

## Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): In einem 500-ml-Dreihalskolben läßt man zu 150 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus zwei Tropftrichtern 0.1 mol (12.5 g) (1) in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.1 mol (16.3 g)  $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter starkem Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  tropfen. Nach der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück bleibt ein hellbrauner Festkörper, der aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert wird.  $\text{Fp} = 140$  bis  $142^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 27. September 1976 [Z 566]

- [1] R. Graf, DBP 1000807 (1957); Chem. Abstr. 54, 1555 (1960).  
 [2] Herrn Dr. E. Niecke, Göttingen, danken wir für NMR-Messungen.

## Komplexbildung mit Tetraazacycloalkan-N,N',N'',N'''-tetraessigsäuren in Abhängigkeit von der Ringgröße<sup>[\*\*]</sup>

Von Hermann Stetter und Wolfram Frank<sup>[\*]</sup>

Durch Umsetzung von 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan<sup>[1,2]</sup>, 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan<sup>[1]</sup> und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan<sup>[1]</sup> mit Chloressigsäure in wäßrig-alkalischem Medium haben wir 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-N,N',N'',N'''-tetraessigsäure (1) [Fp des Trishydrochlorids  $222^\circ\text{C}$  (Zers.)], 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan-N,N',N'',N'''-tetraessigsäure (2) [Fp des Trishydrochlorids  $185^\circ\text{C}$  (Zers.)] und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-N,N',N'',N'''-tetraessigsäure (3) [Fp =  $310^\circ\text{C}$  (Zers.)] dargestellt.

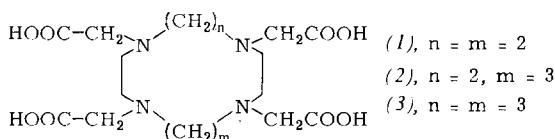


Tabelle 1. Basizitäts- und Stabilitätskonstanten [ $\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 0.1 N KCl] einiger Komplexe der Verbindungen (1) bis (3). Zum Vergleich sind die Werte für Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) [4, 5] und 1,2-Diaminocyclohexan-N,N'-tetraessigsäure (CyDTA) [6] angegeben.

(1)	(2)	(3)	EDTA	CyDTA
$\text{pK}_{\text{Cu}}$	19.06	17.29	18.60	18.30
$\text{pK}_{\text{Ni}}$	17.25	15.75	15.26	18.40
$\text{pK}_{\text{Co}}$	18.42	14.98	15.00	16.10
$\text{pK}_{\text{Zn}}$	18.90	14.42	15.81	16.10
$\text{pK}_{\text{Pb}}$	19.89	15.63	14.73	18.20
$\text{pK}_{\text{Cd}}$	19.08	16.54	15.53	16.40
$\text{pK}_{\text{Mg}}$	11.03	6.36	3.02	9.12
$\text{pK}_{\text{Ca}}$	15.85	8.06	9.48	11.00
$\text{pK}_{\text{Sr}}$	12.80	11.70	6.15	8.80
$\text{pK}_{\text{Ba}}$	—	7.24	4.32	7.78
$\text{pK}_{\text{H}_4\text{Y}}$	4.41	3.28	3.46	2.00
$\text{pK}_{\text{H}_3\text{Y}}$	4.54	4.59	4.31	2.67
$\text{pK}_{\text{H}_2\text{Y}}$	9.73	9.18	9.75	6.13
$\text{pK}_{\text{H}_1\text{Y}}$	11.36	11.22	11.07	10.26
				11.70

Die Abtrennung der anorganischen Salze gelang mit dem stark basischen Ionenaustauscher DOWEX 2X8.

Das Komplexbildungsvermögen von (1), (2) und (3) wurde durch potentiometrische Titration nach der von G. Schwarzenbach entwickelten Methode<sup>[3, 4]</sup> bestimmt. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse. Danach ist (1) mit einem  $\text{pK}$ -Wert von 15.85

[\*] Prof. Dr. H. Stetter, Dipl.-Chem. W. Frank

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

der stärkste bisher bekannte Komplexbildner für Calcium. Bei (2) fällt die Stabilität des Strontiumkomplexes ( $\text{pK} = 11.70$ ) verglichen mit den übrigen Erdalkalimetallkomplexen auf, während sich (3) durch unterschiedliche Komplexbildung mit Magnesium und Calcium auszeichnet.

Eingegangen am 6. August 1976 [Z 529]

## CAS-Registry-Nummern:

- (1): 60239-18-1 / (1)-3HCl: 60239-19-2 / (2): 60239-20-5 /  
 (2)-3HCl: 60239-21-6 / (3): 60239-22-7 /  
 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan: 294-90-6 /  
 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan: 295-14-7 /  
 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan: 295-37-4 / Chloressigsäure: 79-11-8.

[1] H. Stetter u. K. H. Mayer, Chem. Ber. 94, 1410 (1961).

[2] J. E. Richman u. Th. J. Atkins, J. Am. Chem. Soc. 96, 2268 (1974).  
 [3] G. Schwarzenbach u. H. Ackermann, Helv. Chim. Acta 30, 1303 (1947);  
 31, 1029 (1948).

[4] S. Chabereck u. A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc. 74, 6228 (1952).

[5] J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. 97, 6700 (1975).

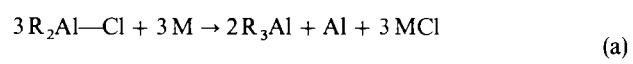
[6] J. H. Holloway u. C. N. Reilly, Analyt. Chem. 32, 249 (1960).

## Die Al—Al-Bindung als leicht zugängliches Strukturelement metallorganischer Verbindungen

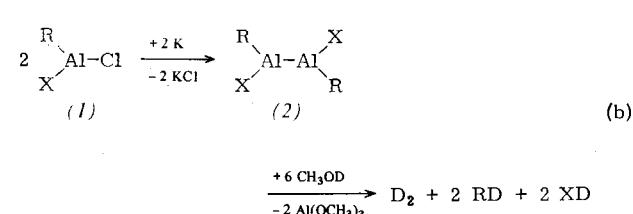
Von Heinz Hoberg und Siegfried Krause<sup>[\*]</sup>

Für das Auftreten von Al—Al-Bindungen gibt es Hinweise<sup>[1]</sup>, jedoch fehlt es nicht an kritischen Anmerkungen, die diesen Verbindungstyp in Frage stellen<sup>[2]</sup>.

Die Stabilität einer Al—Al-Bindung sollte sich durch Substituenten mit (+M)- oder (+I)-Effekt beeinflussen lassen. Tatsächlich fanden wir, daß bei der Enthalogenierung von  $\text{R}(\text{X})\text{Al}-\text{Cl}$  (1),  $\text{X} = \text{R}_2\text{N}$ ,  $\text{R}^1\text{O}$ ,  $\text{R} = \text{R}^1 = i\text{-C}_4\text{H}_9$ , mit Alkalimetallen in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Hexan) die unter Al-Abscheidung verlaufende Umsetzung (a)<sup>[3]</sup> gar nicht oder



nur in untergeordnetem Maße stattfindet. Vielmehr entstehen Al—Al-Einheiten (2), die sich, nach Abfiltrieren von gebildetem Alkalimetallhalogenid und nicht umgesetztem Alkalimetall, bei der Solvolyse mit  $\text{CH}_3\text{OD}$  an der Bildung von Deuterium zu erkennen geben [Gl. (b)].



R	X	D <sub>2</sub> -Bildung [% der nach Gl. (b) ber. Menge]
(a)	$\text{C}_2\text{H}_5$	0
(b)	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	92
(c)	$\text{C}_2\text{H}_5$	0
(d)	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	88
(e)	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	96

[\*] Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. S. Krause  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr