Teply-Elvehjem-Nährmedium, als Sulfonamid wurde Sulfathiazol in Mengen von 12,5—25 γ /ccm verwendet. Leucovorin kam in Mengen von 0,05—0,0005 γ /ccm und Tetrahydro- ^{10}N -formylfolsäure mit 0,01 bis 0,00005 γ /ccm zur Anwendung.

Beschreibung der Versuche

Die mikrobiologischen Tests wurden wie bereits beschrieben durchgeführt^{1,6}. Die Vorpassage der Bakterien wurde jeweils im optimalen Nährmedium angesetzt und die Versuchsröhrchen daraus mit der Öse beimpft.

2-Amino-4-oxy-6-pteridylmethyl-(4'-methyl-5'-oxyaethyl-thiazolium)-bromid

2,8 g 2-Amino-4-oxy-pteridin- α -bromessigsäure-6⁸ werden in 10 ccm gesättigter HBr-Eisessig-Lösung 5 Min. erhitzt und die Lösung dann unter Feuchtigkeits-Ausschluß im Vakuum eingedampft. Man versetzt jetzt mit 50 ccm wasserfreiem Glykol und 2 g 4-Methyl-5- β -oxy-aethylthiazol und erhitzt unter Rühren und Feuchtigkeitsabschluß 1 Stde. auf 110°. Beim Eingießen in 500

⁸ R. Tschesche, F. Korte u. R. Petersen, Chem. Ber. 84, 579 [1951].

ccm Eiswasser fallen 1,5 g des Pteridin-Derivates aus, das durch Umfällen aus $n/10$ -NaOH und Kristallisation aus Wasser gereinigt wird.

Ber.	S 8,09	Br 25,39.
Gef.	S 7,49	Br 25,10.

Phosphorsäure-Ester

1 g des vorstehenden Pteridin-Derivates wird mit 20 g einer im Vakuum bei 150° entwässerten 85-proz. Phosphorsäure 20 Min. auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit konz. Ammoniaklösung vorsichtig neutralisiert und mit einer Lösung von AgNO_3 das Silbersalz gefällt. Man filtriert ab und zerlegt das Salz unter Rühren mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltrieren löst man das Pteridinderivat in $n/10$ -NaOH und fällt bei p_{H} 4 um. Beim Umkristallisieren aus Wasser enthält man 10 mg eines teilweise kristallisierten Produktes, das für die mikrobiologischen Versuche verwendet wurde.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, auch an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Zur Prototropie des Kristallvioletts

Von W. BROSER

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 10 b, 350—353 [1955]; eingegangen am 28. Februar 1955)

Es werden die Prototropie-Gleichgewichte zwischen den einzelnen Ionisationsstufen des Kristallvioletts spektrophotometrisch gemessen. Die mesomeren ein-, zwei- und dreisäurigen Kationen sind miteinander durch Prototropie-Gleichgewichte verbunden, die sich momentan einstellen. Daneben entsteht in einer langsamen Reaktion ein farbloses Carbinolkation, für das eine dreifache positive Ladung ermittelt wurde. Die Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Reaktionen betragen $K_{S_1} = 1,09 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; $K_{S_2} = 1,56 \cdot 10^{-1}$ Mol/l; $K_{S_3} = 1,73 \cdot 10^{-5}$ (Mol/l)².

In einer früheren Arbeit¹ wurden die Säure-Basen-Gleichgewichte — die Prototropie-Gleichgewichte — zwischen den einzelnen Ionisationsstufen des Fuchsin untersucht. Dabei wurde gefunden, daß ein sich unmeßbar schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen dem 1-säurigen und dem 2-säurigen Kation besteht, und daß in einer langsamen Reaktion ein 3-säuriges Kation gebildet wird. Die einzelnen Ionisationsstufen F^+ , FH^{++} und FH_2^{3+} des Fuchsin wurden dabei als mesomere Kationen angenommen (vgl. Tab. 1). Nun erscheint es aber merkwürdig, daß sich das Gleichgewicht zwischen den mesomeren F^+ und FH^{++} momentan, zwischen FH^{++} und dem ebenfalls als mesomer angesehenen FH_2^{3+} langsam einstellt. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß es sich bei dem in langsamer Reaktion gebildeten 3-säurigen

Ion nicht um das mesomere Kation FH_2^{3+} , sondern um das Carbinolkation $\text{FH}_3 \cdot \text{OH}^{3+}$ handelt und daß sich infolge ungünstiger spektroskopischer Bedingungen das mesomere 3-säurige Kation FH_2^{3+} der Beobachtung entzogen hat.

Günstiger liegen die experimentellen Bedingungen bei dem analog gebauten Kristallviolett. Hier beobachtet man nämlich beim Übergang zu kleineren p_{H} -Werten ein momentanes Umschlagen der Farbe von Violett über Grün in Gelb, wobei die grüne und gelbe Farbe jedoch nicht beständig sind, sondern allmählich verblaßt. Da das Kristallviolett somit geeignet erscheint, Aufschlüsse über das Verhalten des Fuchsin zu geben, und da andererseits die Prototropie-Verhältnisse des Kristallvioletts genau bekannt sein mußten, ehe wir² die Untersuchung

¹ W. Broser u. R. Havemann, Z. Naturforsch. 5 a, 385 [1950].

² W. Broser u. W. Lautsch, Z. Naturforsch. 8 b, 711 [1953].

Tab. 1. Übersicht über die verschiedenen Ionisationsstufen. Bei den mesomeren Kationen wurde jeweils nur die Carbeniumgrenzformel angegeben.

seiner Einschlußverbindungen durchführen konnten, studierten wir — wie im Folgenden näher beschrieben — die Säure-Base-Gleichgewichte des Kristallvioletts.

Die Untersuchungsmethoden waren die gleichen wie die in der früheren Arbeit¹ angegebenen, d. h. die Gleichgewichte wurden spektrophotometrisch ermittelt. Die Säuredissoziations-Konstanten K_{S_1} und K_{S_2} der Kationensäuren FH_2^+ bzw. FH_2^{3+} errechnen sich, wie dort abgeleitet wurde, gemäß

$$\frac{E - E_{FH}}{E_F - E} = \frac{K_{S_1}}{[H]}, \quad (1)$$

$$\frac{E - E_{FH_2}}{E_{FH} - E} = \frac{K_{S_2}}{[H]}. \quad (2)$$

E_F , E_{FH} und E_{FH_2} sind dabei die Extinktionen, die gemessen würden, wenn die Gleichgewichte ganz auf der Seite der im Index angegebenen Substanzen liegen würden; E ist die Gleichgewichts-Extinktion.

Da sich im vorliegenden Fall die Gleichgewichte teilweise überschneiden, kann man jedoch nicht diese einfachen Gleichungen zur Ermittlung der K -Werte heranziehen, sondern muß die gegenseitige Beeinflussung berücksichtigen. Tut man dies durch Kombination der aus der Stöchiometrie fließenden Formel mit den einzelnen MWGG., so gelangt man zu der Gleichung:

$$E = \frac{K_{S_1} \cdot K_{S_2} \cdot E_F + [H] \cdot K_{S_2} \cdot E_{FH} + [H]^2 \cdot E_{FH_2}}{K_{S_1} \cdot K_{S_2} + [H] \cdot K_{S_2} + [H]^2}. \quad (3)$$

Die Extinktionsmessungen werden zweckmäßigerweise bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima der gelben (423 m μ), grünen (635 m μ) und violetten (592 m μ) Ionen durchgeführt; die Kenntnis

der Werte von E_F , E_{FH} und E_{FH_2} bei je drei Wellenlängen ist also erforderlich. Jedoch sind nur ein Teil davon der direkten Messung zugänglich, E_{FH}^{592} , E_{FH}^{423} , E_{FH}^{635} und $E_{FH_2}^{423}$ müssen als Unbekannte behandelt werden. Mit K_{S_1} und K_{S_2} liegen deshalb insgesamt sechs Unbekannte vor. Gl. (3) muß daher für sechs geeignet gewählte Meßpunkte angesetzt werden.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß die gelben und grünen Ionen nicht beständig sind. Es wurde daher so gearbeitet, daß eine Stammlösung des Farbstoffs verwendet wurde, die durch ganz geringen Pufferzusatz auf $p_H \sim 5$ gebracht war, bei dem, wie Vorversuche ergaben, aller Farbstoff als einwertiges, violettes Kation vorliegt. Diese Stammlösung wurde schnell durch Vermischen mit einem Puffer bzw. einer entsprechend konz. Salzsäure auf den gewünschten p_H -Wert gebracht, dann wurden die Extinktionen bei der gewünschten Wellenlänge in Abhängigkeit von der Zeit gemessen und auf die Zeit Null extrapoliert. Die Farbstoff-Bruttokonzentration betrug in allen Fällen stets 10^{-5} Mol/l, die Schichtdicke 2 cm. Die so erhaltenen Werte sind in Tab. 2 angeführt. Die stark sauren Lösungen wurden mittels Salzsäure erzeugt. Die Salzsäurekonzentration in der Meßlösung ist in Spalte 1 angeführt. Spalte 2 gibt die Aktivitäts-Koeffizienten und Spalte 3 die damit errechneten Wasserstoffionen-Aktivitäten wieder, aus der nach

$$p_H \equiv -\log a_H \quad (4)$$

der p_H -Wert ermittelt wurde. Zur Herstellung der weniger sauren Lösungen dienten Glykokoll- und Acetapuffer, deren p_H -Werte mit der Wasserstoff-

c_H	f_H	a_H	p_H	E_{423}	E_{592}	E_{635}
6,4	3,75	24	-1,38	0,500	—	—
3,2	1,40	4,5	-0,65	0,606	0,000	0,000
1,6	0,90	1,44	-0,16	0,620	—	—
0,8	0,79	0,63	+0,20	0,610	—	—
0,64	0,75	0,48	0,32	0,570!	—	0,194
0,48	0,75	0,36	0,44	—	0,140	—
0,40	0,76	0,302	0,52	—	0,180	—
0,32	0,77	0,246	0,61	0,510	0,242	0,565
0,24	0,78	0,187	0,73	—	0,380	—
0,16	0,78	0,125	0,90	0,424	0,474	0,972
0,08	0,81	0,665	1,19	0,350	0,735	1,285
0,04	0,82	0,033	1,32	0,320!	0,820!	1,340!
			1,49	0,274	—	1,360
			1,80	0,220	1,220!	1,240!
			2,50	0,090	1,700	0,745
			3,14	—	1,955	—
			3,59	—	1,960	—
			4,40	—	1,990	—
			5,11	0,000	2,030	0,344

Tab. 2. Prototropie des Kristallviolettts.

elektrode ermittelt wurden. Durch sechsmaliges Ansetzen von Gl. (3) unter Verwendung der in Tab. 2 mit ! versehenen Werte wurden die unbekannten Extinktionen sowie K_{S1} und K_{S2} berechnet. Es ergaben sich dabei

$$K_{S1} = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l entspr. } p_{KS1} = 1,96,$$

$$K_{S2} = 1,66 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l entspr. } p_{KS2} = 0,81.$$

In Abb. 1 sind die Meßpunkte eingezeichnet; der mit den nunmehr ermittelten unbekannten Extinktionen und Gleichgewichtskonstanten nach Gl. (3) berechnete Kurvenverlauf ist durch die ausgezogenen Linien dargestellt. Die Übereinstimmung mit den Meßpunkten ist gut. Ferner sind die bei der Wellenlänge 592 m μ nach drei Tagen, d. h. nach Erreichung des totalen Gleichgewichts, gemessenen Extinktionen eingezeichnet. Die durch sie gelegte gestrichelte Kurve entspricht der Form nach Gl. (2), wobei jedoch [H] im Quadrat steht. Dies bedeutet, daß das Gleichgewicht

vorliegt, in der entfärbten sauren Lösung also das 3-säurige Carbinolkation FH_3OH^{3+} enthalten ist. Aus den Meßpunkten ergibt sich für das obige Gleichgewicht (I)

$$K_{S3} = 1,73 \cdot 10^{-5} (\text{Mol/l})^2 \text{ entspr. } p_{KS3} = 4,76.$$

Weiter sind in Abb. 1 an der Seite die errechneten Extinktionen, die den einzelnen Ionen zukämen,

Abb. 1. Die p_H -Abhängigkeit der Extinktion.
 ++ $\lambda = 592 \text{ m}\mu$; $t = 0$, ●● $\lambda = 592 \text{ m}\mu$; $t = 3 \text{ d}$.
 ++ $\lambda = 635 \text{ m}\mu$; $t = 0$, ○○ $\lambda = 423 \text{ m}\mu$; $t = 0$.

Abb. 2. Die p_H -Abhängigkeit der Prozentgehalte an den einzelnen Ionisationsstufen.

wenn sie allein in Lösung vorliegen würden, eingetragen. In Abb. 2 sind die auf Grund der Gleichgewichts-Konstanten berechneten Prozentgehalte der einzelnen Ionen in Abhängigkeit vom p_H -Wert aufgetragen. Man erkennt daraus, daß im totalen Gleichgewicht die 2- und 3-säurigen mesomeren Kationen gegenüber dem 3-säurigen Carbinolkation nicht stabil sind, und daß es auch für $t = 0$ kein p_H -Gebiet gibt, in dem das 2-säurige Kation allein vorliegt.

Aus den Messungen geht weiter hervor, daß die Einstellung der Prototropie-Gleichgewichte zwischen den einzelnen mesomeren Ionisationsstufen beim Kristallviolett unmeßbar rasch erfolgt, wogegen die Einstellung des Gleichgewichts, an dem das Carbinolkation beteiligt ist, langsam verläuft. Eine Übertragung dieser Ergebnisse auf das Fuchsin ergibt, daß es sich bei dem dort¹ beobachteten 3-säurigen Kation um das Carbinolkation handelt.

Reinigung des Kristallvioletts

Käufliches Kristallviolet wird in viel Wasser gelöst. In die siedende Lösung gibt man so lange in kleinen Portionen 1-n. Natronlauge, bis die Carbinolbase ausflockt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann wird zweimal aus Ligroin umkri-

stallisiert. Farblose, sich an der Luft schnell violett färbende Kristalle Schmp. 219° C. — Diese Carbinolbase diente zur Herstellung der Kristallviolet-Lösungen, indem sie in Wasser, das durch ganz geringen Pufferzusatz auf p_H 4,5 gebracht worden war, im gewünschten Mengenverhältnis gelöst wurde.

NOTIZEN

Weitere magnetische Untersuchungen zur Struktur der Cyclopentadien- und Inden-Verbindungen der Übergangsmetalle

Von E. O. Fischer u. H. Leipfinger

Anorganisch-chemisches und Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 10 b, 353—355 [1955]; eingeg. am 1. April 1955)

Die Annahme, daß es sich bei den Cyclopentadien- und Inden-Verbindungen der Übergangsmetalle um Durchdringungskomplexe handelt, konnte durch weitere Untersuchung der magnetischen Eigenschaften erhärtet werden.

Die Bindungsverhältnisse der Cyclopentadien- und Inden-Verbindungen mit Übergangselementen lassen sich durch die Annahme von Durchdringungskomplexen erklären, bei welchen die 3 π -Elektronenpaare der aromatisierten (C_5H_5)⁻ bzw. (C_9H_7)⁻-Reste koordinativ in die Schale des zentralen Metallions eintreten¹.

Bei den magnetischen Untersuchungen wurde die scheinbare Gewichtsänderung der Probe im inhomogenen Magnetfeld mit einer empfindlichen Torsionswaage gemessen und daraus die Molsuszeptibilität der Probesubstanz errechnet. Als Eichsubstanz wurde $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ verwendet. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 20° K bis 473° K durchgeführt. Ergab sich Paramagnetismus, so wurde von den gemessenen Suszeptibilitäten der aus den tabellierten Ionen- bzw. Atominkrementen berechnete diamagnetische Anteil subtrahiert. Aus dem so erhaltenen rein paramagnetischen Anteil wurde mittels des Curie-Weißschen Gesetzes, das mit Ausnahme von $Mn(C_5H_5)_2$ sehr gut erfüllt wird, das effektive magnetische Moment pro Mol. errechnet.

In den folgenden Tab. 1, 1a werden die aus der Bindungsvorstellung sich ergebenden effektiven Momente mit den Meßwerten verglichen. In der Spalte (a) sind die vorkommenden Zentralionen aufgeführt, in Spalte (b) deren Elektronenkonfiguration, von der ersten nicht vollbesetzten Schale an. Spalte (c) enthält die Elektronen-anordnung des Metalls nach der Komplexbildung und Spalte (d) die somit zu erwartende Zahl ungepaarter Elektronen. Für das magnetische Verhalten der Übergangselemente sind praktisch nur die Spinmomente verantwortlich, da die Bahnmomente durch elektrische Kri-

stallfelder völlig zerstört werden. So ergeben sich die in Spalte (e) aufgeführten Momente pro Molekül in Bohrschen Magnetonen

$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S+1)},$$

wenn S die Quantenzahl des Gesamtelektronenspins des Moleküls bedeutet. In Spalte (f) sind die untersuchten Verbindungen angegeben, in Spalte (g) die absoluten Temperaturen, bei denen sie untersucht wurden. Spalte (h) enthält die experimentell bestimmten magnetischen Momente².

Zwischen den erwarteten magnetischen Momenten und den Meßwerten besteht sehr gute Übereinstimmung, mit Ausnahme des $Ni(C_9H_7)_2$. Doch wurde hier die gleiche Magnetonenzahl auch bei Anwendung der Parawasserstoffmethode gefunden³. Wie die Tab. 1 ferner zeigt, wurde für alle Verbindungen, die nach der eingangs kurz erwähnten Bindungsvorstellung Krypton-, Xenon- bzw. Radonkonfiguration für das zentrale Metall ergeben, Diamagnetismus gefunden.

Außer den Verbindungen mit Übergangselementen wurden auch solche mit Magnesium als Zentralion untersucht (Tab. 1 a):

Beide Verbindungen sind als Ionenkomplexe aufzufassen, mit Neonkonfiguration des Magnesiumions.

Besonders interessante Verhältnisse liegen bei $Mn(C_5H_5)_2$ vor⁴. Diese Verbindung wurde bei 20° K, 77° K, 90° K, 202° K, 292° K, 393° K, 418° K, 433° K, 453° K und 473° K magnetisch untersucht. Das Ergebnis ist in der Abb. 1 dargestellt. Das $1/\chi$ -T-Diagramm zeigt einen Sprung in den magnetischen Eigenschaften bei 158° K. Bei dieser Temperatur hat die Substanz einen charakteristischen Umwandlungspunkt; denn die bei tieferen Temperaturen braunen Kristalle nehmen nach dem Überschreiten des Umwandlungspunktes einen hellorange-braunen Farbton an. Dieser Vorgang ist reversibel. Im Gegensatz zu den anderen Cyclopentadien-Verbindungen, die monoklin kristallisieren, haben die braunen $Mn(C_5H_5)_2$ -Kristalle rhombische Struktur.

Es wurden auch isomorphe Mischkristalle von $Mn(C_5H_5)_2$ (53%) und $Mg(C_5H_5)_2$ (47%) bei den gleichen zehn Temperaturen untersucht. Es ergab sich jedoch, daß hier, nach Abzug der bereits bekannten diamagnetischen Suszepti-

² Einige der Werte wurden von W. Lechner gemessen.

³ Nach Messungen von J. Voigtländer, Phys. chem. Institut der Universität München.

⁴ Der von F. Engelmann l. c. gemessene Wert ist zu streichen.

¹ E. O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforschg. 7b, 377 [1952]; E. Ruch u. E. O. Fischer, Z. Naturforschg. 7b, 676 [1952]; F. Engelmann, Z. Naturforschg. 8b, 775 [1953].