

ursprünglich vorhandenen 270 ml waren somit 4,05 mg Ekapterin enthalten. Daraus berechnet sich für die 17,5 ml eine Konzentration von 23 mg/100 ml. – Die gemessenen Drehwerte ergaben einen Mittelwert von $\alpha = -0,033^\circ \pm 0,006^\circ$. Aus den angegebenen Daten errechnet sich

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,033 \times 100}{0,023} = -144^\circ \pm 30^\circ$$

ZUSAMMENFASSUNG

Der Nachweis und die Isolierung von Erythropterin, Lepidopterin und Ekapterin aus *Ephestia kühniella* ZELLER, sowie die wichtigsten Eigenschaften dieser Substanzen werden beschrieben. Für Lepidopterin und Ekapterin werden wahrscheinliche Strukturformeln abgeleitet.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

282. Phtalocyanine in wässriger Lösung III.¹⁾

Säuredissoziation der Pyrrol-NH-Gruppe in Phtalocyanintetrasulfonsäure

von Klaus Bernauer und S. Fallab

(3. X. 62)

In vorausgegangenen Mitteilungen^{1) 2)} wurde das Absorptionsspektrum von Phtalocyanintetrasulfonsäure (H₂PTS) untersucht. In alkalischer Lösung (pH > 10) treten starke Veränderungen auf, die wir der Abspaltung eines H⁺ aus einer der beiden zentral gelegenen Pyrrol-NH-Gruppen zuschrieben. Diese Reaktion soll nun in der vorliegenden Arbeit genauer untersucht werden.

Bei den strukturanalogen Porphyrinen ist die entsprechende Säuredissoziationsreaktion bisher wenig verfolgt worden, wie aus der zusammenfassenden Darstellung von PHILLIPS³⁾ ersichtlich ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in dieser Verbindungsklasse die NH-Gruppe schwächer sauer ist als Wasser, was die quantitative Untersuchung in wässriger Lösung sehr erschwert. Es liegen daher nur spärliche und ungenaue Angaben über die entsprechenden pK-Werte vor.

In der Folge soll zunächst die *Gleichgewichtslage der Säuredissoziation* von H₂PTS studiert werden. Da H₂PTS in wässriger Lösung zum grossen Teil in dimerer Form vorliegt¹⁾ und da ausserdem eine gleichzeitige Abspaltung von mehreren Protonen aus Pyrrol-NH-Gruppen – 1–2 Protonen/Mol beim Monomeren, 1–4 beim Dimeren – denkbar ist, ergeben sich für die Stöchiometrie verschiedene Möglichkeiten.

Aus den Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 2,4 \cdot 10^5$ für HPTS⁻ bei $\lambda = 680 \text{ m}\mu$ und $\epsilon = 9,6 \cdot 10^4$ für (H₂PTS)₂ bei der gleichen Wellenlänge lässt sich aus der gemessenen Extinktion leicht die HPTS⁻-Konzentration berechnen. In Fig. 1 (Kurve a) ist der so ermittelte prozentuale Anteil des gebildeten Anions gegen pH aufgetragen. Die erhaltene Kurve zeigt, dass der Reaktionsablauf weder mit einem gewöhnlichen Ein- noch mit einem Zweiprotonenschritt (Fig. 1, b und c) erklärt werden kann.

¹⁾ 2. Mitt.: I. SCHILLER, K. BERNAUER & S. FALLAB, *Experientia* 17, 540 (1961).

²⁾ KLAUS BERNAUER & S. FALLAB, *Helv.* 44, 1287 (1961).

³⁾ J. N. PHILLIPS, *Rev. pure appl. Chemistry* (Australia) 10, 35 (1960).

Aus der Tatsache, dass die Absorptionsspektren des Anions in wässriger Lösung und in 50-proz. Äthanol übereinstimmen (Fig. 2), kann mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, dass das Anion auch in wässriger Lösung monomer vorliegt, was infolge der zusätzlichen negativen Ladung verständlich ist. Dass die in Fig. 2 eingezeichneten Kurven nicht vollständig zusammenfallen, liegt daran, dass das Gleichgewicht unter den gewählten Versuchsbedingungen nur unvollständig und in wässriger bzw. äthanolischer Lösung nicht in gleichem Ausmass auf der Seite des Anions liegt, und zwar zu 65% in Wasser und zu 74% in 50-proz. Äthanol.

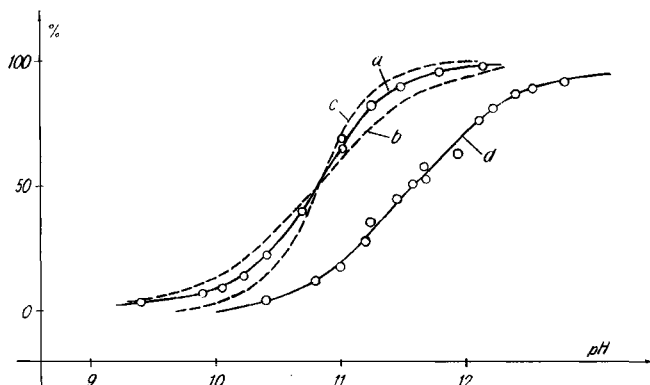


Fig. 1. Dissoziation von H_2PTS in Wasser (a) und 50-proz. Äthanol (d).
(b) und (c): berechnete Kurven für 1- und 2-Protonenabspaltung

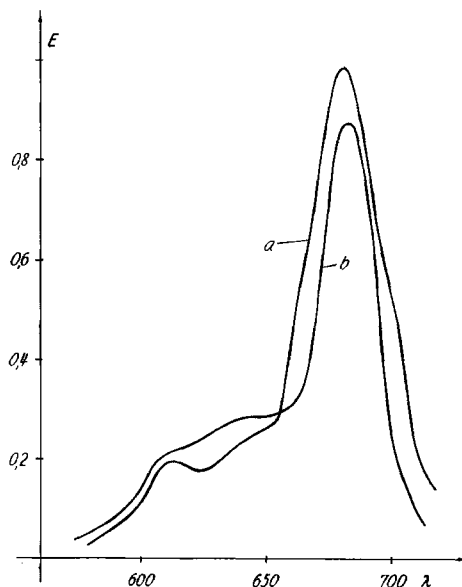
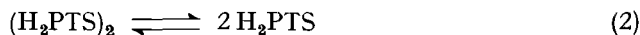


Fig. 2. Absorptionsspektren von $HPTS^-$ in Wasser (b) und in 50-proz. Äthanol (a)

Unter der Annahme, dass pro H_2PTS -Molekel nur 1 H^+ abgespalten wird, gilt für die Dissoziation die Stöchiometrie der Gleichung (1), unabhängig davon, ob das

Dimerisierungsgleichgewicht (2) der Protonenabspaltung (3) vorgelagert ist, oder ob der Angriff der basischen Partikel am Dimeren erfolgt und dieses erst nachträglich zerfällt, eine Frage, die später diskutiert werden soll.



Unter Berücksichtigung von (2) lässt sich bei Vernachlässigung der Konzentration des Monomeren in der Summe

$$c = 2[(\text{H}_2\text{PTS})_2] + [\text{H}_2\text{PTS}] + [\text{HPTS}^-] \quad (3a)$$

die Dissoziationskonstante für das Gleichgewicht (3) wie folgt berechnen (K_D = Dimerisierungskonstante):

$$K_s = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} [\text{HPTS}^-] \sqrt{\frac{2 K_D}{c - [\text{HPTS}^-]}} \quad (4)$$

Aus (4) ist ersichtlich, dass die Konzentration des HPTS^- in Bereichen geringer Dissoziation (kleiner pH-Wert) der OH^- -Konzentration direkt proportional ist, und dass diese Proportionalität dann verschwindet, wenn $[\text{HPTS}^-]$ so gross wird, dass dadurch $[\text{H}_2\text{PTS}]$ merklich verändert wird. Dieses Ergebnis wird bei der Diskussion der Metallkomplexbildung von Bedeutung sein. Der Beziehung (4) ist überdies zu entnehmen, dass die Konzentration von HPTS^- in Abhängigkeit von der OH^- -Konzentration im eigentlichen Dissoziationsbereich – $[\text{HPTS}^-] \sim [(\text{H}_2\text{PTS})_2]$ – weder derjenigen für einen Ein- noch der für einen Zweiprotonenschritt entsprechen kann (Fig. 1). Die Tatsache, dass die nach (4) für den gesamten experimentellen Kurvenverlauf für K_s berechneten Werte innerhalb der Fehlergrenze konstant sind, ist ein Beweis dafür, dass die stöchiometrischen Verhältnisse durch Gleichung (1) richtig wiedergegeben werden⁴⁾.

Ein weiterer Hinweis für die Gültigkeit von (1) in wässriger Lösung kann darin erblickt werden, dass die gefundene pH-Abhängigkeit des Dissoziationsgrades dann genau der für die Übertragung eines Protons theoretisch berechneten Relation entspricht, wenn man die Reaktion in 50-proz. Äthanol durchführt (Fig. 1d)⁵⁾.

Wie aus (4) hervorgeht, ist eine exakte Bestimmung von K_s nur dann möglich, wenn der genaue Zahlenwert der Dimerisierungskonstanten bekannt ist. $(\text{H}_2\text{PTS})_2$ ist aber bei Zimmertemperatur so stabil, dass eine genaue Bestimmung von K_D auf direktem Weg, d. h. durch Konzentrationsbestimmung des Monomeren bei bekannter Gesamtkonzentration, nicht erfolgen kann. Wohl lässt sich aus dem bei 62° bestimmten K_D -Wert und der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums ein ungefährender Wert für K_D bei Zimmertemperatur abschätzen; die in der vorangegangenen Mitteilung²⁾ angegebene Säure-Dissoziationskonstante von H_2PTS wurde auf diese Weise berechnet. Da es aber für die Abklärung des Reaktionsmechanismus unumgänglich war, die thermodynamische Stabilität des Dimeren

⁴⁾ Spektrophotometrische Messungen weisen darauf hin, dass bei sehr hohen pH-Werten (> 12) aus der Partikel HPTS^- unter Bildung von PTS^{2-} noch ein weiteres Proton abgespalten werden kann, doch wurde die Reaktion noch nicht näher untersucht.

⁵⁾ H_2PTS liegt in diesem Lösungsmittel bekanntlich ausschliesslich in monomerer Form vor.

genauer zu kennen, suchten wir nach einer besseren Bestimmungsmöglichkeit. Durch ein indirektes Verfahren, das später ausführlich beschrieben wird, erhielten wir für die Dimerisierungskonstante bei 20° den Wert $K_D = 9,3 \cdot 10^7$. Setzt man diesen Wert in (4) ein, so erhält man für die Säuredissoziationskonstante von H_2PTS den Wert

$$pK_s = 9,6.$$

H_2PTS weist somit im Vergleich zu den strukturanalogen Porphyrinen eine überraschend hohe Azidität auf, was wohl zur Hauptsache auf den induktiven Effekt der vier Sulfogruppen zurückzuführen ist⁶⁾. Es sei hier auf einen analogen Fall aus der Reihe der Porphyrine hingewiesen: Deuteroporphyrin(IX)-dimethylesterdisulfonsäure besitzt auf Grund der beiden Sulfogruppen von allen in wässriger Lösung untersuchten Porphyrinen weitaus die geringste Basizität⁷⁾.

Bei der spektrophotometrischen Untersuchung der Säuredissoziation von H_2PTS ergab sich die interessante Tatsache, dass die Reaktion mit einer für Deprotonierungsreaktionen so ausserordentlich geringen Geschwindigkeit abläuft, dass sich diese mit konventionellen Mitteln bequem bestimmen lässt. Wir haben uns daher noch mit der *Kinetik der Dissoziation* von H_2PTS näher befasst. Die Abspaltung eines Protons von stark elektronegativen Atomen wie Stickstoff und Sauerstoff in wässriger Lösung erfolgt in allen bekannten Fällen ausnahmslos sehr rasch (Halbwertszeit $< 10^{-6}$ s). Das bedeutet, dass die Säuredissoziationsgeschwindigkeit des Liganden bei der kinetischen Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen im allgemeinen nicht berücksichtigt werden muss. Wir haben schon in einer früheren Mitteilung²⁾ darauf hingewiesen, dass dies hier nicht der Fall ist.

An der beobachteten Umsetzung sind mindestens zwei Reaktionen beteiligt, nämlich der Zerfall des Dimeren (2) und die Abspaltung des Protons (3). Wir zeigen zunächst, dass die Reaktion (3), also die Dissoziation der NH-Bindung, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die Frage, ob die Abspaltung dieses Protons von der dimeren oder von der monomeren Partikel erfolgt, kann infolge der hohen Stabilität des Dimeren nicht ohne weiteres beantwortet werden. Einen Hinweis dafür, dass die Deprotonierung bevorzugt an der monomeren Partikel stattfindet, erhielten wir zunächst aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Milieu. Auf Grund elektrostatischer Überlegungen kann erwartet werden, dass die Reaktion zwischen dem vierfach negativ geladenen H_2PTS und dem negativen OH^- bei hoher Ionenstärke rascher abläuft. Tatsächlich beobachtet man eine deutliche Beschleunigung bei Zugabe kleiner Mengen eines Elektrolyten (KCl). Bei höheren Elektrolytkonzentrationen ($> 5 \cdot 10^{-3}$) dagegen wird die Reaktion wieder verlangsamt, was unschwer auf die verstärkte Dimerisierung von H_2PTS in diesem Milieu zurückgeführt werden kann. Aus den gleichen Gründen wäre eine Verlangsamung der Reaktion zu erwarten, wenn die Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmilieus herabgesetzt wird. Ein Zusatz von nur 5% Äthanol bewirkt dagegen eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, welche der Konzentrationsänderung des Monomeren in diesem Lösungsmittel entspricht.

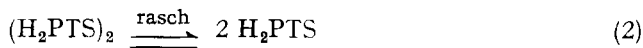
Mit Sicherheit aber wird die Langsamkeit der Dissoziation dadurch belegt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in 75-proz. Äthylcellosolve – einem Lösungsmittel,

⁶⁾ A. BYRSON, *Trans. Farad. Soc.* **47**, 528 (1951).

⁷⁾ A. NEUBERGER & J. J. SCOTT, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **213**, 307 (1952).

in welchem praktisch keine Doppelmolekeln vorhanden sind – noch gemessen werden kann. Die Reaktion hat unter diesen Bedingungen bei $\text{pH} = 9,3$ eine Halbwertszeit von ca. 5 s.

Dass nun nach erfolgter Deprotonierung des monomeren H_2PTS dieses aus dem Dimeren in rascher Reaktion nachgeliefert wird, ist durch die Tatsache belegt, dass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional ist (Fig. 3), so dass für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur die Deprotonierung in Frage kommt.



In Fig. 3 bedeutet v_0 die Anfangsgeschwindigkeit. Die Bestimmung von v_0 erfolgte durch Berechnung der Konzentrationsänderung von HPTS^- pro Zeiteinheit. Die HPTS^- -Konzentration wurde dabei in analoger Weise wie bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus spektrophotometrischen Messungen ermittelt. v_0 ist in $\text{Mol/l}\cdot\text{s}$ angegeben.

Unter den Bedingungen, bei denen die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit möglich ist, liegt das Gleichgewicht (1) nur unvollständig auf der Seite des Anions, solange aber nur die Anfangsgeschwindigkeit v_0 bestimmt werden soll, kann die Geschwindigkeit der rückläufigen Protonierungsreaktion vernachlässigt werden.

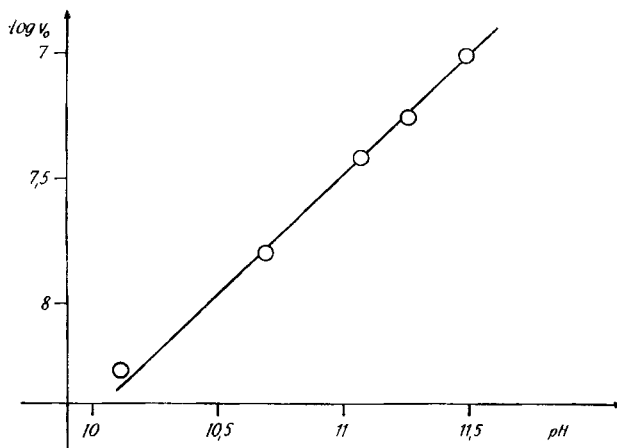


Fig. 3. Dissoziationsgeschwindigkeit von H_2PTS bei verschiedenen pH -Werten
 $[\text{H}_2\text{PTS}] = 2,5 \cdot 10^{-6}$

Auf Grund dieses Mechanismus ergibt sich nun für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v_0 = k [\text{OH}^-] \sqrt{c/2K_D} \quad (5)$$

In (5) ist die Konzentration des Monomeren wiederum gegenüber der Gesamtkonzentration von H_2PTS vernachlässigt, was für niedere Temperaturen sicher zulässig ist. Für die Geschwindigkeitskonstante ermittelten wir den Wert:

$$k_{20^\circ} = 2,3 \cdot 10^2 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Es war naheliegend, nach den Gründen für die Langsamkeit dieser Deprotonierungsreaktion zu fragen. Die verhältnismässig hohe Polarität der NH-Bindung, die im pK -Wert zum Ausdruck kommt, macht es zum vornherein wahrscheinlich, dass die kinetische Verzögerung der Reaktion nicht in einer hohen Aktivierungsenergie begründet sein kann. Diese Annahme ist durch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestätigt worden. Da die Reaktion, wie vorhin gezeigt, an der monomeren Farbstoffmolekel stattfindet, die Konzentration des Monomeren aber ebenfalls von der Temperatur abhängt, muss natürlich die Temperaturabhängigkeit des Dimerisierungsgleichgewichtes berücksichtigt werden.

Wie schon erwähnt, war es nicht möglich, die Lage dieses Gleichgewichtes in wässriger Lösung mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Nach einer Arbeit von RABINOWITCH & EPSTEIN⁸⁾ ist nun aber die freie Dimerisierungsenergie und damit auch $\log K_D$ der reziproken Dielektrizitätskonstanten proportional. Wir bestimmten deshalb die Dimerisierungskonstanten in verschiedenen Wasser/Äthanol-Mischungen und bei verschiedenen Temperaturen. In Fig. 4 sind die erhaltenen Werte gegen $1/D$ aufgetragen. Dabei wurde berücksichtigt, dass D sowohl von der Temperatur als auch vom Mischungsverhältnis abhängt⁹⁾. Die Bestimmung der Dimerisierungskonstanten erfolgte mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 660 m\mu$

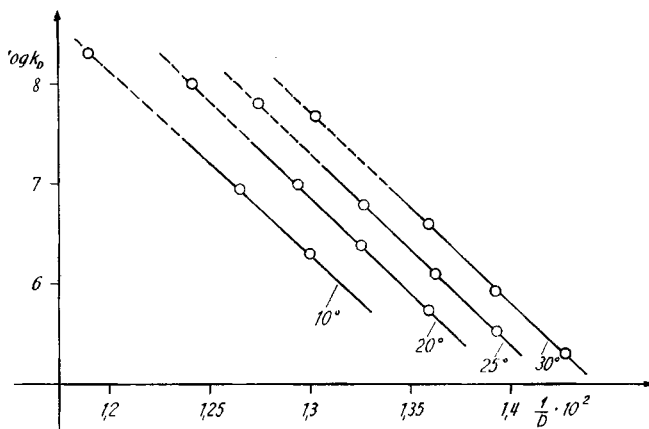


Fig. 4. Dimerisierungskonstanten von H_2PTS in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Temperatur

(einer der beiden Hauptabsorptionsbanden des Monomeren) bei Lösungen verschiedener Gesamtkonzentrationen. Den Extinktionskoeffizienten des Dimeren bei dieser Wellenlänge bestimmten wir aus einer wässrigen, denjenigen des Monomeren aus einer 50-proz. äthanolischen Lösung. Dass dies zulässig ist, zeigt die Konstanz der so berechneten Dimerisierungskonstanten innerhalb der einzelnen Verdünnungsreihen. Zur Bestimmung der gesuchten $\log K_D$ -Werte wurden die Geraden, auf denen die Messpunkte liegen, bis zu jenem Wert für $1/D$ verlängert, den Wasser bei den

⁸⁾ E. RABINOWITCH & L. F. EPSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 63, 69 (1941).

⁹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Band 2, 6. Teil, S. 775, Springer-Verlag 1959.

entsprechenden Temperaturen besitzt. Man erhält so die $\log K_D$ -Werte der wässrigen Lösung für 10, 20, 25 und 30°. Sie sind in Fig. 4 auf dem gestrichelten Teil der Geraden eingezeichnet. Zur Kontrolle berechneten wir aus der so ermittelten Temperaturabhängigkeit die Dimerisierungskonstante bei 62° zu $7 \cdot 10^6$, was mit dem früher bestimmten Wert ($\sim 10^7$) in befriedigender Weise übereinstimmt. Mit diesen Daten wird es nun möglich, die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (5) zu bestimmen und daraus die Aktivierungsenergie zu berechnen. Diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die Aktivierungsenergie der Säuredissoziation ergibt sich daraus der Wert $E_A = 4200$ cal, was nach der Kollisionstheorie für eine sterisch und elektrostatisch ungehinderte Reaktion mit einem Frequenzfaktor von 10^{12} eine Geschwindigkeitskonstante k von 10^9 ergeben müsste. Die tatsächlich beobachtete Geschwindigkeitskonstante ist somit mehr als 10^6 mal kleiner.

Tabelle I. *Geschwindigkeitskonstanten k*

t °C	v_0 Mol/l s*	$\log K_D$	K_D	k l/Mol s
14	$5,45 \cdot 10^{-8}$	8,17	$1,48 \cdot 10^8$	$2,04 \cdot 10^2$
17	$6,6 \cdot 10^{-8}$	8,07	$1,17 \cdot 10^8$	$2,19 \cdot 10^2$
20	$7,75 \cdot 10^{-8}$	7,97	$9,3 \cdot 10^7$	$2,29 \cdot 10^2$
23	$9,3 \cdot 10^{-8}$	7,88	$7,6 \cdot 10^7$	$2,48 \cdot 10^2$
26	$11,3 \cdot 10^{-8}$	7,79	$6,2 \cdot 10^7$	$2,72 \cdot 10^2$

*) Die v_0 -Werte bedeuten die Anfangsgeschwindigkeiten und gelten für eine OH⁻-Aktivität von $1,9 \cdot 10^{-3}$ und eine H₂PTS-Konzentration von $5,9 \cdot 10^{-6}$.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, dass die kinetische Verzögerung der Reaktion zum überwiegenden Teil in den für einen Angriff der basischen Partikel ausserordentlich ungünstigen sterischen Verhältnissen und in der hohen Ladung der reagierenden Partikel begründet ist.

Abschliessend sei darauf hingewiesen, dass bei der Dissoziation vieler Säuren in wässriger Lösung eine direkte Beziehung zwischen der Dissoziationsenergie ΔH und $\log K$ besteht¹⁰⁾. Nimmt man nun an, dass die Aktivierungsenergie der zur Dissoziation von H₂PTS rückläufigen Protonierungsreaktion von HPTS⁻ so klein ist, dass sie vernachlässigt werden kann, so wird die berechnete Aktivierungsenergie der Dissoziation $E_A = 4200$ cal gleich der Dissoziationsenergie ΔH der Reaktion¹¹⁾. Aus diesem Wert für ΔH lässt sich der zu erwartende pK-Wert mit 9,1 berechnen, in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert (9,6).

Experimentelles. – Darstellung und Reinigung von H₂PTS wurden bereits beschrieben¹⁾. Für alle übrigen Reagenzien verwendeten wir analysenreine Präparate der Firma MERCK. Die Bestimmung der Hydroxylionenkonzentration erfolgte durch potentiometrische Messung der Wasserstoffionenaktivität mit Hilfe einer kombinierten Messkette (METROHM UX).

Die spektrophotometrischen Messungen wurden teils auf einem Spektrophotometer UNICAM 500 S P, teils auf einem BECKMAN DB durchgeführt.

Unseren besten Dank möchten wir Herrn Prof. H. ERLNMEYER für sein Interesse an dieser Arbeit aussprechen. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für die Durchsicht des Manuskriptes.

¹⁰⁾ E. A. MOELLWYN-HUGHES, *The Kinetics of Reactions in Solution*, 2. ed. Oxford 1947, p. 191 ff.

¹¹⁾ E. A. MOELLWYN-HUGHES¹⁰⁾, p. 165 ff.

SUMMARY

The acid NH-dissociation of Pthalocyanintetrasulfonate has been investigated. We found, that the monomer H_2PTS behaves as a moderately weak acid. The pK_a -value has been determined to 9,6. Due to steric and electrostatic hindrance of attack by hydroxide ion the reaction is surprisingly slow. The bimolecular rate constant is of the order of $3 \cdot 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

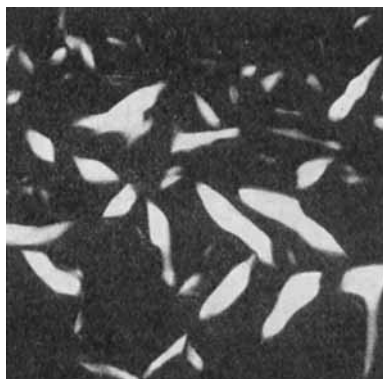
283. Phasenumwandlung in wässrigen Systemen der niedrigeren Polyäthylenoxid-Kondensate der Alkylphenole

Kurze Mitteilung

von **B. Miličević**

(3. X. 62)

Wie bekannt, bilden die als Emulgatoren oft verwendeten Kondensationsprodukte der Nonylphenole mit fünf bis sechs Äthylenoxideinheiten pro Tensidmolekel in wässrigen Systemen bei Zimmertemperatur relativ sehr beständige Emulsionen. Als Trübungspunkt solcher Systeme wird eine Temperatur unter 0° angegeben¹⁾. Beim Erwärmen koaleszieren die Emulsionstropfen zu einem optisch anisotropen Koazervat, wie das auch von WESTON²⁾ beim Lissapol N beobachtet wurde. Unter dem Polarisationsmikroskop lassen sich spindelförmige doppelbrechende Teilchen erkennen, welche als sog. Taktoide identifiziert werden können (s. Bild). Beim Abkühlen wird das Koazervat metastabil und kann wieder leicht in der Gleichgewichtsflüssigkeit emulgiert werden, wobei die Emulsionstropfen optisch isotrop sind.



Taktoide aus 4-proz. wässriger Lösung von einem Kondensationsprodukt von Nonylphenol mit 5 Äthylenoxideinheiten. Maßstab 240:1

¹⁾ R. L. MAYHEW & R. C. HYATT, J. Amer. Oil Chemist Soc. 29, 357 (1952).

²⁾ C. D. WESTON, Hexagon Digest 1953, No. 13, S. 3.