

## ALFRED SCHELLENBERGER und GÜNTER LÜDERS

Untersuchungen zur Theorie der  $\alpha$ -Ketosäuren, IX<sup>1)</sup>**Polarographischer Vergleich des Komplexbildungsvermögens von  $\alpha$ -Keto-,  $\alpha$ -Hydroxy- und unsubstituierten Carbonsäuren**

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

(Eingegangen am 2. März 1964)

Zusammensetzung und Stabilität der Kupferkomplexe von Brenztraubensäure, Milchsäure, Propionsäure und Trimethylbrenztraubensäure wurden polarographisch bestimmt. Die Komplexe der in  $\alpha$ -Stellung substituierten Säuren enthalten zwei Liganden-Moleküle, der Propionsäurekomplex ein, zwei und wahrscheinlich auch drei Moleküle Ligand pro  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion. Die Stabilität des Cu-Brenztraubensäure-Komplexes ist um eine Größenordnung kleiner als die des Milchsäurekomplexes, aber deutlich größer als die des entsprechenden Propionsäurekomplexes. Der Cu-Trimethylbrenztraubensäure-Komplex ist extrem labil, was auf den sterischen Einfluß der  $\beta$ -ständigen Methylgruppen zurückgeführt wird.

Nach früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> erfährt Brenztraubensäure (BTS\*) durch Metallionen eine erhebliche Steigerung ihres Reaktionsvermögens mit Halogenen. Später fanden wir<sup>3)</sup>, daß auch intermolekulare Kondensationen unter vorwiegender Bildung von Meta- und Para-BTS und die Deuterierung der  $\beta$ -ständigen C-H-Bindungen<sup>1)</sup> hauptsächlich durch sehr komplexaktive Metallionen wie Al, Cu, Co u. a. stark begünstigt werden.

Unsere ursprüngliche Annahme, daß die BTS bei diesen Reaktionen aus der unter dem Einfluß der Metallsalze bevorzugt gebildeten Enolform reagiert, hat sich nicht bestätigt: das UV-Spektrum der Säure erfährt in Gegenwart von Metallionen keine auf Enolbildung hinweisenden Änderungen, und die Reaktion mit den Halogenen verlief auch in Gegenwart starker Komplexbildner stets als Zeitreaktion. Aus diesem Grunde verlieren auch die von uns früher mitgeteilten, auf die enolisierte, also zwei-basige BTS bezogenen Stabilitätskonstanten<sup>2)</sup> ihren Sinn. Der ungewöhnlich starke Einfluß, den die Metallionen auf das Reaktionsvermögen der  $\alpha$ -Ketosäuren ausüben, besteht nach neueren kinetischen Untersuchungen<sup>1)</sup> in einer säurekatalysierten Beeinflussung der Umwandlungsgeschwindigkeit der Keto- in die Enolform, wobei die Frage, ob das Metallion seine katalytische Wirkung in komplexer Bindung entfaltet, noch nicht endgültig geklärt werden konnte.

\*<sup>1)</sup> In der Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet: BTS = Brenztraubensäure, PS = Propionsäure, MS = Milchsäure, TBTS = Trimethylbrenztraubensäure,  $E_{1/2}$  = HSP = Halbstufenpotential.

<sup>1)</sup> VIII. Mittel.: A. SCHELLENBERGER und H. DIESCHER, J. prakt. Chem. [4], im Druck.

<sup>2)</sup> A. SCHELLENBERGER und K. WINTER, Chem. Ber. **92**, 793 [1959].

<sup>3)</sup> A. SCHELLENBERGER, Chem. Ber. **94**, 19 [1961].

Die vorliegende Arbeit soll zunächst klären, in welchem Maße sich die  $\alpha$ -Carbonylgruppe der  $\alpha$ -Ketonsäuren an einer Chelatbildung beteiligt. Zu diesem Zweck wurde das polarographische Verhalten von BTS, MS, PS und zur Einbeziehung sterischer Faktoren auch TBTS in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Ionen untersucht, um mit Hilfe der Stabilitätskonstanten quantitative Aussagen über das Chelatbildungsvermögen der  $\alpha$ -Ketonsäuren zu ermöglichen.

#### 1. BESTIMMUNGSMETHODE, REVERSIBILITÄT UND ELEKTRONENÜBERFÜHRUNG

Voraussetzung für die Anwendbarkeit polarographischer Methoden zur Komplexuntersuchung ist, daß der Komplexbildner (Ligand) bei negativeren Potentialen reduziert wird als das zugehörige Zentralion. Da die Reduktionsstufe der BTS in der verwendeten Grundelektrolyt-Lösung ( $\text{KNO}_3$ ) bei einer 0.1 m Depolarisatorkonzentration bereits bei  $-0.4$  V (Bezugselektrode: gesättigte Kalomelektrode) beginnt, konnten die vorliegenden Untersuchungen nur mit dem  $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Ion als Zentralion ( $E_{1/2} = +0.018$  V) durchgeführt werden.

Die Auswertung der Polarogramme erfolgte aus der Differenz der Halbstufenpotentiale der komplexen  $(E_{1/2})_C$  und der freien, hydratisiert vorliegenden Metallionen  $(E_{1/2})_M$ , aus der bekannten Anionenkonzentration  $C_{A^\ominus}$  und aus den Diffusionsströmen  $(i_D)_C$  und  $(i_D)_M$  gemäß Gl. (1)<sup>4)</sup>.

$$(E_{1/2})_M - (E_{1/2})_C = \frac{0.059}{n} (\log K + p \log C_{A^\ominus} + \log \frac{(i_D)_C}{(i_D)_M}) \quad (1)$$

(gültig für 25°,  $p$  = Ligandenzahl).

Zum Vergleich wurde weiterhin ein von D. DE FORD und D. N. HUME<sup>5)</sup> entwickeltes Verfahren herangezogen, bei dem sich die Werte von  $K$  durch Auftragen von aus einer Reihenentwicklung erhältlichen  $F_p(A^\ominus)$ -Funktionen gegen die Ligandenkonzentration und Extrapolation auf  $C_{A^\ominus} = 0$  ergeben und das vor allem für die Bestimmung der konsekutiven Bildungskonstanten von Komplexgleichgewichten (Propionsäure) geeignet ist.

Die Ligandenzahl errechnet sich aus der Steigung der Geraden, die man durch Auftragen von  $E_{1/2}$  gegen  $\log C_{A^\ominus}$  erhält, gemäß Gl. (2).

$$\frac{E_{1/2}}{\log C_{A^\ominus}} = -p \frac{0.0591}{n} \quad (2)$$

Die Elektrodenreaktionen der vier untersuchten Komplexsysteme verliefen annähernd reversibel<sup>6,7)</sup>. Alle Reaktionen erfolgten unter Überführung zweier Elektronen<sup>\*)</sup>.

#### 2. BESTIMMUNG DER STABILITÄTSKONSTANTEN

##### a) $\text{Cu}(\text{BTS})_2$ -Komplex

$10^{-3}$  m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen wurden in Gegenwart von 0.1 m  $\text{KNO}_3$  und 0.1 m BTS polarographisch untersucht. Mit steigendem pH, eingestellt mit 0.5 n KOH, verschö-

\*) Werte nach TOMEŠ<sup>6)</sup> und MUNRO<sup>7)</sup>, letztere in Klammern:  $\text{Cu}(\text{BTS})_2$  1.71 (1.82);  $\text{Cu}(\text{PS})_2$  1.66 (1.76);  $\text{Cu}(\text{MS})_2$  1.76 (1.87);  $\text{Cu}(\text{TBTS})_2$  1.82 (1.93).

4) H. L. SCHLÄFER, Komplexbildung in Lösung, Springer-Verlag, Berlin 1961, S. 183 ff.

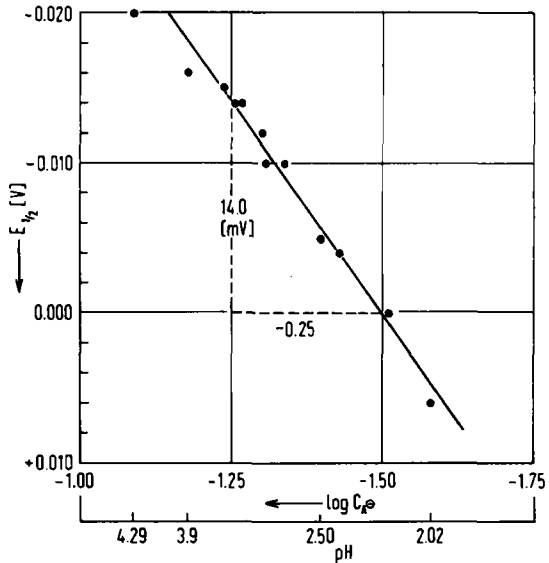
5) J. Amer. chem. Soc. 73, 5321 [1951].

6) J. TOMEŠ, Collect. czechoslov. chem. Commun. 9, 12, 81, 250 [1937].

7) D. MUNRO, Nature [London] 180, 540 [1957].

ben sich bei konstanter Ionenstärke (0.2) die polarographischen Wellen zu negativeren Werten, wie aus Abbild. 1 hervorgeht. Die Messungen wurden gegen eine gesättigte Kalomelektrode im pH-Bereich 2.02–4.29 vorgenommen, wobei die Maxima mit

Abbild. 1  
Halbstufenpotentiale des  $\text{Cu}^{2+}$ -BTS-Komplexes in Abhängigkeit von der BTS-Konzentration (Steigung 56 mV, Pufferkapazität  $\beta = 0.0825 \text{ Mol/l}$  (pH 2.02) bis  $0.0025 \text{ Mol/l}$  (pH 4.29))



Gelatine gedämpft wurden. In der folgenden Tabelle sind die Meßergebnisse und die zur Berechnung der Konstanten erforderlichen Werte für alle untersuchten Säuren zusammengefaßt:

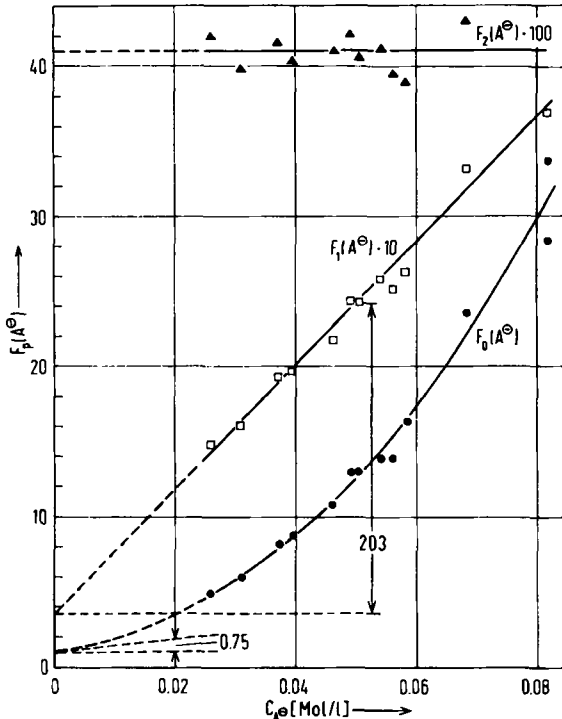
Meßergebnisse und Berechnungen der Cu-Komplexe von BTS, PS, MS und TBTS<sup>8)</sup>

Li-gand	Anzahl der Messungen	pH-Bereich	$E_{1/2}$ V geg. S.C.E. *)	$(i_D)_c$ $\mu\text{A}$	Steigung (log)	$C_{A\ominus}$ (log)	$K \cdot 10^{-3}$ (Mittelwert)	$K \cdot 10^{-3}$ (nach DE FORD und HUME)	$p$
BTS	12	2.02 bis 4.29	+0.018 bis -0.020	7.30 bis 7.20	0.034	-1.582 bis -1.090	3.900 $\pm 0.059$	4.10	2
PS	22	3.49 bis 5.76	+0.018 bis -0.107	7.10 bis 6.65	0.034 bis 0.036	-0.969 bis +0.456	0.323 $\pm 0.014$ 1.337 $\pm 0.041$ (0.620 $\pm 0.038$ )	0.345 2.55 (3.05)	1 2 (3)
MS	11	3.41 bis 5.73	+0.016 bis -0.043	6.65	0.034	-1.545 bis -1.010	14.520 $\pm 0.549$	19.20	2
TBTS	8	1.06 bis 2.03	+0.014 bis -0.006	6.35 bis 6.10	0.032 bis 0.033	-0.904 bis -0.557	0.102 $\pm 0.003$	(0.140)	2

\*) Gesättigte Kalomelektrode.

<sup>8)</sup> Einzelheiten siehe G. LÜDERS, Diplomarb. Univ. Halle (Saale) 1964.

Die Steigung der Geraden in Abbild. 1 läßt nach Gl. (2) das Vorliegen eines Komplexes der Formel  $\text{Cu}(\text{BTS})_2$  erkennen. In die Tabelle wurde ferner die nach DE FORD und HUME errechnete Konstante eingetragen, ablesbar direkt aus dem Extrapolationswert von  $F_2(\text{A}^\ominus)$  in  $C_{\text{A}^\ominus} = 0$  (Abbild. 2). Die Übereinstimmung mit dem über das konventionelle Verfahren erhaltenen Wert ist gut. Komplexe mit anderen Liganden-zahlen als 2 konnten nicht beobachtet werden.



Abbild. 2  
 $F_p(\text{A}^\ominus)$ -Funktionen  
 des  $\text{Cu}^{2\oplus}$ -BTS-Komplexes  
 nach DE FORD und HUME

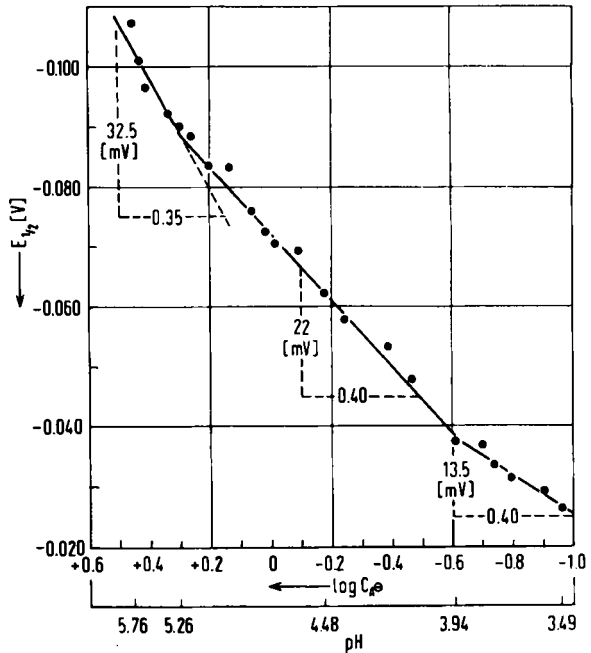
### b) Cu-Propionsäure-Komplexe

Die polarographischen Untersuchungen wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie unter a) beschrieben. Bis pH 4.71 betrug die Ionenstärke 1.0. Bei höheren Werten stieg sie auf Grund der reinen Komplexbildner-Konzentration bis 2.889 an. Nach Abbild. 3 weist die Kurve der Funktion des Halbstufenpotentials vom Logarithmus der Propionatkonzentration drei Abschnitte mit Steigungen von 35 mV, 56.2 mV und 90 mV auf, die wie die in Abbild. 4 dargestellten Extrapolationswerte von  $F_1(\text{A}^\ominus)$ ,  $F_2(\text{A}^\ominus)$  und  $F_3(\text{A}^\ominus)$  vermuten lassen, daß bei einer Überführung von 2 Elektronen Komplexe mit einem, zwei und drei Liganden auftreten.

Die in der Tabelle wiedergegebenen Werte für die drei Stabilitätskonstanten stimmen, nach beiden Verfahren errechnet, bis auf den Wert von  $K_3$  gut überein\*). Da

\*) Die Differenz zwischen den beiden  $K_3$ -Werten wird verständlich, wenn man bedenkt, daß nach dem konventionellen Verfahren (Gl. 1) nur die letzten 6 von 22 Messungen (s. Abbild. 3) einen Einfluß auf den Wert von  $K_3$  ausüben, während nach DE FORD und HUME alle 22 Messungen berücksichtigt werden (Abbild. 4).

die Reproduzierbarkeit der Messungen im Ligandenkonzentrationsbereich von 2.52 bis 2.89 stark abnimmt, kann über die Existenz von  $\text{Cu}(\text{PS})_3$ -Komplexen nicht sicher entschieden werden.



Abbild. 3

Halbstufenpotentiale der  $\text{Cu}^{2+}$ -PS-Komplexe in Abhängigkeit von der Propionsäurekonzentration (Steigungen 35 mV; 56.2 mV; 90 mV, Pufferkapazität  $\beta = 1.0 \text{ Mol/l}$  (pH 3.49) bis  $0.7 \text{ Mol/l}$  (pH 5.76))

### c) $\text{Cu}(\text{MS})_2$ -Komplex

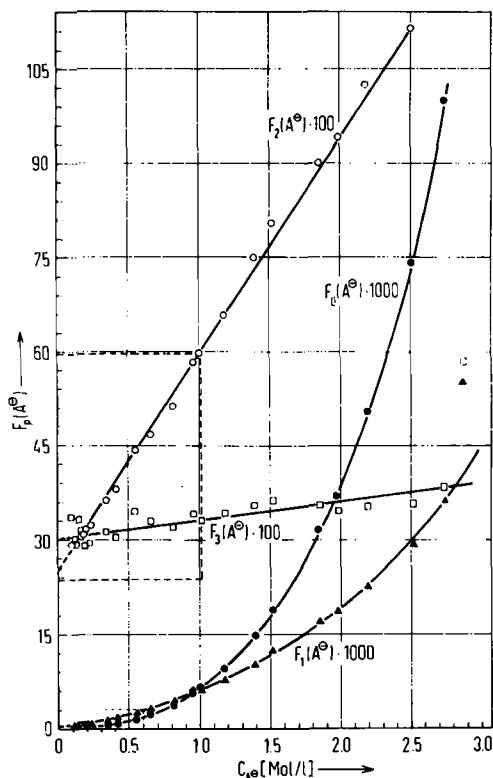
Erwartungsgemäß vermag das Cu-Ion unter obigen Bedingungen zwei MS-Moleküle zu binden. Dies ist sowohl aus der Steigung der Geraden in Abbild. 5 (52.8 mV) wie aus den Kurven der  $F_p(\text{A}^\ominus)$ -Funktionen (Abbild. 6) zu entnehmen (s. S. 2257). In der Tabelle wurden die Meßergebnisse und Berechnungen des  $\text{Cu}(\text{MS})_2$ -Komplexes zusammengestellt.

### d) $\text{Cu}(\text{TBTS})_2$ -Komplex

0.5 m TBTS wurde in Gegenwart von  $10^{-3} \text{ m}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  unter Konstanthaltung der Ionenstärke von 0.5 mittels  $\text{KNO}_3$  polarographiert. Als Maxima-Dämpfer wurde, da Gelatine unter den Versuchsbedingungen koagulierte, ein nach N. C. LI und E. DOODY<sup>9)</sup> hergestelltes Gemisch aus 0.025 % Methylrot und 0.12 % Bromkresolgrün verwendet. Abbild. 7 (s. S. 2258) zeigt die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von der Komplexbildner-Konzentration. Die Steigung von 54 mV wie die mit großen verfahrensbedingten Fehlern behafteten  $F_2(\text{A}^\ominus)$ -Funktionen nach DE FORD und HUME sprechen wiederum für das Vorliegen eines Zweiliganden-Komplexes der Formel  $\text{Cu}(\text{TBTS})_2$ . Auf die Wiedergabe der nach DE FORD und HUME errechneten  $F_p(\text{A}^\ominus)$ -Funktionen wurde

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. 74, 4184 [1952].

verzichtet, da von den 8 aufgenommenen Stufen nur 2 für die Berechnung der Konstanten herangezogen werden konnten, so daß der in der Tabelle aufgeführte Wert nur größenordnungsmäßige Angaben liefert.



Abbild. 4  
 $F_p(A^0)$ -Funktionen  
 der  $Cu^{2+}$ -PS-Komplexe  
 nach DE FORD und HUME.  
 (Die Extrapolationswerte  
 wurden aus einer  
 Vergrößerung des  
 gestrichelten Ausschnittes  
 erhalten<sup>8)</sup>.)

### 3. DISKUSSION

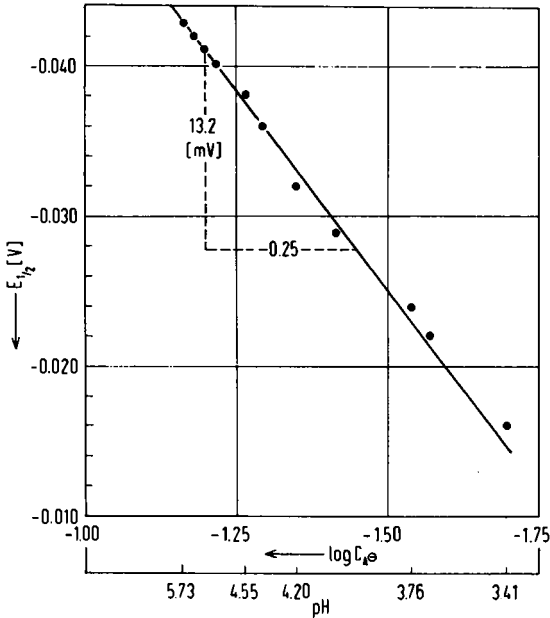
Die vorliegenden Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die Carbonylgruppe der  $\alpha$ -Ketosäuren als zweite Donatorfunktion auftritt, wobei die Festigkeit der Carbonyl-Metall-Bindung um eine Größenordnung geringer ist, als die der  $\alpha$ -Hydroxylgruppe. GELLES und Mitarb.<sup>10)</sup> fanden für den  $Cu(BTS)_2$ -Komplex potentiometrisch einen  $\log K$ -Wert von 4.9. Dieser Wert dürfte sicher zu hoch sein, da GELLES seine Berechnungen auf eine zu niedrige Säuredissoziationskonstante bezog. Die von uns ermittelten Werte für den Milchsäurekomplex differieren stark mit der von M. BABELSKY und J. BARGADDA<sup>11)</sup> spektrophotometrisch erhaltenen Konstanten ( $4.9 \cdot 10^2$ ), zeigen dagegen mit dem von A. TRIFONOV und T. VITANOV<sup>12)</sup> angegebenen Wert für den Eisenkomplex ( $4.55 \cdot 10^4$ ) gute Übereinstimmung.

<sup>10)</sup> E. GELLES und R. W. HAY, J. chem. Soc. [London] 1958, 3673; E. GELLES und A. SALAMA, ebenda 1958, 3683, 3689.

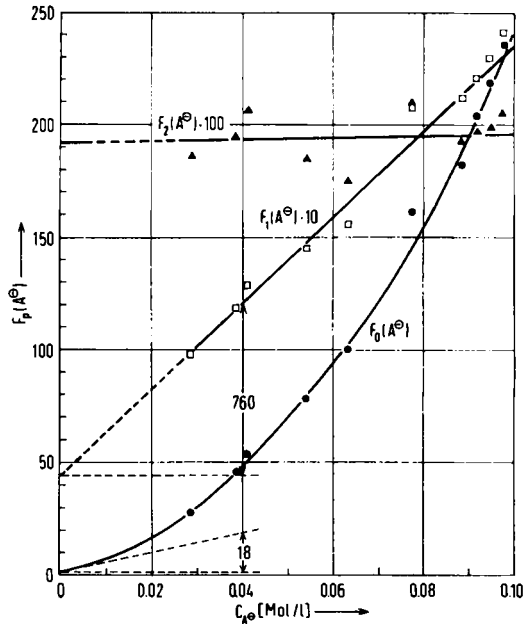
<sup>11)</sup> Bull. Soc. chim. France 1953, 276.

<sup>12)</sup> Izvest. khim. Inst. Bulgar. Akad. Nauk 7, 309 [1960], zit. nach C. A. 55, 21954h [1961].

Alle untersuchten, in  $\alpha$ -Stellung substituierten Säuren enthalten pro Cu-Ion zwei Ligandenmoleküle, während der Propionsäurekomplex in Übereinstimmung mit Er-

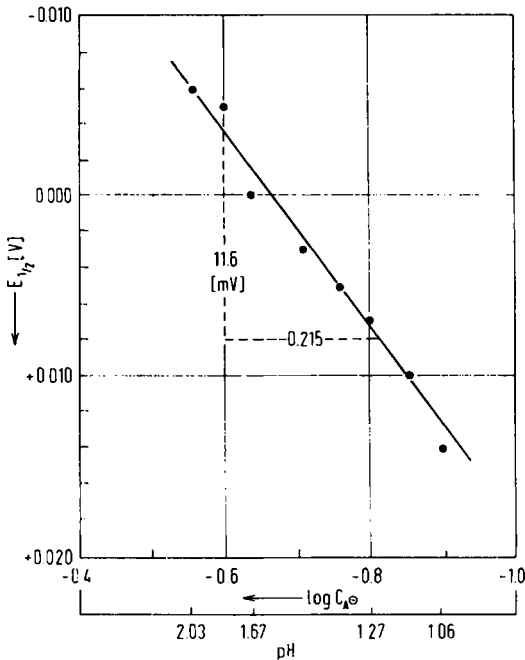


Abbild. 5  
 Halbstufenpotential  
 des  $Cu^{2\oplus}$ -MS-Komplexes  
 in Abhängigkeit  
 von der Lactatkonzentration  
 (Steigung 52.8 mV,  
 Pufferkapazität  
 $\beta = 0.0675$  Mol/l (pH 3.41)  
 bis 0.0038 Mol/l (pH 5.73))



Abbild. 6  
 $F_p(A^\ominus)$ -Funktionen  
 des  $Cu^{2\oplus}$ -MS-Komplexes  
 nach DE FORD und HUME

gebnissen von V. KLEMENČIĆ und I. FILIPOVIĆ<sup>13)</sup> am Bleikomplex ein, zwei und vermutlich auch drei Ligandenmoleküle trägt. Die Stabilität des  $\text{Cu(PS)}_2$ -Komplexes ist eindeutig geringer als die des  $\text{Cu(BTS)}_2$ -Komplexes, jedoch um eine Größenordnung größer als die des  $\text{Cu(TBTS)}_2$ -Komplexes. Die extreme Labilität des TBTS-Komplexes dürfte auf sterischer Hinderung beruhen, denn die  $\beta$ -ständigen Methylgruppen verhindern — wie sich am Kalottenmodell zeigen läßt — die Ausbildung eines ebenen Chelatringes mit *trans*-Stellung der beiden  $\alpha$ -ständigen Carbonylgruppen.



Abbild. 7  
Halbstufenpotential  
des  $\text{Cu}^{2+}$ -TBTS-Komplexes  
in Abhängigkeit  
von der TBTS-Konzentration  
(Steigung 54.0 mV,  
Pufferkapazität  
 $\beta = 0.42$  Mol/l (pH 1.06)  
bis 0.2 Mol/l (pH 2.03))

Dem VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, besonders Herrn Dr. W. LUCHSINGER, sind wir für die großzügige Unterstützung und die Bereitstellung der Geräte zu besonderem Dank verpflichtet. Weiterer Dank gilt Herrn Dr. H. MATSCHNER für seine vielen wertvollen Hinweise zur Methodik.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Substanzen

Alle untersuchten Säuren waren hochgereinigte, durch Titration kontrollierte Präparate.

**BTS:** Das nach W. LANGENBECK und R. HUTSCHENREUTER<sup>14)</sup> dargestellte Präparat wurde durch Destillation über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne (12 Torr) gereinigt. Reinheit 100% (titrimetrisch ermittelt).

**TBTS:** Das nach I. c.<sup>15)</sup> gewonnene Produkt hatte nach mehrfacher Destillation über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne 99.5% Reinheit (titrimetrisch bestimmt).

<sup>13)</sup> Croat. chem. Acta 30, 99 [1958]; 31, 3 [1959], zit. nach C. A. 54, 1127g, 9558e [1960].

<sup>14)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 188, 1 [1930].

<sup>15)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, S. 451; Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 8, S. 414, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.



*PS*: Handelsübliche Säure (reinst) wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt. Sdp. 141°. Reinheit 100% (titrimetrisch bestimmt).

*MS*: Gärungsmilchsäure (DAB 6) wurde durch Destillation bei 0.01 Torr über eine 10-cm-Füllkörperkolonne gereinigt. Der titrierte Gehalt der zwischen 87 und 89° übergegangenen wäbr. Säurefrakt. betrug 91.4%. Eine weitere Konzentrierung hat sich wegen der Bildung von Kondensationsprodukten nicht bewährt.

## 2. Messungen

Die polarographischen Untersuchungen wurden mit einem Polarecord E 261 R der Fa. Metrohm AG durchgeführt (Empfindlichkeit  $5 \cdot 10^{-8}$  A/mm, Potentialbereich von +0.25 V bis -0.25 V (gesätt. Kalomelektrode), Dämpfung 4). Als Meßzelle diente ein Kalousek-Gefäß<sup>16)</sup> mit Temperiermantel. Die Messungen wurden bei  $25 \pm 0.2^\circ$  unter sauerstofffreiem Stickstoff vorgenommen. Kapillarenkonstante:  $m = 2.74$  mg/sec, mittlere Tropfzeit  $t = 3$  sec;  $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 2.35$ . Grundelektrolyt:  $\text{KNO}_3$ -Lösung. Höhe des Hg-Reservoirs: 98.2 cm. Das elektrokapillare 0-Potential lag mit -0.03 V außerhalb unseres Meßbereiches.

<sup>16)</sup> J. HEYROVSKY und P. ZUMAN, „Polarographisches Praktikum“, S. 12, Verlag Technik, Berlin 1959.