

- [4] Vgl. R. A. WOHL, Dissertation, Universität Basel 1965.
- [5] J. SICHER & M. TICHÝ, Coll. czechoslov. chem. Commun. 23, 2081 (1958); Tetrahedron Letters 1959 (12), 6; G. HITE, E. E. SMISSMAN & R. WEST, J. Amer. chem. Soc. 82, 1207 (1960).
- [6] P. DOBÓ, G. FODOR, G. JANZSÓ, I. KOZOR, J. TÓTH & I. VINCZE, J. chem. Soc. 1959, 3461.
- [7] G. K. HELMKAMP, D. J. PETTITT, J. R. LOWELL, JR., W. R. MABEY & R. G. WOLCOTT, J. Amer. chem. Soc. 88, 1030 (1966).
- [8] N. J. LEONARD, Record chem. Progress 26, 211 (1965); E. PFEIL & U. HARDER, Angew. Chem. 77, 505 (1965).
- [9] A. WEISSBERGER, editor, «Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings», Part I, Interscience Publishers, New York 1964, S. 1 bzw. 8; N. B. COLTHUP, L. H. DALY & S. E. WIBERLEY, «Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy», Academic Press, New York 1964, S. 273.
- [10] F. BOHLMANN, Chem. Ber. 91, 2157 (1958); H. P. HAMLOW, S. OKUDA & N. NAKAGAWA, Tetrahedron Letters 1964, 2553; siehe ferner Dissertation H. WILKENS, Universität Basel 1964, und dort zitierte Literatur.
- [11] a) L. J. DRY, M. J. KOEKEMOER & F. L. WARREN, J. chem. Soc. 1955, 59; b) A. C. COPE, J. M. GRISAR & P. E. PETERSON, J. Amer. chem. Soc. 82, 4299 (1960).
- [12] S. MITSUI & Y. NAGAHISA, Chemistry & Ind. 1965, 1975.
- [13] Siehe z. B. E. S. GOULD, «Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie», Verlag Chemie, Weinheim 1964, Kap. 13.
- [14] E. HENECKA, Liebigs Ann. Chem. 583, 110 (1953); R. GREWE & H.-W. OTTO, Chem. Ber. 92, 644 (1959); Deutsch. Pat. 904176 [Chem. Abstr. 50, 5042i (1956)]; Deutsch. Pat. 937589 [Chem. Abstr. 53, 3250g (1959)].
- [15] R. GREWE & G. WINTER, Chem. Ber. 92, 1092 (1959); W. SCHNEIDER & R. MENZEL, Arch. Pharmaz. 297, 65 (1964).
- [16] F. BOHLMANN & E. WINTERFELDT, Chem. Ber. 93, 1956 (1960); F. BOHLMANN, E. WINTERFELDT, H. OVERWIEN & H. PAGEL, *ibid.* 95, 944 (1962).
- [17] C. A. GROB & R. MOESCH, Helv. 42, 728 (1959).
- [18] R. P. LINSTEAD, A. B.-L. WANG, J. H. WILLIAMS & K. D. ERRINGTON, J. chem. Soc. 1937, 1136 (vgl. 1140), und frühere Arbeiten; b) W. S. JOHNSON & J. K. CRANDALL, J. org. Chemistry 30, 1785 (1965), und frühere Arbeiten.
- [19] O. SCHNEIDER & J. HELLERBACH, Helv. 33, 1437 (1950).
- [20] H. ADKINS & H. R. BILLICA, J. Amer. chem. Soc. 70, 695 (1948); «Organic Syntheses», Coll. Vol. 3, John Wiley & Sons, New York 1955, S. 176, Note 1.
- [21] H. KILIANI, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 667 bzw. 676 (1913).
- [22] I. M. KOLTHOFF, T. S. LEE & M. A. MAIRS, J. Polymer Sci. 2, 199 (1947); vgl. «Organic Syntheses», Coll. Vol. 1, John Wiley & Sons, New York 1941 (2nd ed.), S. 432.
- [23] O. SCHNIDER & J. HELLERBACH, Helv. 34, 2218 (1951).

256. Zusammensetzung und Struktur von Komplexen des einwertigen Kupfers mit Imidazolderivaten

von Th. Kaden und A. Zuberbühler

(3. IX. 66)

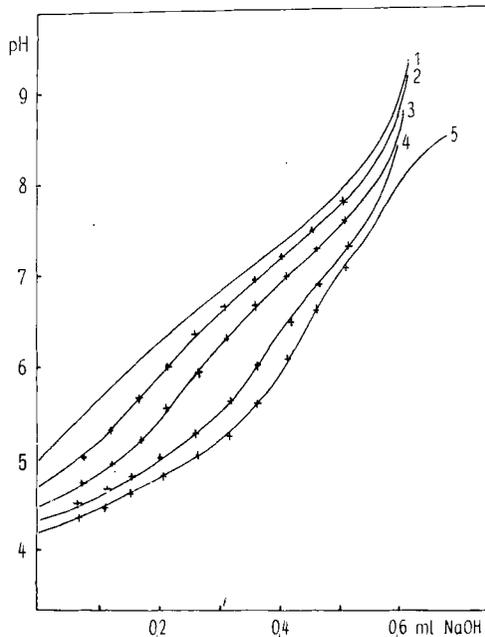
Die Untersuchung von Komplexen des einwertigen Kupfers ist durch verschiedene Eigenschaften des Zentralatoms, wie Autoxydierbarkeit, Tendenz zu Disproportionierung und wechselnde Stereochemie, erschwert. Über die Koordinationschemie von Cu^I ist deshalb noch relativ wenig bekannt (vgl. [1]), obschon einige eingehendere Studien sich mit Redoxpotentialen verschiedener Kupferkomplexe befassten [2] [3].

Neuerdings wurde die Arbeit mit Cu^{I} erleichtert durch die Einführung des wasserlöslichen Salzes $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ [4]. In Gegenwart von CH_3CN als Hilfsligand wurden die Komplexbildungseigenschaften einer Reihe von Liganden bestimmt, die Schwefelatome als koordinationsfähige Gruppe enthielten [5].

Wir berichten hier über die Zusammensetzung und Stabilität von Komplexen des einwertigen Kupfers mit Imidazol (I), Histamin (II), Carnosin (III), Glycylhistidin (IV) und Histidylhistidin (V). Die Werte für Imidazol wurden bereits auf polarographischem Wege erhalten [6]. Komplexe zwischen Cu^{I} und einen Imidazolring enthaltenden Dipeptiden sind bis jetzt nur im Hinblick auf ihre Autoxydationsgeschwindigkeit [7], nicht aber im Hinblick auf ihre Zusammensetzung und Stabilität beschrieben worden, obwohl das einwertige Kupfer eine besondere Affinität zum Imidazol-Stickstoff aufweist und Histidin in mehreren Kupferenzymen als Ligand vorgeschlagen wurde.

Experimentelles. *Verwendete Liganden:* Imidazol, Histamin, 2HCl, Carnosin, Glycylhistidin, HCl (alle FLUKA AG, *puriss.*) und DL-Histidyl-DL-histidin (SCHUCHARDT). Im Falle von Carnosin (III) und Histidylhistidin (V) wurde der Kristallwassergehalt berechnet durch Bestimmung des scheinbaren Äquivalentgewichtes mit standardisierter Natronlauge [8]. CH_3CN (FLUKA, *purum*) wurde über K_2CO_3 , dann über P_2O_5 fraktioniert destilliert. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ wurde nach [4] dargestellt und kurz vor Gebrauch in sauerstoffreiem Acetonitril gelöst.

Die *potentiometrischen Titrations* wurden durch Zugabe von 0,1N NaOH (Titrisol) mit Hilfe eines Potentiographen E 336 automatisch aufgenommen. Die Titrationslösung enthielt 25 ml



Potentiometrische Titrationskurven von 20 μMol Histidylhistidin in Gegenwart von verschiedenen Mengen Cu^{I}

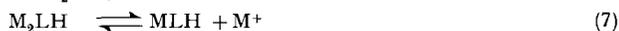
1) 0%; 2) 20%; 3) 50%; 4) 100%; 5) 200%

Die eingezeichneten Punkte (+) wurden mit Hilfe eines Digitalcomputers IBM 1620 mit den in der Tabelle angeführten Konstanten berechnet.

$2 \cdot 10^{-1} \text{ M NaClO}_4$, 5 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Ligand und verschiedene Mengen an Cu^{I} so, dass das molare Konzentrationsverhältnis $\text{Cu}^{\text{I}}:\text{Ligand}$ jeweils 2:1, 1:1, 0,5:1 und 0,2:1 betrug, und soviel Acetonitril, dass dessen Endkonzentration 0,190 M war. Mit Wasser wurde auf 50 ml Endvolumen ergänzt. Vor der schliesslichen Zugabe von Cu^{I} in CH_3CN wurde die wässrige Lösung mehrere Min. mit sauerstofffreiem N_2 gespült. Die Kurven wurden nur dann ausgewertet, wenn am Ende einer Titration keine Spur von Blaufärbung nachweisbar war.

Die *Komplexbildungskonstanten* wurden mit Hilfe eines Digitalcomputers¹⁾ berechnet. Ausgehend von einem Satz geschätzter K -Werte errechneten wir die dazugehörige Titrationskurve und verglichen diese mit der experimentell bestimmten. Durch Variation der Konstanten wurde die Quadratsumme der Abweichungen der zwei Kurven zu einem Minimum gebracht. Mit diesen aus einer Titrationskurve erhaltenen Konstanten wurden zur Kontrolle die restlichen Titrationskurven nachgerechnet [9]. Wie gut die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Kurven ist, wird in der Figur für Ligand V dargestellt. Die durchschnittliche Standardabweichung war 0,008 ml 0,1 N NaOH bei einem Gesamtverbrauch von 0,6 ml.

Die Gleichgewichte (1) bis (9) waren zur Erklärung der Kurven notwendig.



Wir wählten LH_3 als einheitliche Bezeichnung unserer Liganden, ohne Rücksicht, ob die Substanz in Wirklichkeit ein-, zwei- oder dreibasisch war, und kürzten das einwertige Kupfer mit M ab.

Die entsprechenden Dissoziationskonstanten sind wie folgt definiert:

$$K_1^{\text{H}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{LH}_2]}{[\text{LH}_3]} \quad K_2^{\text{H}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{LH}]}{[\text{LH}_2]} \quad K_3^{\text{H}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{L}]}{[\text{LH}]}$$

$$K_1 = \frac{[\text{M}^+] \cdot [\text{LH}_2]}{[\text{MLH}_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{MLH}_2] \cdot [\text{LH}_2]}{[\text{M}(\text{LH}_2)_2]} \quad K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{MLH}]}{[\text{MLH}_2]}$$

$$K_4 = \frac{[\text{M}^+] \cdot [\text{MLH}]}{[\text{M}_2\text{LH}]} \quad K_5 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{M}_2\text{L}]}{[\text{M}_2\text{LH}]} \quad K_6 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{ML}]}{[\text{MLH}]}$$

Bei unseren Versuchen lag das Metall-Ion in Abwesenheit eines weiteren Komplexbildners praktisch ausschliesslich als $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$ mit einer Bruttostabilitätskonstante von $10^{4,35}$ vor [4]. Es schien uns also zweckmässig, das Produkt $K_1 \cdot K_2 = \beta_2$ anzugeben, denn β_2 sollte von der Konzentration an CH_3CN unabhängig sein, wenn man annimmt, dass jede gebundene Ligandmolekel ein CH_3CN aus der Koordinationssphäre des Cu^{I} verdrängt.

Resultate und Diskussion. – Die gefundenen Konstanten sind zusammen mit einigen Literaturwerten in der Tabelle angeführt. Die Übereinstimmung der Säuredissoziationskonstanten der Liganden und des β_2 -Wertes für Imidazol ist befriedigend in Anbetracht der unterschiedlichen Versuchsbedingungen.

Während die Werte von β_2 von der verwendeten Konzentration an Acetonitril unabhängig sein sollten, sind die individuellen Konstanten wie K_1 nur für eine bestimmte Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches gültig. Mischkomplexe der

¹⁾ Wir danken dem Rechenzentrum der Universität Basel für die uns zur Verfügung gestellte IBM 1620.

pK^H-Werte der Liganden und Stabilitätskonstanten der entsprechenden Cu^I-Komplexe

Substanz	I	II	III	IV	V ^{e)}
pK ₁ ^H	7,14 (7,12) ^{a)}	6,08 (6,13) ^{c)}	6,57 (6,86) ^{d)}	6,74 (6,79) ^{d)}	5,60 (5,40) ^{d)}
pK ₂ ^H		9,84 (9,88) ^{c)}	9,32 (9,40) ^{d)}	8,17 (8,20) ^{d)}	6,82 (6,80) ^{d)}
pK ₃ ^H					7,94 (7,95) ^{d)}
K ₁	1,48 · 10 ⁻⁷	1,95 · 10 ⁻⁷	5,7 · 10 ⁻⁸	1,9 · 10 ⁻⁷	1,13 · 10 ⁻⁸
K ₂	1,25 · 10 ⁻⁴	2,45 · 10 ⁻⁴	6,6 · 10 ⁻⁵	1,4 · 10 ⁻⁵	3,0 · 10 ⁻⁵
K ₃		2,1 · 10 ⁻⁸	9,7 · 10 ⁻⁷	5,25 · 10 ⁻⁷	4,4 · 10 ⁻⁵
K ₄				1,6 · 10 ⁻⁵	6,65 · 10 ⁻⁷
K ₅					3,4 · 10 ⁻⁷
K ₆					8,2 · 10 ⁻⁸
β ₂	1,85 · 10 ⁻¹¹ (1,6 · 10 ⁻¹¹) ^{b)}	4,8 · 10 ⁻¹¹	3,8 · 10 ⁻¹²	2,66 · 10 ⁻¹²	3,4 · 10 ⁻¹³

^{a)} s. [1] S. 387; ^{b)} [5]; ^{c)} s. [1] S. 448; ^{d)} [6]; ^{e)} in 1,14 M CH₃CN gemessen

Art Cu^I-Ligand-CH₃CN treten wahrscheinlich auf. Eine Extrapolation auf [CH₃CN] = 0 würde erleichtert durch die Kenntnis der Einzelreaktion (10). Im folgenden soll



versucht werden, die in der Tabelle zusammengefassten Resultate weiter auszuwerten, soweit dies in Anbetracht der lückenhaften Kenntnis der Koordinationschemie von Cu^I möglich ist.

Imidazol bildet mit Cu^I die Komplexe VI und VII (R = H). Mehr als zwei Ligandmolekeln pro Cu^I werden offenbar nicht leicht aufgenommen [7]. VI hat wahrscheinlich noch eine Molekel CH₃CN angelagert, doch wurden in keinem Fall Berechnungen über die Gegenwart von CH₃CN in der ersten Koordinationssphäre des Zentralatoms

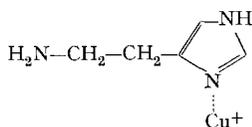


durchgeführt. Bei höherem pH treten offenbar ausser (4) und (5) noch weitere Gleichgewichte, möglicherweise Polymerisationen, auf. Dieser Teil der Titrationskurve wurde wegen der Bildung eines Niederschlages nicht ausgewertet.

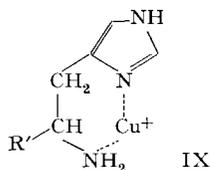
Histamin bildet einen 1:1- und einen 1:2-Komplex wie Imidazol. Es scheint gesichert, dass Histamin nach Abspaltung eines einzigen Protons pro Ligand einzähnig *via* den Iminostickstoff gebunden ist. Amino- und Iminostickstoff haben etwa dieselbe Affinität zu Cu^I, jedoch liegt der pK-Wert des letzteren um über drei Einheiten tiefer, so dass VI und VII auch die Strukturen der Komplexe mit Histamin darstellen (R = CH₂CH₂NH₃⁺). Bei einem pH von 7,5 wird ein weiteres Proton neutralisiert. Die Titrationskurven können erklärt werden durch die Annahme des zusätzlichen Gleichgewichtes (6).

Die Senkung des pK-Wertes der Ammoniumgruppe um 2 log. Einheiten kann mit Hilfe der Strukturen VIII und IX (R' = H) gedeutet werden. Die zusätzliche im Abstand von drei C-Atomen sich befindende positive Ladung des am Imino-Stickstoffes gebundenen Cu^I bewirkt im ersten Fall durch elektrostatische Wechselwirkung die Acidifizierung der Ammoniumgruppe, ohne dass dieselbe am Metall-Ion gebunden

wird. Dass diese Möglichkeit nicht ohne weiteres zu verwerfen ist, zeigt ein Vergleich mit 1,3-Diaminopropan, dessen pK -Werte 1,7 pK -Einheiten auseinanderliegen [1]. Die zweite und wahrscheinlichere Struktur IX impliziert, dass mit der Abspaltung des Protons Chelierung auftritt. Chelierung wurde schon von WILLIAMS [2] für Histidin angenommen. Da Cu^1 im allgemeinen nur schwache Affinität zu Carboxyl-Sauerstoff besitzt, dürfen wir erwarten, dass Histamin als Komplexbildner mit Cu^1 ähnliche Eigenschaften wie Histidin besitzt.

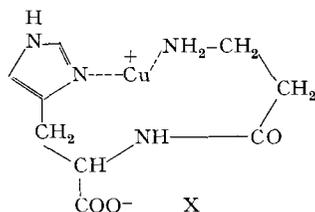


VIII



IX

Die Kurven von Carnosin können durch dasselbe Gleichungssystem, wie wir es zur Berechnung von Histamin verwendeten, beschrieben werden. (4) und (5) führen wiederum zu VI und VII ($\text{R} = \text{CH}_2(\text{COO}^-)\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$). Bei höherem pH nehmen wir eine Partikel wie X an.



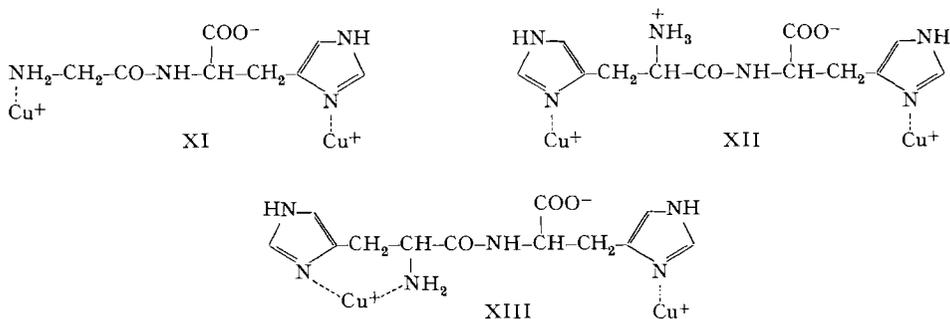
X

Ob, und wenn ja, wie die Amidgruppe an der Chelierung teilnimmt, lässt sich auf Grund unserer Versuche nicht entscheiden. Ohne Teilnahme der Amidgruppe müsste ein 10-Ring entstehen, was auf Grund eines Vergleiches mit der sehr ähnlichen aber viel besser bekannten Chemie des Ag^1 [10] im Falle von Cu^1 nicht unmöglich scheint. Reaktion (7), d. h. die Bildung binuclearer Produkte, scheint für Carnosin unter den gewählten Bedingungen unsignifikant zu sein.

Glycylhistidin und Histidylhistidin bilden beide binucleare Partikeln mit einem molaren Verhältnis Metall: Ligand = 2:1. Dies steht im Gegensatz zu den entsprechenden Cu^{II} -Komplexen [8] und ist ferner das erste niedermolekulare Beispiel für einen Komplex von Cu^1 mit Peptiden. Die gegenseitige Abstossung der Zentralatome in einem gleichartigen Komplex des zweiwertigen Kupfers wäre rund viermal grösser. Ausserdem hat Cu^1 nur eine schwache Affinität zur Amidgruppe und bildet allgemein weniger leicht Chelatkomplexe als Cu^{II} . Beides führt dazu, dass das einwertige eher als das zweiwertige Kupfer in der Lage ist, binucleare Komplexe der besprochenen Form auszubilden.

Die Zuordnung von Gleichgewichtskonstanten und Strukturen ist für die Liganden IV und V schwieriger und kann nur versuchsweise unternommen werden. Die Gleichgewichte (4), (5) und (6) treten wiederum auf; für sie gilt, was unter den Liganden

I bis III diskutiert wurde. IV benötigt zur Erklärung der Kurven eine weitere Reaktion (7), V schliesslich (7), (8) und (9). Die entsprechenden Partikeln können durch XI, XII, XIII und IX ($R' = \text{CONHCH}(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3$) dargestellt werden, wobei XI, XII und XIII binucleare Komplexe des Cu^{I} sind. Struktur XIII entsteht aus XII durch Abspaltung des Ammoniumprotons und Koordinierung der Aminogruppe. Ein $\text{p}K_5$ -Wert von 6,68 lässt sich mit dieser Struktur vereinbaren, wenn man bedenkt, dass die freie, nicht komplexgebundene Ammoniumgruppe von V eine Aciditäts-



konstante $\text{p}K_3^{\text{H}} = 7,94$ besitzt. Auch die viel höhere Stabilität des binuclearen Cu^{I} -Komplexes mit V verglichen mit IV lässt sich mit Struktur XII ohne weiteres verstehen, denn in XII sind im Gegensatz zu XI beide Cu^{I} an ein Imidazol-Stickstoff gebunden.

Es gelang in den beschriebenen Versuchen, den beobachteten Titrationskurven bestimmte Gleichgewichtsreaktionen zuzuordnen und diese wiederum führten zu konkreten Vorstellungen über die Zusammensetzung und Natur der in Lösung vorliegenden Partikeln. In keinem Falle liefern die Versuche Hinweise über die aktuelle Stereochemie derselben.

Nur Glycylhistidin und Histidylhistidin können im neutralen Bereich zwei Metallatome pro Ligandmolekel in Lösung halten und bilden somit gegen Hydrolyse beständige binucleare Komplexe.

Herrn Prof. S. FALLAB sind wir für wertvolle Anregungen und Diskussionsbeiträge zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

Using $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ as a source of monovalent copper, potentiometric titrations were carried out with several compounds related to histidine: imidazole, histamine, carnosine, glycylhistidine, and histidylhistidine. In no case a complex with a ligand to metal ratio greater than two was found. On the contrary, glycylhistidine and histidylhistidine easily bind two Cu^{I} per ligand, producing binuclear species. The stability constants of the complexes involved have been calculated with a digital computer, and their structures are discussed.

Institut für anorganische Chemie
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] «Stability constants of metal ion complexes», The Chemical Society, London 1964.
 [2] B. JAMES & R. WILLIAMS, J. chem. Soc. 2007 (1964).
 [3] C. HAWKINS & D. PERRIN, J. chem. Soc. 1351 (1962).
 [4] P. HEMMERICH & C. SIGWART, *Experientia* 19, 488 (1963).
 [5] P. HEMMERICH in «The biochemistry of Copper», herausgegeben von P. AISEN, W. BLUMENBERG & J. PEISACH, New York 1966.
 [6] N. LI, J. WHITE & E. DOODY, J. Amer. chem. Soc. 76, 6219 (1954).
 [7] L. GRAF & S. FALLAB, *Experientia* 20, 46 (1964).
 [8] R. MARTIN & T. EDSALL, J. Amer. chem. Soc. 82, 1107 (1960).
 [9] A. ZUBERBÜHLER, Dissertation, Basel 1965.
 [10] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 36, 23 (1953).

257. Elektrokinetische Untersuchungen an textilen Substraten

von R. Mc Gregor¹⁾ und B. Milićević²⁾

(25. VIII. 66)

1. Einleitung. – Die elektrokinetischen Erscheinungen können als repräsentativ für die in der Nähe einer Fest/Flüssig-Grenzfläche herrschenden Bedingungen [1] [2] betrachtet werden und bieten somit auch eine wichtige Möglichkeit zur eingehenderen Interpretation von Färbervorgängen. Die experimentelle Untersuchung der elektrokinetischen Effekte in färberischen Systemen ist aber keinesfalls einfach, insbesondere da es scheint, dass bis jetzt noch keine rigorose Methodik für die Berechnung des sog. Zetapotentials aus Messungen an Garnsystemen [1–3] besteht.

In der textilchemischen Literatur sind mehrere Untersuchungen über das Zetapotential unter verschiedensten, aber nicht dem Färbereiprozess entsprechenden Bedingungen beschrieben worden und gewisse Autoren haben anhand so gewonnener Zetapotentialwerte sogar Schlüsse über den Färbemechanismus in bestimmten färberischen Systemen gezogen. Aus allen diesen Arbeiten geht jedoch deutlich hervor, dass die Werte des Zetapotentials sehr empfindlich von den experimentellen Bedingungen abhängen. Daraus folgt unmittelbar, dass über die tatsächliche Wichtigkeit der elektrokinetischen Effekte bei Färbervorgängen nur mit Messungen unter färberiepraxisähnlichen Bedingungen entschieden werden kann.

In dieser Arbeit wird eine Strömungsapparatur beschrieben, welche speziell für solche elektrokinetische Messungen unter färberischen Bedingungen konstruiert worden ist. Die mit dieser Apparatur gewonnenen experimentellen Ergebnisse werden dann einer kritischen Diskussion unterzogen.

2. Messtechnik und Berechnungsmethodik

2.1. *Die Strömungsapparatur*³⁾ (Funktionsschema s. Fig. 1). Mittels einer Zahnradschlepppumpe «P» regulierbarer Geschwindigkeit «GR» wird die Flotte im Kreislauf durch das mehrschichtig zusammengefaltete textile Substrat getrieben. Das Substrat befindet sich dabei zwischen zwei perfo-

¹⁾ Permanente Adresse: Institute of Science and Technology, University of Manchester, Manchester, England.

²⁾ CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Schweiz.

³⁾ Konstruktion durchgeführt von Herrn Ing. W. Roth. Für technische Details vgl. 3.2.