

FRANZ HEIN und KARL-HEINZ VOGT

## Notiz über die Ursachen der verschiedenen optischen Aktivität des Bis-[8-hydroxy-chinolin]-silber(I)- $\alpha$ -brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonats

Aus der Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Forschungsgemeinschaft, und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

(Eingegangen am 5. November 1964)

Vor längerer Zeit berichtete in dieser Zeitschrift der eine von uns zusammen mit H. REGLER<sup>1)</sup> über unterschiedlich optisch aktive Fraktionen des erstmalig hergestellten Bis-[8-hydroxy-chinolin]-silber(I)- $\alpha$ -brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonats. Diese Befunde führten damals zu der Folgerung, daß damit eine partielle Spaltung des *racem.* Bis-[8-hydroxy-chinolin]-silber(I)-Komplexkations in aktive Enantiomere nachgewiesen wäre, demzufolge der Komplex eine Tetraederstruktur besitzen müßte.

Wir haben jetzt dieses Problem noch einmal aufgegriffen, nachdem es uns nicht gelungen war, den analogen Bis-[8-methylmercapto-chinolin]-silber(I)-Komplex in optische Antipoden zu spalten<sup>2)</sup>. Bei der früheren Bearbeitung<sup>3,1)</sup> waren alle Drehwerte nur in Form der spezifischen Drehung  $[\alpha]_D^{\theta}$  angegeben worden. Dadurch war ein Vergleich der Drehwerte der  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonsäure und ihrer Salze nicht durchführbar, wie er auf Grund des LANDOLT-OUDEMANS'schen Gesetzes<sup>4)</sup> bei Angabe der Drehung als Molrotation  $[\Phi]_D^{\theta}$  möglich ist.

Bei der Umrechnung der damals gemessenen Werte in Molrotationen wurden nun beträchtliche Unterschiede zwischen den  $[\Phi]_D$ -Werten der Säure und ihres Silbersalzes besonders in dem Chloroform/Pyridin-Gemisch erkennbar (s. Tab. 1). Nach Arbeiten von P. WALDEN<sup>5)</sup> sowie von N. CAMPBELL<sup>6)</sup> ist das LANDOLT-OUDEMANS'sche Gesetz für  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonate in wäbr. Lösung bis zu Konzentrationen von 0.1 Mol/l erfüllt, so daß praktisch identische Moldrehungen für die Säure und ihre Salze mit optisch inaktiven Kationen zu erwarten sind. Die Gültigkeit des LANDOLT-OUDEMANS'schen Gesetzes für  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonate in einigen organischen Lösungsmitteln, u. a. in Chloroform, bis zu analogen Konzentrationen wie in Wasser wurde von O. JACOBS<sup>7)</sup> und P. WALDEN<sup>8)</sup> nachgewiesen.

Da die früher gefundenen Werte diesem Sachverhalt nicht entsprachen, sahen wir uns veranlaßt, die entsprechenden Verbindungen noch einmal zu präparieren und ihre Drehwerte erneut zu messen. In Tab. 1 sind diese neuen Meßwerte den damaligen Ergebnissen gegenübergestellt. Weiterhin enthält Tab. 1 die Drehwerte der fraglichen Verbindungen in wäbr. Lösung in Gegenüberstellung mit einigen Werten aus der Literatur, um die Identität unter Beweis zu stellen.

1) F. HEIN und H. REGLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1692 [1936].

2) K.-H. VOGT, Teil der Diplomarb., Univ. Jena 1959.

3) H. REGLER, Dissertat., Univ. Leipzig 1935.

4) H. LANDOLT, Ber. dtsh. chem. Ges. **6**, 1073 [1873]; A. C. OUDEMANS, Liebigs Ann. Chem. **197**, 66 [1879].

5) Z. physik. Chem. **15**, 196 [1894].

6) J. physic. Chem. **35**, 1143 [1931].

7) Dissertat., Univ. Rostock 1928.

8) Mh. Chem. **53**, 54, 14 [1929].

Tab. 1. Übersicht zum Vergleich der Drehwerte

| Lösungs-<br>mittel                 | Substanz   | $[\alpha]_D^{20}$  | $[\alpha]_D^{20}$  | $[\alpha]_D^{20}$  | $[\Phi]_D^{20}$      | $[\Phi]_D^{20}$      | $[\Phi]_D^{20}$   |
|------------------------------------|--|--------------------|--------------------|--|----------------------|----------------------|---|
|                                    |  | REGLER             | Verfasser          | Literatur  | REGLER <sup>9)</sup> | Verfasser            | Literatur   |
| H <sub>2</sub> O                   | Hbcs <sup>10)</sup>  |                    | + 87.6°            | + 87.7° <sup>5)</sup><br>+ 88.27° <sup>11)</sup>                             |                      | + 272.5°             | + 273.0° <sup>5)</sup><br>+ 274.5° <sup>9)</sup>  |
|                                    | NH <sub>4</sub> bcs  |                    | + 84.5°            | + 84.78° <sup>11)</sup><br>+ 85.25° <sup>12)</sup><br>+ 84.0° <sup>13)</sup> |                      | + 277.5°             | + 278.0° <sup>9)</sup><br>+ 278.7° <sup>12)</sup><br>+ 276.0° <sup>13)</sup><br>+ 273° <sup>14)</sup> |
| 2n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Agbcs · H <sub>2</sub> O   |                    | + 62.75°           | + 62.5° <sup>15)</sup>   |                      | + 273.5°             | + 273° <sup>15)</sup>   |
|                                    | Hbcs   | + 78.8°            | + 87.6°            |  | + 245°               | + 272.5°             |   |
|                                    | NH <sub>4</sub> bcs  |                    | + 84.5°            |  |                      | + 277.5°             |   |
|                                    | Agbcs · H <sub>2</sub> O<br>[Agox <sub>2</sub> ]bcs <sup>16)</sup> | + 63.8°<br>+ 37.5° | + 63.0°<br>+ 39.1° |  | + 278°<br>+ 266°     | + 274.5°<br>+ 277.0° |   |
| CHCl <sub>3</sub> +<br>10% Pyridin | Hbcs   |                    | + 37.8°            | + 98.4°  | + 117.5°             | + 306.0°             |   |
|                                    | Agbcs · H <sub>2</sub> O   |                    | + 44.1°            | + 70.5°  | + 192°               | + 307.5°             |   |
|                                    | [Agox <sub>2</sub> ]bcs  |                    | + 37.4°            | + 43.3°  | + 265°               | + 306.5°             |   |
|                                    |  | + 47.8°            |                    |  | + 338°               |                      |   |
| CHCl <sub>3</sub>                  | [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N]bcs               |                    |                    |  |                      |                      | + 315° <sup>8)</sup><br>+ 310° <sup>7)</sup>  |

Im einzelnen ist aus den neuen Messungen ersichtlich, daß das LANDOLT-OUDEMANS'sche Gesetz bei den hier benutzten Lösungsmitteln gilt, und daß in 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die gleichen Werte gefunden werden wie in Wasser. Die Moldrehungen in Chloroform/Pyridin unterscheiden sich nicht wesentlich von solchen in reinem Chloroform.

Die seinerzeitigen Drehwerte weichen aber größtenteils erheblich von den neuen Werten ab. Diese Befunde zwingen zu der Annahme, daß die damals zu den Spaltungsversuchen benutzte  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonsäure ein Präparat darstellte, welches in stereochemischer Hinsicht von der normalerweise erhältlichen Substanz abwich, zumal die analytische Reinheit voll gewährleistet war. Ähnliche Komplikationen beim Arbeiten mit  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonsäure sind bereits in der Literatur beschrieben worden. So konnte F. S. KIPPING<sup>17)</sup> wahrscheinlich machen, daß diese Säure in zwei isomeren Formen auftritt, die sich in der Konfiguration am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom unterscheiden.

Er gab für die hochdrehende „Normalform“  $[\Phi]_D = +280^\circ$  (in Wasser) und für die niedrigdrehende „Isoform“  $[\Phi]_D = +177^\circ$  (in Wasser) an und konstatierte, daß die auf dem üblichen Wege erhaltenen  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonate Isomerenmische aus 90–95% „Normalform“ und 10–15% „Isoform“ darstellen. Nach F. S. KIPPING<sup>17)</sup> sind die Salze der höher drehenden „Normalform“ schwerer löslich. Da die beiden Formen der Säure Diastereomere sind, sollten gut kristallisierende Salze auch mit inaktivem Kation eine Trennung gestatten. Durch sorgfältiges Fraktionieren des Ammoniumsalzes konnte F. S. KIPPING jedoch keine Trennung erzielen, wie sie ihm beim *l*-Hydrindaminsalz geglückt war. J. MEISENHEIMER<sup>14)</sup>

<sup>9)</sup> Von den Verfassern aus den entsprechenden Werten für  $[\alpha]_D$  berechnet.

<sup>10)</sup> bcs =  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonatanion.

<sup>11)</sup> F. S. KIPPING und W. J. POPE, J. chem. Soc. [London] 63, 586 [1893].

<sup>12)</sup> W. J. POPE und J. READ, J. chem. Soc. [London] 97, 2201 [1910].

<sup>13)</sup> W. J. POPE und C. S. GIBSON, J. chem. Soc. [London] 101, 739 [1912].

<sup>14)</sup> J. MEISENHEIMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1744 [1924].

<sup>15)</sup> J. MEISENHEIMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3973 [1908].

<sup>16)</sup> ox = 8-Hydroxy-chinolin.

<sup>17)</sup> J. chem. Soc. [London] 87, 628 [1905].

machte die bemerkenswerte Beobachtung, daß länger gelagerte Präparate der  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonsäure niedrigere Drehwerte zeigen. So ergab das *N*-Monoäthyl-anilinsalz einer mehrere Jahre alten Säure eine Moldrehung von  $[\Phi]_D = +218^\circ$  statt  $[\Phi]_D = +273^\circ$ . Er erklärte diesen Effekt als Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der „Isosäure“.

Die gegenüber den jetzigen Präparaten niedrigeren Drehwerte der Substanzen von HEIN und REGLER dürften auf Grund dieser Befunde als Zeichen für eine Isomerisierung der betreffenden Verbindungen gewertet werden. Bei den Diastereomerenmischungen mit einem gegenüber dem Normalfall erhöhten Anteil an „Isoform“ sollte angesichts der Löslichkeitsregel von F. S. KIPPING eine Trennung durch Fraktionieren leichter möglich sein. Die optisch unterschiedlich aktiven Proben des Bis-[8-hydroxy-chinolin]-silber(I)- $\alpha$ -brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonats könnten daher auch auf eine partielle Trennung von „Normal-“ und „Isoform“ des Anions zurückgeführt werden. Wie bei F. S. KIPPING drehten auch hier die schwerer löslichen Fraktionen höher. Die Moldrehung eines neuerlich hergestellten, nicht fraktionierten Präparates von  $[\text{Agox}_2]_D$  entsprach dagegen vollständig den Werten der Säure und ihres Silbersalzes.

Da der Silberkomplex nicht als Salz einer inaktiven Säure in optisch aktiver Form erhalten worden war, und da er weiterhin über das *d*-Campher- $\beta$ -sulfonat nicht in Enantiomere gespalten werden konnte<sup>1,3)</sup>, muß somit die früher gezogene Schlußfolgerung, daß die unterschiedliche optische Aktivität der Fraktionen einen Beweis für die Dissymmetrie und damit für die Struktur des Bis-[8-hydroxy-chinolin]-silber(I)-Kations darstellt, als nicht genügend gesichert angesehen und daher zurückgenommen werden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonsäure, ihr Ammonium- sowie ihr Silbersalz wurden nach den Angaben von H. REGLER<sup>3,18)</sup> dargestellt.

Das Bis-[8-hydroxy-chinolin]-silber(I)-Komplexsalz kristallisierte nach dem Vereinigen der Lösungen von 1.5 g *Agbs*·H<sub>2</sub>O und 1 g 8-Hydroxy-chinolin in je 50 ccm Methanol in farblosen, feinen Nadelchen, die mit Methanol und Äther gewaschen und i. Vak. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet wurden.

Alle Drehwerte wurden in 2-dm-Rohren bestimmt, Meßgenauigkeit  $\pm 0.01^\circ$ .

#### 1. Ammonium- $\alpha$ -brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonat.

NH<sub>4</sub>[C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>BrO<sub>4</sub>S (328.2) Ber. C 36.59 H 5.53 N 4.27 Gef. C 36.87 H 5.45 N 4.36

| Lösungsmittel                             | Einwaage        | $\alpha_D^{20}$ | $[\alpha]_D^{20}$ | $[\Phi]_D^{20}$ |
|---|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| H <sub>2</sub> O                          | 0.4110 g/25 ccm | +2.78°          | +84.5°            | +277.5°         |
| 2 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.4112 g/25 ccm | +2.78°          | +84.5°            | +277.5°         |

#### 2. Silber- $\alpha$ -brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonat-monohydrat.

Ag[C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>BrO<sub>4</sub>S·H<sub>2</sub>O (436.1) Ber. Ag 24.74 C 27.54 H 3.70  
Gef. Ag 24.70 C 27.78 H 3.88

| Lösungsmittel                             | Einwaage        | $\alpha_D^{20}$ | $[\alpha]_D^{20}$ | $[\Phi]_D^{20}$ |
|---|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| H <sub>2</sub> O                          | 0.5460 g/25 ccm | +2.74°          | +62.75°           | +273.5°         |
| 2 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.5456 g/25 ccm | +2.75°          | +63.0°            | +274.5°         |
| CHCl <sub>3</sub> + 10% Pyridin           | 0.5460 g/25 ccm | +3.08°          | +70.5°            | +307.5°         |

<sup>18)</sup> F. HEIN und H. REGLER, J. prakt. Chem. [N. F.] **148**, 1 [1937].

3. *α*-Brom-*d*-campher-*π*-sulfonsäure.

$C_{10}H_{15}BrO_4S$  (311.2) Ber. acidimetr. 100.0 C 38.59 H 4.86  
 Gef. acidimetr. 100.2 C 38.48 H 5.10

| Lösungsmittel                             | Einwaage        | $\alpha_D^{20}$ | $[\alpha]_D^{20}$ | $[\Phi]_D^{20}$ |
|---|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| H <sub>2</sub> O                          | 0.3853 g/25 ccm | +2.70°          | +87.6°            | +272.5°         |
| 2 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.3858 g/25 ccm | +2.70°          | +87.6°            | +272.5°         |
| CHCl <sub>3</sub> + 10% Pyridin           | 0.3920 g/25 ccm | +3.085°         | +98.4°            | +306.0°         |

4. *Bis*-[8-hydroxy-chinolin]-silber(I)-*α*-brom-*d*-campher-*π*-sulfonat.

$AgC_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot C_{10}H_{14}BrO_4S$  (708.4) Ber. Ag 15.25 Gef. Ag 15.15

| Lösungsmittel                             | Einwaage        | $\alpha_D^{20}$ | $[\alpha]_D^{20}$ | $[\Phi]_D^{20}$ |
|---|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| 2 <i>n</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.5020 g/25 ccm | +1.57°          | +39.1°            | +277.0°         |
| CHCl <sub>3</sub> + 10% Pyridin           | 0.2195 g/25 ccm | +0.76°          | +43.3°            | +306.5°         |

© Verlag Chemie, GmbH. 1965 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnnummer 3635 — Fernschreiber 04—65 516 chemieverl wnh. — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 220. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 19.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40—42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank AG., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eOmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.