

Zur Komplexchemie der Cuproine. I

Die Bestimmung von Kupfer mit 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin

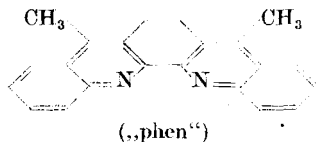
Von E. UHLEMANN, PH. THOMAS und G. KEMPTER

Mit 2 Abbildungen

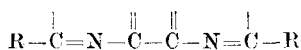
Inhaltsübersicht

2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin, das in einer Einstufenreaktion leicht zugänglich ist, wird auf seine Eignung als Reagens zur photometrischen Kupferbestimmung untersucht und mit einigen anderen Reagenzien der „Cuproin“-Reihe verglichen. Die erhaltenen Ergebnisse werden durch Isolierung von Metallchelaten in Substanz experimentell erweitert.

2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin ist durch zweiseitige FRIEDLÄNDER-Synthese aus o-Amino-acetophenon und Cyclohexandion-(1,2) in einer Einstufenreaktion bei 160° leicht zu erhalten¹⁾. Bei der Kondensation größerer Mengen der Komponenten sinken aber die Ausbeuten infolge Harzbildung stark ab. Gute Ergebnisse konnten unter diesen Bedingungen durch Anwendung von Xylol als Lösungsmittel erzielt werden. Dabei dienen die aus der siedenden Lösung entweichenden Xyloldämpfe gleichzeitig als Schleppmittel für das während der Reaktion gebildete Wasser. Man erhält nach dieser Methode ein Rohprodukt, das bereits durch gute Reinheit ausgezeichnet ist (Schmp. 273–274°).



Das Molekül des 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin („phen“) enthält die „Cuproin“-Gruppe



¹⁾ G. KEMPTER u. W. STOSS, J. prakt. Chem. 21, 198 (1963).

eine Atomanordnung, die für die Bildung intensiv farbiger Kupfer (I)-chelate charakteristisch ist und deshalb eine spezifische spektrophotometrische Kupferbestimmung ermöglicht.

Eine wichtige Ursache für die Selektivität der „Cuproin“-Gruppierung ist in den sterischen Gegebenheiten zu sehen. Die gegenseitige Behinderung der Substituenten R bei der Chelatbildung hat eine Verlängerung der Bindungsabstände zwischen Metall und den Stickstoffatomen zur Folge und führt damit zu Veränderungen in Farbe und Stabilität der Komplexe. Aus dem gleichen Grunde bilden Substanzen, welche die „Cuproin“-Gruppe enthalten, wie 2,2'-Dichinolyll („Cuproin“), 6,6'-Dimethyl-2,2'-dipyridyl oder 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin („Neocuproin“) mit oktaedrisch konfigurierenden Metallen keine Trisligandkomplexe²⁾³⁾. Die geringste Behinderung der Komplexbildung mit „Cuproinen“ ist für tetraedisch konfigurierende Metalle zu erwarten. Dieser Fall ist für die Verbindungen des einwertigen Kupfers gegeben⁴⁾.

Die Änderung der spektralen Eigenschaften der Cuproin-Chelate in Abhängigkeit von der Art und Stellung der Substituenten im Stammolekül kann auf Unterschiede in der Verteilung der Elektronendichten und der Elektronendonatorwirkung der Substituenten zurückgeführt werden⁵⁾⁶⁾. Nach LONGUET-HIGGINS⁷⁾ ist im Phenanthrolinmolekül die π -Elektronendichte in 3,8- und 5,6-Stellung größer als in 2,9- und 4,7-Stellung. Befinden sich Substituenten mit Elektronendonatorwirkung in Positionen mit niedriger Elektronendichte, so tritt bei der Komplexbildung mit Kupfer (I) eine Farbvertiefung gegenüber dem unsubstituierten Phenanthrolin auf, d. h. die ϵ -Werte der molaren Extinktionskoeffizienten werden größer. Damit verbunden ist eine Verlagerung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellenlängen⁶⁾. Ein Vergleich der spektroskopischen Konstanten der Kupfer-(I)-bisligandkomplexe des Phenanthrolins⁸⁾ und des 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolins⁴⁾ mit den von uns bestimmten Werten für 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin (Tab. 1) bestätigt die Richtigkeit dieser Auffassung.

Tab. 1 zeigt auch entsprechende Kenngrößen für einige Derivate des 2,2'-Dichinolyls, für das eine sinngemäß analog Elektronenverteilung angenommen werden kann⁶⁾. Substitution in der durch höhere Elektronen-

²⁾ W. W. BRANDT, F. P. DWYER u. E. C. GYARFAS, Chem. Rev. **54**, 959 (1954).

³⁾ E. J. O'REILLY u. R. A. PLOWMAN, Austral. J. Chem. **13**, 145 (1960).

⁴⁾ J. R. HALL, N. K. MERCHANT u. R. A. PLOWMAN, Austral. J. Chem. **16**, 34 (1963).

⁵⁾ G. F. SMITH, Analytic Chem. **26**, 1534 (1954).

⁶⁾ F. G. SMITH u. D. H. WILLKINS, Analytica chim. Acta (Amsterdam) **10**, 139 (1954).

⁷⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS u. C. A. COULSON: J. chem. Soc. London **1949**, 971.

⁸⁾ J. HOSTE, Analytica chim. Acta (Amsterdam) **4**, 23 (1950).

Tabelle 1

Spektroskopische Konstanten der Kupfer(I)-chelate einiger 1,10-Phenanthroline und 2,2'-Dichinolye

Ligand	Absorptionsmaximum λ_{\max}	Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda_{\max})$
1,10-Phenanthrolin	435 m μ	7150
2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin	454 m μ	7900
2,3,8,9-Dibenz-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin	550 m μ	8450
3-Methyl-2,2'-dichinolyl	520 m μ	4120
3-Phenyl-2,2'-dichinolyl	529 m μ	5610
4-Phenyl-2,2'-dichinolyl	553 m μ	8440

dichte ausgezeichneten 3-Stellung führt gegenüber dem 4-Phenyl-Derivat zu einer bedeutenden Abnahme des Extinktionskoeffizienten.

Die wiedergegebenen spektroskopischen Konstanten weisen das von uns untersuchte 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin auf Grund des bemerkenswert hohen Extinktionskoeffizienten seines Kupfer-(I)-chelates als ein günstiges Reagens für die spektrophotometrische Kupferbestimmung aus. Gegenüber einigen anderen Phenanthrolinen und Dichinolylen verfügt es über den Vorteil einer eleganten Synthesemöglichkeit mit relativ guter Ausbeute.

Der große Vorzug der Kupferbestimmung mit den Reagenzien der „Cuproin“-Reihe besteht darin, daß das Kupfer aus wäßrigem Medium auch in Gegenwart anderer überschüssiger Metallionen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel selektiv extrahiert und darin photometrisch bestimmt werden kann. Als Lösungsmittel kommen Chloroform und höhere Alkohole in Frage. Von diesen erwies sich für unsere Untersuchungen Chloroform wegen starker Schaumbildung, Emulgierung mit der wäßrigen Phase, unvollständiger Kupferextraktion und schneller Abnahme der Extinktion als ungeeignet. Gut bewährte sich die Verwendung von Isoamylalkohol. Allerdings machte sich beim Aufstellen einer Verdünnungsreihe ebenfalls eine geringe Abnahme der Extinktion bemerkbar, die auf langsame Oxydation des Kupfer-(I)-chelates zurückzuführen ist. Diese unerwünschte Nebenreaktion kann aber umgangen werden, wenn der verwendete Isoamylalkohol vor Gebrauch mit einer verdünnten Lösung von Hydroxylammoniumchlorid durchgeschüttelt wird. Unter diesen Bedingungen bleiben die Extinktionswerte über 8 Tage unverändert.

Die Extinktionsmessungen wurden am Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 550 \text{ m}\mu$ durchgeführt (vgl. Abb. 1), die Berechnung der Analysenwerte erfolgte nach dem Eichkurvenverfahren. Wie aus der Eichkurve

(Abb. 2) hervorgeht, ist das LAMBERT-BEERSche Gesetz bis 8 μg Cu/ml streng gültig.

Bei der Untersuchung der Extraktion in Abhängigkeit von der Acidität aus wäßriger, schwefelsaurer Lösung stellten wir unterhalb einer Säurekon-

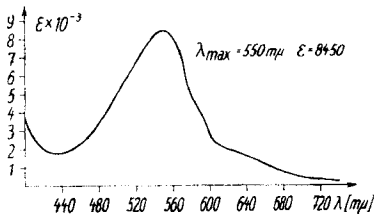


Abb. 1. Absorptionsspektrum von $[\text{Cu}, \text{phen}^{2,2}]_2 \text{SO}_4$ in Isoamylalkohol

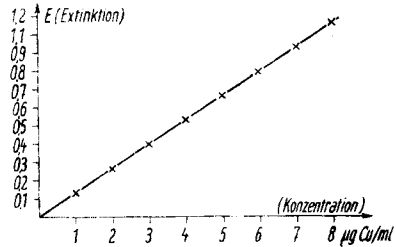


Abb. 2. Prüfung des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes an $[\text{Cu}, \text{phen}^{2,2}]_2 \text{SO}_4$
 $\lambda = 550 \text{ m}\mu$

zentration von 0,01 n eine 100proz. Kupferextraktion fest. (Tab. 2.) Die Extraktion kann deshalb im pH-Bereich 3—7 erfolgreich durchgeführt werden.

Während zur vollständigen Extraktion des Kupfers mit Isoamylalkohol im pH-Bereich 3—7 eine Extraktionszeit von maximal einer Minute genügt,

ist aus stärker saurem Medium die Extraktion stark zeitabhängig (vgl. Tab. 3).

Tabelle 2
Extraktion des Kupfer(I)-chelates von 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin mit Isoamylalkohol aus schwefelsaurer Lösung*)

Säurekonzentration	vorgelegt Cu in $\mu\text{g}/\text{ml}$	gefunden	
		Cu in $\mu\text{g}/\text{ml}$	Cu in %
0,2 n	6,00	1,00	16,7
0,15 n	6,00	1,05	17,5
0,10 n	6,00	1,10	18,6
0,05 n	6,00	2,16	36,0
0,03 n	6,00	4,25	70,8
0,01 n	6,00	6,02	100,3

*) Kupfer: „phen“ = 1 : 3.

Überschuß an Komplexbildner genügt. Wie erwartet, störte die Anwesenheit von Eisen, Kobalt und Nickel in je hundertfachem Überschuß die Kupferbestimmung nicht. Auch die von uns untersuchten Anionen Sulfat, Chlorid, Nitrat und Acetat hatten keinen Einfluß auf die Analysenergebnisse.

Bei der Kupferextraktion in Abhängigkeit von der Menge des zugesetzten Komplexbildners wurde beim Verhältnis Kupfer: Ligand = 1:2,2 die konstante Extinktion erreicht. Dies bedeutet, daß für die quantitative Extraktion des Kupfers bereits ein sehr geringer

Gelegentlich früherer Untersuchungen an Verbindungen der „Cuproin“-Reihe konnte bei der Umsetzung mit Kupfer(II)-salzen neben der erwarteten Violettfärbung auch die Bildung grüner oder roter Niederschläge beobachtet werden¹⁾. Zur Deutung

dieser Befunde wurde die Reaktion von 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin mit verschiedenen Metallsalzen näher studiert und eine Reihe neuer Chelates des Kupfers, Nickels, Kobalts, Eisens, Zinks und Berylliums dargestellt (s. Tab. 4).

Tabelle 3
Zeitabhängigkeit der Kupferextraktion aus
0,1n schwefelsaurer Lösung*)

Extraktionszeit	vorgelegt Cu in µg/ml	gefunden	
		Cu in µg/ml	Cu in %
4 Minuten	6,00	1,12	18,7
8 Minuten	6,00	2,2	36,6
12 Minuten	6,00	3,1	51,7
32 Minuten	6,00	4,75	79,2

*) Kupfer: „phen“ = 1 : 3

Setzt man 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin in alkoholischer Lösung mit Kupfer(II)-salzen von Sauerstoffsäuren um, so erhält man rotviolette Lösungen, aus denen in der Kälte langsam die erwarteten grünen Kupfer-(II)-komplexe kristallisieren. In der Lösung liegen die entsprechenden Kupfer(I)-verbindungen vor, die auf spektroskopischem Wege identifiziert und unter bestimmten Bedingungen in Substanz isoliert werden können. Offenbar wird während der Komplexbildung durch Alkohol ein Teil des zweiwertigen Kupfers zur einwertigen Stufe reduziert und in das stabilere Kupfer-(I)-chelate überführt. Dieser Befund deckte sich mit den am 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin gemachten Erfahrungen⁴⁾⁹⁾. Danach erweist sich das mit diesem Liganden komplexierte Kupfer(II)-ion als stark oxydierendes Agens, mit dem verschiedene organische Stoffe oxydiert werden können¹⁰⁾¹¹⁾.

Bei der Umsetzung von 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin mit Kupferhalogeniden werden an Stelle der erwarteten grünen, löslichen 1 : 2-Komplexe extrem schwerlösliche 1 : 1-Komplexe von roter bzw. brauner Farbe erhalten. Lediglich in heißem Dimethylformamid tritt Auflösung ein, dabei erfolgt aber gleichzeitig Übergang in die violetten Kupfer(I)-verbindungen. Auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit muß für die 1 : 1-Komplexe eine durch Chloro- bzw. Brombrücken vermittelte polymere Struktur angenommen werden.

Ganz analoge Überlegungen gelten auch für die dargestellten Verbindungen des Eisens.

⁹⁾ B. R. JAMES u. R. J. P. WILLIAMS, J. chem. Soc. (London) 1961, 2007.

¹⁰⁾ R. RESNIK, T. COHEN u. Q. FERNANDO, J. Amer. chem. Soc. 83, 3344 (1961).

¹¹⁾ S. ISAKA, J. Biochemistry (Tokyo) 47, 733 (1960).

Tabelle 4
Metallkomplexe des 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolins („phen“)

Verbindung	Farbe	Metall %		C (%)		H (%)		N (%)		Halogen (%)		Sulfat (%)		Bemerkungen
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
$[\text{Cu}(\text{,phen}''')_2]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	rot-violett	8,7	8,2	72,1	71,4	5,0	5,3	—	—	—	—	—	—	schwach hygroskopisch
$[\text{Cu}(\text{,phen}''')_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	grün	7,9	7,7	65,3	64,5	4,5	5,1	—	—	—	—	—	—	
$\text{Cu}(\text{,phen}''')\text{Cl}_2$	hellrot	14,3	14,0	—	—	—	—	—	—	16,3	16,4	—	—	an der Luft unveränderlich
$\text{Cu}(\text{,phen}''')\text{Br}_2$	dunkelbraun	11,9	12,0	—	—	—	—	—	—	30,0	28,8	—	—	
$\text{Fe}(\text{,phen}''')\text{SO}_4$	braun	12,1	11,9	—	—	—	—	—	—	—	—	20,8	21,4	
$\text{Fe}(\text{,phen}''')\text{Cl}_2$	braun	12,8	13,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
$[\text{Ni}(\text{,phen}''')_2](\text{NO}_3)_2$	hellgrün	7,3	6,9	65,8	64,9	4,5	4,7	—	—	—	—	—	—	
$[\text{Zn}(\text{,phen}''')_2](\text{NO}_3)_2$	gelb	8,1	7,9	65,2	65,0	4,4	4,6	—	—	—	—	—	—	
$[\text{Co}(\text{,phen}''')_2](\text{NO}_3)_2$	gelbbraun	7,3	7,0	65,8	65,3	4,5	4,6	—	—	—	—	—	—	
$[\text{Be}(\text{,phen}''')_2](\text{NO}_3)_2$	gelb	—	—	70,0	71,0	4,8	5,3	11,4	11,3	—	—	—	—	

Experimentelles

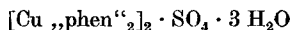
1. Arbeitsvorschrift zur spektrophotometrischen Kupferbestimmung

Als Reagenzlösung diente eine $5 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung von 2, 3, 8, 9-Dibenzo-4, 7-dimethyl-5, 6-dihydro-1, 10-phenanthrolin in Isoamylalkohol.

Zur Durchführung der Kupferbestimmung wurden 10 ml der Analysenlösung, die 2–20 μg Cu/ml enthalten soll, in einen 50 ml-Schütteltrichter überführt, das Kupfer durch Zusatz einiger Kriställchen Hydroxylammoniumchlorid zur einwertigen Stufe reduziert und mit 2 ml der Reagenzlösung versetzt. Man verdünnt noch mit etwa 10 ml Isoamylalkohol, der durch vorheriges Schütteln mit 2proz. wäßriger Hydroxylammoniumchloridlösung besonders präpariert wurde, und schüttelt im Scheidetrichter eine Minute kräftig durch. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, die rotviolette organische Schicht trockne man mit wenig wasserfreiem Natriumsulfat und filtriert in einem 25-ml-Meßkolben. Der Schütteltrichter wird mit 5 ml Isoamylalkohol nachgespült, nach dem Trocknen beide Fraktionen vereinigt und im Meßkolben auf 25 ml ergänzt.

Die Gehaltsbestimmung wird mit Hilfe einer Eichkurve durchgeführt, die aus einer Verdünnungsreihe (Abb. 2) von 1 bis 8 μg Cu/ml zugänglich ist. Die Extinktionsmessungen erfolgen bei 550 m μ unter Verwendung von 1-cm-Küvetten.

2. Darstellung der Metallkomplexe



0,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,002 Mol) werden in 50 ml Wasser gelöst und unter Zugabe einer ausreichenden Menge Bisulfitleauge mit der Lösung von 1,2 g „phen“ (0,004 Mol) in 100 ml Chloroform einige Zeit durchgeschüttelt. Die organische Schicht färbt sich rotviolett und ein violetter Niederschlag kommt zur Abscheidung. Man saugt ab, schüttelt die wäßrige Phase mehrere Male mit Chloroform durch und extrahiert mit dieser Chloroformlösung den gebildeten Niederschlag aus einer Soxhlethülse. Die nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterbleibenden Kristalle werden in wenig Methanol gelöst, vom unlöslichen Rückstand abgesaugt und erneut zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 0,6 g rotviolette Nadelchen.

Alle anderen in Tab. IV beschriebenen Komplexe wurden durch Umsetzung entsprechender Metallsalze und „phen“ im Verhältnis 1 : 2 in alkoholischer Lösung erhalten. Die komplexen Nitrate wurden zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert, während im Fall der extrem schwerlöslichen 1 : 1-Komplexe längeres Kochen mit diesem Lösungsmittel zum Ziele führt.

Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL möchten wir auch an dieser Stelle für die diesen Untersuchungen gewährte Unterstützung bestens danken.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie und Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1964.