal könnte man den Vorgang als eine reine Gleichgewichtsverschiebung zwischen Keto- und Enolform darstellen. Das komplexbildende Kation würde in diesem Falle unter gleichzeitiger Einwirkung eines Protonenacceptors (H_2O) die Bildung des Enol-Chelates begünstigen, wobei die Lage des Gleichgewichtes von der Stabilität des entstehenden Enol-Chelates abhängt.

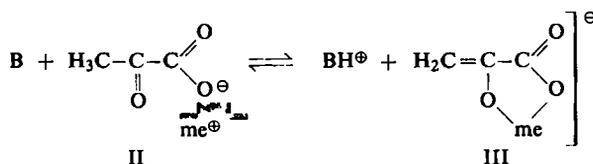
Da Formel III die Grenzform der enolisierten BTS darstellt, sollte man annehmen, daß diese das zugesetzte Halogen augenblicklich addieren müßte²²⁾. Dies ist aber weder beim Brom noch beim Jod der Fall! Ferner bleibt nach diesem Schema die in

²⁰⁾ A. E. MARTELL und M. CALVIN, „Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1958, S. 193 ff.

²¹⁾ Chem. Ber. 90, 1007 [1957].

²²⁾ Daß Jodlösung im allgemeinen durch Enole schlagartig entfärbt wird, läßt sich durch Versetzen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Acetylaceton mit einigen Tropfen $n/10$ J_2/KJ -Lösung leicht demonstrieren.

Abbild. 3 dargestellte quantitative Abhängigkeit der Jodentfärbungsgeschwindigkeit von der Metallionenkonzentration recht unklar, da das in bezug auf die BTS in starkem Unterschub zugesetzte Jod (Mol.-Verhältnis 1:200) auch nach Unterschreiten des Mol.-Verhältnisses 1:3 noch genügend voll aktivierte BTS vorfinden sollte. Eine Aktivierung des Jods durch das Aluminiumchlorid-hexahydrat kommt



kaum in Frage, da das Jod, bezogen auf das Aluminium, ebenfalls in starkem Unterschub (Mol.-Verhältnis 1:67) zugesetzt wurde, so daß sich zu dem Verhältnis 1:3 keine Beziehungen ableiten lassen

Da zur Beschreibung der BTS-Komplexe also weder die Ketoform mit undissoziierbarem Wasserstoff am β -C-Atom noch die Enolform mit vollständig vom β -C-Atom abgelöstem Proton ausreicht, sind wir zu der Überzeugung gelangt, daß die tatsächliche Struktur der Komplexe in einem zwischen den beiden Grenzformen liegenden Zustand mit partiell gelockertem bzw. acidifiziertem Wasserstoff zu suchen ist. Grob könnte man unter diesem Gesichtspunkt folgendes Bild entwerfen:

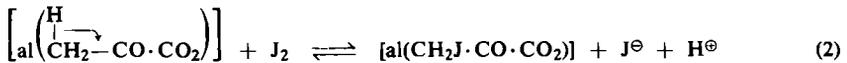
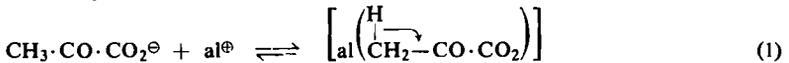
Die Beanspruchung eines Elektronenpaares der Donatorgruppe durch das Metallion während der Komplexbildung verstärkt den elektrophilen Charakter des α -C-Atoms. Der hierdurch erhöhte induktive Effekt führt zu einer Aktivierung der α , β -Bindung unter gleichzeitiger Lockerung der CH-Bindungen am β -C-Atom, wodurch sich die zunehmende Acidität der BTS während der Komplexbildung erklärt (Abbild. 4). Das Ausmaß dieser Aktivierung ist direkt proportional der positiven Aufladung des α -C-Atoms, steht damit also in unmittelbarem Zusammenhang mit dem elektrophilen Charakter des Zentralatoms.

Exakter lassen sich die beschriebenen Erscheinungen am Energieprofil interpretieren. Je stärker die elektronensaugende Funktion des Metallions wird, desto energetisch günstiger wird mit zunehmender positiver Ladung auf dem Sauerstoff die enolisierte Form des Chelates.

Für die Konstitution der BTS-Komplexe lassen sich also, genau betrachtet, keine einheitlichen Formeln angeben. Jeder einzelne Komplex weist eine ihm eigentümliche, dem elektrophilen Charakter des Zentralatoms entsprechende Polarisierung bzw. Aktivierung der α , β -Bindung auf. Die Tatsache jedoch, daß Aktivierung eintritt, scheint charakteristisch für alle BTS-Komplexe.

Einen Hinweis auf die Bedeutung der Carboxylgruppe für die Bindungsverhältnisse des bei der Komplexbildung entstehenden Chelatrings lieferten Versuche mit Methylglyoxal. Obwohl bei der Umsetzung mit Jodlösung störende Nebenreaktionen (z. B. Oxydation zu BTS) zu erwarten waren, geht aus den Messungen klar hervor, daß die Aktivierung der α , β -Bindung wesentlich geringer ist als bei der BTS.

Insgesamt läßt sich der Vorgang der Jodsubstitution im Falle des Aluminiums durch folgende Gleichungen beschreiben:



Zu Gleichung 1 wurde das Notwendige bereits gesagt. Es ist anzunehmen, daß die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen komplexgebundener und freier BTS relativ rasch erfolgt. Dies zeigt sich zum Beispiel beim Versetzen von wäßriger BTS mit Eisen(II)-Salzen, wobei die durch Komplexbildung hervorgerufene blutrote Färbung momentan auftritt.

Gleichung 2 ist bimolekular. Nach unseren Anschauungen stellt sie den für die Entfärbungszeiten bestimmenden Reaktionsschritt dar, da die Substitutionsgeschwindigkeit nicht nur von der Menge an komplexgebundenen, d. h. aktivierten BTS-Molekeln in der Lösung, sondern darüber hinaus durch den Grad der Aktivierung, den die BTS-Moleküle während der Komplexbildung erfahren, bestimmt wird. Selbstverständlich besteht zwischen beiden Faktoren über den bereits beschriebenen Mechanismus ein enger Zusammenhang.

Für eine Festlegung der Reaktionsordnung durch Ermittlung der Entfärbungsgeschwindigkeit boten die Versuche mit Jodlösung keine Möglichkeit.

Die Rückreaktion von Gleichung 2 macht sich bereits bei Zugabe von weit unter dem stöchiometrischen Verhältnis liegenden Jodmengen durch das Auftreten von freiem Jod deutlich bemerkbar. Vermutlich spielt hierbei unter anderem die durch die entstehende Jodwasserstoffsäure bewirkte p_{H} -Abnahme und die damit verbundene Verminderung der Komplexstabilitäten eine Rolle. Ebenso bewirkt der Zusatz einiger Kriställchen KJ zu einer bereits entfärbten Lösung eine sofortige Jodabscheidung.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK, möchte ich an dieser Stelle für die vielen Ratschläge und die freundliche Anteilnahme an allen von mir veröffentlichten Arbeiten herzlich danken. Ferner schulde ich Dank Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN für seine wertvollen Hinweise bei der Abfassung des Manuskriptes.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Darstellung von hochgereinigter BTS:* Die für die Messungen eingesetzte Säure wurde in allen Fällen 2mal i. Vak. über eine 40 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert. Eine solche Säure kristallisiert spontan bei Temperaturen von 0 bis +3°. Weitere Reinigung durch Ausfrieren ergab keine Änderungen im Komplexverhalten der Säure.

2. *Einfluß von Metallsalzen auf die Bromadditionsfähigkeit von BTS in methanol. Lösung:* Die Bromaddition wurde ähnlich der indirekten Methode von K. H. MEYER vorgenommen. Etwa 0.5 g Säure, gelöst in 10 ccm Methanol, wurden mit 40 ccm einer 3-proz. eisgekühlten methanol. Bromlösung versetzt. Nachdem das Halogen eine bestimmte Zeit auf die Säure eingewirkt hatte, wurde das überschüss. Brom mit β -Naphthol aus der Lösung entfernt und das in der Säure fixierte Brom durch Versetzen mit methanol. KJ-Lösung und anschließendes

Titrieren des freigesetzten Jods mit $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt. Um die Wirkung der Metallionen zu kennzeichnen, wurde der methanol. BTS bei diesen Versuchen 0.5 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (reinst) bzw. 0.3 g ZnCl_2 (p. a.) zugesetzt und die Abhängigkeit der Säurebromierung von der Einwirkungsdauer des Halogens ermittelt. Bei allen Messungen wurde die Halogenierung des Methanols durch Blindversuche ermittelt und in Rechnung gesetzt.

3. *Einfluß von Metallsalzen auf die Jodadditionsgeschwindigkeit von BTS in wäßr. Lösung:* In die eine der 100 ccm fassenden Küvetten eines mit einem Akkumulator gespeisten Lange-Colorimeters wurden nacheinander 2.5 mMol (220 mg) BTS, gelöst in 10 ccm Wasser (doppelt destilliert), und 12.5 mMol Metallsalz, gelöst in 20 ccm Wasser, pipettiert. Darauf wurde die Mischung mit 70 ccm Wasser verdünnt und die Lösung mit Hilfe einer Heizvorrichtung auf $25.0 \pm 0.1^\circ$ aufgeheizt. Ein durch evtl. Farbigkeit der untersuchten Metallionen hervorgerufener Zeigerausschlag des Colorimeter-Meßinstrumentes wurde mit Hilfe der im Strahlengang befindlichen Blende auf 0 korrigiert. In der Vergleichsküvette befand sich stets die betreffende Metallsalzlösung in entsprechender Verdünnung.

Gleichzeitig mit dem Zufügen von 0.3 ccm $n/10$ J_2/KJ -Lösung wurde eine Stoppuhr in Tätigkeit gesetzt. Der Versuch war beendet, wenn der Zeiger des Meßinstrumentes die 0-Stellung wieder erreicht hatte. Bei sehr großen Entfärbungszeiten — ab Cd — wurde, um die kriechende Einstellung gegen Ende der Reaktion zu vermeiden, der Durchgang des Zeigers durch die Stellung +10 als 0-Punkt gewertet. Der Fehler ist gering, da bei den geringen Entfärbungszeiten der Zeitanteil, den der Zeiger von +10 bis ± 0 benötigt, relativ kurz ist.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde an das Universal-Colorimeter ein Multiflex-Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-9}$ A/mm angeschlossen. Ferner wurden in den Strahlengang zwischen Küvette und Photozelle auf die Jodfarbe abgestimmte Schottsche Farbglasfilter mit einem Schwerpunkt der Durchlässigkeit bei $400\text{m}\mu$ gebracht.

Um eine rasche Verteilung der zugesetzten Jodlösung zu erreichen, wurde der Inhalt der Küvette mit einem Glasstab, bei sehr kleinen Entfärbungszeiten mit einem elektrisch betriebenen Rührwerk, durchgewirbelt.

Die p_{H} -Werte der BTS-Metallsalzlösungen, die potentiometrisch mit einer Glaselektrode bei $25.00 \pm 0.02^\circ$ gemessen wurden, liegen alle um 2.15 mit Abweichungen von ± 0.15 p_{H} -Einheiten. Eine Anwendung von Puffersystemen erübrigte sich somit.

Für die Ermittlung des Einflusses von Metallsalzen auf die Entfärbungsgeschwindigkeit der BTS-Komplexe wurden — soweit löslich — die Sulfate, anderenfalls die Chloride (Ba, Sr, Ca) bzw. das Acetat (Pb) herangezogen. Zur Herstellung der Metallsalzlösungen wurden, wenn verfügbar, Substanzen vom Reinheitsgrad p. a., in einigen Fällen (Mn, Cd, Co, La und Al) mit der Bezeichnung „reinst“ verwendet. Die Reproduzierbarkeit der Entfärbungszeiten ist überraschend gut, so daß die Möglichkeit erwogen wird, das Verfahren zur Kennzeichnung des Reinheitsgrades von Metallsalzen heranzuziehen.

4. *Abhängigkeit der Jodentfärbungszeit von der Metallsalzkonzentration:* In die Küvette des Colorimeters wurden unter den gleichen Bedingungen, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, 10 ccm $n/10$ BTS-Lösung pipettiert und aus einer automatischen Bürette eine von Versuch zu Versuch abnehmende Menge $m/10$ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Die jeweilige Differenz zu 100 ccm wurde an doppelt dest. Wasser aus einer Bürette zugefügt.

Anschließend wurde die Meßlösung mit Hilfe der Heizvorrichtung bei laufendem mechanischem Röhren auf die entsprechende Meßtemperatur gebracht, der Zeigerausschlag des Spiegelgalvanometers korrigiert und unter Zugabe der Jodlösung die Stoppuhr einganggesetzt. Während im allgemeinen 3 Parallelversuche durchgeführt wurden, sind bei der ent-

scheidenden Meßreihe (50°; 0.1 ccm $n_{/10}$ J_2 /KJ-Lösung entsprechend einem Verhältnis BTS: $J_2 = 200:1$) 5–10 Werte ermittelt worden (s. Tab. 4).

Tab. 4. Abhängigkeit der Jodentfärbungszeit t von der Metallsalzkonzentration bei 50° und einem Mol.-Verhältnis BTS: $J_2 = 200:1$

$m_{/10}$ $AlCl_3$ (ccm)	Mol.-Verh. $Al^{3+}:BTS$	$n_{/10}$ J_2 /KJ-Lösg. (ccm)	gemessene Entfärbungszeiten (Sek.)					\bar{t}
			$t_1 - t_n$					
30.0	3:1	0.1	1.5	1.6	1.6	1.6	1.5	1.6
20.0	2:1		1.6	1.7	1.6	1.5	1.6	1.6
10.0	1:1		1.6	1.6	1.7	1.6	1.5	1.6
7.5	3:4		1.6	1.6	1.6	1.7	1.6	1.65
			1.7	1.7	1.6	1.7	1.6	
5.0	1:2		1.8	1.7	1.7	1.8	1.8	1.75
			1.8	1.8	1.6	1.8	1.7	
3.3	1:3		1.8	1.9	2.0	1.9	1.9	1.9
2.5	1:4		2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.5
2.0	1:5		3.0	2.9	3.0	2.9	3.0	3.0
1.0	1:10		4.6	4.6	4.6	4.7	4.5	4.6
0.5	1:20		8.0	8.0	8.0	7.9	8.0	8.0

5. *Potentiometrische Bestimmung der Stabilitätskonstanten einiger BTS-Metallchelate:* Für die potentiometrischen Titrationsen wurden die gleichen Metallsalze verwendet wie im Falle der Entfärbungsversuche. Lediglich beim Aluminium wurde anstelle des Sulfates das in reinerer Form erhältliche Chlorid (Hexahydrat) eingesetzt. Das Titrationsverfahren entspricht bis auf unwesentliche Abwandlungen der von IRVING und ROSSOTTI²³⁾ angegebenen Methode.

Das Titrationsgefäß war ein doppelwandiger, von der Temperierflüssigkeit durchströmter Glasrog. Die Titrierflüssigkeit wurde magnetisch gerührt, und die Zugabe der 1 n NaOH erfolgte mit Hilfe einer Mikrometerpipette, wie sie in der Irvingschen Arbeit angedeutet ist.

Für die p_H -Messungen wurde eine niederohmige Kölbchen-Glaselektrode der Firma SCHOTT & GEN., Jena, verwendet. Die p_H -Werte wurden mit dem p_H -Meßverstärker Typ MV 11 (Hersteller: CLAMANN & GRAHNERT, Werkstätten für Hochfrequenztechnik und Elektroakustik, Dresden) gemessen. Hierbei wurden die drei, je 4 p_H -Einheiten umfassenden Feinmeßbereiche (0–4, 4–8, 8–12) für direkte p_H -Ablesung mit einer Meßunsicherheit von ± 0.02 p_H -Einheiten benutzt.

Das Volumen der zu titrierenden Lösungen betrug in allen Fällen 10 ccm. Die Konzentrationen der Lösungen waren schließlich an Perchlorsäure 0.02 n , an BTS 0.006 n und an Metallsalzen 0.003 n .

Wie bereits im theoret. Teil erwähnt, ergaben sich bei der Auswertung der im alkalischen Bereich liegenden Titrationskurven Schwierigkeiten, die durch Reduktion auf den 2. Äquivalenzpunkt mit Hilfe eines empirischen Faktors umgangen werden konnten. Die Werte der Faktoren sind:

Al (1.0); Cu (1.0); Zn (0.83); La (0.8); Co (0.9); Ni (0.9); Cd (0.9); Mg (—).

²³⁾ J. chem. Soc. [London] 1954, 2910.