

EGON UHLIG

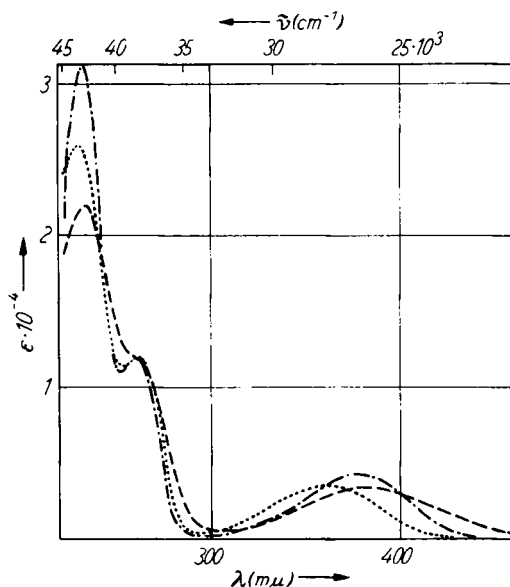
Struktur und Farbigkeit von *N*-Substitutionsprodukten der 2.5-Diamino-terephthalsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 20. November 1959)

Die *N*-Substitutionsprodukte der 2.5-Diamino-terephthalsäure sind im allgemeinen durch drei Absorptionsbanden im Ultravioletten und Sichtbaren ausgezeichnet. Die längstwellige davon reagiert besonders empfindlich auf strukturelle Veränderungen in den Aminogruppen. Aus ihrer Lage kann unter Berücksichtigung der IR-Spektren und der Säureexponenten auf die Struktur der genannten Verbindungen geschlossen werden. Einige neue Derivate der 2.5-Diamino-terephthalsäure werden beschrieben.

Die Spektren der *N*-Substitutionsprodukte der 2.5-Diamino-terephthalsäure sind wie die Spektren der meisten Benzolderivate durch drei Absorptionsbanden im Ultravioletten und Sichtbaren ausgezeichnet. Davon liegt die kürzestwellige, die in der Literatur auch als 2. Primärbande¹⁾ oder A-Bande²⁾ bezeichnet wird, im Gebiet



Abbild. 1. Absorptionsspektren der 2.5-Bis-[β -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure und ihrer Ionen in wässriger Lösung.

— · — · — p_H 2.5 (VII); · · · · · p_H 5.0 (XI); — — — p_H 8.5 (XIII)

Die Kurve für die undissoziierte Säure (VII) ist zwischen 242 und 248 $m\mu$ bzw. zwischen 258 und 265 $m\mu$ nicht gezeichnet, da sie sich in diesen Gebieten mit den beiden anderen Kurven überlagert.

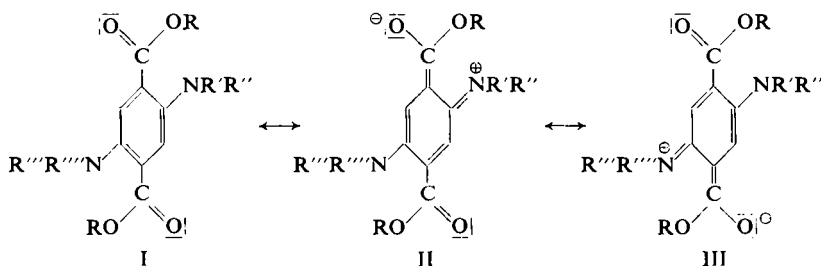
¹⁾ L. DOUB und J. VANDENBELT, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2714 [1947]; **71**, 2414 [1949].

²⁾ C. MOSER und A. KOHLENBERG, J. chem. Soc. [London] **1951**, 804.

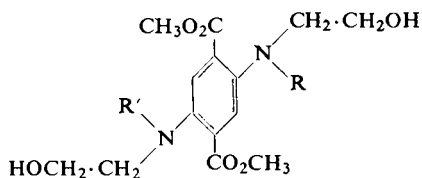
von 230–244 m μ . Sie ist die intensivste des gesamten Spektrums und überlagert sich mit der 1. Primärbande oder B-Bande. Die Überlagerung geht in einigen Fällen soweit, daß die 1. Primärbande nur als Schulter der 2. in Erscheinung tritt. Bei den am Stickstoff einfach substituierten Verbindungen ist das immer dann der Fall, wenn das einsame Elektronenpaar eines der beiden Stickstoffatome nicht durch Protonenanlagerung blockiert wird. So ist bei der 2.5-Bis-[β -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure³⁾ (VII) und auch bei ihrem sauren Anion (XI) die 1. Primärbande ausgebildet, bei dem protonenfreien Anion (XIII) hingegen erscheint sie nur als Schulter der 2. Primärbande (Abbild. 1).

Die erste Primärbande tritt bei den Verbindungen mit sekundären Aminfunktionen in dem engen Wellenlängenbereich von 258–266 m μ auf. Bei der 2.5-Bis-[bis-(β -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure (XVI), die 2 Stickstoffatome mit tertiärer Aminfunktion aufweist, ist sie jedoch stärker bathochrom verschoben (Tab. 1 und Abbild. 3).

Die Sekundärbande oder C-Bande, die schwächste und breiteste der drei Absorptionsbanden, wird im Gebiet von 340–471 m μ beobachtet. Sie bedingt die Farbigkeit der Verbindungen, und ihre im Vergleich zu einfacheren Benzolderivaten stark bathochrome Verschiebung wurde bereits in einer früheren Arbeit⁴⁾ in Anlehnung an die Arbeiten von DOUB und VANDENBELT gedeutet. Danach ist die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden bei Substitutionsprodukten des Benzols besonders groß, wenn Substituenten 1. und 2. Art in einem Molekül vorliegen. Sie wird auf das erhöhte Gewicht polarer Grenzstrukturen (II und III) in diesen Verbindungen und die damit verknüpfte Erniedrigung des 1. Anregungszustandes zurückgeführt.



Diese Annahme wurde durch die Untersuchung der Verbindungen IV bis VI untermauert. In dieser Reihe wird zunächst der eine, dann auch noch der andere Äthanol-



IV: R, R' = H

V: R = H; R' = CH₂·CH₂OH

VI: R, R' = CH₂·CH₂OH

aminrest durch die sperrige Diäthanolamingruppe ersetzt. Infolge der orthoständigen Carboxygruppen sind deshalb in den Verbindungen V und VI sterische Hin-

³⁾ E. UHLIG, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 24 [1956].

⁴⁾ E. UHLIG, Chem. Ber. **91**, 393 [1958].

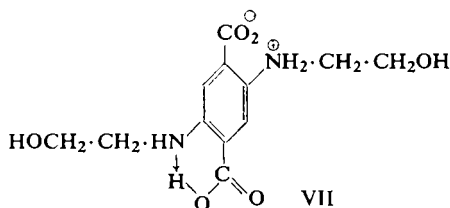
derungen zu erwarten, und die koplanare Lagerung der Aminogruppen, der Carboxygruppen und des aromatischen Kernes, wie sie Bedingung für die Grenzformeln II und III ist, wird erschwert. Die Bedeutung der polaren Grenzstrukturen sollte daher von der Verbindung IV zur Verbindung VI abnehmen, und für die Verbindung IV ist die größte, für die Verbindung VI die geringste bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden zu erwarten. Tatsächlich wurde das Maximum der Sekundärbande für die Verbindungen IV bis VI in Methanol bei 471, 382 und 372m μ gefunden (Tab. 1).

In der oben erwähnten Arbeit⁴⁾ wurde ferner auf den Farbunterschied hingewiesen, den die substituierten 2.5-Diamino-terephthalsäuren und ihre Ester im allgemeinen zeigen. Die weitere Sichtung des Materials ergab nun, daß man die Säuren in 3 Gruppen einteilen kann:

1. Säuren, die gelb sind, deren Ester aber rote Farbe zeigen.
2. Säuren, die wie die zugehörigen Ester rot sind.
3. Farblose Säuren.

Von den Säuren der 1. Gruppe wurde die 2.5-Bis-[β -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure³⁾ (VII) näher untersucht. Sie besitzt im infraroten Spektralgebiet ein Absorptionsmaximum bei 1670/cm und ein weiteres bei 1575/cm. Im zugehörigen Dikaliumsalz tritt dagegen bei 1550 bis 1750/cm nur eine einzige sehr intensive Bande bei 1570/cm auf. Die Absorptionsbande der Säure bei 1670/cm ist daher der C=O-Valenzschwingung einer undissoziierten Carboxylgruppe, die Bande bei 1575 bzw. 1570/cm der entsprechenden Schwingung der ionisierten Carboxylgruppe zuzuordnen.

Die Verbindung VII liegt also im kristallisierten Zustand als Monobetain vor, wobei die Lage der C=O-Valenzschwingung der undissoziierten Carboxylgruppe auf die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zum Aminstickstoff hinweist.



Auch in wäßriger Lösung kann der 2.5-Bis-[β -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure die Monobetainstruktur zugeschrieben werden.

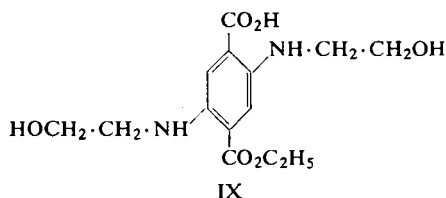
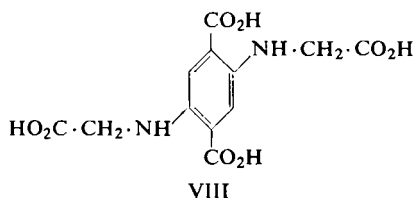
Bei der Abdissoziation des ersten Protons wird nämlich das Maximum der Sekundärbande wie bei der Benzoesäure und den Phthalsäuren¹⁾ hypsochrom verschoben, bei der Abdissoziation des zweiten Protons hingegen rückt das Absorptionsmaximum wie beim Übergang des Aniliniumions in das Anilin nach längeren Wellen (Tab. 1 und Abbild. 1). Für die Monobetainstruktur sprechen ferner die Säureexponenten (Tab. 2).

Der 2.5-Diamino-terephthalsäure selbst und ihren N-Alkylsubstitutionsprodukten, die hinsichtlich der Farbigkeit von Säure und Ester das gleiche Verhalten zeigen wie die Verbindung VII⁵⁾, dürfte ebenfalls eine Monobetainstruktur zukommen.

Kompliziertere Verhältnisse liegen bei den Verbindungen der Gruppe 2 vor, zu der die 2.5-Bis-[carboxy-methylamino]-terephthalsäure (VIII), der 2.5-Bis-[β -hydroxy-

⁵⁾ H. LIEBERMANN, Liebigs Ann. Chem. **404**, 272 [1914].

äthylamino]-terephthalsäure-monoäthylester (IX)⁴⁾ und verschiedene, in der Seitenkette aromatisch substituierte 2,5-Diamino-terephthalsäuren gehören. Die 2,5-Bis-[carboxy-methylamino]-terephthalsäure (VIII) besitzt in wäßriger Lösung ein



Spektrum, das hinsichtlich der Lage der Maxima und der allgemeinen Form dem Spektrum der 2,5-Bis-[β -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure (VII) sehr ähnlich ist (Tab. 1). Dasselbe gilt auch für die Spektren der vergleichbaren Anionen X und XI bzw. XII und XIII (Tab. 1). Man wird deshalb auch für die Verbindung VIII in

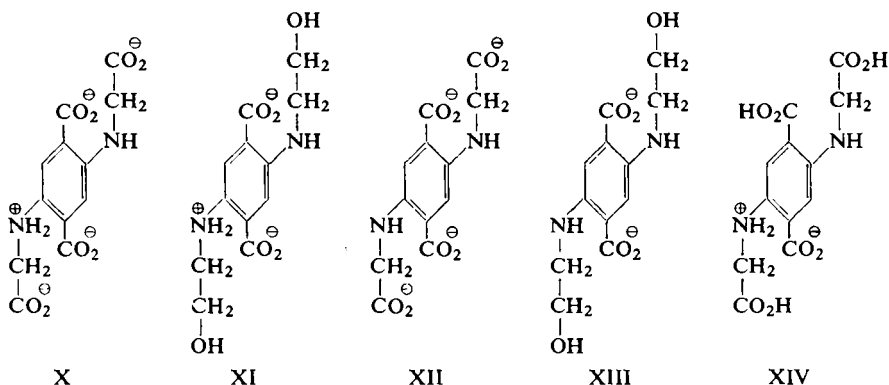
Tab. 1. Absorptionsmaxima von *N*-Substitutionsprodukten der 2,5-Diamino-terephthalsäure im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet

Verbindung	p_H	2. Primärbande		1. Primärbande		Sekundärbande	
		λ (m μ)	log ϵ	λ (m μ)	log ϵ	λ (m μ)	log ϵ
IV	—	243	4.51	Schulter		471	3.71
V	—	232	4.41	262	4.03	382	3.63
VI	—	237	4.18	288	3.79	372	3.29
VII	2.5	233	4.49	261	4.07	379	3.63
VIII	1.0	233	4.51	258	4.07	378	3.65
IX	4.5	233	4.47	261	4.07	379	3.64
IX	—	238	4.47	Schulter		392; 466	3.39; 3.49
IX	7.5	237	4.41	Schulter		407	3.59
X	5.5	230	4.41	260	4.09	362	3.58
XI	5.0	230	4.41	262	4.08	363	3.54
XII	8.5	233	4.35	Schulter		382	3.57
XIII	8.5	234	4.34	Schulter		382	3.53
XVI	3.0	234	4.10	—		279	3.15
XVI	6.5	241	4.12	285	3.75	345	3.16
XVI	9.5	235	4.07	279	3.71	Schulter	

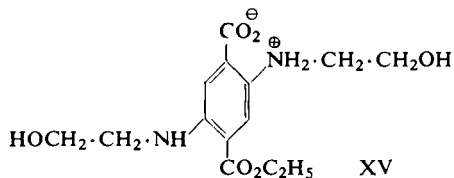
Die Verbindungen IV bis VI wurden in Methanol untersucht, die Verbindung IX (ohne p_H -Angabe) in Äthanol. Die Zuordnung der Absorptionsbanden der Verbindung XVI (p_H 3.0) ist nach den Werten der molaren Extinktion vorgenommen worden.

wäßriger Lösung eine Monobetainstruktur (XIV) annehmen dürfen. Die Säureexponenten stimmen mit dieser Vorstellung überein (Tab. 2). Beim Übergang in den kristallisierten Zustand ändert die 2,5-Bis-[carboxy-methylamino]-terephthalsäure ihre Struktur, wie aus der Farbänderung von Rot nach Gelb hervorgeht. Es liegt dann die echte Carbonsäure VIII vor. Als Beweis hierfür kann das IR-Spektrum in Nujol-suspension angeführt werden: Im Gebiet von 1550 bis 1750/cm tritt eine Absorptionsbande bei 1720/cm, eine weitere bei 1660/cm auf. Diese Banden sind den C=O-Valenzschwingungen der aliphatisch bzw. aromatisch gebundenen Carboxylgruppen zuzuordnen. Im Bereich von 1550 bis 1600/cm hingegen, der für die C=O-Valenzschwingungen der ionisierten Carboxylgruppe charakteristisch ist, tritt kein Maximum auf.

Auch der 2,5-Bis-[β -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure-monoäthylester (IX) kann in 2 tautomeren Formen auftreten (IX und XV). Die reine Betainform ist in der wäßrigen Lösung existent. Man kann das aus der bathochromen Verschiebung der Sekundärbande der Säure beim Übergang in das Anion (Abbild. 2), aus der geringfügigen Verschiebung des Punktes halber Neutralisation von p_H 5.95 nach p_H 6.16 beim Übergang von einer wäßrigen in eine wäßrig-alkoholische (50 Vol.-proz.)



Lösung⁶⁾ und der Ähnlichkeit der Spektren der wäßrigen Lösungen der Verbindungen IX und VII schließen (Tab. 1). In der alkoholischen Lösung hingegen liegen die beiden Tautomeren nebeneinander vor. Aus diesem Grund besitzt die Verbindung IX in alkoholischer Lösung als einziger der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoffe im sichtbaren Spektralgebiet und nahen UV zwei Absorptionsbanden (Abbild. 2). Aus wäßriger Lösung kristallisiert die Verbindung IX in Form des blaßgelben Dihydrates. Das IR-Spektrum zeigt in diesem Fall die für die C=O-Valenzschwingungen einer aromatisch gebundenen Carboxygruppe und einer ionisierten Carboxylgruppe zu erwartenden starken Banden bei 1690 und 1590/cm. Danach liegt also die Betainform vor. Ein schwaches Maximum bei 1660/cm deutet aber auf einen geringen Gehalt an echter Carbonsäure (IX) hin. Das ist insofern verständlich, als das Dihydrat leicht



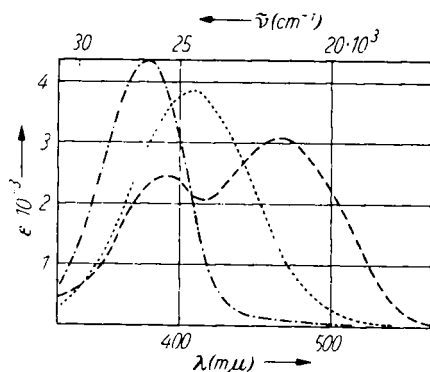
Tab. 2. Säureexponenten von N-Substitutionsprodukten der 2,5-Diamino-terephthalsäure

Verbindung	pK_0	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
VII	—	3.77	6.85	—	—
VIII	—	2.8	3.45	4.40	7.00
IX	2.40	5.95	—	—	—
XVI	2.01	5.07	8.01	—	—

pK_0 : Säureexponenten der quartären Ammoniumionen, die durch Protonenanlagerung an die Aminosäuren entstehen.

⁶⁾ L. MICHAELIS und M. MIZUTANI, Z. physik. Chem. 116, 135 [1925].

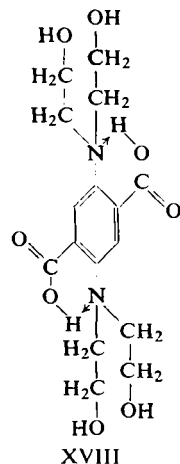
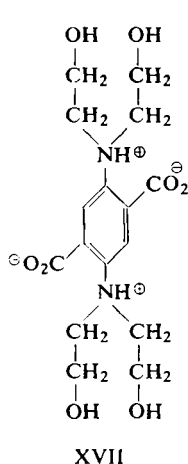
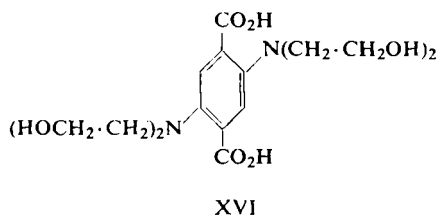
Wasser abspaltet und in den wasserfreien Ester übergeht. Diesen erhält man auch bei der Kristallisation aus Äthanol in Form roter Kristalle. Wahrscheinlich sind in diesen Kristallen, wie in der Mutterlauge, die beiden tautomeren Formen enthalten; denn im IR-Spektrum in Nujolsuspension tritt neben der intensiven, der Carboxylgruppe zugehörigen Bande bei 1660/cm auch die für die Betainform charakteristische Bande bei 1590/cm deutlich in Erscheinung.



Abbild. 2. Absorptionsspektren des 2.5-Bis-[β-hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure-monoäthylesters (IX) und seines Ions

— in 96-proz. Äthanol;
 - · - in Wasser (p_H 4.5);
 · · · in Wasser (p_H 7.5)

Zur Gruppe 3 gehört die 2.5-Bis-[bis-(β-hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure (XVI). Sie besitzt oberhalb von 220 mμ nur 2 Absorptionsbanden, von denen jedoch die längerwellige ein Nebenmaximum aufweist (Abbild. 3 und Tab. 1). Ein Vergleich zeigt hinsichtlich der molaren Extinktion und der Lage der Absorptionsbanden eine nahe Verwandtschaft mit dem Spektrum des Dinatriumsalzes der Terephthalsäure⁷⁾.

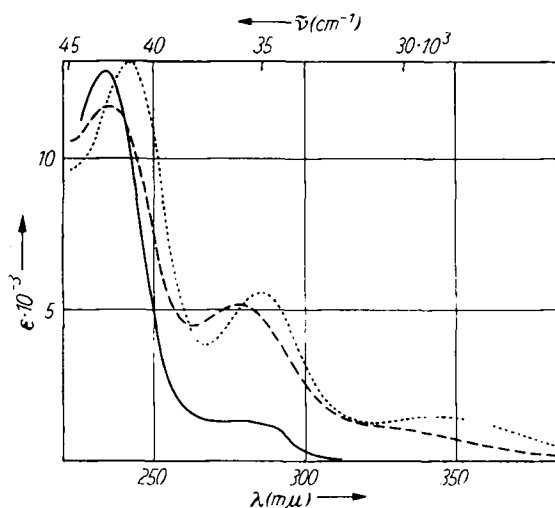


Bei der Terephthalsäure selbst wurde sogar das Nebenmaximum der 2. Absorptionsbande beobachtet⁸⁾. Da weiterhin bekannt ist, daß durch den Eintritt quartärer

⁷⁾ Vgl. Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Band I/3, 273 [1951].

⁸⁾ N. BERMAN, C. RUOF und H. HOWARD, *Analytic. Chem.* **23**, 1882 [1951].

Ammoniumgruppen kaum eine Änderung im spektralen Verhalten von aromatischen Verbindungen verursacht wird¹⁾, ist der Verbindung XVI in wäßriger Lösung die Struktur eines Dibetains (XVII) zuzuschreiben. Das Monohydrat der Verbindung XVI, das aus der wäßrigen Lösung kristallisiert, besitzt dagegen eine etwas veränderte Struktur. Im IR-Spektrum tritt in diesem Fall im Spektralgebiet von 1550 bis 1750/cm nur eine Bande bei 1630/cm auf. Aminosäuren mit einer derartig niedrigen Frequenz der C=O-Valenzschwingung sind bisher noch nicht bekannt. Der Bindungszustand der beiden Protonen ist wohl am besten durch die beiden Grenzformeln XVII und XVIII wiederzugeben. Der 2.5-Bis-[bis-(β -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäuredimethylester (VI) besitzt ein Absorptionsmaximum bei 1710/cm.



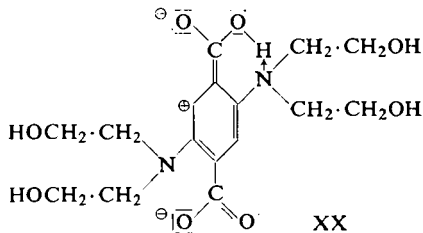
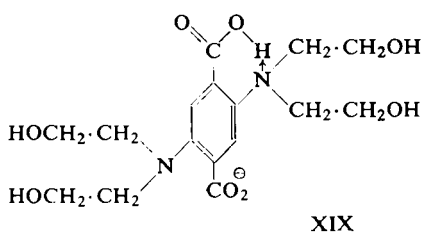
Abbild. 3. Absorptionsspektren der 2.5-Bis-[bis-(β -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure (XVI) und ihrer Ionen in wäßriger Lösung. — p_H 3.0; --- p_H 9.5; p_H 6.5

Das beweist eindeutig, daß der Grund für die anomale Verschiebung der C=O-Valenzschwingung der Verbindung XVI im kristallisierten Zustand nicht in der allgemeinen Struktur des Moleküls, sondern in der spezifischen Bindung der Protonen zu suchen ist.

Interessant ist weiterhin die folgende Tatsache: Nach Abspaltung eines oder beider Protonen aus der Verbindung XVI tritt in dem untersuchten Spektralgebiet eine 3. Absorptionsbande auf (Abbild. 3). Im Gegensatz zur 2.5-Bis-[β -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure wird diese aber bei der Abdissoziation des 2. Protons hypsochrom verschoben. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Verbindungen XVI und VII im einfach ionisierten Zustand strukturell verschieden sind. In dem Ion der Verbindung XVI ist das Proton wahrscheinlich in der gleichen Weise wie in der kristallisierten Säure selbst gebunden (XIX).

Die spezifische Struktur der Verbindung XVI und ihrer Anionen ist durch die sterischen Verhältnisse bedingt. Die sperrige tertiäre Aminogruppe wird bevorzugt eine Lage einnehmen, in der die beiden Hydroxyäthylreste nach oben und unten aus

der Ebene des Benzolkernes herausragen. Dadurch wird die Wechselwirkung des π -Elektronensextetts des aromatischen Kerns mit den einsamen Elektronenpaaren der Stickstoffatome weitgehend eingeschränkt, was eine Erhöhung der Basizität der Aminogruppe zur Folge hat⁹⁾. Weiterhin sind unter diesen Bedingungen die einsamen



Elektronenpaare so gelagert, daß die Ausbildung der Nebenvale nzringe (Formel XVIII) sehr begünstigt ist. Es resultiert insgesamt eine besonders feste Bindung der Protonen, die in den beiden Säureexponenten ihren Ausdruck findet (Tab. 2). Wie bei den zur Gruppe 2 gehörigen Säuren übt auch bei der Verbindung XVI das umgebende Medium einen großen Einfluß aus. Das polare Lösungsmittel Wasser bewirkt wieder die Ausbildung der polaren Betainform (XVII), während im Kristallgitter die schwächer polare Grenzform XVIII an Bedeutung gewinnt. Im einfach ionisierten Zustand ist die Struktur mit dem Nebenvale nzring (XIX) gegenüber der Betainstruktur noch stärker begünstigt. Die ionisierte Carboxylgruppe übt in diesem Falle einen relativ schwachen Elektronenzug auf das π -Elektronensextett aus, so daß dieses eine verstärkte Wechselwirkung, etwa im Sinne der mesomeren Grenzformel XX, mit der unveränderten Carboxylgruppe eingehen kann. Infolgedessen reicht die für die Betainform zu erwartende erhöhte Hydratationsenergie nicht aus, um eine Umlagerung zu erzwingen.

Herrn Prof. Dr. L. WOLF, Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, danke ich herzlichst für die Förderung, die er dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Für die Ausführung der Mikroanalysen bin ich Herrn RUDI MARTIN vom Institut für Organische Chemie zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroheiztisch nach BOETIUS bestimmt.

2.5-Bis-[(β -hydroxy-äthylamino)-terephthalsäure-dimethylester (IV): Durch Umsetzung von *Succinylobernsteinsäure-dimethylester* mit *β -Hydroxyäthylamin* analog dem Diäthylester³⁾. Schmp. 216° (aus Methanol).

$C_{14}H_{20}N_2O_6$ (321.3) Ber. C 53.84 H 6.45 N 8.97 Gef. C 54.18 H 6.09 N 8.54

2-[(β -Hydroxy-äthylamino)-5-[bis-(β -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure: In einer früheren Arbeit⁴⁾ war ein Monoalkoholat der 2.5-Bis-[bis-(β -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure (XVI) beschrieben worden, das bei 100° den Kristallalkohol abspalten und bei 199 bis 202° (Zers.) schmelzen sollte. Eine nochmalige Untersuchung der Verbindung zeigte nun, daß es sich dabei um das Dialkoholat der 2-[(β -Hydroxy-äthylamino)-5-[bis-(β -hydroxy-äthyl)-

⁹⁾ H. TAYLOR, *Nature* [London] **181**, 265 [1958].

amino]-terephthalsäure handelt, das bei 100° in das sehr stabile, bei 199–202° schmelzende Monoalkoholat übergeht. Das Dialkoholat ist nur durch den Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen von der früher angegebenen Verbindung unterschieden. Analytisch war deshalb eine Unterscheidung dieser beiden Stoffe nicht möglich. Die solvutfreie Säure konnte durch Umkristallisation des Dialkoholates aus wenig Wasser in Form schwach gelber Kristalle vom Schmp. 222° (Zers.) erhalten werden.

$C_{14}H_{20}N_2O_7$ (328.3) Ber. C 51.21 H 6.14 N 8.53 Gef. C 51.80 H 6.33 N 8.59

Mol.-Gew. (durch potentiometr. Titration) 330

$C_{14}H_{20}N_2O_7 \cdot 2 C_2H_5OH$ (420.5) Ber. C 51.41 H 7.67 N 6.66 Gef. C 51.76 H 7.24 N 6.75
 C_2H_5OH (abgespalten bei 100°) 11.87%, ber. 1 C_2H_5OH 10.96%

2-[β -Hydroxy-äthylamino]-5-[bis-(β -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure-dimethylester (V): Aus vorstehender Säure bei der Behandlung mit äther. Diazomethan-Lösung. Nach Abdunsten des Äthers bleibt der Ester als ölige bis feste Masse zurück. Aus Benzol kristallisiert er in derben, orangefarbenen Kristallen vom Schmp. 92°. Für die Darstellung muß sehr reine Säure eingesetzt werden, weil sonst der Ester nicht kristallin zu erhalten ist.

$C_{16}H_{24}N_2O_7$ (356.4) Ber. C 53.92 H 6.79 N 7.86 Gef. C 54.60 H 7.19 N 7.75

2,5-Bis-[bis-(β -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure (XVI): 5.7 g 2,5-Bis-[β -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure (VII) werden mit einer Lösung von 1.6 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser zu einem gelben Brei angerührt. Dazu gibt man 5 g β -Bromäthylalkohol, erhitzt zum Sieden und setzt während einer halben Stde. 1.6 g Natriumhydroxyd, gelöst in 10 ccm Wasser, hinzu. Man hält noch eine Stde. am Sieden und gibt innerhalb dieser Zeit noch zweimal 0.5 ccm β -Bromäthylalkohol zu. Nach dem Abkühlen wird mit konz. Salzsäure bis zum Umschlag von Kongorot angesäuert. Der entstandene Kristallbrei wird nach dem Absaugen auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt (etwa 4 g) löst man in 300 ccm heißem Wasser und kühlt nach dem Filtrieren auf Raumtemperatur ab. Dann fällt man die Säure durch Zusatz von Äthanol wieder aus. Das Umfällen wird solange wiederholt, bis die Kristalle nur noch ganz schwach gelblich gefärbt sind. Zum Schluß kristallisiert man aus Wasser um. Die Säure wird dabei in Form des Monohydrates erhalten. Das Kristallwasser entweicht beim Erhitzen auf 110°, beim Abkühlen an der Luft bildet sich jedoch das Monohydrat zurück. Schmp. 258–259° (Zers.).

$C_{16}H_{24}N_2O_8 \cdot H_2O$ (390.4) Ber. C 49.22 H 6.71 Gef. C 48.78 H 6.99

Mol.-Gew. (durch potentiometr. Titration) 388.4

2,5-Bis-[bis-(β -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure-dimethylester (VI): Der Ester scheidet sich bei der Behandlung der Säure mit äther. Diazomethan-Lösung ab. Er kristallisiert aus Benzol in gelben Nadeln. Schmp. 134°.

$C_{18}H_{28}N_2O_8$ (400.4) Ber. N 7.32 Gef. N 7.00

Dikaliumsalz des 2,5-Bis-[carboxy-methylamino]-terephthalsäure-diäthylesters: 2 g 2,5-Bis-[carbäthoxy-methylamino]-terephthalsäure-diäthylester⁴⁾ werden in 100 ccm heißem Äthanol gelöst. Auf Zusatz von alkohol. Kalilauge (0.5 g KOH in 2.5 ccm Wasser und 10 ccm Äthanol) fällt sofort ein blutroter Niederschlag aus. Man erwärmt noch 5 Min., filtriert heiß ab, wäscht mit heißem Äthanol nach und trocknet auf Ton. Das Rohprodukt (1 g) wird in 15 ccm Wasser gelöst und durch Zusatz von 25 ccm Äthanol in der Hitze wieder ausgefällt. Die früher vorgeschlagene Struktur des Salzes⁴⁾ konnte durch Untersuchung des IR-Spektrums bestätigt werden.

$C_{16}H_{18}N_2O_8K_2 \cdot 4 H_2O$ (516.6) Ber. N 5.42 K 15.13 H_2O 13.95

Gef. N 5.59 K 14.71 H_2O (110°) 13.70

2.5-Bis-[carboxy-methylamino]-terephthalsäure (VIII): 2.5 g des vorstehenden *Dikaliumsalzes* werden in 200 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 0.7 g Kaliumhydroxyd 10 Min. zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit verändert sich die Farbe der Lösung von Rot nach Gelb. Nach dem Abkühlen säuert man mit Schwefelsäure an. Die Lösung färbt sich wieder rot, und bald fällt ein krist. roter Niederschlag aus. Zur Reinigung kann man die Säure in Kalilauge lösen und die Fällung mit Schwefelsäure wiederholen. *VIII* kristallisiert mit 2 Moll. Wasser, die aber leicht durch Trocknung bei 100° entfernt werden können.

$C_{12}H_{12}N_2O_8$ (312.2) Ber. C 46.15 H 3.88 Gef. C 46.04 H 4.27

Mol.-Gew. (durch potentiometr. Titration) 316

Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten: Die Säuren wurden zu diesem Zweck unter Verwendung einer niederohmigen Glaselektrode Nr. 9303 vom VEB Schott & Gen., Jena, und einer Kalomelektrode zur Ableitung des äußeren Potentials potentiometrisch titriert. Als Anzeigegerät diente ein p_H -Meßverstärker Type MV 11 der Fa. Clamann & Grahert, Dresden. Die Meßanordnung wurde unter Verwendung von Pufferlösungen, die das National Bureau of Standards empfohlen hat¹⁰⁾, geeicht. Die Säurekonzentration lag in allen Fällen zwischen 0.002 und 0.0045 Mol/l. Außerdem waren die Lösungen 0.1 *m* an KCl. Während der Versuche wurde durch Temperieren des Raumes eine Temperatur von $22 \pm 1^\circ$ aufrecht-erhalten. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte nach bekannten Methoden^{11,12)}.

Spektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet: Diese Spektren wurden mit dem Universal-Spektrophotometer VSU 1 vom VEB Carl Zeiß, Jena, aufgenommen. Bei Messungen im sichtbaren Gebiet wurden Konzentrationen von $1-3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l eingehalten; im UV machten sich stärkere Verdünnungen nötig ($1-3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l). Durch Zusatz von Puffer-substanzen wurden in den untersuchten wäßrigen Lösungen stets p_H -Werte eingestellt, bei denen nach den Ergebnissen der potentiometrischen Titrationen praktisch nur eine Ionen- bzw. Molekülart existent ist.

Für die Aufnahme der IR-Spektren danke ich den Diplomchemikern MANFRED SCHOLZ und ROLF BORS DORF vom Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig. Es wurde das Spektralphotometer IR 10 vom VEB Carl Zeiß, Jena, benutzt. Soweit nicht anders angegeben, fand Kaliumbromid als Einbettungsmittel Verwendung.

¹⁰⁾ National Bureau of Standards, Letter circular 993, 10. Aug. 1950.

¹¹⁾ G. SCHWARZENBACH, A. WILLI und R. BACH, *Helv. chim. Acta* **31**, 339 [1948].

¹²⁾ A. MARTELL und M. CALVIN, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, Inc., New York 1952, 91.