



Standardzuständen für  $\Delta H$  und  $\Delta G$  ist sicherlich nicht besonders geeignet, um zuverlässige  $\Delta S$ -Werte zu erhalten. Die genaue Berechnung von  $\Delta H$  wird auch beeinträchtigt, falls die Komplexbildungsreaktion (I) nicht ganz rechts liegt.



*B. Diskussion der Resultate.* In Tabelle 2 sind die thermodynamischen Daten der Bildungsreaktion der 1:1-Komplexe mit DTPA und mit EDTA wiedergegeben. DTPA ist fünffach negativ geladen und besitzt 8 Ligandatome. Diese zwei Merkmale sind zum Verständnis der Komplexbildungstendenz von DTPA wichtig. Falls das Metallion die Koordinationszahl 6 aufweist, binden sowohl das sechszählige EDTA wie das achtzählige DTPA die gleiche Anzahl Ligandatome. Die Verhältnisse sind bei beiden Liganden ähnlich, und es sind gleich starke Spannungen bei der Komplexbildung zu erwarten. Das Metallion hat mit DTPA die Möglichkeit, drei Aminostickstoffe zu koordinieren, so dass die Wärmeeffekte bei der Komplexbildung grösser werden. Die Bildungsenthalpie wird deshalb bei DTPA besonders mit den Übergangsmetall-Ionen negativer sein als mit EDTA als Liganden. Diese Abnahme von  $\Delta H$

Tabelle 2. *Thermodynamische Daten der Reaktion  $M + L \rightarrow ML$  bei 20° und der ionalen Stärke 0,1 ( $KNO_3$ ) für  $L =$  DTPA bzw. EDTA*

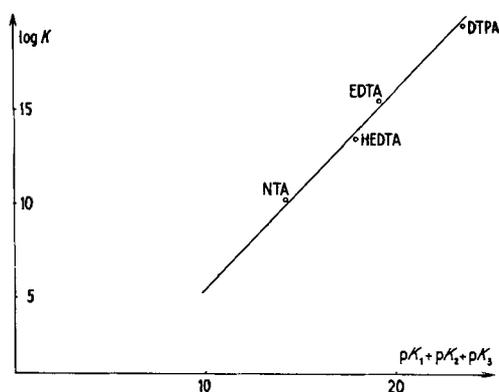
|                  | DTPA                              |                                   |   | EDTA                              |                                   |   |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---|
|                  | $\Delta H$<br>in Kcal<br>$M^{-1}$ | $\Delta G$<br>in Kcal<br>$M^{-1}$ | $\Delta S$<br>in cal $M^{-1}$<br>grad $^{-1}$ | $\Delta H$<br>in Kcal<br>$M^{-1}$ | $\Delta G$<br>in Kcal<br>$M^{-1}$ | $\Delta S$<br>in cal $M^{-1}$<br>grad $^{-1}$ |
| HL               | - 7,96                            | - 14,19                           | 21,2  | - 5,67                            | - 13,76                           | 27,6  |
| H <sub>2</sub> L | - 4,32                            | - 11,54                           | 17,7  | - 4,34                            | - 8,26                            | 13,4  |
| H <sub>3</sub> L | - 1,73                            | - 5,72                            | 13,6  |                                   |                                   |   |
| MgL              | 3,0                               | - 12,2                            | 52,4  | 3,49                              | - 11,65                           | 51,0  |
| CaL              | - 5,95                            | - 14,6                            | 29,5  | - 6,55                            | - 14,35                           | 26,6  |
| MnL              | - 7,18                            | - 20,92                           | 47,0  | - 4,56                            | - 18,5                            | 47,6  |
| CoL              | - 9,41                            | - 25,83                           | 56,2  | - 4,2                             | - 21,87                           | 60,3  |
| NiL              | - 11,7                            | - 27,1                            | 52,7  | - 7,55                            | - 24,97                           | 59,4  |
| CuL              | - 13,6                            | - 28,9                            | 52,2  | - 8,15                            | - 25,21                           | 58,2  |
| ZnL              | - 8,8                             | - 24,87                           | 55,0  | - 4,85                            | - 22,13                           | 59,0  |
| CdL              | - 12,35                           | - 25,9                            | 46,4  | - 9,05                            | - 22,07                           | 44,4  |
| PbL              | - 18,8                            | - 25,3                            | 21,8  | - 13,2                            | - 24,19                           | 37,5  |
| HgL              | - 23,7                            | - 35,8                            | 41,3  | - 18,9                            | - 29,23                           | 35,5  |
| LaL              | - 4,7                             | - 26,3                            | 73,5  | - 2,8                             | - 20,7                            | 61,4  |

ist sogar grösser als bei den Komplexen der entsprechenden Amine, Äthylendiamin und Diäthylentriamin [3]. Bei den 1:1-Kupferkomplexen z. B. ist  $\Delta H$  mit Diäthylentriamin um 4,95 Kcal  $M^{-1}$  negativer als mit Äthylendiamin als Liganden, während bei den Aminopolyacetaten diese Abnahme 5,45 Kcal  $M^{-1}$  beträgt. Die entsprechenden Zahlen für  $Ni^{2+}$  sind 2,95 bzw. 4,15 Kcal  $M^{-1}$  und für  $Co^{2+}$  1,25 bzw. 5,2 Kcal  $M^{-1}$ . Überraschend gross ist die Bildungsenthalpie des Blei-DTPA-Komplexes.

Für die A-Metalle sind erwartungsgemäss kleine Zunahmen in  $-\Delta H$  zu verzeichnen. Beim Lanthan nimmt die Bildungsentropie gegenüber EDTA deutlich zu. Dies erklärt sich damit, dass die Koordinationszahl dieses Metallions mehr als 6 beträgt, so dass DTPA bei der Bildung des Komplexes mehr Wassermolekeln als EDTA zu

verdrängen vermag. Durch Koordination einer grösseren Anzahl Ligandatome ist aber eine Abnahme der Entropie des Liganden zu erwarten, so dass der erhaltene Entropiegewinn bezüglich dem EDTA-Komplex nur ca. 12 cal M<sup>-1</sup>grad<sup>-1</sup> beträgt.

Die schon früher von uns [1] vertretene Ansicht, dass die DTPA-Komplexe der Lanthanide eine grössere Koordinationszahl als sechs besitzen, versuchten MOELLER & THOMPSON [4] zu widerlegen. Nach diesen Autoren muss die Anzahl gebundener Ligandatome in den Assoziaten der seltenen Erden mit DTPA, EDTA und N-Hydroxyäthyläthylendiamintriacetat-Ion (= HEDTA) gleich gross sein, da eine lineare Beziehung festzustellen ist, wenn die Logarithmen der Stabilitätskonstanten des 1:1-Komplexes ML als Funktion der Summe der drei *pK*-Werte von H<sub>3</sub>L aufgetragen wird (siehe Fig.). Aus Literaturwerten bei 20° und der ionalen Stärke 0.1 haben wir für die Lanthankomplexe der drei genannten Verbindungen und des Nitrilotriacetat-



Korrelation zwischen den Stabilitätskonstanten *K* der Lanthankomplexe LaL und der Summe der *pK*-Werte des dreifach protonierten Liganden H<sub>3</sub>L.

Ions in gleicher Weise eine lineare Beziehung gefunden. Man könnte somit daraus schliessen, dass bei diesen Komplexen nicht mehr als 4 Ligandatome, wie sie das Nitrilotriacetat-Ion besitzt, koordiniert werden. Diese Vergleiche sind nur zwischen Liganden sinnvoll, die sich lediglich durch Substituenten unterscheiden. Diese dürfen aber weder koordinieren noch eine sterische Hinderung verursachen, sie dürfen jedoch die Basizität der Ligandatome verändern. Es folgt dann, dass keine Korrelation zwischen der Stabilität der DTPA- und EDTA-Komplexe zu erwarten ist. Zudem beziehen sich die drei *pK*-Werte von H<sub>3</sub>L bei DTPA und bei EDTA nicht auf die gleichen Deprotonierungsreaktionen, denn in H<sub>3</sub>L ist bei EDTA eine Carboxylatgruppe protoniert, was bei DTPA nicht der Fall ist. Einen weiteren Hinweis darauf, dass das dreiwertige Lanthan eine Koordinationszahl grösser als sechs betätigt, bildet die Tatsache, dass sein EDTA-Komplex noch einen dreizähligen Liganden zu koordinieren vermag; als solcher wurde das 4-Aminodipicolinat-Ion (Adip) verwendet, weil es fähig ist, 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe [5] zu bilden. Die Stabilitätskonstante des Mischkomplexes aus La(EDTA) beträgt 10<sup>4.65</sup>, d. h. etwas mehr als die Bildungskonstante von La(Adip)<sub>3</sub> aus La(Adip)<sub>2</sub>. THOMPSON & LOORAS [6] haben auch, besonders mit den 1:1-Komplexen von N-Hydroxyäthyläthylendiamintriacetat-Ion (= HEDTA), das Auftreten von Mischkomplexen beobachtet. Als zweiten Liganden haben sie das Iminodiacetat-Ion verwendet. Ferner haben THOMPSON & LOORAS festgestellt, dass die Mischkomplexe von La(EDTA) weit weniger stabil als diejenigen von La(HEDTA) sind, was auch beweist, dass in den Lanthan-Komplexen von EDTA mehr Ligandatome als bei denjenigen von HEDTA koordiniert sind.

Da die Bildungsentropien der Komplexe mit DTPA gleichviel betragen wie mit dem fünffach negativ geladenen Triphosphat-Ion [7], ist in erster Linie die Neutralisation der Ladungen für  $\Delta S$  massgebend. Die kleine  $\Delta S$ -Abnahme bei den DTPA-

Komplexen gegenüber den EDTA-Komplexen kann damit erklärt werden, dass bei den ersteren anstelle einer stark hydratisierten Carboxylatgruppe ein zusätzlicher Aminostickstoff als Ligandatom dient [2].

Herr ROGER MISLIN, cand. dipl. ing. chem. ETH, hat mit grosser Sorgfalt und Geduld die kalorimetrischen Messungen ausgeführt.

#### SUMMARY

The enthalpy changes involved in the formation of the proton and the metal complexes of diethylenetriamine-pentaacetate ion have been determined using a direct calorimetric method. The values obtained are compared with those of other complexons.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. ANDEREGG, P. NAEGELI, F. MUELLER & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **47**, 827 (1959).  
 [2] O. L. WRIGHT, J. H. HOLLOWAY & C. N. REILLEY, *Anal. Chem.* **37**, 884 (1965).  
 [3] M. CIAMPOLINI, P. PAOLETTI & L. SACCONI, in «Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds», S. 303, Herausgeber S. KIRSCHNER, The Macmillan Company, New York 1961.  
 [4] T. MOELLER & L. C. THOMPSON, *J. inorg. Nucl. Chemistry* **24**, 499 (1962).  
 [5] G. ANDEREGG & E. BOTTARI, *Helv.* **48**, 887 (1965).  
 [6] L. C. THOMPSON & J. A. LOORAS, *Inorg. Chemistry* **2**, 89 (1963).  
 [7] G. ANDEREGG, *Helv.* **48**, 1712 (1965).

## 186. Reaktionen mit Mikroorganismen

14. Mitteilung [1]

### Reduktion von stereoisomeren Dekalonen-(1) und einigen verwandten bicyclischen und tricyclischen Ketonen durch *Curvularia falcata*

von W. Acklin, V. Prelog, F. Schenker, B. Serdarević und P. Walter

(4. IX. 65)

In mehreren früheren Mitteilungen dieser Reihe haben wir über stereospezifische Reduktionen von alicyclischen Ketonen, darunter auch von substituierten Dekalonen-(1), durch den Mikroorganismus *Curvularia falcata* (TEHON) BOEDIJN berichtet [2a–h]. In allen bisher veröffentlichten Versuchen konnte die Stereospezifität durch das einfache Schema



wiedergegeben werden, was zur Untersuchung der im Mikroorganismus anwesenden Oxydo-Reduktasen Anlass gab. Obwohl wir uns schon seit einigen Jahren hauptsächlich diesen enzymatischen Arbeiten widmen, haben wir immer wieder auch mikrobiologische Reaktionen ausgeführt, um zu optisch aktiven Substraten zu gelangen,