

## 86. Über Pyridin-4-derivate<sup>1)</sup>

von B. Prijs, A. H. Lutz und H. Erlenmeyer.

(7. II. 48.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Verbindungen, die das Wachstum von Mikroorganismen beeinflussen, interessierten wir uns für einige Derivate des Pyridins.

In Vorversuchen beschäftigten wir uns mit der Möglichkeit, die 4-Pyridyl-essigsäure, die Homo-isonicotinsäure<sup>2)</sup>, ausgehend vom 4-Pyridyl-carbinol (VII) über das 4-Brommethyl-pyridin<sup>3)</sup> und das Homo-isonicotinsäurenitril darzustellen.

Das 4-Pyridyl-carbinol (VII) erhielten wir nach *Graf*<sup>4)</sup> aus dem 4-Aminomethyl-pyridin (VI) in einer Ausbeute von 65% der Theorie. Das von uns in alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat des Carbinols schmolz bei 165–166°. Das hierbei benötigte 4-Aminomethyl-pyridin stellten wir aus Pyridin über die Stufen I–V dar und charakterisierten es durch sein Harnstoffderivat (VIII) vom Smp. 190–192° und das Pikrat vom Zersp. 179–180°.

Die Isonicotinsäure (I) gewannen wir nach *Wibaut* und *Arens*<sup>5)</sup> aus Pyridin über 4-Äthylpyridin. Deren Säurechlorid II führten wir über den Methylester III in das Amid IV über. Dieses wurde nach *Camps*<sup>6)</sup> zum Isonicotinsäure-nitril (V) (Pikrat, Zersp. 230°) umgesetzt, aus welchem wir durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel in mit NH<sub>3</sub> gesättigtem Methanol bei 70° und einem Wasserstoffdruck von 85 Atm. das 4-Aminomethyl-pyridin (VI)<sup>7)</sup> in einer Ausbeute von 70% der Theorie erhielten.

Schneller und in besserer Ausbeute erhielten wir das 4-Pyridyl-carbinol (VII) durch Entschwefelung des Isonicotinthiolsäure-methylesters (IX)<sup>8)</sup> (Smp. 50–51°, Sdp. 120–122°/14 mm, Pikrat Smp. 145–146°), den wir aus dem Säurechlorid II durch Umsatz mit Methylmercaptan gewannen. Das auf diesem Wege in einer Ausbeute von 93% der Theorie erhaltene 4-Pyridyl-carbinol (VII) erwies sich auf

1) Siehe auch Dissertation A. H. Lutz, Basel 1947.

2) Nach Abschluss unserer Untersuchungen wurde von R. L. Malan und P. M. Dean, Am. Soc. **69**, 1797 (1947) die Darstellung der Homo-isonicotinsäure auf einem anderen Weg beschrieben.

3) C. Niemann, R. N. Lewis und J. T. Hays, Am. Soc. **64**, 1678 (1942).

4) R. Graf, J. pr. **146**, 88 (1936); vgl. auch <sup>3)</sup>.

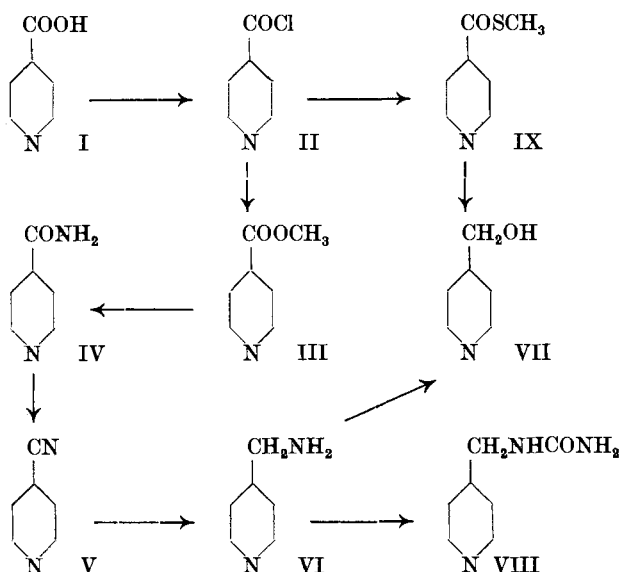
5) J. P. Wibaut und J. F. Arens, R. **60**, 119 (1941); vgl. auch J. Büchi, P. Labhart und L. Ragaz, Helv. **30**, 507 (1947).

6) R. Camps, Arch. Pharm. **240**, 368 (1902).

7) H. G. Kolloff und J. H. Hunter, Am. Soc. **63**, 490 (1941).

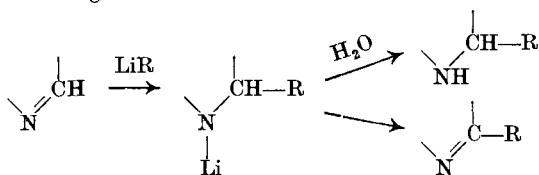
8) Vgl. O. Jeger, J. Norymberski, S. Szpilfogel und V. Prelog, Helv. **29**, 684 (1946).

Grund von Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der Grundkörper und der daraus gewonnenen Pikrate als identisch mit dem nach der obigen Methode dargestellten.



Die Versuche mit 4-Pyridyl-carbinol als Ausgangsmaterial wurden nicht weiter verfolgt, da wir bei anderen Versuchen fanden, dass aus 4-Methyl-pyridin ( $\gamma$ -Picolin) durch Umsatz mit Lithiumphenyl<sup>1)</sup> und anschliessender Einwirkung von Kohlendioxyd ein Derivat der 4-Pyridyl-essigsäure, die 2-Phenyl-pyridin-4-essigsäure (XI), in einem Arbeitsgang erhalten werden konnte.

Die organischen Lithiumverbindungen reagieren mit heterocyclischen Verbindungen der Pyridinreihe unter Bildung einer intermediären Anlagerungsverbindung an die  $\text{--C=N--}$ -Bindung nach folgendem Schema.

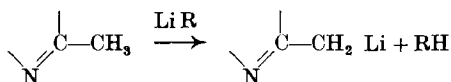


Man erhält also aus dem Zwischenprodukt einerseits durch Hydrolyse die wenig beständigen 2-substituierten 1,2-Dihydroheterocyclen, anderseits beim Erwärmen unter Abspaltung von Lithiumhydrid die entsprechenden 2-substituierten Heterocyclen<sup>2)</sup>.

Befindet sich hingegen in der  $\alpha$ -Stellung des Pyridinkerns eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe, so wird ein Wasserstoffatom dieser Gruppe durch Lithium ersetzt. So erhielten Ziegler und Zeiser<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Picolin, bzw. Chinaldin mit lithiumorganischen Verbindungen das  $\alpha$ -Picolyl-lithium, bzw. das Chinaldyl-lithium.

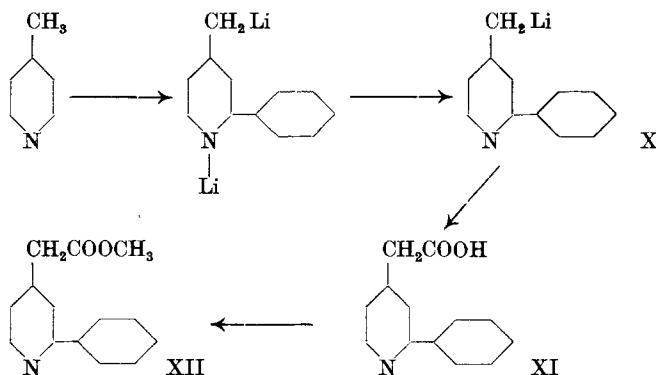
<sup>1)</sup> G. Wittig, Z. ang. Ch. **53**, 241 (1940).

<sup>2)</sup> K. Ziegler und H. Zeiser, A. **485**, 179 (1931).



Durch Einwirkung von festem  $\text{CO}_2$  auf lithium-organische Verbindungen gelingt es in vielen Fällen, Carbonsäuren in guten Ausbeuten darzustellen<sup>1)</sup>. So kann Nicotinsäure aus 3-Brom-pyridin über 3-Pyridyl-lithium in einer Ausbeute von ca. 70% erhalten werden<sup>2)</sup>.

Da sich  $\gamma$ -Picolin bezüglich der Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe ähnlich verhält wie  $\alpha$ -Picolin, erwarteten wir beim Umsatz von  $\gamma$ -Picolin mit Phenyllithium folgende Reaktion:



Es zeigte sich, dass die Reaktion tatsächlich den erwarteten Verlauf nahm; jedoch scheint bereits während der Reaktion oder während des nachfolgenden Erhitzens in ätherischer Lösung eine Abspaltung von Lithiumhydrid einzutreten, während in anderen Fällen Erhitzen auf 90–100° im Rohr erforderlich ist<sup>3)</sup>. Liess man nun auf die so erhaltene Verbindung X festes Kohlendioxyd einwirken, so erhielt man nach der Aufarbeitung 2-Phenyl-homoisonicotinsäure (XI) vom Smp. 245–246° in einer Ausbeute von 16% der Theorie, bezogen auf das angewandte Phenyllithium.

Die 2-Phenyl-homoisonicotinsäure ergibt, mit Diazomethan umgesetzt, in quantitativer Ausbeute den Methylester XII, der aus Ligroin umkrystallisiert bei 78–79° schmilzt.

### Experimenteller Teil.

#### Isonicotinsäure-methylester (III)<sup>4)</sup>.

Das Hydrochlorid des Isonicotinsäurechlorids vom Smp. 163–164°<sup>5)</sup>, dargestellt aus 10 g sorgfältig getrockneter Isonicotinsäure (I)<sup>6)</sup>, wurde in der Kälte mit 50 cm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> H. Gilman, Org. Chemistry, 2. Aufl., Bd. I, S. 538.

<sup>2)</sup> H. Gilman und S. M. Spatz, Am. Soc. **62**, 446 (1940).

<sup>3)</sup> K. Ziegler und H. Zeiser, loc. cit.

<sup>4)</sup> E. Späth und H. Spitzer, B. **59**, 1477 (1926).

<sup>5)</sup> E. Späth und H. Spitzer, loc. cit.; A. Dornow, B. **73**, 185 (1940); G. R. Clemo und E. Hoggarth, Soc. **1941**, 41.

<sup>6)</sup> J. P. Wibaut und J. F. Arens, loc. cit.

absolutem Methylalkohol übergossen, die Suspension kurz am Rückfluss gekocht und dann mit 2-n. Sodalösung versetzt. Dann wurde zweimal ausgeäthert, die Ätherlösungen mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Ausbeute an Methylester IV vom Sdp. 100°/15 mm (Lit.<sup>1)</sup>, 104°/21 mm) beträgt ca. 80% der Theorie, berechnet auf die angewandte Isonicotinsäure.

#### Isonicotinsäure-amid (IV)<sup>1)2)</sup>.

35 g Isonicotinsäuremethylester werden mit 60 cm<sup>3</sup> konz. wässrigem Ammoniak vermischt. Es bilden sich zwei Schichten, welche sich nach längerem Schütteln (5—10 Minuten) ineinander lösen. Aus dieser homogenen Lösung krystallisieren beim Stehen 28 g Säureamid in weissen Nadeln aus. Sie werden nach dem Abnutschen mit 15 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak nachgewaschen. Weitere 2 g werden beim langsamen Eindampfen des Filtrats mit weiteren 15 cm<sup>3</sup> Ammoniak erhalten. Das Säureamid zeigt nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 153—155° (Lit.<sup>1)</sup> 155,5—156°). Zur weiteren Verwendung wird das rohe Amid im Vakuum (12 mm) bei 90° über Calciumchlorid getrocknet.

#### Isonicotinsäure-nitril (V)<sup>3)</sup>.

5 g Isonicotinsäure-amid wurden mit 8 g Phosphorpentoxyd verrieben und in einem Säbelkolben einige Stunden bei 25 mm auf 160—180° erhitzt, wobei das gebildete Nitril als rasch erstarrende Flüssigkeit überdestillierte. Der Rückstand wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert und der Äther nach Trocknen über Calciumchlorid abdestilliert. Die so erhaltene kleine Menge Nitril wurde mit dem Destillat vereinigt. Die Gesamtausbeute an Isonicotinsäure-nitril vom Smp. 79° betrug 55% der Theorie.

Pikrat: Eine kleinere Menge des Nitrils wurde in etwas Alkohol gelöst und mit einer konz. alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Es fiel sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Alkohol den Zersp. 230° zeigte.

3,59 mg Subst. gaben 0,701 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (27°, 721 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> Ber. N 21,02 Gef. N 21,07%

#### 4-Aminomethyl-pyridin (VI)<sup>4)</sup>.

5 g Isonicotinsäure-nitril wurden in 100 cm<sup>3</sup> bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol gelöst, mit Raney-Nickel, dargestellt nach Mozingo<sup>5)</sup>, versetzt und 4 Stunden bei 70° und einem Wasserstoffdruck von 85 Atm. hydriert. Nach dem Erkalten wurde durch ein mit Tierkohle gedichtetes Filter vom Katalysator abfiltriert, mit heissem Methylalkohol nachgewaschen und der Hauptteil des Alkohols auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum (12 mm) fraktioniert, wobei zwischen 120—125° 3,5 g (70% der Theorie) 4-Aminomethyl-pyridin als farbloser Sirup von eigenartigem Geruch übergingen. Das Amin trübt sich an der Luft durch Kohlendioxyd-Aufnahme.

Pikrat: Einige Tropfen des Amins wurden in eine konz. alkoholische Pikrinsäurelösung eingetragen, wobei das Pikrat als gelber Niederschlag ausfiel. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man gelbe Krystalle vom Zersp. 179—180°.

4,356 mg Subst. gaben 6,76 mg CO<sub>2</sub> und 1,29 mg H<sub>2</sub>O

2,78 mg Subst. gaben 0,510 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 745 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> Ber. C 42,73 H 3,29 N 20,77%

Gef. „ 42,35 „ 3,31 „ 20,67%

<sup>1)</sup> L. Ternajgo, M. 21, 451 (1900).

<sup>2)</sup> Vgl. auch D. G. Leis und B. C. Curran, Am. Soc. 67, 79 (1945).

<sup>3)</sup> H. Camps, loc. cit.

<sup>4)</sup> Vgl. H. G. Kolloff und J. H. Hunter, loc. cit.; R. Graf, loc. cit.

<sup>5)</sup> R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris und K. Folkers, Am. Soc. 65, 1013 (1943).

## N-(4-Picolyl)-harnstoff (VIII).

In eine Lösung von 1 g Kaliumcyanat in 3 cm<sup>3</sup> Wasser wurden einige Tropfen 4-Aminomethyl-pyridin eingetragen und mit verdünnter HCl neutralisiert. Nach einigen Tagen krystallisierten farblose Nadeln aus, die nach Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus wenig Wasser den Smp. 190—192° zeigten.

1,30 mg Subst. gaben 0,327 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 736 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 27,80 Gef. N 27,90%

## Isonicotinthiolsäure-methylester (IX).

Isonicotinsäurechlorid-hydrochlorid, dargestellt aus 10 g Isonicotinsäure, wurde mit 200 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol versetzt und 20 cm<sup>3</sup> Pyridin zugegeben. Die so erhaltene Lösung wurde auf 5° abgekühlt und Methylmercaptan, dargestellt aus 35 g Iso-methylthioharnstoff-sulfat<sup>1)</sup>, eingeleitet. Das Gefäß wurde sodann gut verschlossen und 24 Stunden mechanisch geschüttelt. Nach Versetzen mit verdünnter Natronlauge wurde ausgeäthert, der Ätherrückstand auf dem Wasserbad vom überschüssigen Methylmercaptan und vom Benzol befreit und das Pyridin im Vakuum (12 mm) bei 60° abdestilliert. Nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand krystallin. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man 8 g (70% der Theorie, bezogen auf angewandte Isonicotinsäure) farblose Nadeln vom Smp. 50—51°. Der Siedepunkt des Thiolesters liegt bei 120—122° (14 mm).

4,401 mg Subst. gaben 8,85 mg CO<sub>2</sub> und 1,78 mg H<sub>2</sub>O

4,610 mg Subst. verbrauchten 2,99 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>-Lösung

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ONS Ber. C 54,88 H 4,61 S 20,93%

Gef. „ 54,87 „ 4,53 „ 20,80%

Pikrat: Beim Eintropfen einer alkoholischen Lösung des Thiolesters in eine konz. alkoholische Pikrinsäurelösung bildet sich sofort ein gelber Niederschlag. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man lange, strahlenförmig angeordnete Nadeln, die ohne Zersetzung bei 145—146° schmelzen.

3,20 mg Subst. gaben 0,410 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 740 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S Ber. N 14,66 Gef. N 14,34%

## 4-Pyridyl-carbinol (VII).

a) Aus 4-Aminomethyl-pyridin (VI)<sup>2)</sup>.

3,5 g 4-Aminomethyl-pyridin wurden unter gelindem Erwärmen und häufigem Umschütteln mit 75 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Salzsäure und frisch gefälltem Silbernitrit, dargestellt aus 7 g Silbernitrat mit überschüssigem Natriumnitrit, versetzt. Nach nochmaliger Zugabe der gleichen Menge Salzsäure wird vom entstandenen Silberchlorid abfiltriert, vorsichtig zur Trockne eingedampft, mit 2-n. Natronlauge alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Beim Fraktionieren des Ätherrückstandes im Vakuum wurden 2,3 g (65% der Theorie) einer schwach pyridinartig riechenden Flüssigkeit vom Sdp. 140—142°/12 mm erhalten. Die Substanz kann durch Lösen in heissem Petroläther und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum krystallisiert erhalten und durch Einengen der Petrolätherlösung im Vakuum bis zum Einsetzen der Krystallisation gereinigt werden. Beim Absaugen krystallisiert aus dem Filtrat eine weitere Menge sehr reinen Alkohols vom Smp. 41° aus.

Pikrat: In eine konz. alkoholische Pikrinsäurelösung gibt man einen Tropfen des öligen, rohen Alkohols, wobei das Pikrat des 4-Pyridyl-carbinols als gelbe Substanz ausfällt. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man prachtvolle, gelbe Spiesse vom Smp. 165—166°.

4,070 mg Subst. gaben 6,42 mg CO<sub>2</sub> und 0,97 mg H<sub>2</sub>O

3,32 mg Subst. gaben 0,494 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 736 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 42,61 H 2,98 N 16,57%

Gef. „ 43,04 „ 2,67 „ 16,56%

<sup>1)</sup> Org. Synth. Coll. Vol II, S. 345.

<sup>2)</sup> R. Graf, loc. cit.; C. Niemann, R. N. Lewis und J. T. Hays, loc. cit.

## b) Aus Isonicotinthiolsäure-methylester (IX).

Ca. 15 g *Raney-Nickel*, dargestellt nach *Mozingo*<sup>1)</sup> wurden in 200 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 24 Stunden unter 100 Atm. Wasserstoffdruck bei Zimmertemperatur geschüttelt. Zu diesem so vorbehandelten Nickel gab man unter mechanischem Rühren eine Lösung von 3,45 g Isonicotinthiolsäure-methylester, wobei sich die Lösung unter Gasentwicklung auf 30—40° erwärmte. Nach weiterem, 3—4-stündigem Rühren war die Reaktion beendet. Eine Probe der alkoholischen Lösung enthielt, zur Trockne eingedampft, keinen Schwefel mehr. Es wurde nun vom Nickel abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und das Nickel noch dreimal mit dem abdestillierten Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Lösungen wurden vereinigt, der Alkohol abdestilliert und der ölige Rückstand im Vakuum (12 mm) fraktioniert. Bei 120—142° destillierten 2,3 g eines farblosen Öls, das sofort erstarrte und den Smp. 40—41° zeigte. Eine Mischprobe mit dem aus 4-Aminomethylpyridin erhaltenen 4-Pyridyl-carbinol zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Pikrat, wie oben beschrieben dargestellt, schmolz bei 165—166° und zeigte keine Schmelzpunkts-erniedrigung mit dem nach Methode a) erhaltenen Präparat.

## 2-Phenyl-homo-isonicotinsäure (XI).

Zu einer Lösung von Phenyllithium in Äther, bereitet aus 3,2 g Lithium<sup>2)</sup>, wurden 21 g  $\gamma$ -Picolin (1 Mol pro Mol Phenyl-Li) zugegeben, wobei die Lösung zum Sieden kam. Die Lösung wird noch 10 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei sie sich dunkelrot färbt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit einem grossen Überschuss an fein zerstoßenem festem Kohlendioxyd versetzt. Nach dem Abfiltrieren des Äthers wird der Rückstand mit Wasser versetzt und erneut mit Äther ausgezogen. Die wässrige Schicht, etwa 500 cm<sup>3</sup>, wird durch ein mit Tierkohle gedichtetes Filter gesaugt, um sie von harzigen Bestandteilen zu befreien. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und vorsichtig tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt, wobei die 2-Phenyl-homo-isonicotinsäure als weisser, voluminöser Niederschlag ausfällt. Nach dem Trocknen im Vakuum bleiben 3,5 g (16% der Theorie, bezogen auf Phenyl-Li) eines gelblichen Körpers vom Smp. 210°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Säure in weissen Krystallen vom Smp. 243—246°.

Aus den ätherischen Auszügen kann noch etwas  $\gamma$ -Picolin zurückgewonnen werden.

4,731 mg Subst.	gaben 12,784 mg CO <sub>2</sub>	und 2,270 mg H <sub>2</sub> O
3,826 mg Subst.	gaben 0,220 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(24°, 743 mm)
C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 73,22	H 5,20 N 6,57%
	Gef. „ 73,74	„ 5,37 „ 6,46%

## 2-Phenyl-homo-isonicotinsäure-methylester (XII).

1,7 g 2-Phenyl-homo-isonicotinsäure werden mit einer frisch dargestellten Lösung von Diazomethan in Äther versetzt, wobei Stickstoffentwicklung eintritt. Die Mischung wird 24 Stunden stehen gelassen, wobei sich alles löst. Nach Abdampfen des Äthers im Vakuum bleiben 1,7 g verfilzter Krystallnadeln zurück. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Methylesters liegt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 78—79°.

4,289 mg Subst.	gaben 11,675 mg CO <sub>2</sub>	und 2,250 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 74,01	H 5,77%
	Gef. „ 74,28	„ 5,87%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA-Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel), z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der Chemischen Anstalt.

<sup>1)</sup> R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris und K. Folkers, loc. cit.

<sup>2)</sup> G. Wittig, loc. cit.

## Zusammenfassung.

1.  $\gamma$ -Pyridyl-carbinol wurde in guter Ausbeute durch reduktive Entschwefelung von Isonicotin-thiolsäure-methylester mit *Raney*-Nickel erhalten. Es erwies sich als identisch mit einem auf bekanntem Wege dargestellten Präparat.

2. Durch Umsatz von  $\gamma$ -Picolin mit Phenyl-Lithium und Behandeln des so erhaltenen Produkts mit  $\text{CO}_2$  konnte 2-Phenyl-pyridin-4-essigsäure dargestellt werden.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

## 87. Über die kolorimetrische Bestimmung der Stöchiometrie einiger Farbkomplexe

von Yvonne Schaeppi und W. D. Treadwell.

(7. II. 48.)

Im Folgenden soll über die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung einiger Farbkomplexe berichtet werden, welche durch Messung des Maximums der Farbstärke in Mischungen der farberzeugenden Komponenten mit konstanter Gesamtkonzentration erhalten worden sind. In günstigen Fällen dürfte es auch möglich sein, aus der Verflachung des Extinktionsverlaufes beim Maximum einen Wert für die Dissoziationskonstante des reversibel entstehenden Farbkomplexes abzuleiten.

Mischt man ein Kation K und ein Anion A von gleicher molarer Konzentration in variablen Volumenverhältnissen  $x : (a-x)$  bei konstantem Mischungsvolumen  $a$ , so lässt sich in zahlreichen Fällen das Mischungsverhältnis mit der maximalen Farbstärke recht genau bestimmen und die zugehörige stöchiometrische Zusammensetzung des Komplexes angeben, wie die folgende Betrachtung zeigt:

Wenn das Kation K mit dem Anion A den Komplex  $\text{K}_m\text{A}_n$  bildet, so misst:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^m \cdot \left(\frac{a-x}{a}\right)^n = y \quad (1)$$

die Bildungstendenz des Komplexes und liefert damit auch ein relatives Mass für die Farbstärke, welche die Mischung zu bilden vermag. Für das Maximum von  $y$  liefert  $dy/dx = 0$  den zugehörigen Wert von:

$$x = a \left( \frac{m}{m+n} \right) \quad (2)$$