

## 90. Über Co<sup>II</sup>-Porphin<sup>1)</sup>

von G. Waldner und S. Fallab

(6. III. 61)

Untersuchungen von CHATT<sup>2)</sup> und anderen Autoren<sup>3)</sup> haben gezeigt, dass in Koordinationsverbindungen bestimmte 1-zählige Liganden einen messbaren Einfluss auf in *trans*-Stellung befindliche Partikeln auszuüben vermögen. So erleichtert vor allem CN<sup>-</sup> z. B. die Substitution von «*trans*-Liganden». Wir interessierten uns nun speziell für die Frage, ob in oktaedrischen Co<sup>II</sup>-Komplexen (Fig. 1) solche Erscheinungen, für die sich der Name «Transeffekt» eingebürgert hat, zu beobachten sind.

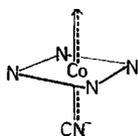


Fig. 1

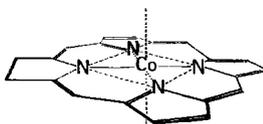


Fig. 2

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir zunächst die Darstellung einer geeigneten Modellverbindung, in der das zentrale Co<sup>2+</sup>-Ion quadratisch von 4 N-Ligandatomen umgeben ist, die ihrerseits in einem makrocyclischen Gerüst, einem Porphinring, fixiert sind, währenddem die 5. und 6. Koordinationsstelle noch unbesetzt sind (Fig. 2). Solche Komplexe, in der Natur bei den Porphyrinen verwirklicht, sind ausserordentlich stabil. Eine Freisetzung freier Metallionen ist erst unter extremen Bedingungen zu beobachten, unter denen bereits der organische Ligand zerstört wird. Die Angabe einer Stabilitätskonstanten ist daher unmöglich.

Bei der Darstellung des Porphins hielten wir uns an bekannte Methoden<sup>4)</sup>. Das durch Kondensation von 2-Dimethylaminomethyl-pyrrol (I) erhaltene Chlorin (II) wird durch Kochen in Eisessig an der Luft zum Porphin (III) dehydriert. Die besten Ausbeuten an gesuchtem Co<sup>II</sup>-Porphin erhielten wir nach folgendem Verfahren: Rohes Chlorin (II) wurde mit Kobaltacetat-tetrahydrat in Eisessig gekocht und das entstandene Stoffgemisch durch Chromatographie an Alox aufgetrennt. Co<sup>II</sup>-Porphin (IV) erhält man so rein als erste Fraktion bei der Eluation mit Benzol. Zur weiteren Reinigung kann der Komplex im Hochvakuum sublimiert werden. Die Verbrennungsanalyse liefert die Summenformel C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Co. Es handelt sich somit um den Co<sup>II</sup>-Komplex, da der entsprechende Co<sup>III</sup>-Komplex noch ein Säure-Anion enthalten müsste.

Aus Reaktionsgemischen von II mit Kobaltacetat-tetrahydrat konnte nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Extraktion mit Benzol im Soxhlet noch eine Verbindung isoliert werden, die keinen Co<sup>II</sup>-Komplex bildet und deren Verbrennungs-

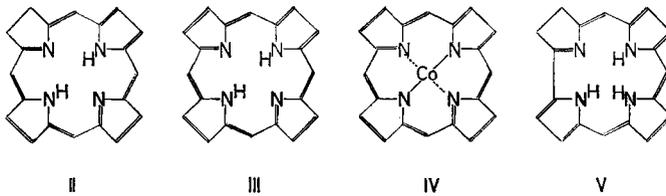
<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation G. WALDNER, Basel 1958.

<sup>2)</sup> J. CHATT, J. chem. Soc. 1951, 3061; 1955, 4456.

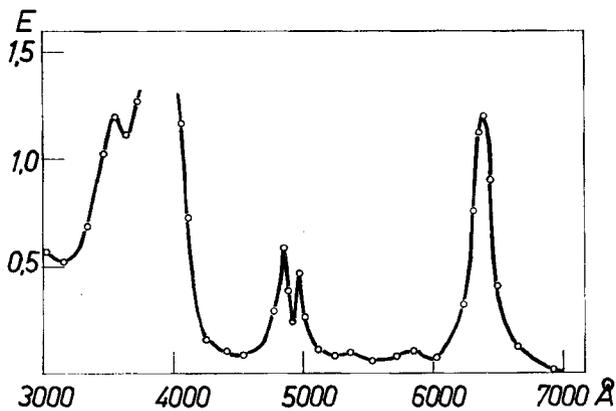
<sup>3)</sup> Y. K. SYRKIN, Bull. Acad. Sci. UdSSR, Classe sci. chim. 1948, 69.

<sup>4)</sup> U. EISNER & R. P. LINSTED, J. chem. Soc. a) 1955, 3742; b) 1956, 1655.

werte auf  $C_{19}H_{16}N_4$  stimmen, wonach Struktur V in Frage kommt. Das Spektrum dieser Verbindung (Spektrum 5) zeigt grosse Ähnlichkeit mit Spektren von späten Fraktionen der oben erwähnten chromatographischen Reinigung von IV.



Bei unseren Kondensationsversuchen mit der MANNICH-Base I stellten wir fest, dass neben II noch weitere makrocyclische Verbindungen gebildet werden, die aus der Reaktionslösung von Chlorin und Porphin durch Extraktion mit 1-proz. HCl abgetrennt werden können. Durch Chromatographie an Alox konnte eine Aufspaltung in verschiedene spektroskopisch reine Fraktionen erzielt werden. Keine dieser Verbindungen, deren 3-bandiges Spektrum nicht mit demjenigen von Chlorin (Spektrum 2) übereinstimmt, konnte jedoch kristallisiert erhalten werden.



Spektrum 2: Chlorin,  $2 \cdot 10^{-3} M$  in Benzol

Porphyrine bilden sich, wie wir fanden, auch beim Stehenlassen eines Gemisches von Äthylmagnesiumbromid und I in o-Dichlorbenzol. Bei der chromatographischen Trennung von Alox konnte eine nicht mit Chlorin (Spektrum 2) identische Komponente kristallin erhalten werden, allerdings in so geringer Menge, dass nur eine spektrophotometrische Charakterisierung möglich war (Spektrum 6).

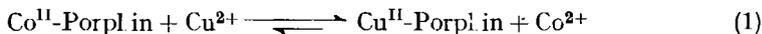
Beim Vergleich des Spektrums von  $Co^{II}$ -Porphin (Spektrum 4) mit Spektren anderer  $Co^{II}$ -Porphyrine, z. B.  $Co^{II}$ -Tetraphenylporphin<sup>5)</sup> (Spektrum 7), das wir für diese Zwecke noch herstellten, fällt auf, dass unser Präparat 2 Banden im Grün besitzt. Nach Angaben von TAYLOR<sup>6)</sup> sollen  $Co^{II}$ -Porphyrine eine einzige Bande im Grün,  $Co^{III}$ -Porphyrine aber ein 2-Bandenspektrum besitzen<sup>7)</sup>.

<sup>5)</sup> O. D. DOROUGH, J. MILLER & F. M. HUENNEKENS, J. Amer. chem. Soc. 73, 4315 (1951).

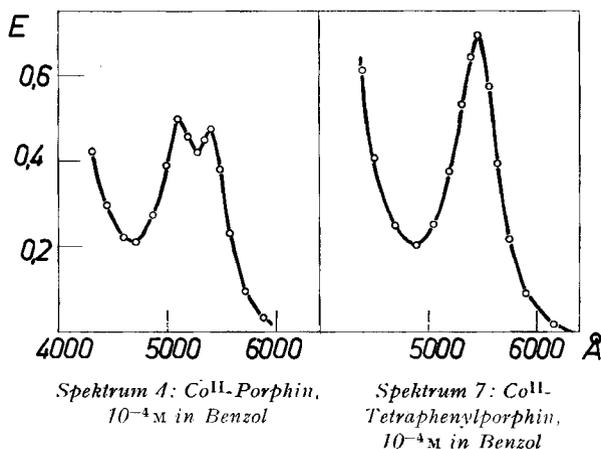
<sup>6)</sup> J. F. TAYLOR, J. biol. Chemistry 135, 591 (1940).

<sup>7)</sup> R. J. McCONNEL, B. G. OVERELL, V. PETROW & B. STURGEON, J. Pharmacy Pharmacol. 5, 179 (1953).

Wir interessierten uns alsdann für die Frage der Dissoziation in freie  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen und Porphin. DOROUGH *et al.*<sup>5)</sup> hatten gezeigt, dass Metalltetraphenylporphine im allgemeinen auch eine enorm hohe kinetische Stabilität besitzen. Das heisst, die Geschwindigkeit der Austauschreaktion (1) ist unmessbar klein.



Wir überprüften die kinetische Stabilität von IV, indem wir eine  $10^{-4}\text{M}$  benzolische Lösung von IV mit einer  $10^{-3}\text{M}$  wässrigen Lösung von  $\text{CuSO}_4$  vom pH 5,5 schüttelten und das Absorptionsspektrum der organischen Phase laufend kontrollierten. Nach 10 Tagen konnte noch kein messbarer Austausch festgestellt werden.



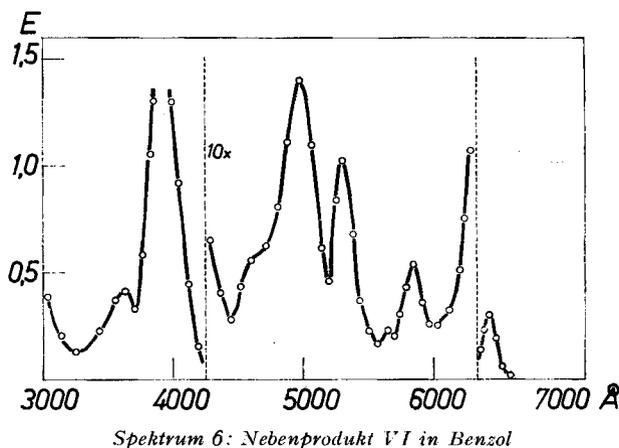
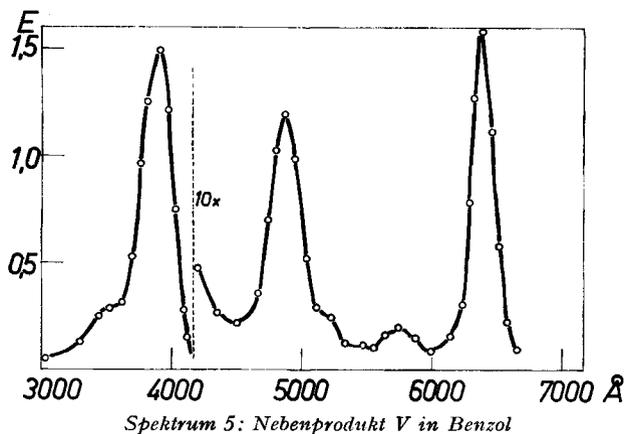
**Experimentelles.** – *Darstellung von  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Porphin (IV).* 0,2 g rohes Chlorin, das wir nach EISNER & LINSTEAD<sup>4a)</sup> darstellten, wurde mit 1 g Kobaltacetat-tetrahydrat versetzt und in ca. 200 ml Eisessig 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand so lange mit Benzol ausgekocht, bis kein Farbstoff mehr in Lösung ging. Die braunrote benzolische Lösung wurde mit 2-proz. Ammoniak und anschliessend mit Wasser gewaschen, eingengt und an Alox chromatographiert. Kobalt(II)-Porphin wandert bei der Eluierung mit Benzol am schnellsten. Auf der Säule verbleiben noch diverse Porphyrin-farbstoffe, die mit Benzol-Aceton-Gemischen eluiert werden können. In einem solchen Versuch konnten die folgenden Fraktionen erhalten werden:

- (a) 0,115 g  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Porphin.
- (b) 0,011 g Porphin-ähnliche Verbindungen.
- (c)–(d) rot fluoreszierende, Chlorin-haltige Fraktionen.
- (e)–(f) nicht untersuchte Stoffe (eluiert mit Benzol-Aceton 1:1).
- (i) 0,030 g einer Verbindung, deren violette Lösung ein charakteristisches Bandenspektrum, sehr ähnlich Spektrum 5, zeigt (eluiert mit Benzol-Aceton 1:1).

Das nach Eindampfen der benzolischen Lösung erhaltene  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Porphin wurde der Vakuum-sublimation bei ca.  $310^\circ/0,001$  Torr unterworfen. Das nach der Sublimation erhaltene Präparat enthält noch etwas öliges Material, das durch Waschen mit wenig Benzol und Petroläther entfernt werden kann.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Co}$  (367,29) Ber. C 65,40 H 3,29 N 15,26% Gef. C 65,64 H 3,56 N 15,24%

Reines Kobalt(II)-Porphin stellt eine braunrote, mikrokristalline Masse dar, die sich erst bei längerem Erwärmen in Benzol mit roter Farbe löst (Spektrum 4). Es ist unlöslich in Alkohol und Petroläther.



*Isolierung eines Nebenproduktes V.* Bei der Darstellung von  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Porphin reichert sich eine in Benzol schwerlösliche Verbindung an. Durch Extraktion des Rückstandes mit Benzol im Soxhlet konnte diese Verbindung von begleitendem Kobaltoxid befreit werden. Aus Pyridin wurden violettschwarze, glänzende Blättchen erhalten, die das Spektrum 5 zeigten.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$  (300,24) Ber. C 75,9 H 5,36 N 18,67% Gef. 75,57 H 5,21 N 18,16%

Die Substanz enthielt noch 2% Asche. Sie ist in Benzol schwerlöslich, unlöslich in Alkohol und Aceton, löslich in heissem Pyridin. Die Lösungen fluoreszieren rot. Die Verbindung schmilzt nicht bis  $300^\circ$ , liefert auch unter extremen Versuchsbedingungen keinen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex und lässt sich mit konz. HCl aus der benzolischen Lösung extrahieren.

*Isolierung eines Nebenproduktes VI.* 2 g MANNICH-Base I und Äthylmagnesiumbromid aus 0,4 g Mg wurden in 60 ml o-Dichlorbenzol 3 Wochen bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Abfiltrieren von einem braunen Niederschlag wurde die grüne Lösung im Vakuum eingedampft, wobei ein violettblauer, schwerlöslicher Rückstand erhalten wurde. Dieser wurde mit Benzol extrahiert, der Extrakt zur Entfernung von komplexgebundenem Mg mit 1-proz. HCl behandelt und an Alox chromatographiert. Auf der Säule konnte die Trennung in die folgenden Zonen beobachtet werden: schwarz, grün, violett, blaugrün, rosa, dunkelviolet, blaugrün. Nach Eluierung mit Benzol-Aceton-Gemischen konnte die mittlere blaugüne Fraktion kristallisiert erhalten werden. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich metallisch glänzende, dunkle Nadeln ab, die durch Waschen mit Eisessig gereinigt werden konnten. Die Verbindung ist in Benzol mit grüner Farbe löslich (Spektrum 6).

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Unicam-Gerät SP 500 bestimmt. Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT (Dr. H. GYSEL), Basel.

Herrn Prof. H. ERLLENMEYER danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für seine Anregungen. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

#### SUMMARY

The preparation of  $\text{Co}^{\text{II}}$ -porphirin is described. Some by-products have been isolated and spectrophotometrically characterised.

Anstalt für Anorganische Chemie,  
Universität Basel

## 91. Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen(III)-hydroxiden mit $^{59}\text{Fe}$ I

### Fällungs- und Auflösungsversuche

von H. Lengweiler, W. Buser †<sup>1)</sup> und W. Feitknecht

(6. III. 61)

**1. Einleitung.** – Es ist erstaunlich, dass über die Löslichkeit der Eisen(III)-hydroxide wenig sichere Daten bekannt sind. So streuen die Angaben über das Löslichkeitsprodukt sehr stark<sup>2)</sup>. Die neueste Arbeit von BIEDERMANN & SCHINDLER<sup>3)</sup> enthält eine Zusammenstellung und kritische Beurteilung früherer Arbeiten. Die Hydrolysegleichgewichte im sauren Gebiet wurden vor allem durch HEDSTRÖM<sup>4)</sup>, VOSBURG und Mitarbeiter<sup>5)</sup> und MULAY & SELWOOD<sup>6)</sup> untersucht. Im pH-Gebiet 2–11 bestimmten GAYER & WOONTER<sup>7)</sup> die Gesamtlöslichkeit des Eisen(III)-hydroxides. Für das stärker alkalische Gebiet scheinen hingegen exakte Löslichkeitsbestimmungen zu fehlen.

Unter den Begriff Eisen(III)-hydroxid fallen eine Reihe strukturell verschiedener Verbindungen (siehe z. B.<sup>8)</sup>). Bei raschem Versetzen von Eisen(III)-salz-Lösungen mit Lauge entsteht vorerst *amorphes Hydroxid*, das je nach den Bedingungen verschieden rasch und ungleich vollständig kristallin wird. Dabei bildet sich bevor-

<sup>1)</sup> Die Arbeit wurde durch Herrn Prof. Dr. W. BUSER angeregt und ist durch ihn bis kurz vor seinem Tode (Okt. 1960) geleitet worden.

<sup>2)</sup> J. BJERRUM & G. SCHWARZENBACH, L. G. SILLÉN, *Stability Constants of Metal-ion-Complexes*, Part II: Inorganic Ligands with Solubility Products of Inorganic Substances. London: The Chemical Society, Burlington House, 1958.

<sup>3)</sup> G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, *Acta chem. scand.* **11**, 731 (1957).

<sup>4)</sup> B. HEDSTRÖM, *Arkiv Kemi* **6**, 1 (1953).

<sup>5)</sup> T. SIDDAL & W. VOSBURG, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4270 (1951); R. M. MILBURN & W. C. VOSBURG, *ibid.* **77**, 1352 (1955).

<sup>6)</sup> L. N. MULAY & P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2693 (1955).

<sup>7)</sup> K. GAYER & L. WOONTER, *J. physic. Chemistry* **60**, 1569 (1956).

<sup>8)</sup> W. FEITKNECHT, *Z. Elektrochem.* **63**, 34 (1959).