

126. Über Dipyridyl-Metallkomplexe I.

Metallionen und biologische Wirkung, 24. Mitteilung¹⁾

von P. Läger, S. Fallab und H. Erlenmeyer.

(2. IV. 54).

Für die Diskussion der Stabilität von Metallkomplexen sind neben Messungen von Gleichgewichtskonstanten auch noch Kenntnisse über den zeitlichen Verlauf von Austauschreaktionen von Bedeutung. Man hat zur Ermittlung solcher Resultate insbesondere die Methode des radioaktiven Isotopenaustausches herangezogen. Eine Zusammenstellung solcher Versuche²⁾ lässt erkennen, dass die als Durchdringungskomplexe zu bezeichnenden Metallchelatverbindungen sich als mehr oder weniger stabil erwiesen haben.

Für Austauschreaktionen, bei denen zwei verschiedenartige Metallionen für die Komplexbildung zur Verfügung stehen, wird man auf Grund der Untersuchungen von *Mellor & Maley*³⁾ über die Stabilitätsreihe von Metallkomplexen zu erwarten haben, dass die Verdrängungsreaktionen entsprechend dieser Reihe erfolgen. Über erste Untersuchungen dieser Art haben bereits früher *Pfeiffer, Thielert & Glaser*⁴⁾ berichtet.

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob diese Austauschgleichgewichte sich stets mit einer normalen Geschwindigkeit einstellen, oder ob auf diesem Gebiet metastabile Systeme vorkommen, und ob insbesondere die in Austauschversuchen mit Isotopen als besonders beständig erkannten Verbindungen in diesem Sinne eine sehr geringe Austauschgeschwindigkeit zeigen.

Wir wollen im folgenden über einige orientierende Versuche berichten, in denen die Gleichgewichte zwischen α, α' -Dipyridyl, Fe^{+2} und Cu^{+2} untersucht werden. Eine Besonderheit des $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{+2}$ -Komplexes ist, dass er ebenso wie der Phenanthrolin-Eisen-Komplex als diamagnetischer Durchdringungskomplex mit einer kovalenten d^2sp^3 -Bindung zu formulieren ist. Über die 1:3-Komplexe des Dipyridyls mit Fe^{+2} und Cu^{+2} liegen Bestimmungen der Beständigkeitskonstanten vor⁵⁾:

	$\log k_1 k_2 k_3$
$[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{+2}$	15; 16,4; 17,6; 17,4
$[\text{Cu}(\text{Dipy})_3]^{+2}$	17,85

¹⁾ 23. Mitteilung: *S. Fallab*, *Helv.* **37**, 645 (1954).

²⁾ *A. E. Martell & M. Calvin*, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, N. Y. 1952, p. 227.

³⁾ *D. P. Mellor & L. Maley*, *Nature* **159**, 370 (1947); **161**, 436 (1948); vgl. hierzu die kritische Zusammenfassung von *H. Irving & R. J. P. Williams*, *Soc.* **1953**, 3192.

⁴⁾ *P. Pfeiffer, H. Thielert & H. Glaser*, *J. pr.* **152**, 145 (1939).

⁵⁾ *Martell & Calvin*, l. c., p. 524.

Die Zusammenstellung zeigt, dass auch in diesem Fall der Cu-Komplex stabiler ist als der Fe-Komplex. Es ist allerdings der „Spreizungsfaktor“ $K_{\text{Cu}}/K_{\text{Fe}}$ hier bedeutend kleiner als bei anderen Chelatverbindungen¹⁾.

In den beiden im folgenden beschriebenen Austauschversuchen, in denen lediglich die Reihenfolge der Zugabe der Metalle verschieden ist, resultiert innerhalb der Fehlergrenze, wie zu erwarten war, ein gleichartiges System (Fig. 1). Auffallend ist die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit.

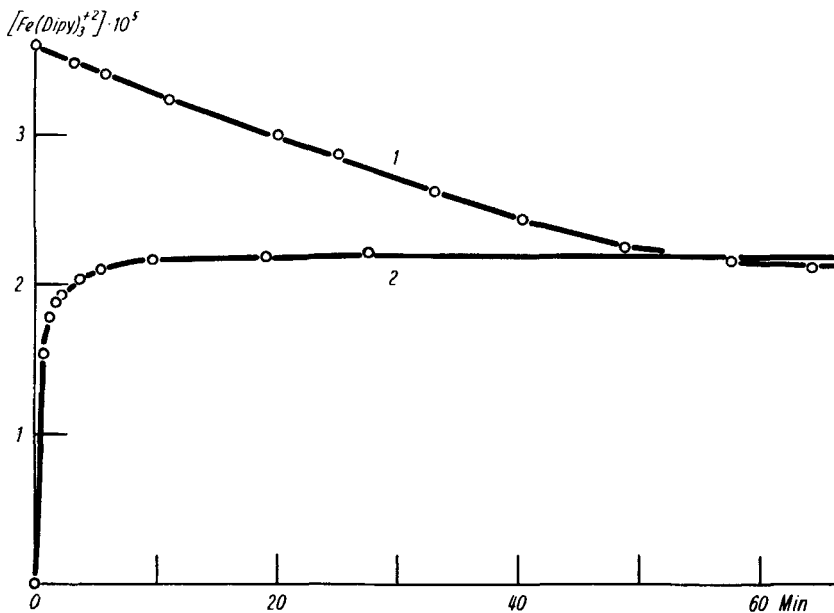


Fig. 1.

Bei der Bestimmung der $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{+2}$ -Konzentrationen bedienten wir uns eines Coleman-Spektrophotometers, Modell 14. Das Absorptionsmaximum des $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{+2}$ -Komplexes liegt bei 5200 Å, das des blauen $[\text{Cu}(\text{Dipy})_3]^{+2}$ -Komplexes bei 7000 Å. Der Cu-Komplex hat eine sehr viel geringere Farbintensität. Verglichen in den Maxima ist das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten ca. 1:70. Das Absorptionsmaximum von $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{+2}$ fällt nahezu mit dem Minimum des $[\text{Cu}(\text{Dipy})_3]^{+2}$ zusammen. Es wurde daher in den Austauschversuchen nur die Konzentration des $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{+2}$ ermittelt.

Die Reaktionen wurden in 0,2-n. Acetatpufferlösung ($J = 0,09$) bei 24° durchgeführt. Für die Herstellung von 10^{-3} -m. Stammlösungen verwendeten wir Dipyridyl (Merck), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck pro analysi).

Austauschversuch 1: Zu 24 cm³ einer Lösung von $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{+2}$ wurde nach 30 Min. 1 cm³ Cu⁺²-Lösung zugefügt. Die molaren Gesamtkonzentrationen betragen für Fe⁺² und Cu⁺² $4 \cdot 10^{-5}$ und für Dipyridyl $12 \cdot 10^{-5}$. Kurve 1 in Fig. 1 beschreibt den zeitlichen Verlauf des Austausches. Die Gleichgewichtseinstellung war nach ca. 60 Min. erreicht bei $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{+2} = 2,12 \cdot 10^{-5}$. Die Konzentrationsänderung war zu 9/10 nach 47 Min. erfolgt.

¹⁾ Vgl. Martell & Calvin, l. c., p. 514.

Austauschversuch 2: Zu 24 cm³ einer Lösung von [Cu(Dipy)₃]⁺² wurde nach 30 Min. 1 cm³ einer Fe⁺²-Lösung zugefügt. Molare Gesamtkonzentrationen wie in Versuch 1. Das Gleichgewicht war in diesem Falle nach 25 Min. bei [Fe(Dipy)₃]⁺² = 2.22 · 10⁻⁵ erreicht (Kurve 2). 9/10 des [Fe(Dipy)₃]⁺² waren bereits nach 2,8 Min. gebildet¹⁾.

SUMMARY.

Exchange reactions in solutions containing Dipyridyl, Fe⁺² and Cu⁺² have been studied.

Anstalt für anorganische Chemie
der Universität Basel.

127. Über Steroide und Sexualhormone.

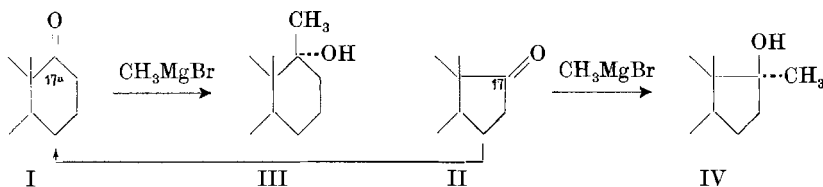
201. Mitteilung²⁾.

**17 α -Methyl-D-homo-testosteron, ein hoch aktives
männliches Sexualhormon³⁾**

von H. Heusser, Nagi Wahba und F. Winternitz.

(5. IV. 54).

In einer vorangehenden Mitteilung dieser Reihe⁴⁾ konnte gezeigt werden, dass die Reaktion von Methylmagnesiumbromid mit 17 α -Keto-D-homo-Steroiden vom Typus I zwar einheitlich verläuft, sterisch jedoch einen ganz anderen Verlauf nimmt als die gleiche Umsetzung mit den normalen 17-Keto-Steroiden II mit einem fünfgliedrigen Ring D. Während im ersten Falle 17 α -Oxy-Verbindungen III entstehen, erhält man bekanntlich in der normalen Reihe II 17 β -Oxy-Steroide IV vom Typus des biologisch aktiven Methyl-testosterons.



1) Über die Bildung von [Fe(Dipy)₃]⁺² alleine orientierten wir uns in einem Vorversuch. 9/10 waren bereits nach 30 Sek. gebildet. Zur Kinetik dieser Reaktion vgl. *J. H. Baxendale & Ph. George, Transact. Farad. Soc.* **46**, 55, 736 (1950).

2) 200. Mitt. Helv. **37**, 878 (1954).

3) Auszugsweise vorgetragen im „Symposium on the Partial Synthesis of Steroids“ anlässlich der 120. Versammlung der American Chemical Society, Abstracts of Papers, 9 L (1951); sowie am „Chemiker-Treffen, Innsbruck, 1953“, referiert in: *Angew. Ch.* **65**, 263 (1953), und *Österr. Chem. Ztg.* **54**, 153 (1953).

4) *L. Ruzicka, Nagi Wahba, P. Th. Herzig & H. Heusser, B.* **85**, 491 (1952).