

178. Mechanismus der Bildung und des Zerfalls von Amidkomplexen, I Kupfer(II) und N, N'-Diglycylpropylendiamin

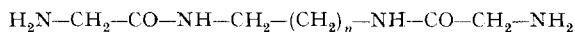
von D. Wagnerová¹⁾, Th. Kaden und A. Zuberbühler

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel, Schweiz

(I. V. 69)

Summary. The kinetics of the formation and dissociation of the copper(II) complex with N, N'-Diglycyl-propylendiamine has been studied. In the formation reaction an intermediate was observed, the structure and reactivity of which is discussed. The rate of dissociation of the complex is proportional to $[H^+]^2$. This is explained by a rapid proton addition to one of the amino groups, followed by the slow reaction of a second proton with the coordinated amide group. The effect of acetate buffer, which increases the dissociation rate, is discussed.

In einer früheren Arbeit [1] wurde die Gleichgewichtsreaktion zwischen Cu^{2+} und einer homologen Reihe von Bisamiden (I) untersucht. Dabei zeigte sich, dass Cu^{2+} ,



I, n = 1, 2, 3, 4, 5, 7

wie bei der Komplexbildung mit Peptiden [2], koordinative Bindungen mit den deprotonierten Amidgruppen eingehen kann. Neben Cu^{2+} ist auch Ni^{2+} in der Lage die Amidgruppe der Liganden I, n = 1, 2 zu ionisieren [3]. Im Falle von Ni^{2+} ist die Komplexbildung so langsam, dass man die Kinetik der Bildung und des Zerfalls mit klassischen Methoden verfolgen konnte. Die Resultate ergaben eine für das Ni^{2+} relativ langsame und aussergewöhnliche Kinetik [3], sodass es sich aufdrängte, die entsprechenden Reaktionen mit Cu^{2+} zu studieren. Beim Cu^{2+} sind diese viel rascher und die kinetischen Messungen können nur mit Hilfe einer «Stopped-Flow»-Apparatur durchgeführt werden.

In dieser Arbeit wird über die Kinetik der Bildung und des Zerfalls der Kupferkomplexe von N, N'-Diglycyl-propylendiamin (I, n = 2) berichtet. Der aus den kinetischen Daten abgeleitete Reaktionsmechanismus wird mit dem von PAGENKOPF & MARGERUM [4] für die ähnliche Reaktion zwischen Cu^{2+} und Triglycin aufgestellten verglichen und diskutiert.

Experimentelles. – *Reagenzien:* N, N'-Diglycyl-propylendiamin-dihydrochlorid wurde nach [1] synthetisiert. Smp. 230–232°.

$CuSO_4$, KCl, HCl, NaOH waren MERCK *p.a.* Produkte. H_3BO_3 , CH_3COOH , 2,6-Lutidin, *sym*-Collidin, *o*-Toluidin, Anilin und α -Picolin wurden von der FLUKA AG geliefert. Die Basen wurden vor Gebrauch destilliert.

Kinetische Messungen: Die Kinetik wurde an einem käuflichen «Stopped-Flow»-Spektrophotometer der Firma DURRUM mit KeLF-Block bei 20° studiert.

Die Bildungsreaktionen wurden durch Mischen einer sauren Lösung von Cu^{2+} ($1,9 \cdot 10^{-3} M$) und Ligand ($2 \cdot 10^{-3} M$) mit einem 0,2M Puffer von pH 6,5 eingeleitet. Als Puffer wurden 2,6-

¹⁾ Adresse: Institut für anorganische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 6, Technica 1905.

Lutidin, *sym*-Collidin und Borsäure verwendet, die mit HCl bzw. NaOH auf das gewünschte pH gebracht wurden. Die Ionenstärke wurde mit KCl auf $I = 0,2$ konstant gehalten.

Für die Untersuchung der Zerfallsreaktion wurde der bei $\text{pH} = 8,5$ vorgelegte Komplex ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) mit $0,2 \text{ M}$ Pufferlösungen von $\text{pH} < 6$ gemischt. Als Puffer wurden *p*-Sulfobenzoesäure, Essigsäure, α -Picolin, *o*-Toluidin und Anilin verwendet.

Die Reaktionen wurden meist durch Messungen bei 520 nm und 670 nm verfolgt, wobei jede gemessene Kurve mindestens zweimal aufgenommen wurde. Die Auswertung geschah mit Hilfe eines Tischcomputers OLIVETTI Programm 101.

Für die pH-Messungen wurde ein Potentiometer E 353 der Firma METROHM verwendet.

Resultate

Bildungsreaktion. Cu^{2+} bildet mit I, $n = 2$ bei $\text{pH} > 6$ einen 1:1-Komplex, dessen Absorptionsbande bei 520 nm liegt [1]. Dieser Partikel, die den an den Amidgruppen ionisierten Komplexbildner enthält, entspricht die Formel CuL , wenn man das Diammonium-Ion des Liganden mit LH_4^{2+} bezeichnet.

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Reaktion unter konstanten Bedingungen im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 790 nm untersucht. Daraus erhält man das Spektrum des Reaktionsgemisches zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Reaktion. Bei $t = 0$ beobachtet man eine breite Absorptionsbande bei 670 nm (Fig. 1), die im Laufe der Reaktion verschwindet, wobei gleichzeitig eine neue Bande bei 520 nm entsteht. Da die Absorption bei 670 nm nicht dem hydratisierten Cu^{2+} zugeschrieben werden kann, folgt, dass die Komplexbildungsreaktion nicht direkt von Cu^{2+} zu CuL , sondern über ein Zwischenprodukt mit Absorptionsmaximum bei 670 nm führt. Die Bildung des Zwischenproduktes ist für die «Stopped-Flow»-Apparatur unmessbar rasch. Die Halbwertszeit dieser Reaktion muss unter den experimentellen Bedingungen kleiner als 10 ms sein, oder die Geschwindigkeitskonstante, unter der Annahme, dass es sich um eine Reaktion 2. Ordnung zwischen Cu^{2+} und LH_3^+ handelt, mehr als $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ betragen.

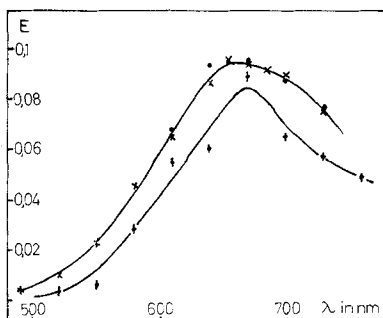


Fig. 1. Spektren eines Gemisches von $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ CuSO_4 und 10^{-3} M *N,N'*-Diglycylpropylendiamin sofort nach dem Mischen in der «Stopped-flow»-Apparatur bei $\text{pH} = 7,38$ (x), bei $\text{pH} = 8,22$ (•) und bei $\text{pH} = 9,22$ (♠)

In den weiteren Versuchen wurde die Kinetik nur noch bei 520 nm , dem Absorptionsmaximum des Endproduktes, und bei 670 nm , dem Absorptionsmaximum des Zwischenproduktes, verfolgt. In 2,6-Lutidin- und *sym*-Collidin-Puffer ist sowohl die Bildung bei 520 nm , wie der Zerfall bei 670 nm eine Reaktion 1. Ordnung und die Geschwindigkeitskonstanten beider Prozesse stimmen gut überein. In Borat-Puffer

(pH = 8,2–10,2) ist die Reaktion besonders bei höherem pH nicht mehr streng 1. Ordnung. Die entsprechenden Kurven wurden nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten ausgewertet [5]. Die in Fig. 2 dargestellten Punkte der pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten stammen aus Messungen in 2,6-Lutidin-, *sym*-Collidin- und Borat-Puffer und decken sich so gut, dass man mit Sicherheit sagen

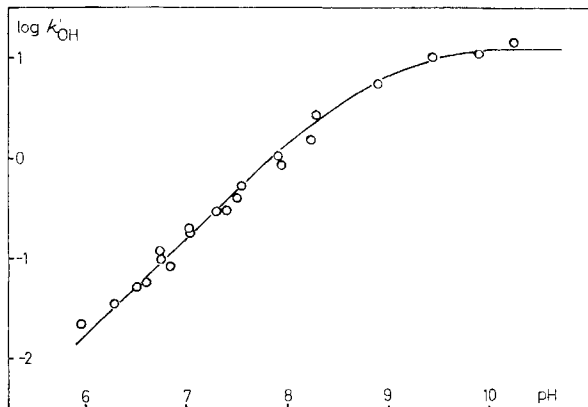
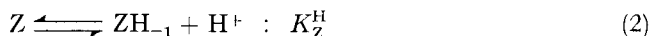


Fig. 2. Bildungsreaktion
pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{OH}

kann, dass in allen drei Puffern dieselbe Reaktion gemessen wurde. Die Bildungsgeschwindigkeit v_B (1) ist umgekehrt proportional zu $[H^+]$ bis ca. pH = 9 und wird bei pH > 9 unabhängig vom pH. Eine Kurve dieser Art lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, dass das Zwischenprodukt in den Formen Z und ZH_{-1} vorliegt, dass aber

$$v_B = k'_{OH} \cdot C_Z \quad (1)$$

nur ZH_{-1} einen Beitrag zur Bildung des Endproduktes liefert. Postulieren wir das Gleichgewicht (2) mit der Säuredissoziationskonstanten K_Z^H und nehmen wir die



stöchiometrische Beziehung (3) zu Hilfe, dann ergibt sich für die Geschwindigkeit der

$$C_Z = [Z] + [ZH_{-1}] \quad (3)$$

Bildung der Ausdruck (4). Aus dem Experiment bestimmt man $K_Z^H = 10^{-9}$ und $k_{OH} = 12,7 \text{ s}^{-1}$.

$$v_B = k_{OH}[ZH_{-1}] = k_{OH} \cdot K_Z^H \frac{C_Z}{[H^+] + K_Z^H} \quad (4)$$

Kontrollversuche bei verschiedenen Konzentrationen an Cu^{2+} , Ligand und Puffer zeigen, dass die Bildungsgeschwindigkeit von diesen Grössen unabhängig ist.

Aus der bei pH = 7,8 gemessenen Temperaturabhängigkeit zwischen 20° und 37° erhielten wir für k'_{OH} eine scheinbare Aktivierungsenergie $E_B^* = 16,4 \text{ kcal/Mol}$ und eine Aktionskonstante $A_B = 5,8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Zerfallsreaktion. Die Messungen wurden praktisch nur bei 520 nm durchgeführt, da im langwelligeren Bereich je nach Puffer eine Überlagerung von verschiedenen stark

absorbierenden Komponenten zu beobachten war. Die Kurven lassen sich mit der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung befriedigend erklären. Die pH-Abhängigkeit des Zerfalls wurde in einer Reihe von Puffern untersucht. Die Reaktion ist in *p*-Sulfobenzooat-Puffer bei pH = 4 unmessbar rasch, liess sich jedoch in *o*-Toluidin-,

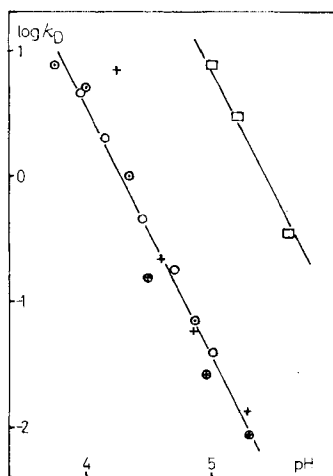


Fig. 3. Zerfallsreaktion

pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_D in Acetat- (□), Anilin- (○), *o*-Toluidin- (⊙) und α -Picolin-Puffer (+)

Anilin-, α -Picolin- und Acetat-Puffer leicht verfolgen (Fig. 3). Die Versuche zeigen, dass die Zerfallsgeschwindigkeit in *o*-Toluidin-, Anilin- und α -Picolin-Puffer unabhängig von der Natur und Konzentration des Puffers ist, während der Acetat-Puffer stark beschleunigend wirkt. Um diese letzte Reaktion genauer zu studieren, haben

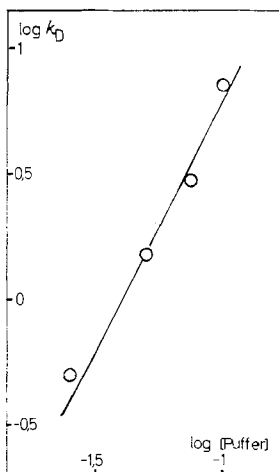


Fig. 4. Abhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_D von der Acetat-Puffer-Konzentration bei pH = 5,04

wir die Dissoziationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Pufferkonzentrationen gemessen. Die in Fig. 4 dargestellten Resultate zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstante von der Pufferkonzentration im Quadrat abhängt.

Die unkatalysierte Reaktion folgt dem Gesetz (5) mit $k'_H = 3,8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (vgl.

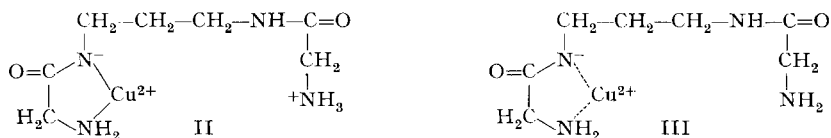
$$v_D = k'_H [\text{CuL}] [\text{H}^+]^2$$

Fig. 3). Die Temperaturabhängigkeit von k'_H wurde in *o*-Toluidin-Puffer bei pH = 4,4 gemessen und ergab eine Aktivierungsenergie $E_D = 10,2 \text{ kcal/Mol}$ und eine Aktionskonstante $A_D = 5,5 \cdot 10^{15} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Diskussion. – Die Untersuchung der Komplexbildung zwischen Cu^{2+} und N,N'-Diglycylpropylendiamin (I, $n = 2$) hat gezeigt, dass bei pH > 6 vier Protonen pro Cu^{2+} aus dem Ligand-dihydrochlorid abgespalten werden, wobei zwei Protonen aus den Ammonium- und zwei aus den Amidgruppen freigesetzt werden [1]. Es ist deshalb zweckmässig, das Dihydrochlorid von I, $n = 2$, als vierbasische Säure LH_4^{2+} aufzufassen. Mit Cu^{2+} werden die Komplexe CuLH_3^{3+} , CuLH_2^{2+} und CuL gebildet, deren Struktur schon in [1] diskutiert wurde.

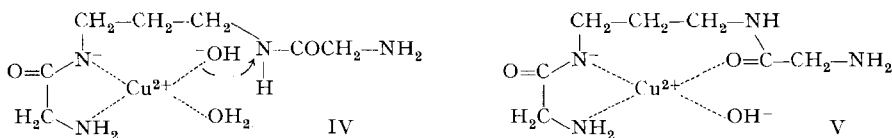
Bildungsreaktion. Bei der Bildung von CuL aus einer sauren Lösung von Cu^{2+} und LH_4^{2+} wird die Reaktion über verschiedene Zwischenstufen gehen, für welche sowohl die bei der Gleichgewichtsuntersuchung gefundenen protonierten Komplexe CuLH_3^{3+} und CuLH_2^{2+} , wie auch weitere thermodynamisch instabile Partikeln in Frage kommen.

Ein Zwischenprodukt wird tatsächlich bei den kinetischen Messungen beobachtet. Die Bildung dieser Partikel mit Absorptionsmaximum bei 670 nm erfolgt unmessbar rasch für die «Stopped-Flow»-Apparatur. Die Bande bei 670 nm deutet auf ein durch zwei N-Atome koordiniertes Cu^{2+} hin [1]. Dafür lassen sich die Strukturen II (CuLH_2^{2+}) und III (CuLH^+) aufstellen, die sich nur durch die Protonierung der freien Amino-



gruppe unterscheiden. Der pK^H -Wert der Ammoniumgruppe von II muss aufgrund eines Vergleichs mit den Komplexen der homologen Verbindungen I, $n = 1$ mit $\text{pK}^H = 6,5$ und I, $n = 3$ mit $\text{pK}^H = 7,8$ [1] zwischen den beiden genannten Werten liegen, wobei die untere Grenze die bessere Schätzung sein dürfte. Da alle unsere Messungen über pH = 6,5 durchgeführt wurden, stellt wohl III die Partikel mit Absorptionsmaximum bei 670 nm dar.

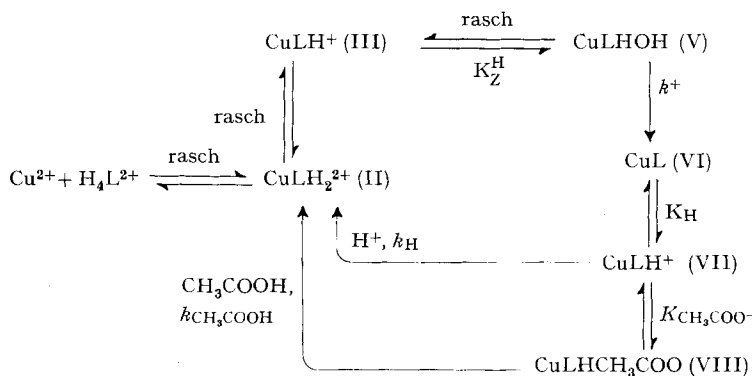
Aus der pH-Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten k'_{OH} (1) (vgl. Fig. 2) geht hervor, dass das Zwischenprodukt CuLH^+ noch in einer deprotonierten Form existieren muss. Zwischen den beiden liegt ein sich rasch ein-



stellendes Gleichgewicht (2) mit $pK_Z^H = 9,0$. Da sich das Maximum im Spektrum des Zwischenproduktes bis $pH = 9,2$ praktisch nicht verschiebt (Fig. 1), muss gefolgert werden, dass der Chromophor CuO_2N_2 bei der Deprotonierungsreaktion erhalten bleibt. Dass das Proton mit $pK_Z^H = 9,0$ aus einer nicht koordinierten Amidgruppe stammt, ist auf Grund ihrer ausserordentlich schwachen Acidität auszuschliessen. Als plausibelste Erklärung bietet sich die Bildung eines Hydroxokomplexes $CuLHOH$ mit der Struktur IV oder V. Diese Annahme wird durch den Befund gestützt, dass ein $pK^H = 8,44$ für die Hydrolyse eines ähnlich gebauten Komplexes mit *N*-(2-Dimethylamino)-oxamid gemessen wurde [6].

Sowohl IV wie V vermögen das Spektrum des beobachteten Zwischenproduktes sowie das Geschwindigkeitsgesetz der Bildung (4) gut zu erklären. Formal stellt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt $V \rightarrow VI$ (s. Reaktionsschema) einen langsamen

*Reaktionsschema des Systems Kupfer(II)|*N,N'*-Diglycyl-propylendiamin*



Protonentransfer von der Amid- zur Hydroxogruppe dar. Reine H^+ -Übertragung ist jedoch im allgemeinen diffusionskontrolliert rasch und auch die bei $3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ liegende Substitutionsgeschwindigkeit des Cu^{2+} -Ions [7] ist um viele Zehnerpotenzen grösser als die gemessene Bildung von CuL nach (4).

Die Amidgruppe ist eine sehr schwache Säure, deren pK^H -Wert über 12 liegt, sodass der Konzentrationsanteil der deprotonierten Form $\bar{N}-CO-$ in verdünnt wässriger Lösung immer recht gering sein wird. Fassen wir die Bildung des Amidkomplexes in üblicher Weise als Substitution einer koordinierten Wassermolekel durch die $\bar{N}-CO-$ Gruppe auf, dann wird die Umsatzgeschwindigkeit durch die kleine Konzentration der aktiven Partikel gegenüber einer vergleichbaren Reaktion, z. B. mit Aminen, benachteiligt sein.

Es ist jedoch fraglich, ob diese Tatsache allein die ausserordentlich langsame Abspaltung des zweiten Amidprotons in unserem Falle zu erklären vermag. Zu beachten ist, dass auch die nicht deprotonierte Amidgruppe Komplexe bildet, wobei Koordination über den Carbonylsauerstoff die Regel ist [8]. Der Übergang in die bei hohem pH stabile Endform kann deshalb mit der Umwandlung einer $M-O-$ in eine $M-N$ -Bindung verknüpft sein und somit eine erheblich höhere Aktivierungsenthalpie besitzen, als wir sie für einfache Komplexbildungsreaktionen erwarten. Als Struktur des Zwischen-

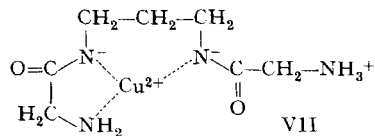
produktes CuLHOH ist unter diesem Gesichtspunkt V mit einer schwachen Bindung zum Carbonylsauerstoff der zweiten Amidgruppe gegenüber IV vorzuziehen.

Eine spezielle Basenkatalyse durch OH^- wurde von PAGENKOPF & MARGERUM [4] bei der Bildung des Kupfer-Triglycinato-Komplexes beobachtet. Nach diesen Autoren kann das Hydroxid-Ion eine Zwischenstufe mit deprotoniertem, noch nicht komplexgebundenem Amidstickstoff bilden, während andere weniger stark basische Partikeln dazu nicht in der Lage sein sollen. Demgegenüber glauben wir, dass der intramolekulare Protonentransfer $\text{V} \rightarrow \text{VI}$ ebensogut die von uns beobachtete pH-Abhängigkeit sowie den fehlenden Einfluss von Pufferbasen erklären kann.

Zerfallsreaktion. Die Dissoziationsgeschwindigkeit v_D in α -Picolin-, *o*-Toluidin- und Anilin-Puffer ist unabhängig von der Natur und Konzentration des Puffers und proportional zu $[\text{H}^+]^2$, was durch den Mechanismus $\text{VI} \rightarrow \text{VII} \rightarrow \text{II}$ (Reaktionsschema) erklärt werden kann. Das daraus abgeleitete Geschwindigkeitsgesetz wird durch (6) wiedergegeben.

$$v_D = k_H[\text{CuLH}^+][\text{H}^+] = \frac{k_H}{K_H}[\text{CuL}][\text{H}^+]^2 = k'_H[\text{CuL}][\text{H}^+]^2. \quad (6)$$

Die erste rasche Stufe dürfte die Protonierung einer Aminogruppe darstellen, wodurch der Ligand an einem Ende vom Metall-Ion losgelöst wird (VII). Diese Gleichgewichtsreaktion liegt unter unseren Bedingungen ganz auf der linken Seite.



Dies scheint vernünftig, wenn wir bedenken, dass die Protonierung von Cu-Trien²⁺ zu CuTrienH³⁺ erst bei $\text{pH} \leq 3,5$ nennenswert ist [9]. In der zweiten, geschwindigkeitsbestimmenden Stufe wird die deprotonierte Amidgruppe vom Metall-Ion abgespalten und protoniert. Aus (6) erhält man für die experimentell bestimmte Konstante $k'_H = k_H/K_H$. Mit der Schätzung $\text{p}K_H = 3,5$ errechnet sich die untere Grenze von k_H zu $1,2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert liegt in der gleichen Grössenordnung wie die Geschwindigkeitskonstante $k_H = 4,9 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für den Kupfer-Triglycinato-Komplex [4].

Der Zerfall in Acetatpuffer ist nicht nur vom pH der Lösung (siehe Fig. 3), sondern auch noch von der Konzentration des Puffers abhängig (siehe Fig. 4). Als Erklärung dafür kann man entweder 1) $v_D \sim [\text{CH}_3\text{COOH}]^2$, oder 2) $v_D \sim [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]$ oder 3) $v_D \sim [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2[\text{H}^+]^2$ setzen. Um den chemisch plausibelsten Mechanismus aufstellen zu können, müssen die Vorschläge 1)–3) genauer diskutiert werden.

Die Proportionalität zu $[\text{CH}_3\text{COOH}]^2$ nach 1) kann nur mit Hilfe einer termolekularen Reaktion gedeutet werden, da CH_3COOH an keinem denkbaren, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelagerten Gleichgewicht beteiligt sein kann. Termolekulare Prozesse in Lösung sind jedoch so selten, dass diese Interpretation wenig wahrscheinlich ist.

Die zweite Möglichkeit lässt sich mit dem Mechanismus $\text{VI} \rightarrow \text{VII} \rightarrow \text{VIII} \rightarrow \text{II}$ (s. Reaktionsschema) vereinbaren, nach welchem zuerst die endständige Aminogruppe des Liganden protoniert wird. Die frei gewordene Koordinationsstelle am Cu^{2+} wird

dann durch ein Acetat-Ion besetzt unter Bildung von $\text{CuLHCH}_3\text{COO}$ (VIII), das mit CH_3COOH reagiert. Dabei wird das Proton aus der Essigsäure auf das Anion der Amidgruppe übertragen und die koordinative Bindung aufgelöst. Dieser letzte Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Daraus leitet sich das Gesetz (7) ab, wonach die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{CH}_3\text{COOH}} = k_{\text{CH}_3\text{COOH}} / (K_{\text{H}} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$ ist. Um $k_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ abzuschätzen, brauchen wir wiederum $\text{p}K_{\text{H}} = 3,5$. $K_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ lässt sich aus der Komplexbildung des Cu^{2+} mit CH_3COO^- entnehmen. Dabei müssen wir berücksichtigen, dass CuLH^+ eine positive Ladung trägt, und dass somit die Anlagerung von CH_3COO^- an $\text{CuCH}_3\text{COO}^+$ mit $\text{p}K_2 = 1,0$ [10] als bester Näherungswert zu betrachten ist. Da aber $\text{CuCH}_3\text{COO}^+$ drei Koordinationsstellen hat,

$$\begin{aligned}
 v_{\text{D}} &= k_{\text{CH}_3\text{COOH}}[\text{CuLHCH}_3\text{COO}][\text{CH}_3\text{COOH}] \\
 &= k_{\text{CH}_3\text{COOH}}[\text{CuLH}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]/K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \\
 &= k_{\text{CH}_3\text{COOH}}[\text{CuL}][\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]/(K_{\text{H}} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \quad (7)
 \end{aligned}$$

an denen sich das Acetation anlagern kann, während bei CuLH^+ nur eine vorhanden ist, muss man die Gleichgewichtskonstante mit dem statistischen Faktor 3 korrigieren und mit $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,5$ rechnen. Dies ergibt $k_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese Konstante ist, obschon durch die Schätzungen von K_{H} und $K_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ belastet, recht nahe dem Wert von $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, der durch Extrapolation aus dem Diagramm von [4] für die Reaktion zwischen Essigsäure und dem Cu-Triglycinato-Komplex zu entnehmen ist. Dies dürfte einen zusätzlichen Hinweis für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Mechanismus bilden, da sowohl in $\text{CuLHCH}_3\text{COO}$ wie im Cu-Triglycinato-Komplex die gleichen Gruppen in der Koordinationssphäre des Cu^{2+} gebunden sind.

Die Möglichkeit 3) ist auszuschließen, weil man annehmen müsste, dass sich zwei Acetat-Ionen an CuLH^+ (VII) anlagern und $\text{CuLH}(\text{CH}_3\text{COO})_2^-$ bilden. Dies ist aber unwahrscheinlich, da CuLH^+ (VII) eine freie Koordinationsstelle hat, so dass das zweite Acetat-Ion höchstens sehr schwach in einer der axialen Positionen gebunden werden könnte.

Besonders merkwürdig ist, dass nur mit *p*-Sulfobenzoesäure, mit Essigsäure und mit dem Proton eine Säurekatalyse gefunden wurde und die positiven α -Picolinium-, *o*-Toluidinium- und Anilinium-Ionen keinen Einfluss zeigten. Vielleicht spielen elektrostatische Faktoren eine wichtige Rolle, so dass sich nur die neutralen und die negativ geladenen Säuren wie Essigsäure und *p*-Sulfobenzoesäure, die den Zerfall besonders stark beschleunigt, dem positiv geladenen CuLH^+ nähern können, während die Kationensäuren viel schwächer mit CuLH^+ in Wechselwirkung treten und ihr Effekt erst bei höheren Pufferkonzentrationen bemerkbar würde.

Diese Arbeit wurde teilweise durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 5035.2) finanziell unterstützt. Dem FONDS FÜR LEHRE UND FORSCHUNG der Universität Basel danken wir für einen Beitrag, welcher die Anschaffung der «Stopped-flow»-Apparatur ermöglichte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. ZUBERBÜHLER & S. FALLAB, *Helv.* **50**, 889 (1967).
- [2] H. DOBBIE & W. O. KERMACK, *Biochem. J.* **59**, 240 (1955); S. P. DATTA & B. R. RABIN, *Biochem. biophys. Ac.* **79**, 572 (1965); C. B. MURPHY & A. E. MARTELL, *J. biol. Chemistry* **226**, 37 (1957); A. E. MARTELL, *Biochemistry* **3**, 1169 (1964); M. KIM & A. MARTELL, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 914 (1966).

- [3] TH. KADEN, Proceedings of the IX. I.C.C.C., S. 196, Helvetica Chimica Acta, Basel 1966.
 [4] G. PAGENKOPF & D. MARGERUM, J. Amer. chem. Soc. *90*, 6963 (1968).
 [5] A. FROST & R. PEARSON, «Kinetics and Mechanism», J. Wiley & Co., New York 1953.
 [6] TH. KADEN & A. ZUBERBÜHLER, Helv. *51*, 1797 (1968).
 [7] M. EIGEN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. *67*, 753 (1963).
 [8] T. COOPER, H. FREEMAN, G. ROBINSON & J. SCHOONE, Nature *194*, 1237 (1962).
 [9] G. SCHWARZENBACH, Helv. *33*, 974 (1950).
 [10] S. FRONAEUS, Acta chem. scand. *5*, 859 (1951).

Errata

Helv. *51*, 536 (1968), Abh. Nr. 63 von G. MIXICH, 3. Zeile nach **B. Präparativer Teil**, lies. . . in 750 ml Alkohol, anstatt: in 75 ml Alkohol.

Helv. *51*, 592 (1968), Abh. Nr. 74 von R. E. WINKLER, soll die letzte Formel rechts (Anachinoid) so heissen:



Helv. *51*, 2171 (1968), Errata, soll es am Ende der 10. Zeile heissen: «Odorosid E^c)» anstatt «Odorosid E^b)».

Helv. *52*, 98 (1969), Abh. Nr. 8 von Y. MORITA, M. HESSE & H. SCHMID, muss bei den Formeln IX, XI und XIV jeweils stehen: R = H anstatt R = Dihydro-eburnamenyl. – S.99, Absatz 2. *Umbellamin*, 9. Zeile, lies H–C(9) anstatt H–C(12); 12. Zeile, lies H–C(12) anstatt H–C(9).

Helv. *52*, 687 (1969), Abh. Nr. 76 von A. BROSSI, J. O'BRIEN & S. TEITEL, ist in den beiden chemischen Namen in der Mitte «...3,4-Dimethoxy...» durch «...6,7-Dimethoxy...» zu ersetzen.

Helv. *52*, 1236 (1969), Abh. Nr. 132 von A. BROSSI & S. TEITEL, muss es am Schluss der 8. Zeile von oben heissen: 7,37 (statt ,37).
