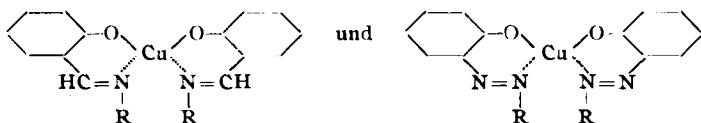


120. P. Pfeiffer und S. Saure: Optisch-aktive Chromlacke.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]
(Eingegangen am 9. April 1941.)

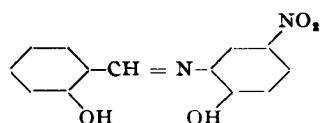
In den letzten Jahren sind im Bonner Chemischen Institut eingehend die inneren Komplexsalze von *o*-Oxy-aldiminen und *o*-Oxy-azokörpern untersucht worden, die den Typen:



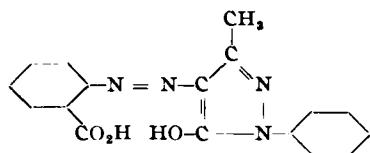
entsprechen¹⁾. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß diese Verbindungen, die 4-zähliges Kupferatome enthalten, plan gebaut sind, denn alle Versuche, sie in optisch-aktive Formen zu zerlegen, waren vergeblich. Eine solche Aktivierung müßte sich aber durchführen lassen, falls die Lagerung der Liganden um die Kupferatome eine tetraedrische wäre. Nur in dem Sonderfall, daß in diesen Komplexsalzen asymmetrische C-Atome vorhanden sind, ist eine mehr oder weniger starke Verlagerung der Liganden aus der Ebene durchaus denkbar.

Uns interessierte nun die Frage, ob sich im Gegensatz zum Verhalten der innerkomplexen Kupfersalze nicht etwa Chromverbindungen (Chromlacke) der Aldimin- und Azoreihe aktivieren lassen. Das sollte um so eher möglich sein, als ja Chrom fast stets die Koordinationszahl 6 hat und bei ihm die Liganden oktaedrisch um das Zentralatom gruppiert sind.

Wir nahmen für unsere Versuche den Chromlack des Azomethins:



und den entsprechenden Lack des Azokörpers:



die uns in freundlicher Weise von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh. (Dr. H. Pfitzner) zur Verfügung gestellt wurden.

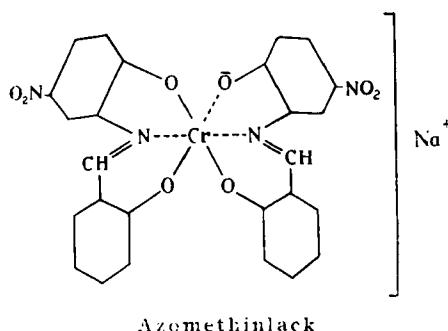
Die beiden Farblacke enthalten pro Molekül 2 Farbstoffreste, 1 Chromatom und 1 Natriumatom, entsprechend den empirischen Formeln²⁾



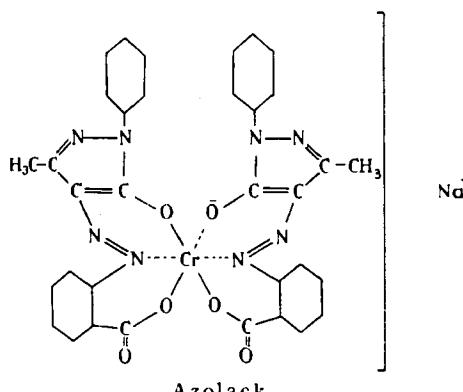
¹⁾ P. Pfeiffer, W. Christeleit, Th. Hesse, H. Pfitzner u. H. Thielert, Journ. prakt. Chem. [2] **150**, 261 [1938]; P. Pfeiffer u. H. Krebs, Journ. prakt. Chem. [2] **155**, 77 [1940].

²⁾ Siehe zu derartigen Verbindungen: Dtsch. Reichs-Pat. 479.373 (C. 1929 II, 2378); Drew u. Fairbain, Journ. chem. Soc. London **1939**, 823.

Entwickelt man die Konstitutionsformeln dieser Verbindungen auf Grund der Koordinationslehre, so kommt man zu folgenden Bildern:



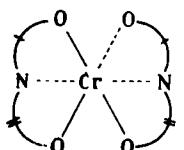
Azomethinlack



Azolack

Danach hat also Chrom in den beiden Lacken die normale Koordinationszahl 6, so daß nach allen unseren Erfahrungen über komplexe Chromsalze in beiden Fällen oktaedrische Gruppierung herrschen wird. Eine solche oktaedrische Lagerung läßt aber die Existenz ganz charakteristischer Isomerieerscheinungen voraussehen, die wir zunächst erörtern wollen, da sie bisher nicht abgeleitet sind.

Lassen wir in den obigen Konstitutionsformeln alles für uns unwesentliche weg, so kommen wir für die beiden Lacke zu dem folgenden Symbol:

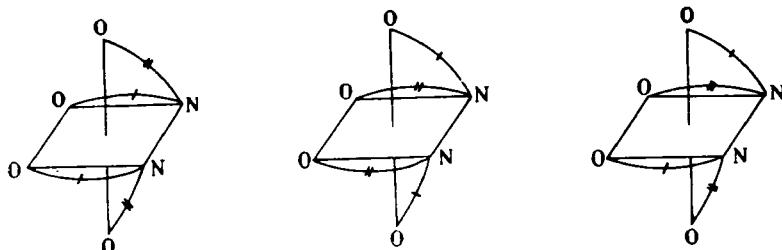


in welchem die Bogen ringförmige Verknüpfungen zwischen den einzelnen Atomen bedeuten, die Querstriche aber angeben, welche Ringe identisch und welche verschieden voneinander sind.

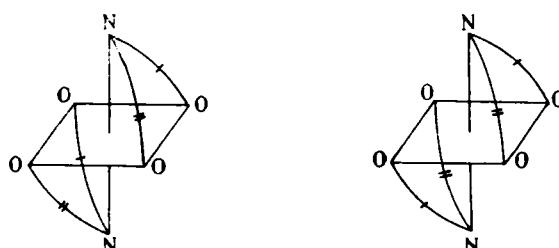
Für ein solches Schema ergeben sich am Oktaedermodell nicht weniger als 10 isomere Formen, von denen keine einzige eine Symmetrieebene besitzt,

so daß sie alle optisch aktiv sind. Bei der Synthese unserer Chromlacke können also 5 isomere Racemate entstehen, die sich nach den üblichen Verfahren in optisch-aktive Formen spalten lassen müssen.

Von den 5 Antipodenpaaren enthalten 3 die beiden N-Atome in *cis*-Stellung; bei den übrigen 2 herrscht *trans*-Konfiguration. In der folgenden Übersicht wollen wir von jedem Antipodenpaar nur eine der optisch-aktiven Formen aufzeichnen, die Spiegelbildform also fortlassen.

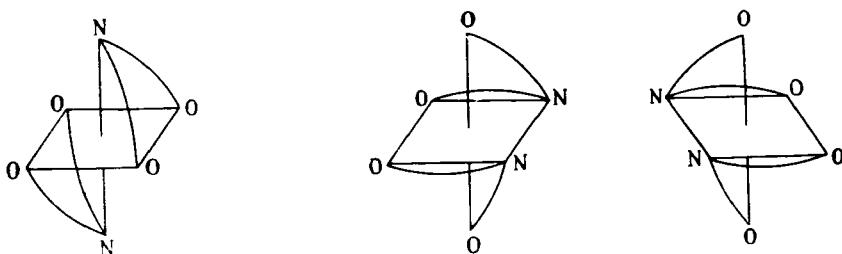


cis-Verbindungen



trans-Verbindungen

Naturgemäß verringert sich die Zahl der Isomeren, wenn die mit Querstrichen versehenen Ringe identisch werden (bei unseren Lacken sind sie verschieden!). Es ist dann nur eine einzige *trans*-Form zu erwarten, die intramolekular inaktiv ist, hinzukommen 2 aktive *cis*-Formen, die Antipoden zueinander sind.



Bei den von uns untersuchten beiden Chromlacken haben wir bisher keine isomeren Racemate aufgefunden. Es ist uns aber gegückt, die beiden isolierten Chromlacke in optisch-aktive Formen zu zerlegen, in bester Übereinstimmung mit den Folgerungen, die wir aus dem Oktaederschema gezogen haben.

1) Aktivierung des Azomethin-Chromlacks.

Der Azomethinlack, ein rotbraunes, aus kleinen Kräställchen bestehendes Pulver, ist das Natriumsalz einer Chromkomplexsäure, das zu den Aktivierungsversuchen zunächst in die entsprechende freie Säure übergeführt werden muß. Zu diesem Zweck wird der Lack in heißer, methylalkohol. Lösung solange mit verd., wäßr. Schwefelsäure versetzt, bis die Lösung nur noch schwach farbig ist. Der Niederschlag, der erst nach längerer Zeit filtrierbar ist, wird abfiltriert und zur Reinigung aus heißer, methylalkohol. Lösung, der etwas wäßr. Ammoniak zugefügt ist, mit verd. Schwefelsäure umgefällt. Waschen mit Wasser, Trocknen auf Ton. Die reine Säure ist ein feines, gelb-braunes Pulver, welches in der Wärme in Alkohol, Benzol, Aceton und Dioxan löslich ist. Wasser löst auch in der Wärme nur wenig. Zur Analyse Trocknen im Vak. bei 100°.

15.494 mg Sbst.: 2.133 mg Cr₂O₃. — 6.584 mg Sbst.: 0.588 ccm N (22°, 750 mm).
 $C_{26}H_{17}O_8N_4Cr$. Ber. Cr 9.20, N 9.91. Gef. Cr 9.42, N 10.25.

Die Spaltung des Chromlacks gelang mit Hilfe von aktivem α -Phenyläthylamin; mit Chinin wurde kein krystallisiertes Salz erhalten. Bevor nun das käufliche inaktive α -Phenyläthylamin für die Spaltungsversuche aktiviert wurde, versuchten wir ein krystallisiertes Salz der Komplexsäure mit dem inaktiven Phenyläthylamin zu erhalten, was auch gelang. Eine alkohol. Lösung von 0.056 g Komplexsäure und 0.24 ccm einer 5-proz. alkohol. Lösung von Phenyläthylamin wurde zur Krystallisation stehen gelassen. Es schieden sich dann allmählich kleine, rotbraune Krystalle aus, die abfiltriert und mit wenig Alkohol und dann mit viel Äther gewaschen wurden. Es lag das gesuchte Phenyläthylaminsalz der Komplexsäure vor, das zur Analyse bei 100° im Vak. getrocknet wurde.

12.010 mg Sbst.: 1.358 mg Cr₂O₃. — 3.288 mg Sbst.: 0.291 ccm N (24°, 756 mm).
 $C_{34}H_{18}O_8N_5Cr$. Ber. Cr 7.58, N 10.21. Gef. Cr 7.87, N 10.12.

Nachdem so die Fähigkeit des Phenyläthylamins zur Bildung eines krystallisierten Salzes mit der Komplexsäure festgestellt war, wurde die Base nach Lovén³⁾ mit Hilfe der linksdrehenden Äpfelsäure in ihre aktiven Komponenten zerlegt und so die rechtsdrehende Base gewonnen, deren Drehungswert zwar nicht den von Lovén angegebenen Betrag erreichte, deren Reinheitsgrad aber für unsere Zwecke genügte.

Die Aktivierung der Komplexsäure nimmt man zweckmäßig folgendermaßen vor: Man löst unter Erwärmung 0.34 g Komplexsäure unter Zusatz der berechneten Menge einer 5-proz. alkohol. Lösung des aktiven Phenyläthylamins in 25 ccm Alkohol, filtriert und läßt zur Krystallisation stehen. Sobald etwas weniger als die Hälfte des Salzes auskrystallisiert ist, unterbricht man die Krystallisation, wäscht die tief rotbrauen Prismen des Salzes mit wenig Alkohol und dann mit Äther und trocknet an der Luft (Probe I). Dann krystallisiert man die Probe I in gleicher Weise noch 2-mal aus Alkohol um (Proben II und III). Analysiert wurde die erste Krystallisation (bei 100° im Vak. getrocknet).

10.187 mg Sbst.: 1.117 mg Cr₂O₃. — 5.356 mg Sbst.: 0.491 ccm N (22°, 750 mm).
 $C_{34}H_{18}O_8N_5Cr$. Ber. Cr 7.58, N 10.21. Gef. Cr 7.50, N 10.47.

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 72, 310 [1905].

Drehungsmessungen.

Die Drehungsmessungen wurden stets in währ. Alkohol (50-proz.) mit einem Landoltschen Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch (dreiteiliges Gesichtsfeld) ausgeführt. Da wegen der tiefen Farbe der Chromlacklösungen in sehr verd. Lösungen gemessen werden mußte, so sind die gefundenen Drehwerte naturgemäß sehr gering, aber immerhin gut meßbar. Die Ablesefehler betragen etwa $\pm 0.01^\circ$; die angegebenen Drehwerte, die Mittelwerte aus zahlreichen Messungen sind, sind daher nur der Größenordnung nach zuverlässig.

Probe I.

$c = 0.05 \%$	$l = 1 \text{ dm}$	$t = 20^\circ$
$\alpha: -0.11^\circ$	$[\alpha]_D: -220^\circ$	$[M]_D: -1510^\circ$

Probe II.

$c = 0.05 \%$	$l = 1 \text{ dm}$	$t = 20^\circ$
$\alpha: -0.16^\circ$	$[\alpha]_D: -320^\circ$	$[M]_D: -2196^\circ$

Probe III.

$c = 0.05 \%$	$l = 1 \text{ dm}$	$t = 19^\circ$
$\alpha: -0.16^\circ$	$[\alpha]_D: -320^\circ$	$[M]_D: -2196^\circ$

Der von uns erhaltene maximale Wert für die Molekulardrehung des (+)-Phenyläthylaminsalzes der linksdrehenden Komplexsäure beträgt also rund -2200° .

Zur Darstellung der freien aktiven Komplexsäure wird die alkohol. Lösung des Salzes bis zur vollständigen Ausfällung der Säure mit verd. Schwefelsäure versetzt, die Säure abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

14.817 mg Sbst.: 2.048 mg Cr_2O_3 . — 6.809 mg Sbst.: 0.582 ccm N (15° , 763 mm).
 $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cr}$. Ber. Cr 9.20, N 9.91. Gef. Cr 9.46, N 10.17.

Bei der optischen Untersuchung dieser Komplexsäure stellte es sich heraus, daß die freie Säure in währ. alkohol. Lösung bei der von uns angewandten Konzentration (0.05-proz.) keine meßbare Drehung zeigt; sie liegt innerhalb der Versuchsfehler. Dagegen ist die Drehung gut meßbar, wenn die währ.-alkohol. Lösung mit NaOH schwach alkalisch gemacht wird, so daß das Natriumsalz der Säure vorliegt.

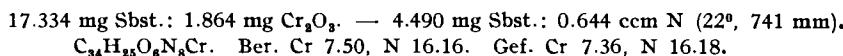
$c = 0.05 \%$	$l = 1 \text{ dm}$	$t = 19^\circ$
$\alpha: -0.16^\circ$	$[\alpha]_D: -320^\circ$	$[M]_D: -2196^\circ$

Das Natriumsalz unserer Säure hat also innerhalb der Versuchsfehler die gleiche molekulare Drehung wie das Salz mit aktivem Phenyläthylamin. Das liegt daran, daß die Drehung des aktiven Phenyläthylamin-Ions so gering ist, daß sie bei unseren Verdünnungen die Drehung des Ions der aktiven Komplexsäure innerhalb der Versuchsfehler nicht beeinflussen kann.

Die Versuche, aus der Mutterlauge des (+)-Phenyläthylaminsalzes der (-)-Komplexsäure das entsprechende Salz der (+)-Komplexsäure zu isolieren, führten nicht zum Ziel. Doch wird die Darstellung der rechtsdrehenden Komplexsäure ohne Zweifel gelingen, wenn man zur Spaltung linksdrehendes Phenyläthylamin anwendet.

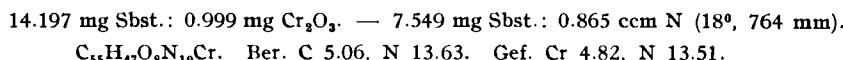
2) Azo-Chromlack.

Das Natriumsalz der Azokomplexsäure ist ein mikrokristallines, gelbbraunes Pulver. Zur Darstellung der freien Komplexsäure gibt man zur heißen, methylalkohol. Lösung des Komplexsalzes solange verd. wäßr. Schwefelsäure, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Dann filtriert man nach einigen Stunden den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn an der Luft. Die so erhaltene Komplexsäure ist ein feines, gelbes Pulver. Erwärmst man es kurze Zeit mit wenig Alkohol, so wird die Säure grobkristallin, ohne daß aber Alkohol aufgenommen wird. Sie bildet dann schön ausgebildete, tief-rotbraune Prismen, die zur Analyse bei 100° im Vak. getrocknet werden.



Die Aktivierung der Komplexsäure gelang mit Strychnin, nachdem zahlreiche vergebliche Versuche mit anderen aktiven Basen angestellt worden waren.

Man löst 1.39 g Säure und 0.67 g Strychnin in Alkohol und engt die Lösung zur Krystallisation ein. Nach einiger Zeit scheiden sich derbe, rotbraune Prismen aus, die einen gelben Oberflächenglanz besitzen. Nachdem etwa ein Drittel des Salzes auskrystallisiert ist, filtriert man die Krystalle ab, wäscht sie mit Alkohol und Äther und trocknet sie an der Luft. Die Mutterlauge wird erneut eingeengt, wobei man dafür sorgt, daß noch zwei weitere Fraktionen erhalten werden. Diese bestehen aus mikroskopisch kleinen, tiefbraunen Krystallen. Sie besitzen keinen Oberflächenglanz. Analysiert wurde nur die erste Krystallfraktion (lufttrocken).



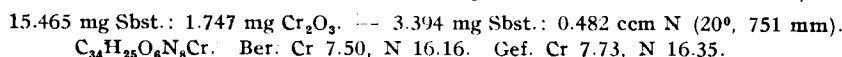
Die Drehungsmessungen der 3 Salzfractionen wurden in 50-proz. wäßr. Alkohol durchgeführt; Konzentration der Lösungen 0.05 %; l = 1 dm; t = 18°.

I. Fraktion	$\alpha:$	+ 0.04°	$[\alpha]_D:$	+ 80°	$[M]_D:$	+ 820°
II. Fraktion	$\alpha:$	- 0.03°	$[\alpha]_D:$	- 60°	$[M]_D:$	- 616°
III. Fraktion	$\alpha:$	- 0.07°	$[\alpha]_D:$	- 140°	$[M]_D:$	- 1438°

Die Fraktionen I und III wurden noch einmal aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert; doch wurden keine Steigerungen der Drehwerte erzielt.

Aus den Salzfractionen I und III stellt man nunmehr die freien aktiven Säuren dar. Man versetzt die alkohol. Lösungen der Salze mit verd. Schwefelsäure, saugt die mikrokristallinen Niederschläge ab, wäscht sie mit Wasser und trocknet sie an der Luft. Durch kurzes Erwärmen mit wenig Alkohol werden sie grob krystallin. Sie gleichen dann in ihrem Aussehen völlig den Krystallen der inaktiven Säure.

Analysiert wurde die rechtsdrehende Säure (getrocknet bei 100° im Vakuum).



Drehungsmessungen.

Die freien aktiven Säuren zeigen in 50-proz. alkohol. Lösung nur geringe Drehwerte, die eben meßbar sind. Dagegen lassen sich die Drehwerte ihrer Natriumsalze gut bestimmen. Daher wurden die Lösungen der Säuren in

50-proz. wäsr. Alkohol vor der Messung durch Zusatz einiger Tropfen *n*-Natronlauge alkalisch gemacht.

	c = 0.5 %	1 = 1 dm	t = 19°
Rechtsdrehende Säure (in Form des Na-Salzes)	α: +0.08°	[α] _D : +160°	[M] _D : +1109°
Linksdrehende Säure . (in Form des Na-Salzes)	α: -0.05°	[α] _D : -100°	[M] _D : - 693°

Nach diesen Daten ist es uns also gelungen, die Azo-komplexsäure in ihre aktiven Komponenten zu zerlegen; die von uns erhaltene rechtsdrehende Säure ist optisch reiner als ihr Antipode.

Bei der weiteren Untersuchung wird es sich darum handeln, Aldimin- und Azochromlacke aufzufinden, die leicht löslich sind und weniger starke Farbe zeigen, als die von uns geprüften Verbindungen, um so möglichst genaue Drehwerte in dieser Körperklasse zu erhalten.

121. Richard Kuhn und Dietrich Jerchel: Über Invertseifen, VII. Mitteil.: Tetrazoliumsalze.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 16. April 1941.)

An den von M. Hartmann und H. Kaegi¹⁾ dargestellten „sauren Seifen“ vom Typ R.CO.NH.CH₂.CH₂⁺N_{R₃}^{R₁}X⁻ (R = Fettsäureradikal, R₁, R₂, R₃ = beliebige Alkylreste, X = beliebiges Anion) hat 1928 Doerr¹⁾ in Basel die Entdeckung gemacht, daß es sich um eine neue Klasse von Desinfektionsmitteln handelt.

Einige Jahre später wurde unter dem Namen „Zephirol“ ein Desinfektionsmittel in den Handel eingeführt, das ein Gemisch von quartären Salzen der allgemeinen Formel R.N⁺_{CH₃}₂CH₃₂₂C₆H₅Cl (R = C₈H₁₇, bis C₁₈H₃₇) darstellt. Es fehlt jedoch in der betreffenden Patentliteratur meist eine zahlenmäßige Angabe ihrer Wirksamkeit gegenüber verschiedenen Bakterien. Einblicke in den Wirkungsmechanismus der Invertseifen sind in der I. Mitteilung der vorliegenden Untersuchungsreihe²⁾ angebahnt worden. Aus den folgenden Arbeiten (II — V. Mitteil.³⁾) ergab sich, daß — weitgehend unabhängig von der Art und Bindungsweise des elektrisch positiv geladenen Atoms — bei einer gewissen Länge der Alkylreste R ein Maximum des Desinfektionsvermögens beobachtet wird, dessen Höhe bei den einzelnen Verbindungstypen sehr ähnlich ist. Nur Benztriazoliumsalze (VI. Mitteil.⁴⁾) waren befähigt, in noch höherer Verdünnung das Wachstum verschiedener pathogener Erreger zu unterdrücken.

Es war daher von Interesse, Invertseifen darzustellen, bei denen eine noch größere Häufung von N-Atomen in der Nähe der Ladung vorliegt. Eine Reihe von Tetrazoliumsalzen, die in dieser Absicht dargestellt wurden, sollen hier beschrieben werden.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 127 [1928].

²⁾ B. 73, 1080 [1940].

³⁾ B. 73, 1092, 1095, 1100, 1105 [1940].

⁴⁾ B. 73, 1109 [1940].