

Isolierung von Actidion. Die 0,65 g Chloroform-Methanol-Eluate des Chromatogramms an Aluminiumoxyd (s. oben) wurden in einem automatischen Gegenstromverteilungsapparat über 48 Stufen verteilt, wobei man als Lösungsmittel ein Gemisch von 55 Volumteilen Tetrachlorkohlenstoff, 55 Volumenteilen Chloroform, 75 Volumenteilen Methanol und 25 Volumenteilen Wasser verwendete. Die Fraktionen 19–30 enthielten 139 mg eines ölichen Produktes, aus dem durch Lösen in 5 cm³ Äther und Impfen mit einem authentischen Vergleichspräparat 32 mg Actidion kristallisierten, das nach Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther bei 103–109° schmolz, mit dem Vergleichspräparat keine Smp.-Erniedrigung gab und mit diesem auch auf Grund seines IR.-Absorptionspektrums identisch war.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule (Leitung *W. Manser*) ausgeführt; das IR.-Absorptionspektrum verdanken wir Hrn. Prof. *H. H. Günthard*.

Zusammenfassung.

Aus Kulturfiltrat und Mycel eines *Streptomyces viridochromogenes* oder *Streptomyces olivochromogenes* nahestehenden Streptomyceten wurde neben Actidion eine neutrale, farblose, kristalline Verbindung C₃₀H₄₈O₉, das Nonactin, isoliert, die chemisch wenig reaktiv ist und gegenüber den untersuchten Mikroorganismen unwirksam oder nur schwach wirksam war.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel.

Institut für spezielle Botanik und
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

175. Stabilität und Kinetik bei Komplexbildungsreaktionen.

IV.¹⁾ Austauschversuche mit N,N-Di-n-propyl-dithiocarbamat-Metall-Komplexen

von **W. Regenass, S. Fallab und H. Erlenmeyer.**

(18. VIII. 55.)

N,N-Di-n-propyl-dithiocarbaminsäure bildet mit einer Reihe von Schwermetallionen Komplexverbindungen, die sich als Festkörper von der Formel NiR₂²⁾, ZnR₂, CuR₂ und CoR₃³⁾ isolieren lassen⁴⁾.

¹⁾ I. *P. G. Läuger, S. Fallab & H. Erlenmeyer*, Helv. **37**, 1050 (1954); II. *P. G. Läuger, S. Fallab & H. Erlenmeyer*, Helv. **38**, 92 (1955); III. *H. Brintzinger, S. Fallab & H. Erlenmeyer*, Helv. **38**, 557 (1955).

²⁾ R[–] = (n-C₃H₇)₂NCSS[–].

³⁾ Bei der Herstellung des Cobalt-Komplexes aus Cobalt(II)-Salzen erfolgt in Lösung stets eine Umsetzung mit dem Luftsauerstoff, so dass bei der Aufarbeitung CoR₃ als Festkörper isoliert wird.

⁴⁾ *L. Malatesta*, Gazz. chim. ital. **70**, 541 (1940); *H. J. Cavell & S. Sudgen*, J. chem. Soc. **1935**, 625.

Magnetoochemische Messungen ergaben, dass die Komplexe NiR_2 und CoR_3 diamagnetisch sind¹⁾. *J. E. Johnson & N. F. Hall²⁾* berichten über Versuche, in denen das Verhalten von NiR_2 gegenüber ^{65}Ni untersucht wurde. Bei solchen Austauschversuchen in Aceton erwies sich der Ni^{2+} -Komplex als so beständig, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen innerhalb von 60 Min. praktisch kein Austausch erfolgte.

Von besonderem Interesse war alsdann die weitere Beobachtung von *Johnson & Hall²⁾*, dass auf einen Zusatz von NH_3 zu dem gleichen System ein Austausch des komplex gebundenen Ni mit dem freien ^{65}Ni der Lösung sofort eintritt.

Diese ungewöhnlichen Verhältnisse veranlassten uns, die Reaktivität der angegebenen Ni^{2+} -, Zn^{2+} -, Cu^{2+} - und Co^{3+} -Komplexe in Lösung mit Hilfe von spektrophotometrischen Methoden zu untersuchen.

Als erstes interessierten uns Eigenschaften und Zusammensetzung der beim Auflösen der Komplexverbindungen in Aceton sich bildenden komplexen Partikel.

NiR_2 hat 2 Absorptionsmaxima bei 3330 und 3900 Å mit $\log \varepsilon = 4,5$ und 3,8 (A, Fig. 1). Job-Reihen bei beiden Maxima ergaben die Zusammensetzung NiR_2 .

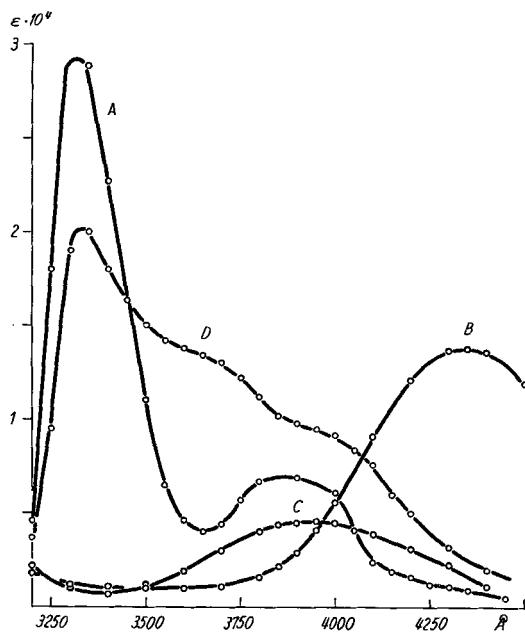


Fig. 1.

¹⁾ *L. Cambi & L. Szegö*, Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 2593 (1931); *L. Cambi & C. Coroselli*, Gazz. chim. ital. **66**, 779 (1936).

²⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2344 (1948).

Die ZnR_2 -Lösung zeigt ein schwaches Absorptionsmaximum bei 3300 \AA mit $\log \varepsilon = 2,2$, ist also praktisch farblos. Über die Zusammensetzung in Lösung war demnach mit optischen Methoden nichts in Erfahrung zu bringen.

Der Festkörper CuR_2 ergibt in Aceton gelöst das Absorptionspektrum B (Fig. 1) mit $\lambda_{\max} = 4350 \text{ \AA}$ und $\log \varepsilon = 4,1$. Aus den *Job*-Reihen lässt sich aber entnehmen, dass offenbar in Abweichung von den bisher beschriebenen Verbindungen im Falle des Kupferkomplexes die beiden Formen CuR_2 und CuR^+ in Lösung nebeneinander existieren. Fügt man zu einer solchen Lösung Cu^{2+} hinzu, so wird entsprechend dem Gleichgewicht (1) vorwiegend die 1:1-Form (Ab-



sorptionsspektrum C mit $\lambda_{\max} = 3950 \text{ \AA}$ und $\log \varepsilon = 3,7$) ausgebildet.

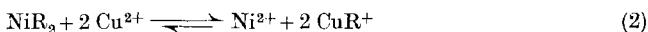
CoR_3 hat in Lösung ein Absorptionsmaximum bei 3330 \AA , $\log \varepsilon = 4,3$ (D, Fig. 1). Aus *Job*-Reihen, gemessen bei 3350 , 3650 , 3700 und 4100 \AA , ergab sich, dass der Cobalt-Komplex in Lösung einheitlich als CoR_3 vorliegt.

Es konnte gezeigt werden, dass bei den untersuchten Komplexen NiR_2 , CuR_2 , CuR^+ und CoR_3 die Absorptionen konzentrationsgetreu waren.

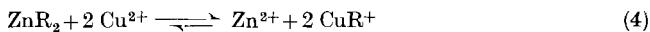
Sodann liess sich aus vergleichenden Leitfähigkeitsmessungen an 10^{-3}-m . Lösungen – einmal mit den vier erwähnten Komplexen und sodann mit Lösungen der reinen Metallperchlorate – entnehmen, dass in den Lösungen der Komplexverbindungen vorwiegend „neutrale“, d. h. ungeladene Komplexpartikel vorliegen.

Die weiteren Versuche wurden unternommen, um durch Austauschreaktionen zwischen Komplexen und Fremdionen etwas über die Dissoziationsgleichgewichte der Komplexe und ihre Beteiligung am Mechanismus eines solchen Ionenaustausches zu erfahren.

Zu einer Lösung von NiR_2 in Aceton wurde eine äquivalente Menge von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ gegeben und während einiger Zeit die Absorptionsbande des Nickel-Komplexes beobachtet. Nach ca. 60 Sek. hat sich die Lage des Austauschgleichgewichts (2)



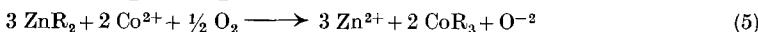
praktisch vollständig nach rechts verschoben. Das im Hinblick auf die Versuche von *Johnson & Hall*¹⁾ mit ^{65}Ni überraschende Resultat veranlasste uns, weitere Austauschreaktionen zu untersuchen.



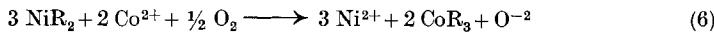
Die Reaktionen in den Gleichgewichten (3) und (4), die zu NiR_2 bzw. CuR^+ führen, verlaufen praktisch quantitativ und wohl momen-

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 2344 (1948).

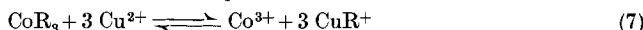
tan, da wir nach der ersten Messung, d. h. nach 30 Sek., keine Veränderung der Absorptionsspektren mehr beobachten konnten.



Die Austauschreaktion (5) verläuft gleichfalls unmessbar rasch und vollständig.

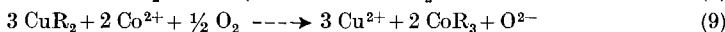


Die Austauschreaktion (6) war spektrophotometrisch nicht gut zu verfolgen, da die Absorptionsbanden von NiR_2 und CoR_3 an der gleichen Stelle liegen. Immerhin kann auf Grund der unveränderten Höhe der NiR_2 -Absorptionsbande gesagt werden, dass nach 20 Std. kein messbarer Austausch stattgefunden hat. Es gelang auch nicht, die Reaktion durch Zusatz von NH_3 zu katalysieren.



Von den weiteren untersuchten Austauschgleichgewichten war bei (7) die Einstellung langsam. Wir beobachteten die Abnahme der CoR_3 -Bande. Bei zehnfachem Cu^{2+} -Überschuss betrug die Halbwertszeit ca. 10 Std. NH_3 katalysiert die Reaktion nicht.

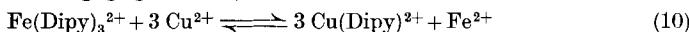
Besonders bemerkenswert ist, dass die CuR^+ -Bildung im Gleichgewicht (1) momentan erfolgt.



Schliesslich versuchten wir noch, in CuR_2 das Cu^{2+} gegen Ni^{2+} und Co^{2+} auszutauschen, gemäss (8) und (9).

Bei 100fachem Überschuss an Ni^{2+} bzw. Co^{2+} war auch nach längerer Zeit keine Umsetzung zu beobachten.

Für die Deutung der Reaktionsmechanismen dieser Austauschreaktionen, auf die wir in einer späteren Mitteilung eingehen werden, war noch wichtig die Beobachtung, dass bei den Austauschreaktionen (2) und (7) die Reaktionsgeschwindigkeiten ausser von der Gesamtionenstärke auch noch von der Grösse des Überschusses an $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ abhängig waren, indem eine Vergrösserung der $[\text{Cu}^{2+}]$ eine Beschleunigung der Reaktionen bewirkte. Diesem Befund bei den vorliegenden Systemen steht die auf einen andersartigen Mechanismus hinweisende Beobachtung gegenüber, dass der Austausch (10) bei einem



zehnfachen Überschuss an Cu^{2+} unimolekular verläuft und durch weitere Vergrösserung der $[\text{Cu}^{2+}]$ nicht mehr zu beschleunigen ist¹⁾.

Experimentelles. Die Komplexe NiR_2 , ZnR_2 , CuR_2 und CoR_3 stellten wir nach *H. J. Cavell & S. Sudgen*²⁾ her. Die Perchloration der Ionen Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} und Co^{2+} erhielten wir bei der Aufarbeitung einer durch Umsetzung der entsprechenden Oxyde oder Carbonate mit der berechneten Menge einer eingestellten wässrigen Perchlorsäure erhaltenen Lösung.

¹⁾ *H. Brintzinger, S. Fallab & H. Erlenmeyer, Helv. 38, 557 (1955).*

²⁾ *J. chem. Soc. 1935, 625.*

Für die *Job*-Reihen benötigten wir ein Reagens, das den Thiocarbamat-Rest in formelrichtiger Zusammensetzung enthält. Da Kalium-N,N-Di-n-propyl-dithiocarbamat sehr schwer rein darzustellen war, benutzten wir hiefür den farblosen Zink-Komplex, der, wie die Austauschversuche zeigten, wesentlich weniger stabil ist als die anderen Komplexe. Als Lösungsmittel verwendeten wir für sämtliche Versuche über KMnO_4 destilliertes Aceton. Die *Job*-Reihen erhielten wir durch Mischen von ZnR_2 mit dem entsprechenden Perchlorat, so dass

$$\frac{1}{2} |\text{ZnR}_2| + |\text{Me}^{2+}| = 10^{-4}$$

Von solchen Mischungen wurde die Absorption bei verschiedenen Wellenlängen gemessen.

Die Konzentration der Lösungen der in Fig. 1 dargestellten Absorptionsspektren beträgt 10^{-4} -m. Über die Ausgangskonzentrationen der in den beschriebenen Austauschversuchen verwendeten Komplexe MeR_n^{n+} orientieren folgende Angaben: $5 \cdot 10^{-5}$ -m. in (2), (3), (4), (5) und (6); $6 \cdot 10^{-5}$ -m. in (7); $2 \cdot 10^{-4}$ -m. in (1), (8) und (9); 10^{-4} -m. in (10).

Das zweite Metallion wurde immer in Form des Perchlorats hinzugegeben. Wo im Text keine spezielle Angabe gemacht ist, wurde das Austauschgleichgewicht mit äquivalenten Mengen untersucht. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Unicam-Spektrophotometer SP 500, die Leitfähigkeitsmessungen mit einem Metrohm-Konduktometer E 182 durchgeführt.

SUMMARY.

The kinetics of exchange reactions with the Zn^{2+} -, Ni^{2+} -, Co^{3+} - and Cu^{2+} -complexes of N,N-Di-n-propyl-dithiocarbamate in acetone have been studied.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

176. Eine neue Synthese von Bufotenin und verwandten Oxy-tryptaminen.

40. Mitteilung über Mutterkornalkaloide¹⁾

von A. Stoll, F. Troxler, J. Peyer und A. Hofmann.

(25. VIII. 55.)

I. Einleitung.

Seit der Identifizierung des im Serum der Säugetiere enthaltenen vasokonstriktorischen Faktors, des Serotonin, als 5-Oxy-tryptamin durch *M. M. Rapport*²⁾ begegnet die Gruppe der Oxy-tryptamine sowohl von pharmakologischer als auch von chemischer Seite wachsendem Interesse. Das N-Dimethyl-Derivat des Serotonin, das 5-Oxy-N,N-dimethyl-tryptamin, ist unter dem Namen Bufotenin als Bestandteil des Krötengiftes schon seit längerer Zeit bekannt³⁾.

¹⁾ 39. Mitteilung, *Helv.* **38**, 585 (1955).

²⁾ *M. M. Rapport, A. A. Green & I. H. Page*, *Science* **108**, 329 (1948); *J. biol. Chemistry* **176**, 1243 (1948); *M. M. Rapport*, *J. biol. Chemistry* **180**, 961 (1949). Enteramin [*V. Erspanier & B. Asero*, *Nature* **169**, 800 (1952)] und Thrombocytin [*M. Rand & G. Reid*, *Nature* **168**, 385 (1951)] haben sich mit Serotonin identisch erwiesen.

³⁾ *H. Wieland, W. Konz & H. Mittasch*, *Liebigs Ann. Chem.* **513**, 1 (1934).