

SUMMARY

Polychloromethanephosphonic acid (a partial anhydride) is obtained by heating chloromethanephosphonic acid with its dichloride. Heated with alcohols, polychloromethanephosphonic acid yields the corresponding chloromethanephosphonic monoesters.

Calcium dimethylaminoethyl methanephosphonate treated with dodecyl bromide in alcohol is transformed into the corresponding dodecyldimethylammonium derivative.

By adding iodine to calcium propargyl benzenephosphonate in alcohol, calcium diiodoallyl benzenephosphonate is obtained.

Laboratoires de chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

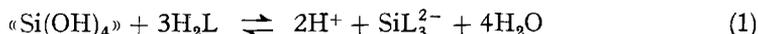
- [1] Cette note constitue la LI^e communication de la série: Recherches sur la formation et la transformation des esters. L^e communication: *Helv.* 47, 338 (1964).
 [2] E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* 44, 1802 (1961).
 [3] E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* 45, 2660 (1962).
 [4] E. CHERBULIEZ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, *Helv.* 46, 2461 (1963).
 [5] E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, H. PROBST & J. RABINOWITZ, *Helv.* 45, 2656 (1962).

172. Stabilität von Silicium-Komplexen

von H. Bartels

(25. VI. 64)

Aus neueren qualitativen Untersuchungen [1] [2] [3]¹⁾ geht hervor, dass Silicate mit *o*-Diphenolen in alkalischer Lösung unter Ausbildung eines 1:3- (oder 2:6- [3]) Komplexes mit oktaedrischer Struktur reagieren. Das Gleichgewicht (1) liegt bei



genügend hoher OH⁻-Konzentration fast vollständig auf der rechten Seite. Im Zusammenhang mit der von uns früher [1] diskutierten biologischen Bedeutung der Si-Komplexe war es von Interesse, die Konstanten des Gleichgewichts (1) für verschiedene Liganden zu bestimmen. Da es infolge des unbekanntenen Polymerisationsgrades von «Si(OH)₄» nicht möglich ist, auf monomeres Si^{IV}-Derivat bezogene Konstanten anzugeben, wurde eine auf die Gesamtkonzentration [Si^{IV}] bezogene Konstante *K'* eingeführt, in der Hoffnung, dass die Resultate diese Vereinfachung rechtfertigen.

$$K' = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{SiL}_3^{2-}]}{[\text{Si}^{(\text{IV})}] [\text{H}_2\text{L}]^3} \quad (2)$$

Aus (2) ergibt sich

$$K' = \frac{[\text{H}^+]^2 1/2 a}{([\text{Si}^{(\text{IV})}] - 1/2 a) ([\text{H}_2\text{L}] - 3/2 a)^3}, \quad (3)$$

wobei $a = [\text{H}^+] +$ Konzentration der zugesetzten Natronlauge in der Titrierlösung.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1609.

Die K' -Werte sollten zwar bei möglichst niedrigen Konzentrationen bestimmt werden, um den Polymerisationsgrad klein zu halten; jedoch ist bei Siliciumkonzentrationen von $< 10^{-5}$, bei welchen hauptsächlich monomeres $\text{Si}(\text{OH})_4$ zu erwarten ist [4], der Komplex weitgehend hydrolysiert, so dass keine genauen Messungen vorgenommen werden können.

Figur 1 zeigt Titrationskurven in 0,8N KCl für verschiedene Brenzkatechin-derivate bei einer Ligandkonzentration von $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ und einer Si^{IV} -Konzentration von $2/3 \cdot 10^{-2} \text{M}$, welche sich als günstig erwiesen.

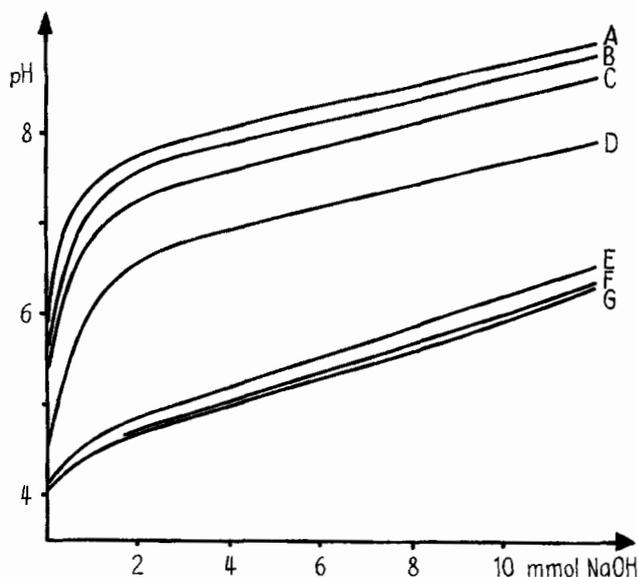


Fig. 1. Titrationskurven von Si-Komplexen mit verschiedenen Liganden

- | | |
|------------------------|------------------------|
| A Homobrenzkatechin | E 4-Nitrobrenzkatechin |
| B Brenzkatechin | F Tiron |
| C Pyrogallol | G 3-Nitrobrenzkatechin |
| D 4-Chlorbrenzkatechin | |

In Tabelle 1 sind die gefundenen Titrationswerte und die daraus errechneten Konstanten wiedergegeben. Die gute Konstanz der K' -Werte bestätigt die Brauchbarkeit von (3) und weist somit darauf hin, dass die Verwendung von $[\text{Si}^{\text{IV}}]$ in (2) berechtigt ist, obwohl – namentlich bei hohem pH (ca. 7–10) – deutliche Gelbildung eintritt.

Man könnte nun vermuten, die Konstanz der K' -Werte sei lediglich darauf zurückzuführen, dass innerhalb der Puffergebiete der jeweiligen Komplexe, in denen die Konstanten bestimmt werden, auch ein bestimmter, konstanter Polymerisationsgrad vorliegt.

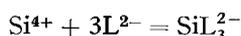
Um den Einfluss der Polymerisation generell abzuschätzen, der durch die Verwendung der Gesamtkonzentration an Si^{IV} in (2) eingeht, müssen die Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Liganden untereinander verglichen werden. Eine Möglichkeit hierzu bietet die HAMMETT-Beziehung [5].

Tabelle 1. *Titrationwerte für $2 \cdot 10^{-2}$ M H_2L und $6,66 \cdot 10^{-3}$ M $Si(OH)_4$ und die daraus berechneten Konstanten K'*

Brenzkatechin			Homobrenzkatechin			Pyrogallol			4-Chlorbrenzkatechin		
pH	m_B 10^{-3}	K' 10^{-11}	pH	m_B 10^{-3}	K' 10^{-11}	pH	m_B 10^{-3}	K' 10^{-10}	pH	m_B 10^{-3}	K' 10^{-9}
7,23	0,98	3,74	7,49	1	1,34	7,02	0,975	0,903	6,24	0,975	4,10
7,57	1,95	2,52	7,74	2	1,18	7,27	1,95	1,00	6,56	1,95	2,68
7,73	2,93	2,58	7,92	3	1,16	7,47	2,93	0,860	6,77	2,93	2,16
7,98	4,88	3,12	8,16	5	1,47	7,70	4,88	1,13	7,04	4,88	2,36
8,11	5,85	3,36	8,30	6	1,54	7,84	5,85	1,17	7,17	5,85	2,55
8,36	7,81	4,78	8,52	8	(2,67)	8,08	7,81	1,74	7,43	7,81	3,45
8,62	9,75	(10,2)	8,77	10	(6,92)	8,40	9,75	(2,80)	7,72	9,75	(6,45)
8,89	11,71	(56,3)	9,01	12		8,72	11,71	1,87			

4-Nitrobrenzkatechin			Tiron			3-Nitrobrenzkatechin		
pH	m_B 10^{-3}	K' 10^{-6}	pH	m_B 10^{-3}	K' 10^{-5}	pH	m_B 10^{-3}	K' 10^{-5}
4,64	1	7,1	4,48	0,975	1,41	3,98	0	1,13
4,88	2	6,25	4,57	1,95	2,52	4,47	1	1,55
5,00	3	7,8	4,89	2,93	1,25	4,68	2	1,58
5,28	5	8,5	5,13	4,88	1,56	4,82	3	1,79
5,48	6	6,8	5,28	5,85	1,92	5,10	5	1,94
5,82	8	6,7	5,60	7,81	1,57	5,23	6	2,12
6,23	10	8,3	6,13	9,75	0,96	5,55	8	2,32
6,60	12	71,0	6,3	11,71	1,34	5,94	10	(3,16)
						6,50	12	(11,2)

Wenn angenommen wird, dass die Entropie der Komplexbildung mit den zu diskutierenden Liganden konstant bleibt, gibt die Konstante des folgenden Gleichgewichts ein sinnvolles Mass für die unterschiedliche Stabilität der Si-O-Bindungen in den entsprechenden Komplexen.



Es ist

$$K'' = \frac{[SiL_3^{2-}]}{[L^{2-}]^3 [Si^{4+}]}, \quad (4)$$

wobei

$$[L^{2-}] = \frac{[H_2L] K_1 K_2}{[H^+]^2}, \quad (5)$$

$$[Si^{4+}] = \frac{[Si(OH)_4] [H^+]^4}{K_{Si} K_W^4}. \quad (6)$$

Daraus folgt für

$$K'' = \frac{[SiL_3^{2-}] [H^+]^2 K_{Si} K_W^4}{[H_2L]^3 [Si(OH)_4] K_1^3 K_2^3}; \quad (7)$$

somit ist

$$K'' = \frac{K' K_{Si} K_W^4}{K_1^3 K_2^3}. \quad (8)$$

Die mit (6) definierten Konstanten K_{Si} und K_W bleiben in den zu diskutierenden Fällen gleich und können daher in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden:

$$K^* = K' / K_1^3 K_2^3.$$

Tabelle 2. pK' , pK_a und $\log K^*$ der untersuchten Liganden

Ligand	pK'	pK_a	$\log K^*$
Homobrenzkatechin	10,87	9,57	46,61
Brenzkatechin	10,45	9,46	46,31
Pyrogallol	9,92	9,00	44,08
4-Chlorbrenzkatechin	8,54	8,7	43,7
4-Nitrobrenzkatechin	5,13	6,45	33,57
Tiron	4,81	7,59	40,73
3-Nitrobrenzkatechin	4,73	5,73	29,65

Die zweiten Dissoziationskonstanten K_2 der Phenole sind grösstenteils unbekannt und nur ungenau zu bestimmen. In bezug auf die HAMMETT-Beziehung ist es jedoch vernünftig, anzunehmen, dass die zweite Dissoziationsstufe ähnliche Änderungen für einen bestimmten Substituenten erfährt wie die erste (6), so dass $pK_1 + pK_2 \cong 2 pK_1$. Es folgt

$$pK^* \cong pK' - 6pK_1. \quad (9)$$

Die berechneten Konstanten pK^* sind in Tabelle 2 enthalten.

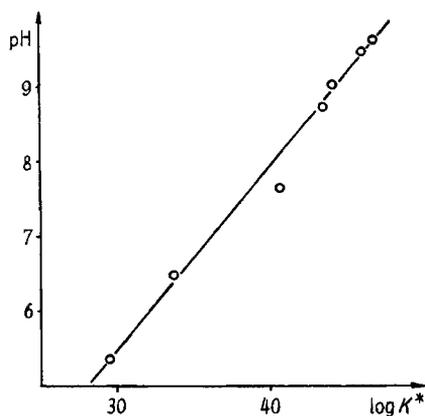


Fig. 2. Graphische Darstellung der HAMMETT-Beziehung

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit $pK^* = f(\sigma)$, welche annähernd linear ist. Die mit (3) errechneten Konstanten K' sind somit unter den gewählten Bedingungen weitgehend unabhängig vom Polymerisationsgrad der Kieselsäure und können daher untereinander verglichen werden.

Wir danken Herrn K. KNAUER für die Hilfe bei experimentellen Arbeiten.

SUMMARY

Chelate formation constants of silicon *o*-diphenol complexes have been determined by potentiometric titration of silicic acid in the presence of *o*-diphenols.

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. BARTELS & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **47**, 7 (1964).
[2] H. BARTELS & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **47**, 13 (1964); H. STICHER, Diss. ETH Zürich, 1963; R. BACH & H. STICHER, *Schweiz. landwirtschaftl. Forschung* **2**, 139 (1963).
[3] A. WEISS, G. REIFF & A. WEISS, *Z. anorg. allg. Chem.* **311**, 151 (1961).
[4] E. WEITZ, H. FRANCK & M. SCHUCHARD, *Chemikerztg.* **74**, 256 (1950).
[5] L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill Book Company, New York-London 1948, p. 184.
[6] J. CORSE & L. L. INGRAHAM, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5706 (1951).

**173. Reaktivität von Koordinationsverbindungen XII [1]¹).
Einfluss verschiedener Liganden auf den Mechanismus der
Cu²⁺-katalysierten Autoxydation von *o*-Phenylendiamin**

von K. Wüthrich und S. Fallab

(25. VI. 64)

In früheren Mitteilungen berichteten wir über die Komplexbildungsreaktionen von *o*-Phenylendiamin (H₂B) mit Cu²⁺ [2] und über die Cu²⁺-Katalyse der Autoxydation von *o*-Phenylendiamin [1]. Die katalytische Wirkung des Cu²⁺-Ions beruht auf der Reaktivität eines Komplexes Cu(H₂B)₂²⁺ gegenüber molekularem Sauerstoff; der Oxydation geht die reversible Bildung eines Sauerstoffadduktes (H₂B)₂Cu²⁺(O₂) voran. Die beim Zerfall dieses ternären Komplexes entstehenden *o*-Phenylendiaminradikale H₂B[•] reagieren rasch weiter zum spektrophotometrisch gut erfassbaren dimolekularen Endprodukt der Reaktion, 3,5-Dihydro-2-amino-3-iminophenazin (PHEN). In der vorliegenden Arbeit berichten wir über den Einfluss verschiedener Liganden auf den Katalysemechanismus.

Auf Grund eines Vergleichs der Reaktionsgeschwindigkeit $v = d[\text{PHEN}]/dt$ in einer luftgesättigten Lösung von *o*-Phenylendiamin und CuSO₄ in den Konzentrationen 5 · 10⁻³M bzw. 5 · 10⁻⁴M mit den Reaktionsgeschwindigkeiten in entsprechenden Lösungen, die zusätzlich verschiedene Komplexbildner im Überschuss gegenüber Cu²⁺ enthielten, können die untersuchten Liganden in zwei Gruppen mit grundlegend verschiedener Wirkung eingeteilt werden. Die erste Gruppe umfasst Liganden, die bevorzugt Chelate bilden, z. B. Nitritotriessigsäure, Äthylendiamin und Äthylendiamin-tetraessigsäure. Sie bewirken eine vollständige Hemmung der katalytischen Wirkung der Cu²⁺-Ionen. Diese Liganden bilden beständigere Cu²⁺-Komplexe als *o*-Phenylendiamin und verhindern die Bildung des reaktiven Komplexes Cu(H₂B)₂²⁺; damit wird in Übereinstimmung mit [1] die Autoxydation des *o*-Phenylendiamins inhibiert.

Die Substanzen der zweiten Gruppe können in Metallkomplexen nur als einzählige Liganden auftreten. Nach den bisherigen Versuchen gehören Chlorid- und Bromid-Ionen, Ammoniak und verschiedene heterocyklische Basen zu dieser Gruppe. Die katalytische Wirkung der Cu²⁺-Ionen kann durch Zugabe solcher Liganden

¹) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1616.