

Plastochinonen publizierten Ergebnissen sowie mit den schon erwähnten Untersuchungen an Ubichinonen [7]: Es ist möglich, die Molekulargewichte der Verbindungen einwandfrei zu bestimmen. Man erhält eine Reihe charakteristischer Pike, die durch Fragmentierung der Seitenkette an den allylischen Bindungen entstehen. Der Basispektrums erscheint stets wie im Spektrum des Vitamins K₁ [8] bei *m/e* 225. Andererseits treten auch hier in allen Fällen die schon erwähnten thermischen Umwandlungsprodukte auf, und zwar in umso grösserem Ausmass, je höher die Molekulargewichte der Verbindungen liegen.

SUMMARY

The trimethylsilyl ethers of reduced vitamins K₁, K₂, and of phytylubiquinone were investigated by means of gas chromatography and mass spectrometry.

These derivatives turned out to be well suited for quantitative analysis by gas chromatography, in contrast to the original quinones which undergo considerable thermal change.

Forschungsabteilung der
F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Zusammenfassende Arbeit über direkte Kopplung von Gas-Chromatograph und Massenspektrometer: J. A. VÖLLMIN, W. SIMON & R. KAISER, *Z. analyt. Chem.* **229**, 1 (1967).
- [2] a) A. G. SHARKEY JR., R. A. FRIEDEL & S. H. LANGER, *Analyt. Chemistry* **29**, 770 (1957);
b) C. C. SWEELEY, R. BENTLEY, M. MAKITA & W. W. WELLS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2497 (1963).
- [3] M. VECCHI & K. KAISER, *J. Chromatogr.* **26**, 22 (1967).
- [4] M. VECCHI, W. VETTER & W. WALTHER, *Helv.* **50**, 1243 (1967).
- [5] W. RICHTER, M. VECCHI, W. VETTER & W. WALTHER, *Helv.* **50**, 364 (1967).
- [6] B. C. DAS, M. LOUNASMAA, C. TENDILLE & E. LEDERER, *Biochem. biophysica Res. Commun.* **27**, 318 (1965).
- [7] R. F. MURACA, J. S. WHITTICK, G. DOYLE DAVES JR., PALLE FRIIS & KARL FOLKERS, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1505 (1967).
- [8] S. J. DI MARI, J. H. SUPPLE & A. RAPOPORT, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1226 (1966).
- [9] HIROSHI MORIMOTO, TAKASHI SHINNE & ISUKE IMACHE, *Biochem. Z.* **343**, 329 (1965).
- [10] M. J. O'NEAL JR. & T. P. WIER JR., *Analyt. Chemistry* **23**, 830 (1954).
- [11] H. J. MAYER, J. METZGER & O. ISLER, *Helv.* **50**, 1376 (1967).
- [12] Unpublizierte Ergebnisse (W. VETTER).

195. Die Koordinationstendenz des Murexid-Ions

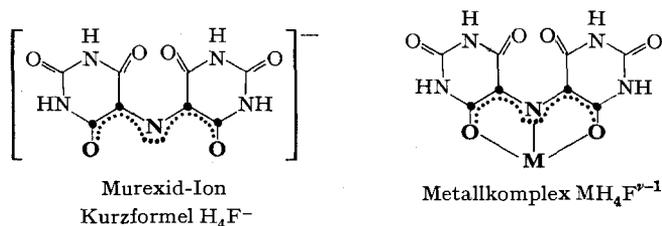
von G. Geier

(25. VIII. 67)

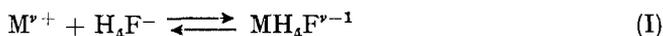
Im Zusammenhang mit der kinetischen Untersuchung der Metallion-Wasser-Bindung in den Aquokomplexen, erwies sich das Murexid (Purpureat-Ion) als ganz besonders günstiger Reaktionspartner [1]. In Erweiterung dieser begonnenen Untersuchung wird in der vorliegenden Arbeit über die Koordinationstendenz des Murexids mit einer Anzahl Metall-Ionen der Klassen A und B berichtet. Eine folgende Publikation behandelt die Kinetik dieser Murexidkomplexbildungen [2].

Bereits vor über 20 Jahren sind die metallkomplexbildenden Eigenschaften des Murexids erkannt worden [3], und in der Folge wurde die Komplexbildung mit Calcium-Ionen eingehend studiert [4]. Diese Untersuchung hatte SCHWARZENBACH seinerzeit veranlasst, den Begriff des Metallindikators einzuführen, was für die Entwicklung und Verbreitung der Komplexometrie von grosser Bedeutung war. SCHWARZENBACH & GYSLING [5] haben ausserdem das Komplexbildungsvermögen und die Lichtabsorptionsspektren von zahlreichen murexidähnlichen Substanzen untersucht und daraus gefolgert, dass die Metallkomplexbildung mit Murexid durch Koordination des Zentralstickstoffatoms und zweier Sauerstoffatome erfolgt [6]; siehe Schema 1.

Schema 1



Das einfach negativ geladene Murexid-Ion H_4F^- wird bei $pH \approx 0$ zur Purpursäure protoniert und geht im alkalischen Milieu unter Abgabe von zwei der vier Imidoprotone in H_3F^{2-} und H_2F^{3-} über (pK -Werte: 9,2 und 10,9). Alle diese Protonierungsreaktionen werden von einem Farbwechsel begleitet. Die vollständige Aufklärung der Metallkomplexeleichgewichte ist recht kompliziert, da sowohl H_4F^- als auch H_3F^{2-} und H_2F^{3-} Metallassoziante von verschiedener Farbe und Stabilität bilden. Da aber das Murexid-Ion H_4F^- in einem relativ grossen pH -Bereich aprotisch ist, besteht die Möglichkeit, das Gleichgewicht (I) in mässig saurem Milieu zu unter-



suchen, ohne dass sich die erwähnten protolytischen und andern Komplexbildungsreaktionen störend auswirken.

Experimentelles. – Die Gleichgewichtskonstanten (1) wurden wie folgt bestimmt: Es wurden die Absorptionsspektren von Lösungen konstanter Murexidkonzentration, $[H_4F^-]_0$, beispielsweise $5 \cdot 10^{-6} M$, und variabler Metallionenkonzentration, $[M]_0$, gemessen. $[M]_0$ war dabei immer in mindestens 10fachem Überschuss anwesend. Die Ionenstärke betrug $\mu = 0,1 M$ (KNO_3), und der pH -Wert wurde mit verdünnter HNO_3 auf 4,0 eingestellt. Bei einigen Lösungen wurde stichprobenmässig eine eventuelle pH -Abhängigkeit geprüft (pH : 3–5). Die Extinktionswerte waren in diesem Bereich stets pH -unabhängig. Als Spektralphotometer diente ein thermostatierbares BECKMAN-Gerät, Modell DU. Die Messungen wurden bei $10^\circ C$ durchgeführt, weil für die kinetische Untersuchung diese Temperatur aus technischen Gründen gewählt wurde. Der Zusatz von Metall-Ionen bewirkt eine Verschiebung der Absorptionsbande des H_4F^- ($\lambda_{max} = 522 \text{ nm}$) nach kürzeren Wellenlängen [4]. Bei sämtlichen untersuchten Metallkomplexen erhielt man Spektren mit einem scharf ausgeprägten isobestischen Punkt, was charakteristisch ist für Gleichgewichte der Art (I). Unter den gewählten Versuchsbedingungen konnten nie 1:2-Komplexe festgestellt werden. Die Konstanten K_{MH_4F} wurden aus den jeweiligen Konzentrationen der Reaktionspartner auf übliche Weise ermittelt.

$$K_{MH_4F} = \frac{[MH_4F]}{[M][H_4F^-]} \quad (1)$$

Murexid wurde bei der Firma SIEGFRIED (Zofingen) bezogen. Die Metallnitratlösungen, *p. a.*-Produkte von MERCK oder FLUKA, wurden komplexometrisch standardisiert.

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle aufgeführt. Die Lage des Absorptionsmaximums λ_{max} des Metallkomplexes ist ebenfalls angegeben.

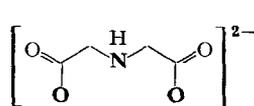
Murexidkomplexe, $\mu = 0,1 \text{ M (KNO}_3\text{)}, 10^\circ \text{C}$

Metall-Ion	$\log K_{\text{MH}_4\text{F}} (\pm 0,1)$	λ_{max} (nm)	Metall-Ion	$\log K_{\text{MH}_4\text{F}} (\pm 0,1)$	λ_{max} (nm)
Mg ²⁺	<0		Ni ²⁺	3,38	460
Ca ²⁺	2,6	483	Cu ²⁺	4,36	478
Sr ²⁺	2,0 *)	495	Zn ²⁺	3,0	452
Ba ²⁺	2,0 *)	510	Cd ²⁺	4,15	483
Mn ²⁺	2,1	484	Hg ²⁺	>5	
Co ²⁺	2,48	470	Pb ²⁺	4,4	502

*) bei 23°C

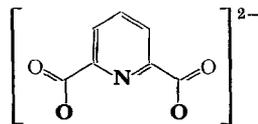
Diskussion. – Murexid ist eine interessante Substanz, indem es farbige Komplexe mit 2- und 3wertigen Metall-Ionen der Klassen A und B bildet. Aus den Temperatur-sprungexperimenten ergibt sich unmittelbar, dass die Murexidkomplexbildungen exotherm sind, und zwar ausnahmslos mit sämtlichen 2- und 3wertigen Metall-ionen, die untersucht wurden [1] [2]. Für A-Kationen, insbesondere Erdalkali-Ionen, ist ein solches Verhalten höchst bemerkenswert. Eine ausgeprägt negative Wärmetönung ΔH bei Metallkomplexbildungen in wässriger Lösung ist im allgemeinen ein starker Hinweis auf die Mitbeteiligung von kovalenten Kräften an den Metall-Ligand-Bindungen [7]. Natürlich wird das ΔH noch von anderen Faktoren, zum Beispiel sterischen und Hydratationseffekten, bestimmt. Es ist aufschlussreich, das Murexid-Ion mit dreizähligen Chelatliganden zu vergleichen, bei denen die Ligandatome in ähnlicher Weise angeordnet sind: Iminodiacetat-Ion (Im) sowie Dicipolinat-Ion (Dipic), vgl. Schema 2.

Schema 2



Im

pK von H_2Im : 9,45 und 2,65



Dipic

pK von H_2Dipic : 4,68 und 2,10

$\mu = 0,1 \text{ M (KNO}_3\text{)}, 20^\circ \text{C}$

Natürlich können die Komplexstabilitäten dieser drei Liganden nur unter gewissen Einschränkungen unmittelbar miteinander verglichen werden. Bei Komplexen mit gleicher Anzahl Chelatringen und Ligandatomen derselben Art ist die Stabilität im wesentlichen von folgenden Faktoren bedingt: Ladung des Liganden, Basizität der Ligandatome sowie sterische Merkmale wie Ringgrösse und Ringspannungen. Die Ladung des Murexid-Ions beträgt nur eins, und die Basizität der Carbonylgruppen wie auch des zentralen Stickstoffatoms sind um Grössenordnungen kleiner als die der Carboxylatgruppen und Stickstoffatome des aliphatischen Im und des aromatischen Dipic. Beide Eigenschaften, Ladungs- und Basizitätsunterschied, weisen darauf hin, dass mit Murexid die Komplexe sehr viel weniger stabil sein sollten als mit Im und

Dipic. Dies ist tatsächlich der Fall, wie in Fig. 1 und 2 ersichtlich ist. Aber es ist erstaunlich, dass die Murexidkomplexe gleichwohl derart stabil sind. ANDEREGG [8] hat die Komplexstabilitäten der 2wertigen Metall-Ionen mit Im und Dipic verglichen und die interessante Tatsache festgestellt, dass die Anionen der Pyridincarbonsäuren trotz der geringeren Basizitäten oft, besonders für 2wertige A-Kationen, bessere

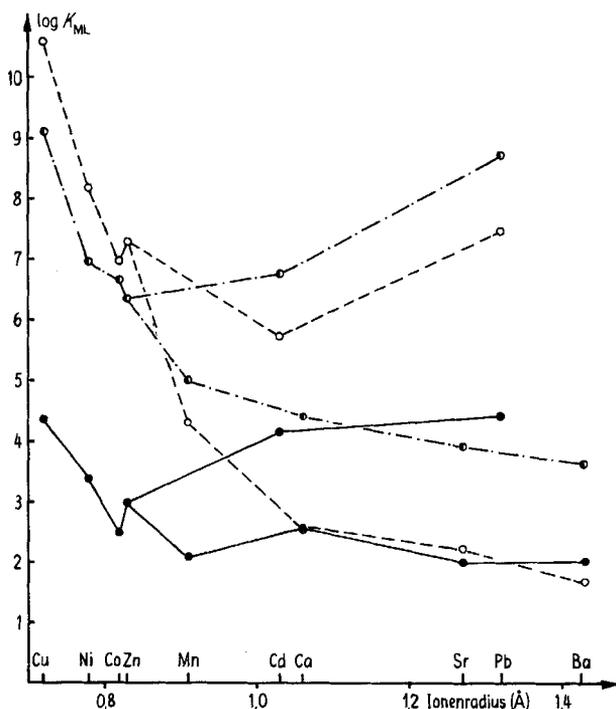


Fig. 1. Die Stabilitäten der Komplexe von Iminodiacetat, Dicipolinat und Murexid mit zweiwertigen Metall-Ionen ($\log K_{ML}$ versus Ionenradius, nach GOLDSCHMIDT)

- Iminodiacetatkomplexe: $\mu = 0,1$ (KNO_3), $20^\circ C$ [9]
- ◐ Dicipolinatkomplexe: $\mu = 0,1$ ($NaNO_3$), $20^\circ C$ [8]
- Murexidkomplexe: $\mu = 0,1$ (KNO_3), $10^\circ C$

Komplexbildner sind als die Glycinat- und Iminodiacetat-Ionen. Man kann aus der Fig. 2 entnehmen, dass diese Bevorzugung auch die Kationen der 3wertigen Lanthaniden einschliesst. Es fällt auf, dass der Stabilitätsunterschied sowohl bei den 2wertigen als auch bei den 3wertigen A-Kationen ziemlich konstant ist und ca. 2 $\log K$ -Einheiten beträgt. Diese Stabilitätserhöhung äussert sich vor allem im ΔH -Term. Die Komplexbildungen mit Dipic sind exotherm, währenddessen die Bildungen der entsprechenden Im-Komplexe leicht endotherm sind. Allerdings sind diese Daten noch unvollständig¹⁾.

Betrachtet man nun die Murexidkomplexe, so ist die Tatsache höchst bemerkenswert, dass auch sie sich durch eine relativ hohe Stabilität auszeichnen. Das

¹⁾ Wärmetönungen wurden von folgenden Reaktionen bestimmt: Dipic + Ln^{3+} [12]; Dipic + M^{2+} [13]; Im + La^{3+} [9]; Im + M^{2+} [9].

Koordinationsverhalten des Murexid-Ions entspricht fast völlig dem des Dipicolinat-Ions. Offenbar hängt dies damit zusammen, dass es sich beim Purpureat um ein mesomeres Anion handelt, so dass das zentrale Stickstoffatom viel mehr einem Pyridinstickstoff als demjenigen eines Iminodiacetats entspricht. Aus sterischen Gründen ist es allerdings nicht möglich, dass alle vier in β -Stellung zum Azinstickstoff

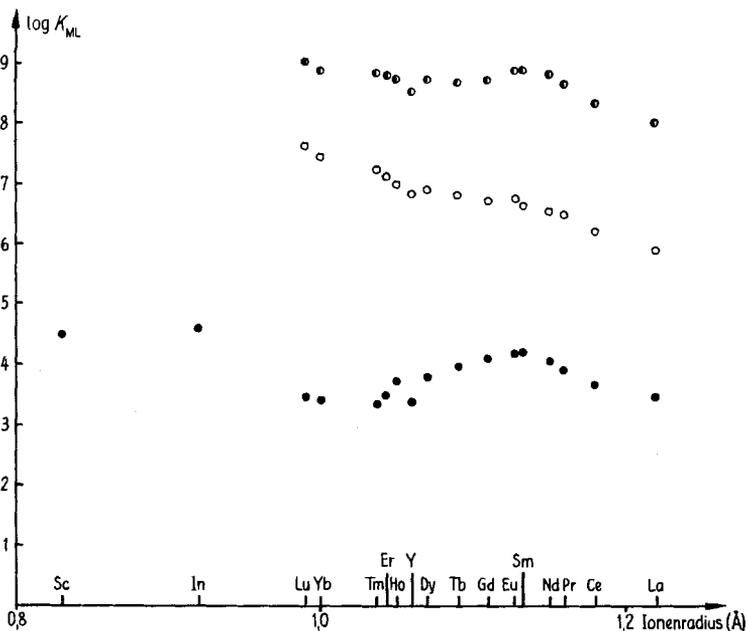


Fig. 2. Die Stabilitäten der Komplexe von Iminodiacetat, Dipicolinat und Murexid mit den Ionen der Seltenen Erden ($\log K_{ML}$ versus Ionenradius)

- Iminodiacetatkomplexe: $\mu = 0,1$ (KNO_3), 25°C [10]
- Dipicolinatkomplexe: $\mu = 0,5$ ($NaClO_4$), 20°C [11]
- Murexidkomplexe: $\mu = 0,1$ (KNO_3), 12°C [1]

vorliegenden Carbonylgruppen coplanar sind. Wahrscheinlich liegen die in Schema 1 fett gezeichneten Atome in einer Ebene, während zwei der vier C–O-Bindungen etwas abgewinkelt sind. (Trotzdem können auch diese Carbonylgruppen am Resonanzsystem beteiligt sein.) Die Struktur der Murexidkomplexe entspricht deshalb weitgehend derjenigen der Dipicolinatkomplexe. Die beiden Sauerstoff-Ligandatome befinden sich dabei in einer für die Komplexbildung günstigen sterischen Anordnung, und Modellbetrachtungen zeigen, dass grosse Kationen besser hineinpassen als kleine. Es dürfte schwierig abzuklären sein, ob die H_4F^- - und Dipic-Komplexe mit kleinen Metall-Ion immer noch dreizählig koordiniert sind oder ob der relative Stabilitätsrückgang bei kleinen Ionen darauf zurückzuführen ist, dass der Ligand nur noch zweizählig ist (N und O).

Bei den B-Kationen ist das Dipic gegenüber dem Im weniger bevorzugt. ANDEREGG führte das darauf zurück, dass die Herabsetzung der N-Basizität bei diesen Metall-Ionen stärker spürbar ist, weil hier die Metall-Stickstoff-Bindung einen relativ grossen

Anteil an der Komplexstabilität hat. Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass beim nichtbasischen Murexid die Stabilität der Komplexe mit den B-Kationen noch stärker beeinträchtigt wird als im Vergleich mit den A-Kationen. Eine leichte Bevorzugung der B-Kationen ist aber trotzdem noch immer unverkennbar. Interessanterweise wirkt sich hier der starke Rückgang der O-Basizität kaum nachteilig auf die Komplexbildung aus.

Die kleinen Ionen Al^{3+} und Mg^{2+} bilden mit H_4F^- keine Komplexe ($K < 1$). Dies stimmt natürlich mit dem Befund überein, dass Murexid grosse Ionen bevorzugt. Andererseits ist die Stabilität des Sc-Komplexes grösser als diejenige der Lanthaniden. Auf die Sonderstellung des Sc^{3+} -Ions wurde bereits hingewiesen [1]. Die ebenfalls relativ hohe Stabilität des In-Komplexes hingegen ist zweifellos dem B-Charakter des In^{3+} zuzuschreiben.

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit.

SUMMARY

The stability constants of the murexide complexes with various metal ions were determined spectrophotometrically. The coordination tendencies of the tridentate ligands iminodiacetate, dipicolinate and murexide are compared. In terms of basicity and charge, the murexide complexes exhibit a stability which is remarkably high and most of all pronounced with A-metal ions. The possible reason for this fact is discussed.

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. GEIER, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 69, 617 (1965).
 - [2] G. GEIER, Helv. (in Vorbereitung).
 - [3] G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN & F. BANGERTER, Helv. 29, 812 (1946).
 - [4] G. SCHWARZENBACH & H. GYSLING, Helv. 32, 1314 (1949).
 - [5] H. GYSLING & G. SCHWARZENBACH, Helv. 32, 1484 (1949).
 - [6] Vgl. auch: G. SCHWARZENBACH & H. FLASCHKA, Die komplexometrische Titration, 5. Auflage, F. Enke Verlag, Stuttgart 1965.
 - [7] G. SCHWARZENBACH, Advances inorg. Chemistry Radiochemistry 3, 257 (1961).
 - [8] G. ANDEREGG, Helv. 43, 414 (1960).
 - [9] G. ANDEREGG, Helv. 47, 1801 (1964).
 - [10] L. C. THOMPSON, Inorg. Chemistry 7, 490 (1962).
 - [11] I. GRENTHE, J. Amer. chem. Soc. 83, 360 (1961).
 - [12] I. GRENTHE, Acta chem. scand. 17, 2487 (1963).
 - [13] G. ANDEREGG, Privatmitteilung.
-