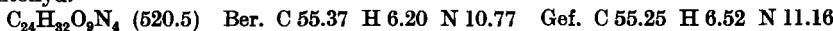


Wasser umkristallisierten. Schmp. und Misch-Schmp. mit authentischem Allolactose-phenylosazon waren 192° (Kupferblock auf 175° vorgeheizt). Die Debye-Scherrer-Aufnahmen waren identisch.

Zur Analyse trockneten wir das Osazon 24 Stdn. bei $80^\circ/3$ Torr über Diphosphor-pentoxyd.



Stdn.	0.2	0.25	2	6	8	18	30	
$[\alpha]_{D}^{25}$	-71°		-60°		-52°	-40°	-32° konst.	$c = 1$ in Pyridin
$[\alpha]_{D}^{25}$		-68°	-58°	-52°		-40°	-32° konst.	$c = 0.5$ in „

Man erhält bei der Darstellung von Phenylsazonen aus reinen Zuckern im allgemeinen Ausbeuten zwischen 40 und 60% d. Th., nur unter besonders günstigen Umständen auch mehr. Aus Gemischen jedoch darf man wohl höchstens die Hälfte oder ein Drittel davon erwarten. Die enzymatische Synthese der Allolactose muß daher mit einer Ausbeute von etwa 20 bis 40% d. Th. erfolgt sein.

246. Reinhard Nast und Erhard Sirtl: Alkyloverbindungen von Übergangsmetallen, III. Mitteil.¹⁾: Hexaalkylokomplexe von Chrom(III)

[Aus der II. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg]

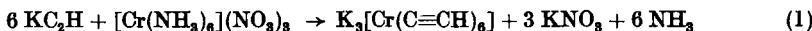
(Eingegangen am 8. August 1955)

Durch Umsetzung einer Lösung von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ in flüssigem Ammoniak mit $\text{KC}\equiv\text{CH}$ unter völligem Feuchtigkeitsausschluß wird das orangefarbene paramagnetische Kalium-hexääthinylo-chromat(III), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}\equiv\text{CH})_6]$, rein dargestellt. Die Eigenschaften dieser explosiven, hygroskopischen Verbindung werden beschrieben.

Die Existenz eines analogen Propinylokomplexes, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_6]$, wird wahrscheinlich gemacht.

Kürzlich wurde gezeigt, daß einwertige Anionen von Alkinen des Typs $[\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}]^{\ominus}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) als „weiche“, deformierbare Liganden mit Nickel Durchdringungskomplexe bilden, die nach Formeltyp und äußerem Habitus den Cyanokomplexen dieses Metalls gleichen¹⁾. Die vorliegende Untersuchung hatte die Darstellung solcher Alkylokomplexe von Chrom(III) zum Ziel.

Eine Reihe orientierender Versuche ergab, daß eine Lösung von Äthinylkalium in flüssigem Ammoniak mit einer Lösung von Hexammin-chrom(III)-nitrat im gleichen Medium im Mol.-Verh. 6.5:1 gemäß Gl. (1)

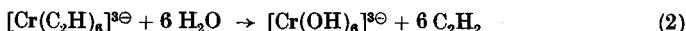


bei -35° unter Bildung einer tieforangefarbenen, kolloidalen Lösung reagiert, die beim Kühlen auf -75° das orangefarbene Kalium-hexääthinylo-chromat(III) ausfallen läßt.

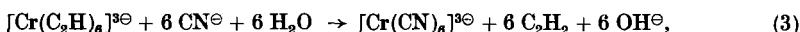
Der reine, stark hygroskopische Komplex, der lediglich noch geringfügige Mengen schwer entfernbarer Ammoniaks enthält, detoniert bei Berührung

¹⁾ II. Mitteil.: R. Nast u. Kl. Vester, Z. anorg. allg. Chem. 279, 146 [1955].

mit scharfkantigen Gegenständen heftig unter Rußabscheidung. Von Wasser und anderen protonenaktiven Lösungsmitteln wie absol. Äthanol wird der Komplex gemäß



augenblicklich unter Acetylenentwicklung und Bildung einer grünen Lösung von Kalium-hexahydroxo-chromat(III) zersetzt. Hierbei wird stets wesentlich weniger Acetylen entbunden als es Gl. (2) entspricht. Der überwiegende Teil des Äthins wird offensichtlich unter Bildung organischer Sekundärprodukte von charakteristischem Geruch verbraucht. Diese bilden mit dem Ion Cr^{3+} stabile, säurebeständige Komplexsalzlösungen, aus denen das Metall nach Ansäuern nicht quantitativ als Oxydhydrat mit Lauge fällbar ist. Selbst die Umsetzung mit 25-proz. wässriger Kaliumcyanid-Lösung gemäß



die die Alkinylkomplexe des Nickels quantitativ unter Acetylenentwicklung zersetzt¹⁾, führt hier nur zu einer etwa 80-proz. Entbindung von Acetylen.

Bei der Umsetzung der gelben Lösung von Hexammin-chrom(III)-nitrat in flüssigem Ammoniak mit Propinyl-kalium analog Gl. (1) wird ebenfalls eine orangefarbene Lösung erhalten, aus der sich jedoch auch nach längerem Kühlen der im flüssigen Ammoniak offenbar leicht lösliche Propinylkomplex $K_3[\text{Cr}(\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3)_6]$ nicht zur Abscheidung bringen lässt. Die Existenz dieser Verbindung könnte jedoch dadurch indirekt bewiesen werden, daß eine eingewogene Menge von Hexammin-chrom(III)-nitrat in flüssigem Ammoniak mit einer unzureichenden Menge von Propinyl-kalium (Mol.-Verh. 1:5) umgesetzt wurde. Hierbei entsteht eine bläulichrote gallertige Fällung einer Propinyl-chromverbindung vom Typ $\text{Cr}(\text{C}_2\text{CH}_3)_3\cdot x\text{NH}_3$, die sich sehr leicht bei Temperaturerhöhung unter Ammoniak- und Acetylenabspaltung zu höhermolekularen Verbindungen kondensiert²⁾. Nach Filtration und Waschen des Rückstandes mit flüssigem Ammoniak ergab die Analyse im zur Trockene verdampften Filtrat ein Atomverhältnis $\text{Cr} : \text{K} = 1 : 5.94$, entspr. dem analog (1) zu erwartenden Gemisch von $K_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{CH}_3)_6] + 3 \text{ KNO}_3$.

Eine magnetische Messung an dem Hexaaethinylokomplex $K_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H})_6]$ ergab Paramagnetismus von $\mu_{\text{eff.}} = 3.86 \pm 0.19$ Bohrschen Magnetonen. Die Theorie fordert für das Spindrehmoment der 3 ungepaarten d-Elektronen von Cr^{3+} 3.87 BM. Der magnetische Befund lässt in diesem Falle keine Rückschlüsse auf die Bindungsart der Liganden zu, da nicht nur das Chrom(III)-Ion eines Anlagerungs-Komplexes, sondern auch ein sechsfach koordinierter Durchdringungs-Komplex von Chrom(III) mit oktaedrisch gerichteten $d^2\text{sp}^3$ - oder sp^3d^2 -Bindungen 3 ungepaarte Elektronen enthalten muß. Das gleiche gilt auch für den hinsichtlich Formeltyp, Farbe und Magnetismus analogen Cyanokomplex $K_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$; jedoch ist in beiden Fällen wegen der leichten Deformierbarkeit der isoelektronischen Anionen $[\text{C}\equiv\text{N}]^\ominus$ und $[\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}]^\ominus$ das Vorliegen von Durchdringungskomplexen wahrscheinlich.

Die vorliegende Arbeit wurde am Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München durchgeführt. Herrn Prof. Dr. W. Hieber danken wir für die Überlassung von Institutsmitteln. Für die Unterstützung durch Sachbeihilfen und Chemikalien sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, zu besonderem Dank verpflichtet.

²⁾ Über diese Verbindungstypen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Bezüglich der Versuchstechnik in verflüssigtem Ammoniak unter absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit sowie der Darstellung der Kaliumsalze von Acetylen und Propin sei auf frühere Angaben verwiesen¹⁾. Zur Darstellung des Luteosalzes $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ wurde nach den Literaturvorschriften verfahren²⁾.

Darstellung von $K_3[Cr(C_2H_6)_6]$: Eine filtrierte, klare Lösung von 2.34 g KC_2H in 200 ccm absolut wasserfreiem verflüssigtem Ammoniak wird unter kräftigem Turbinieren tropfenweise mit einer Lösung von 2.06 g Hexammin-chrom(III)-nitrat in etwa 50 ccm flüssigem Ammoniak bei -35° versetzt. Hierbei bildet sich eine tieforangefarbene Lösung, die sich nach einigem Stehenlassen bald trübt. Nach Kühlen der Suspension über Nacht auf -75° setzt sich ein feinkörniger ziegelroter Niederschlag des Äthinylokomplexes ab, wobei sich die darüberstehende orangefarbene, kolloidale Lösung des Komplexes mit zunehmender Farbvertiefung nach unten sedimentiert. Der gebildete Niederschlag, der – einmal ausgefällt – in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich ist, wird über eine G4-Fritte filtriert, 7–8 mal mit je 100 ccm flüssigem Ammoniak gewaschen und dann i. Hochvak. bei Zimmertemperatur etwa 8 Stdn. von anhaftendem Ammoniak weitgehend befreit. Man erhält so das Kalium-hexääthinylo-chromat(III) als feines orangefarbenes Pulver in 40–60-proz. Ausbeute. Die Substanz wird im absolut trockenen Stickstoffgegenstrom vorsichtig und ohne Berührung mit einem scharfkantigen Spatel in ein Schlenk-Rohr übergeführt und aufbewahrt.

Der Komplex enthält geringfügige Mengen von Ammoniak, die auch nach längerem Tempern i. Hochvak. bei 100° kaum zu entfernen sind.

$K_3[Cr(C_2H_6)_6]$ (319.5) Ber. Cr 16.27 K 36.73 Gef. Cr 16.1 K 36.3 NH₃ 1.2

Nur bei genauer Einhaltung der oben gegebenen Vorschrift wird der Komplex in die-ser 99-proz. Reinheit erhalten. Andernfalls enthält er nicht unbeträchtliche Mengen von KNO_3 und KC_2H . Die Bestimmung der molaren Suszeptibilität der festen Substanz i. Hochvak. mit der magnetischen Waage⁴⁾ ergab die für die diamagnetischen Komponenten der Verbindung korrigierten Werte von $\chi_{Mol} = 5600 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ (288° K) und $\chi_{Mol} = 13800 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ (90° K). Hieraus errechnet sich das oben angegebene effektive magnetische Moment.

Eigenschaften: Das reine Kalium-hexääthinylo-chromat(III) detoniert bei Stoß oder Reibung mit scharfkantigen Gegenständen. Beim Erhitzen i. Hochvak. beginnt es sich bei etwa 150° zu bräunen und verpufft bei etwa 175° unter Fußabscheidung. Bei Be-rührung mit offener Flamme verpufft es mit violetter Kaliumflamme. An feuchter Luft verfärbt sich der Komplex rasch über Gelb nach Ocker, wobei Ammoniakgeruch auftritt, und zersetzt sich allmählich zu einer dunklen, zähen Masse. Sowohl bei Luftzutritt als auch unter Stickstoffatmosphäre oder i. Vak. hydrolysiert der Komplex mit Wasser un-ter stürmischer Entwicklung von Acetylen, das nach Abpumpen mit einer Töpler-Pumpe und Absorption in ammoniakalischer Kupfer(I)-chlorid-Lösung gemessen und identifi-ziert werden kann. Bei der Zersetzung mit Wasser bildet sich vorübergehend eine gelbe Lösung, die je nach Alter des Präparats innerhalb weniger Sekunden oder erst im Verlauf von 24 Stdn. in eine dunkelgrüne Hydroxochromat(III)-Lösung übergeht (Gl. 2). Hier-bei tritt stets ein charakteristischer Geruch auf, der wohl durch die Bildung organischer Produkte verursacht ist.

Auch durch wasserfreies Aceton, wasserfreies Äthanol sowie durch eine luftfreie, wäß-rige, 25-proz. Kaliumcyanid-Lösung wird der Komplex unter teilweiser Acetylenent-wicklung protolysiert. Die Zersetzung mit Äthanol führt zu einer etwa 65-proz. Acetylen-

³⁾ C. L. Rollinson u. J. C. Bailar Jr., J. Amer. chem. Soc. **65**, 250 [1943]; ferner G. Brauer, Handb. d. präp. anorg. Chem. 1954, S. 1013.

⁴⁾ Die magnetischen Messungen wurden am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München von den Herren cand. phys. H. Leipfinger und cand. phys. H. Piesbergen durchgeführt, wofür wir Herrn Prof. Dr. G. Joos auch an dieser Stelle bestens danken.

entbindung, die Umsetzung mit Cyanidlösung setzt unter Bildung einer orangefarbenen Lösung von $K_3[Cr(CN)_6]$ etwa 80% des theoret. geforderten Acetylens in Freiheit (Gl. 3).

Analyse: Sämtliche Einwaagen (100–200 mg) wurden in stickstoffgefüllten Wägeröhrchen in der früher beschriebenen Weise vorgenommen¹⁾.

Zur Bestimmung von Chrom wurde der mit Wasser zersetze Komplex mit alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung versetzt und fast zur Trockene eingedampft. Nach Aufnehmen mit Wasser und Ansäuern wurde das gebildete Chromat(VI) in bekannter Weise jodometrisch titriert.

Die Bestimmung des Kaliums als Perchlorat läßt sich ohne vorherige Abtrennung des Chroms durchführen. Die wäßrige Lösung des zersetzen Komplexes wurde mit einigen ccm 60-proz. Überchlorsäure versetzt und zur breiigen Konsistenz eingeengt. Nach dem Erkalten wurde in üblicher Weise mit Alkohol aufgenommen, filtriert, gewaschen und die krist. Fällung im Filtertiegel bei 230° etwa 4 Stdn. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das infolge des Ammoniakgehaltes der Substanz mitgefällte NH_4ClO_4 wird bei dieser Temperatur quantitativ zersetzt und verflüchtigt²⁾, während Kaliumperchlorat bis 450° stabil ist.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes wurde die Substanz in einem Kjeldahl-Kolben unter trockenem Stickstoff mit verd. Salzsäure zersetzt und Ammoniak nach Kjeldahl wie üblich bestimmt.

Nachdem die gasvolumetrische Acetylenbestimmung in der Verbindung sich als un-durchführbar erwiesen hatte, wurde eine Mikro-CH-Bestimmung durch Verbrennung bei 1000° und Beimischung von Vanadinpentoxyd versucht³⁾. Die gefundenen Werte (Ber. C 45.12 H 2.07 Gef. C 37.44 H 2.40) zeigen, daß der stark hygrokopische Komplex beim Einbringen in das Verbrennungsrohr durch die kurze Berührung mit feuchter Luft unter Acetylenverlust teilweise hydrolysiert wird.

247. Eugen Bamann, Heinz Trapmann und Auguste Schuegraf: Metallkatalytische Spaltung von Phosphoproteiden¹⁾

[Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München]
(Eingegangen am 9. August 1955)

Casein, Vitellin, Phosphopepton sowie Serin- und Threonin-phosphorsäureester sind metallkatalytisch spaltbar. Von den phosphata-tisch besonders wirksamen Ionen des Cers und des Lanthans zeigen sich bei der Hydrolyse der Phosphorsäureester des Serins und Threoni-nins die ersteren den letzteren gegenüber weit überlegen; die Dephosphorylierung von Casein, Vitellin und Phosphopepton wird da-gegen durch Lanthan-Ionen stärker beschleunigt.

Die Stabilität der Esterbindung der Phosphorsäureester der Oxy-amino-säuren gegenüber H-Ionen, ihre Labilität gegenüber OH-Ionen und das gerade umgekehrte Verhalten des Glycerin-phosphorsäure-esters bei der Einwirkung von Säuren bzw. Alkalien sind mit Hilfe der Elektronentheorie der chemischen Bindung zu erklären.

Ob die Dephosphorylierung phosphorhaltiger Eiweißstoffe, etwa des Caseins, des Phosphovitins, des Vitellins, des Vitellenins, des Ovalbumins und der Phosphopeptone in den Wirkungsbereich der üblichen tierischen und pflanzlichen Phosphatasen gehört oder

¹⁾ D. Vorländer u. E. Kaascht, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1157 [1923].

²⁾ Die Verbrennungsanalysen wurden von Herrn Dr.-Ing. habil. K. Bürger, München, durchgeführt.

³⁾ XV. Mitteil. der in Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1711, 1980, 2233 [1938], Chem. Ber. 81, 442, 451, 455, 463 [1948], Biochem. Z. 325, 413 [1954], 326, 89, 161, 237 [1954], Chem. Ber. 88, 199 [1955], Biochem. Z. 326, 507 [1954/55] veröffentlichten Untersuchungs-reihe. Vergl. auch: E. Bamann, Dtsch. Apotheker-Ztg. 94, 528 [1954].