

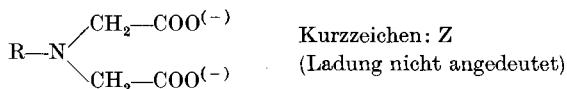
132. Komplexone XXVI. Über die Koordinationstendenz von N-substituierten Iminodiessigsäuren

von G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider und H. Senn.

(13. VI. 55.)

Seit dem Erscheinen der grundlegenden Arbeit von *Jannik Bjerrum* über die Bildung der Amminkomplexe in wässriger Lösung¹⁾ sind die Stabilitätskonstanten von vielen Hunderten verschiedener Assoziate zwischen Metallkationen und Liganden bekannt geworden. Trotzdem ist unser empirisches, quantitatives Wissen über die Koordinationstendenz der verschiedenen Metallkationen noch immer sehr lückenhaft. Die Untersuchung eines bestimmten Liganden kann meist nur bei wenigen Metallen durchgeführt werden, weil bei den andern experimentelle Schwierigkeiten auftreten, indem etwa die Komplexbildung sehr schwach ist oder sich Niederschläge bilden. Bei den bisher untersuchten Liganden handelt es sich, abgesehen von wenigen Ausnahmen, um solche, welche dem Metallkation Aminstickstoff oder Sauerstoff anbieten, sowie um die Halogenanionen. Von den Kationen sind diejenigen der Übergangselemente der 1. grossen Periode besonders oft verwendet worden.

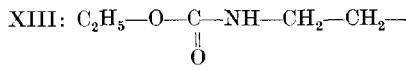
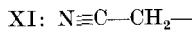
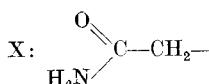
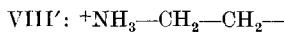
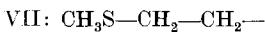
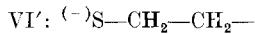
Um den Kreis der Liganden und denjenigen der Metallkationen zu erweitern, haben wir folgendes Verfahren angewandt: Das als Ligand zu untersuchende Atom wird mit der Iminodiessigsäuremolekel verknüpft und die Stabilität der Komplexe von Anionen der folgenden Konstitution ermittelt:



Da die Iminodiacetatgruppe sich sogar an die Erdalkali-Ionen anzulagern vermag, ist es möglich, den Einfluss des auf R sitzenden Ligandatoms bei sehr vielen Metallen zu untersuchen. Wir haben 13 verschiedene Metallkationen angewandt, wozu sich das Wasserstoffion gesellt, und die hergestellten Iminodiessigsäuren tragen folgende Gruppen R:

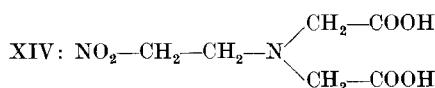
- | | |
|--|---|
| I: CH_3- | IV: $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ |
| II: $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ | V: $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ |
| III: C_6H_5- | VI: $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ |

¹⁾ *J. Bjerrum*, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Copenhagen 1941.



I und II sind Alkylimino-diessigsäuren mit einer kleinen bzw. einer voluminösen Alkylgruppe¹⁾. III ist Anilin-diessigsäure²⁾. Mit IV untersuchen wir den Einfluss von alkoholischem Hydroxyl³⁾ und mit V die Koordinationstendenz von Äthersauerstoff. VI, die Mercapto-äthylimino-diessigsäure, verliert bei der Metallkomplexbildung auch das am Schwefel sitzende Proton, so dass R durch die Formel VI' wiederzugeben ist. In den Hydrogenkomplexen der Mercaptosäure haben wir die SH-Gruppe selbst als Ligand (VI, s. Formel S. 1149). Mit VII untersuchen wir die Koordinationstendenz von Ätherschwefel und mit VIII diejenige der Aminogruppe. In den Hydrogenkomplexen der Aminoäthylimino-diessigsäure haben wir den Substituenten VIII' (s. Formel S. 1149). Der Substituent IX, verbunden mit Iminodiacetat, liefert das von uns früher untersuchte Anion der Nitrilo-triessigsäure⁴⁾, X ist deren Monoamid und XI deren Mononitril. Die Trimethylammoniumgruppe von XII kann natürlich nicht koordinieren. XII dient zur Untersuchung des Einflusses einer positiven Ladung auf die Komplexbildung, bei einem Vergleich mit II, einem Substituenten, der mit XIII isoelektronisch ist. XIII schliesslich ist ein bei der Herstellung von VIII gefasstes Zwischenprodukt, das uns den Einfluss der Urethangruppe auf die Komplexbildung zu untersuchen gestattet.

Wir hätten mit XIV auch gerne die Nitrogruppe untersucht. Es gelang aber nur, den Ester der Nitroäthylimino-diessigsäure rein darzustellen, und es konnte gezeigt werden (W. Sch.), dass es sich bei der freien Säure um eine sehr unbeständige Substanz handelt, mit der keine Messungen ausgeführt werden können.



Die Komplexbildungskonstanten wurden fast alle mit Hilfe von pH-Messungen erhalten. Als Grundlage dienten meistens Neutralisationskurven der Komplexbildner, die

¹⁾ Methylimino-diessigsäure ist von uns bereits früher untersucht worden: *G. Schwarzenbach, E. Kampitsch & R. Steiner, Helv. **28**, 1133 (1945)*.

²⁾ Wegen Anilin-diessigsäure siehe *G. Schwarzenbach, A. Willi & R. O. Bach, Helv. **30**, 1304 (1947)*.

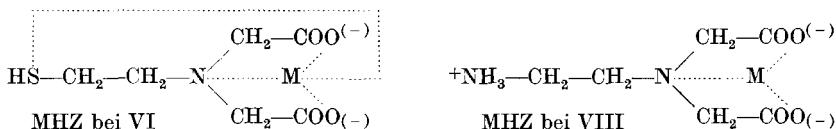
³⁾ Die Substanz IV ist auch von *S. Chabereck, R. C. Courtney & A. E. Martell* untersucht worden, s. *J. Amer. chem. Soc. **74**, 5057 (1952)*.

⁴⁾ *G. Schwarzenbach, E. Kampitsch & R. Steiner, Helv. **28**, 828 (1945)*.

in Gegenwart verschiedener Mengen des komplexbildenden Kations aufgenommen worden waren (Überschusskurven mit $[M]_t > [Z]_t$; Äquivalentkurven mit $[M]_t = [Z]_t$; Unterschusskurven mit $[M]_t < [Z]_t$ und Kurven ohne komplexbildendes Metall), wie wir es in unsrern früheren Arbeiten beschrieben haben¹⁾. Mit Kupfer(II) als Kation liegen, mit Ausnahme der Kurve von III, die Puffergebiete bei so niedrigen pH-Werten, dass die Fehler untragbar gross werden. Deshalb wurden mit diesem Metall sowie bei Nickel, mit den Substanzen XI und XII, sog. Austauschkurven aufgenommen, bei denen das Metall im Verlauf der Titration von der zu untersuchenden Iminosäure auf β,β',β'' -Triaminotriäthylamin überwechselt. Auch dieses Verfahren ist von uns eingehend beschrieben worden²⁾. Die Bildungskonstanten der Komplexe der Nitrilo-triessigsäure XI stammen teilweise aus früheren Veröffentlichungen³⁾, zum grösseren Teil jedoch aus Neubestimmungen, wobei mit Hilfe des Polarographen das Gleichgewicht zwischen zwei Metallkationen und Nitrilotriacetat untersucht wurde, so wie wir es auch bei der Äthyldiamin-tetraessigsäure gemacht haben⁴⁾. Bei allen diesen Messungen wurde die ionale Stärke auf dem Wert 0,1 gehalten, meist mit KCl, ausgenommen bei Cd und Pb, wo wegen der Stabilität der Chlorokomplexe KNO_3 als Neutralsalz diente.

Tab. 1 gibt über die Resultate Aufschluss. Die Lücken in den Zahlenreihen, besonders in den Horizontalreihen für die Komplexe MHZ und MZ_2 , sind in der Regel darauf zurückzuführen, dass keine Anzeichen für die Anwesenheit des Hydrogen- bzw. des 1:2-Komplexes gefunden werden konnten. Die Mercaptoäthylimino-diessigsäure VI wird von Kupfer(II) langsam zum Disulfid oxydiert, weshalb bei diesem System alle Zahlen fehlen.

In jeweils der ersten Horizontalreihe der Tab. 1 findet man bei jedem Metallkation die Stabilität des 1:1-Komplexes MZ . Bei den Substanzen VI und VIII bilden sich oft auch die Hydrogenkomplexe MHZ (zweite Horizontalreihe), bei denen der auf R sitzende Substituent ein Proton trägt, während die Iminodiacetatgruppe das Metallkation festhält:



Es sind Anzeichen vorhanden, dass nicht nur die ionogene Gruppe $(-)S-$, sondern auch $\text{HS}-$ selbst, wie es in der Formel angedeutet ist, bei den Schwermetallen koordinieren kann, während Analoges bei den protonierten Aminogruppen natürlich ausgeschlossen ist.

In der dritten Zeile, bei jedem Metall, ist die Gleichgewichtskonstante des Vorganges $\text{MZ} + \text{Z} \rightarrow \text{MZ}_2$ registriert. Schliesslich können die 1:1-Komplexe auch als Protonendonatoren fungieren ($\text{MZ}'' + \text{OH}^- \rightarrow \text{MZOH}''^{-1}$ und: $\text{MZOH}''^{-1} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MZ}(\text{OH})''^{-2}$).

¹⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **33**, 947 (1950).

²⁾ H. Ackermann & G. Schwarzenbach, Helv. **32**, 1543 (1949).

³⁾ G. Schwarzenbach & Elsi Freitag, Helv. **34**, 1492 (1951).

⁴⁾ G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg, Helv. **37**, 937 (1954).

Tabelle 1.

Logarithmen von Komplexbildungskonstanten gültig für 20° und eine ionale Stärke von 0,1, erreicht mit KCl oder KNO_3 ; Z steht für das von den aciden Protonen völlig befreite Anion der substituierten Iminodessigsäure. Die Zahl der aciden Protonen beträgt 2 für I, II, III, IV, V, VII, VIII, X, XI, XII, XIII, und 3 für VI und IX. Die Konstanten haben die folgende Bedeutung:

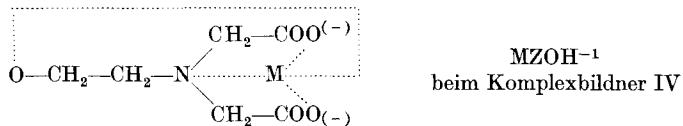
$$\begin{aligned}
 \text{HZ:log} \frac{[\text{HZ}]}{[\text{H}]\cdot[\text{Z}]}; \quad \text{H}_2\text{Z:log} \frac{[\text{H}_2\text{Z}]}{[\text{H}]\cdot[\text{HZ}]}; \quad \text{H}_3\text{Z:log} \frac{[\text{H}_3\text{Z}]}{[\text{H}]\cdot[\text{H}_2\text{Z}]}; \quad \text{MZ:log} \frac{[\text{MZ}]}{[\text{M}]\cdot[\text{HZ}]}; \quad \text{MZ}_2:\log \frac{[\text{MZ}_2]}{[\text{Z}]\cdot[\text{MZ}]}; \quad \text{MHZ:log} \frac{[\text{MHZ}]}{[\text{M}]\cdot[\text{HZ}]}; \\
 \text{MHZ}_2:\log \frac{[\text{MHZ}_2]}{[\text{MZ}]\cdot[\text{HZ}]}; \quad \text{MZOH:log} \frac{[\text{MZOH}][\text{H}]}{[\text{MZ}]}; \quad \text{MZ(OH)}_2:\log \frac{[\text{MZ(OH)}_2][\text{H}]}{[\text{MZOH}]}; \quad \text{MZ}_2\text{OH:log} \frac{[\text{MZ}_2\text{OH}][\text{H}]}{[\text{MZOH}]}.
 \end{aligned}$$

Genaugkeit etwa $\pm 0,1$ Einheiten.

Kationen	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
H^+	HZ	9,65	10,24	4,96	8,73	8,96	10,79	8,91	11,05	9,73	6,60	4,34	5,45
(KCl)	H_2Z	2,12	2,4	2,40	2,2	8,17	2,1	5,58	2,49	2,3	3,06	2,32	8,57
	H_3Z	—	—	—	—	2,14	—	—	1,89	—	—	—	2,2
Mg^{2+}	MZ	3,44	3,60	1,15	3,44	3,31	4,32	3,02	4,53	5,41	2,47	1,86	1,42
(KCl)	MHZ	—	—	—	—	—	2,50	—	—	—	—	—	2,68
Ca^{2+}	MZ	3,75	3,68	~1,5	4,63	4,53	4,88	3,34	4,63	6,41	3,96	2,75	1,88
(KCl)	MHZ	—	—	—	—	—	2,77	—	—	—	—	—	2,99
Sr^{2+}	MZ	2,85	2,70	—	3,77	3,84	3,62	2,71	3,55	4,98	3,03	2,15	1,22
(KCl)	MHZ	—	—	—	—	—	2,21	—	—	—	—	—	2,14
Ba^{2+}	MZ	2,59	2,41	—	3,42	3,56	3,55	2,62	3,19	4,82	2,88	1,98	1,34
(KCl)	MHZ	—	—	—	—	—	2,16	—	—	—	—	—	2,00
Mn^{2+}	MZ	5,40	5,55	1,58	5,55	5,53	9,32	5,10	7,71	7,44	4,93	3,50	2,87
(KCl)	MHZ	—	—	—	—	—	4,69	—	—	—	—	—	4,60
	MZ_2	4,16	4,45	—	3,76	4,09	—	—	3,60	3,70	—	2,30	2,00
Fe^{2+}	MZ	6,65	—	2,01	6,78	6,81	11,72	7,12	9,81	8,83	—	—	2,96
(KCl)	MHZ	—	—	—	—	—	5,87	—	—	—	—	—	—
	MZ_2	5,37	—	—	3,22	3,92	—	—	3,60	3,86	—	—	—

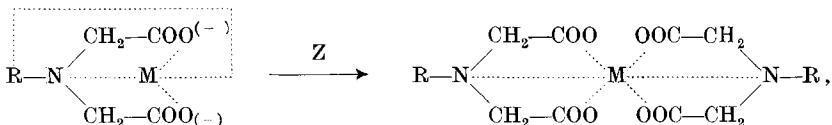
Co ²⁺ (KCl)	MZ MHZ ₂	7,62	7,78	2,90	7,90	7,96	14,67 7,42	8,51	11,78	10,38	6,91	5,38	5,51	6,71
	MZ ₂ MZOH	6,29	6,29		4,19 - 9,81	4,94	4,13 4,36				3,30	4,58	4,98	5,44
Ni ²⁺ (KCl)	MZ MHZ ₂	8,73	8,70	3,53	9,28	9,39	13,75 7,93	10,00 4,15	13,73 5,91	11,53	8,02	~6,20	~6	7,94
	MZ ₂ MZOH	7,22	7,41		4,97 - 10,83	5,46		5,00			3,88	4,97	~5,5	6,38
Cu ²⁺ (KCl)	MZ MZ ₂	11,09	11,49	6,57	11,86	12,34		12,63	15,90	12,96	9,68	7,45 3,26	7,73 4,46	10,50 5,62
	MZOH MZ(OH) ₂	6,83 - 8,89	6,52		4,01 - 8,63	4,25 - 9,07		4,08 - 9,00						5,37
Zn ²⁺ (KCl)	MZ MZ ₂	7,66	7,92	3,22	8,33	8,43	15,92	8,28	11,93	10,67	7,30	5,80 2,24	5,34 3,71	6,86 5,51
	MZOH MZ(OH) ₂	6,43	6,23		3,69 - 9,44	4,42 - 9,65		4,50 - 9,68						5,23
Cd ²⁺ (KNO ₃)	MZ MHZ ₂	6,77	7,12	2,16	7,52	7,53	16,72 7,42	7,89	10,58	9,83	7,08	4,48	4,62	5,86
	MZ ₂ MZOH	5,75	6,02		5,24	5,65	5,35	5,38	6,01					
Pb ²⁺ (KNO ₃)	MZ MZ ₂	8,02	8,16	3,49	9,41	9,49	17,03	9,12 3,36	12,22 2,90	11,39	8,40			5,40
	MZOH MZ ₂ OH	4,10 - 9,03	4,37		- 8,25	- 10,11 - 10,72		- 10,44						
Hg ²⁺ (KCl)	MZ MHZ ₂	5,47	5,91		5,48	5,94	16,16 5,05	8,01	9,75		3,82	2,4	2,77	4,5
	MZ ₂ MZOH	3,68	4,8		3,35	4,09	6,17	5,82	6,05		2,65	~2	~2,2	~3,5
	MZ(OH) ₂ MZ ₂ OH	- 9,18			- 9,56 - 10,51	- 9,62 - 10,75		- 9,82 - 10,35						

In der Tab. sind die pK-Werte dieser Säuren vermerkt; so verliert z. B. der Zinkkomplex des Komplexbildners IV bei pH = 9,44 das erste, und bei pH = 10,85 das zweite Proton, um in ZnZOH^- und $\text{ZnZ}(\text{OH})_2^{2-}$ überzugehen. Beim Komplexbildner IV ist es dabei wahrscheinlich, dass das erste dieser Protonen von der alkoholischen Hydroxylgruppe stammt, gemäss folgender Formulierung des Hydroxokomplexes:



Wir wollen uns nun der Frage nach der Koordination des auf der Gruppe R sitzenden Ligandatoms zuwenden.

A. Vergleich der Stabilität von MZ und MZ_2 . Das erste Kriterium dafür, ob sich der auf R sitzende Substituent an das Metall anlagert oder nicht, finden wir in der Differenz der Stabilitätszahlen für MZ und MZ_2 . Ist nämlich der Komplexbildner Z nur trifunktionell, so sind im 1:1-Komplex bei einer Koordinationszahl von 6 noch drei unbesetzte Stellen am Metall vorhanden. Deshalb wird $\log K_{\text{MZ}_2}$ verhältnismässig gross und die Differenz $\log K_{\text{MZ}} - \log K_{\text{MZ}_2}$ klein sein. Ist hingegen der Komplexbildner tetrafunktionell, weil der Substituent auf R auch als Ligandatom dient, so muss bei der Anlagerung des zweiten Ions Z ein Chelatring geöffnet werden, und die Energie der Ablösung vom Metall geht auf Kosten des zweiten Schrittes der Komplexbildung:



was die Differenz der pK-Werte grösser werden lässt. Tab. 2 gibt über die Stufenhöhen Auskunft.

Tabelle 2.
Differenz $\log K_{\text{MZ}} - \log K_{\text{MZ}_2}$ (Genauigkeit: $\pm 0,2$)

	I	II	IV	V	VII	VIII	X	XI	XII	XIII
Mn^{2+}	1,2	1,1	1,8	1,4	1,5	4,0	2,6	1,5		1,6
Fe^{2+}	1,3		3,6	2,9	3,5	6,0				
Co^{2+}	1,3	1,5	3,7	3,0	4,2	7,7	3,6	0,8	0,5	1,3
Ni^{2+}	1,5	1,3	4,3	3,9	5,0	7,8	4,1	1,2	0,5	1,5
Cu^{2+}	4,3	5,0	7,9	8,1	8,6		6,4	3,0	2,1	5,1
Zn^{2+}	1,2	1,7	4,6	4,0	3,8		5,1	2,1	0,8	1,6
Cd^{2+}	1,0	1,1	2,3	1,9	2,5	4,6	3,5	0,5	0,7	0,9
Pb^{2+}	3,9	3,8		5,7	5,8	9,3	6,2			4,0

Betrachten wir zuerst die Zahlen bei den zweiseitigen Kationen von Mn, Fe, Co und Ni, die offenbar alle die Koordinationszahl 6 betätigen. Bei den sicher sich nur trifunktionell betätigenden Substanzen I und II finden wir Differenzen zwischen 1,1 und 1,5. Demgegenüber sind die Stufen bei IV, V, VII, VIII und X deutlich grösser. Ausser allem Zweifel steht die Koordination der Aminogruppe der Substanz VIII und der Carbamidgruppe von X. Die Komplexbildner IV, V und VII verhalten sich hingegen nur gegenüber Fe, Co und Ni sicher tetrafunktionell, denn bei Mangan ist der Effekt undeutlich. Der Alkohol- und der Äthersauerstoff (IV, V) sowie der Ätherschwefel (VII) sind aber bei allen vier Metallen der Aminogruppe (VIII) als Koordinationspartner unterlegen.

Das Kupfer(II) hat eine charakteristische Koordinationszahl von nur 4. Deshalb bekommen wir schon bei den trifunktionellen Alkylimino-diacetaten I und II grosse Differenzen. Diese steigen aber deutlich nochmals an beim Übergang zu IV, V, VII und X, womit beim Kupfer die Koordination von HO^- , CH_3O^- , CH_3S^- und $\text{H}_2\text{N} \begin{smallmatrix} > \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}^-$ angezeigt wird. Bei VIII fehlt die Zahl, weil die Stabilität des 1:2-Komplexes nicht erhalten werden konnte, denn es fanden sich keine Anzeichen für die Bildung von CuZ_2^{2-} in der Lösung, so dass dieser Komplex offenbar eine sehr kleine Stabilität aufweist, entsprechend einer besonders grossen Differenz ($\log K_{\text{CuZ}} - \log K_{\text{CuZ}_2}$).

Zn^{2+} und Cd^{2+} verhalten sich ähnlich wie Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} , also wie Kationen der Koordinationszahl 6, was bei Zn^{2+} eigentlich etwas verwunderlich ist.

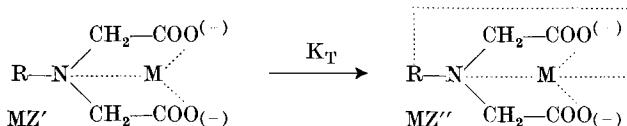
Blei schliesslich verhält sich wieder ähnlich wie Kupfer, also wie ein Kation mit der Koordinationszahl 4, denn wiederum ist die Stufe bei I und II sehr gross. Das ist unerwartet. Erstaunlich ist auch die grosse Stufe bei Substanz VIII, welche zeigt, dass sich die Aminogruppe sehr gern an das Bleikation anlagert. Blei bildet sonst keine Amminkomplexe. Deren Bildung kann man aber wahrscheinlich nur deshalb nicht bemerken, weil beim Zugeben von Ammoniak zu einer Bleisalzlösung sich bei niedrigen pH-Werten polynukleare Hydroxokomplexe und Fällungen basischer Salze zu bilden beginnen. Die Untersuchung der Aminoäthylimino-diessigsäure VIII zeigt aber, dass auch bei Blei eine grosse Neigung zur Anlagerung von Aminstickstoff besteht.

Die Zahlen bei den Substanzen XI und XII zeigen mit aller Deutlichkeit, dass weder die Cyangruppe noch die Trimethylammoniumgruppe zu koordinieren vermögen. Bei der letzteren ist das natürlich selbstverständlich, und die Nitrilgruppe ist starr gebaut, so dass es ebenfalls undenkbar ist, dass das Metallkation das einsame Elektronenpaar an ihrem Stickstoff für die Koordination verwenden kann. Die Differenzen ($\log K_{\text{MZ}} - \log K_{\text{MZ}_2}$) sind bei XI und XII sogar wesentlich kleiner als bei I und II. Das ist bei XII eine Folge des

andern Ladungstyps, denn dieses komplexbildende Anion hat nur die Ladung von -1 , was die elektrostatische Behinderung des zweiten sich anlagernden Z durch das bereits angelagerte erste kleiner werden lässt. Derselbe Effekt wird bei der Cyanogruppe offenbar durch eine andere Ladungsverteilung als in I und II, verursacht durch den starken Dipol der $-\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe (Moment: 3,9 Debye), erzeugt. Der positive Teil dieses Dipols sitzt auf dem Kohlenstoff, so dass die negativen Ladungen der Carboxylatgruppen teilweise kompensiert werden.

Praktisch kein Koordinationsvermögen zeigt auch die Urethangruppe der Substanz XIII, denn die Differenzen sind hier fast gleich gross wie bei I und II.

B. Der Substituenteneinfluss auf die Stabilität von MZ . Ein weiteres Kriterium über die Koordination des Substituenten X liefert die durch diesen bewirkte Erhöhung der Stabilität des 1:1-Komplexes. Diese Erhöhung muss der freien Energie der folgenden Tautomerisierungsreaktion entsprechen:



In MZ' wird das Metallkation lediglich durch die Iminodiacetatgruppe festgehalten, und beim Übergang zu MZ'' schliesst sich der Chelatring mit dem Substituenten. Zwischen der experimentell feststellbaren Stabilitätskonstanten des 1:1-Komplexes, derjenigen von MZ' und der Gleichgewichtskonstanten K_T der Tautomerisierung (Ringschluss), besteht folgender Zusammenhang:

$$K_{\text{MZ}} = \frac{[\text{MZ}'] + [\text{MZ}'']}{[\text{M}] \cdot [\text{Z}]} = K_{\text{MZ}'} \cdot (1 + K_T), \quad (1)$$

wobei:

$$K_{\text{MZ}'} \equiv \frac{[\text{MZ}']}{[\text{M}] \cdot [\text{Z}]} \quad \text{und} \quad K_T \equiv \frac{[\text{MZ}']}{[\text{MZ}']}.$$

$K_{\text{MZ}'}$ misst also die Stabilität des Komplexes einer hypothetischen Substanz, deren Iminodiacetatgruppe genau dieselben Eigenschaften hat wie diejenige des zu untersuchenden Komplexbildners, die aber keinen koordinierfähigen Substituenten trägt. $K_{\text{MZ}'}$ darf natürlich nicht mit der Bildungskonstanten der Komplexe von I oder II gleichgesetzt werden, weil vor allem die Basizität des Iminostickstoffs beim hypothetischen Komplexbildner anders sein wird. Nun besteht aber eine häufig empirisch festgestellte Linearität zwischen den Logarithmen der Bildungskonstanten des Metall- und des Protonkomplexes eines Komplexbildners, nämlich¹⁾:

$$\log K_{\text{MZ}} = a \cdot \log K_{\text{HZ}} + b. \quad (2)$$

¹⁾ J. Bjerrum, Chem. Reviews **46**, 381 (1950).

Bei den Silberaminkomplexen hat a z. B. die Grösse von etwa 0,32¹⁾ und b ist Null. Eine solche Linearität ist auch bereits bei Iminodiessigsäuren aufgefunden worden²⁾, und wir können deshalb versuchsweise annehmen, dass sie auch bei den Substanzen I – XIII gilt. Darnach müsste beim Auftragen von $\log K_{MZ}$ gegen $\log K_{HZ}$ (Tab. 1, 1. Zeile) für jedes Metall eine Gerade entstehen, wenn der Substituent nicht koordinieren würde.

Diese Korrelationsgerade finden wir durch Verbinden der Punkte der Substanzen I, II und III, da ja diese drei Komplexbildner keinen koordinationsfähigen Substituenten tragen. Bei Substanzen, deren Substituent sich an das Metall anlagern kann, wird der Punkt dann oberhalb dieser Geraden liegen, weil der Komplex MZ stabiler sein wird, als der Basizität des Iminostickstoffs entspricht.

In den Fig. 1 – 3 sind diese Korrelationsgeraden für die Kationen Mg^{+2} , Ni^{+2} und Pb^{+2} wiedergegeben.

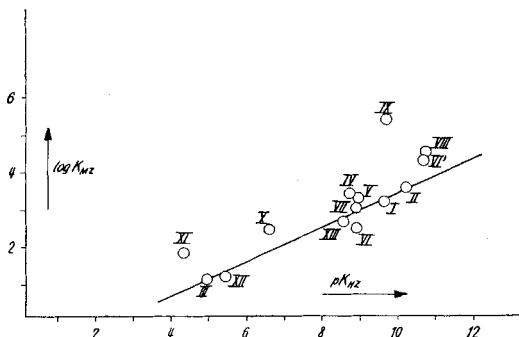
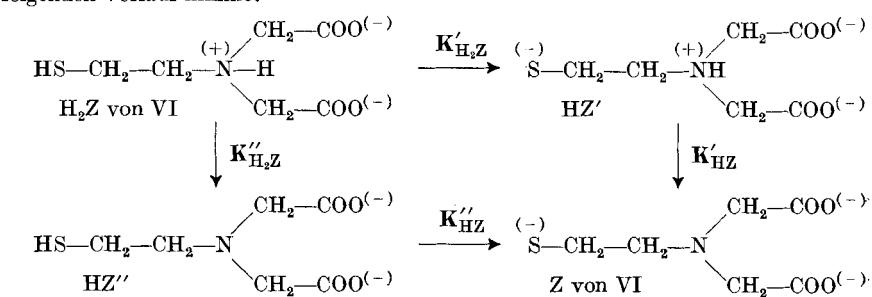


Fig. 1.
Korrelationsgerade für Magnesium.

In bezug auf die in diese Fig. einzutragenden pK_{HZ} -Werte sind bei den Substanzen VI, VIII und XI noch einige Bemerkungen zu machen, während es bei allen übrigen klar ist, dass der in der Tab. 1 figurierende Wert die Basizität des Immoniumstickstoffs misst.

a) Bei der Mercaptosäure VI sind nach dem Verlust des Carboxylprotons ($pK = 2,14$) noch zwei Wasserstoffe von vergleichbarer Acidität vorhanden, so dass die Dissoziation folgenden Verlauf nimmt:



¹⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **36**, 23 (1953).

²⁾ G. Schwarzenbach, H. Ackermann & P. Ruckstuhl, Helv. **32**, 1183 (1949).

Wir müssen also berücksichtigen, dass die Dissoziationsstufe HZ in zwei tautomeren Formen im Gleichgewichtsgemisch vorkommt, nämlich HZ' mit dem aciden Proton an der Immoniumgruppe und HZ'' mit intakter Mercaptogruppe. Natürlich benötigen wir für die Auftragung der Stabilität des Hydrogenkomplexes MHZ der auf S. 1149 angegebenen Struktur in unsere Diagramme den Wert für $\log K_{H_2Z}''$ und für die Auftragung des Komplexes MZ die Acidität des Immoniumprotons $\log K_{H_2Z}'$. Die in der Tab. 1 angegebenen experimentell gefundenen Konstanten haben aber folgende Bedeutung:

$$K_{HZ} = \frac{[HZ'] + [HZ'']}{[H] \cdot [Z]} = K'_{HZ} + K''_{HZ} = 10^{10,79}, \quad (3)$$

$$K_{H_2Z} = \frac{[H_2Z]}{[H] \cdot ([HZ'] + [HZ''])} = \frac{K'_{HZ} \cdot K''_{HZ}}{K'_{HZ} + K''_{HZ}} = 10^{8,17}. \quad (4)$$

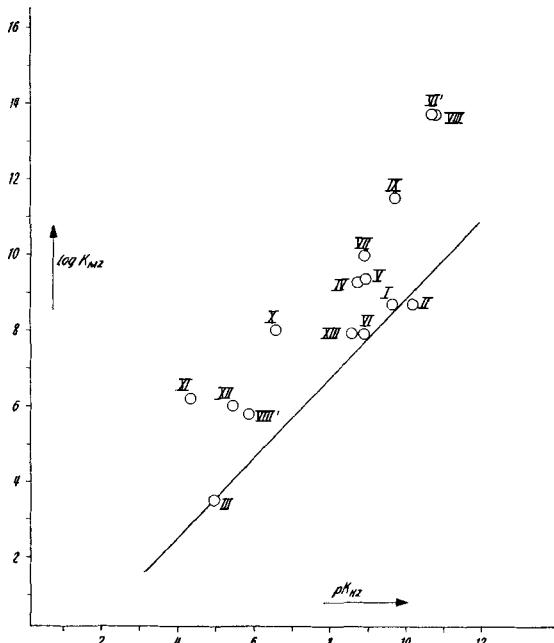


Fig. 2.
Korrelationsgerade für Nickel.

Wir können nun annehmen, dass die SH-Gruppe das Immoniumproton genau gleich stark beeinflusst wie die CH_3S -Gruppe, indem wir K''_{H_2Z} von VI mit dem K_{HZ} -Wert der Substanz VII gleichsetzen, also: $K''_{H_2Z} = 10^{8,91}$. Dann erhalten wir mit (3) und (4) sowie der Beziehung (5):

$$\frac{K'_{HZ}}{K''_{HZ}} = \frac{K''_{H_2Z}}{K'_{H_2Z}} = \frac{[HZ']}{[HZ'']} \quad (5)$$

folgende Werte: $pK'_{HZ} = 10,70$; $pK''_{HZ} = 10,05$; $pK'_{H_2Z} = 8,26$; $pK''_{H_2Z} = 8,91$. Der erstere dieser Werte wurde für die Auftragung von $\log K_{HZ}$ und der letztere für die Auftragung von $\log K_{MHZ}$ in den Fig. verwendet (Punkte VI' und VI).

b) Auch die Aminoäthylimino-diessigsäure besitzt zwei Protonen ähnlicher Acidität, da es sich um die Dibetainform handelt, so dass die Dissoziation folgendermassen zu formulieren ist:

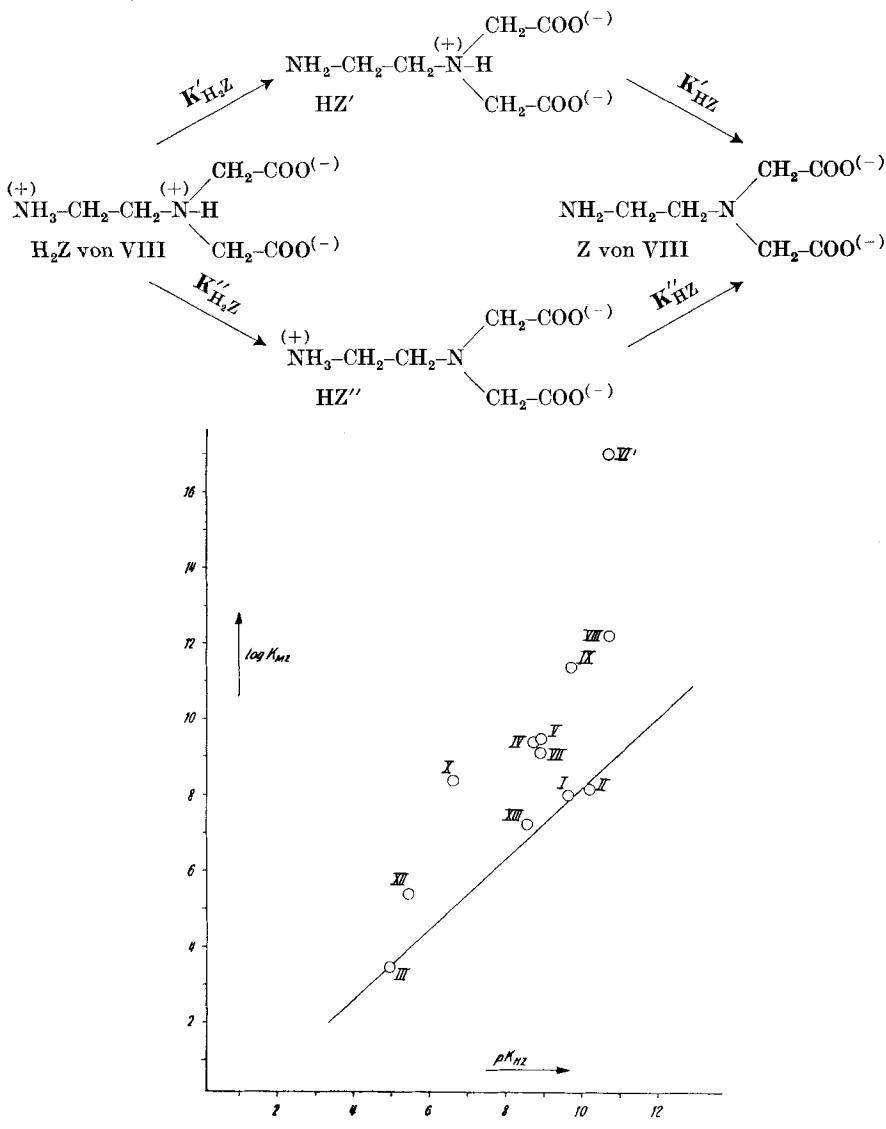


Fig. 3.
Korrelationsgerade für Blei.

Wenn wir nach dem Einfluss der positiv geladenen Ammoniumgruppe $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$ auf die Komplexbildung der Iminodiacetatgruppe fragen, so ist die Stabilitätskonstante des Hydrogenkomplexes von VIII heranzuziehen und mit der Konstanten $\log K'_{\text{HZ}}$ zu vergleichen. Bei der Frage nach dem Einfluss der Aminogruppe hingegen, also des Substituenten $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, ist K'_{HZ} zu verwenden. Um einen Wert für diese Proton-

Konstanten zu bekommen, wurde angenommen, dass die beiden basischen Stickstoffatome in der Substanz VIII völlig gleichwertig sein würden, so dass man analog (3) und (4) bekommt:

$$K'_{H_2Z} = K''_{H_2Z} = \frac{1}{2} \cdot 10^{11,05} = 10^{10,75} \quad (6)$$

und

$$K'_{H_2Z} = K''_{H_2Z}, \text{ also } (K''_{H_2Z})^2 = 2 \cdot 10^{5,58} = 10^{5,88}. \quad (7)$$

Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Substitution des Wasserstoffs in NH_3 durch Acetat die Basizität des Stickstoffs nur wenig beeinflusst: NH_4^+ , $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, $\text{NH}_2^+ (\text{CH}_2 - \text{COO}^-)_2$ und $\text{NH}^+ (\text{CH}_2 - \text{COO}^-)_3$ haben fast identische pK-Werte.

c) Auch bei der Cyanomethylimino-diessigsäure XI sind Zweifel möglich, ob der in Zeile 1 der Tab. 1 registrierte pK-Wert wirklich derjenige des Immoniumprotons ist. Das einfach negative Ion könnte eventuell in der Aminocarbonsäureform HZ' und nicht in der Betainform HZ'' vorliegen, da der pK-Wert 4,34 demjenigen einer Carbonsäure entspricht.

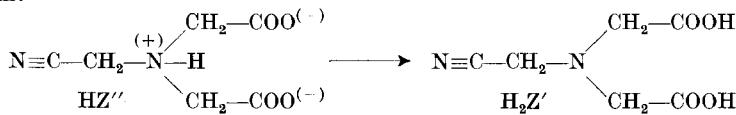


Sicher liegt die Gleichgewichtskonstante zwischen HZ' und HZ'' nicht weit von 1 entfernt. Ein Befund deutet aber darauf hin, dass das Betain HZ'' die etwas beständige Form ist, nämlich die Tatsache, dass die acidifizierende Wirkung der Nitrilgruppe im Cyanomethylammoniumion fast genau derjenigen in der Cyanomethylimino-diessigsäure entspricht:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{+}{\text{NH}_3}$	$\text{NC} - \text{CH}_2 - \overset{+}{\text{NH}_3}$	$\Delta \text{pK} = 5,39$
$\text{pK} = 10,8 \ (\mu = 0,5)$	$\text{pK} = 5,41 \ (\mu = 0,1)$	
$\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{NH}}(\text{CH}_2 - \text{COO}^-)_2$	$\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{NH}(\text{CH}_2 - \text{COO}^-)_2$	
$\text{pK} = 9,65 \ (\mu = 0,1)$	$\text{pK} = 4,34 \ (\mu = 0,1)$	$\Delta \text{pK} = 5,31$

Wir glauben also, dass der in der Tab. 1 registrierte pK-Wert 4,34 wirklich die Acidität des Immoniumprotons misst.

Andererseits ist es wahrscheinlich, dass die ungeladene Ionisationsstufe H_2Z der Cyanomethylimino-diessigsäure nicht in der Betainform, sondern als Dicarbonsäure vorliegt. Das gegenüber HZ' neu hinzukommende Proton acidifiziert nämlich den Iminostickstoff wesentlich stärker als die entfernt sitzende Carboxylgruppe, so dass es für das Immoniumproton wahrscheinlich vorteilhaft ist, beim Übergang $\text{HZ} \rightarrow \text{H}_2\text{Z}$ den Platz zu wechseln:

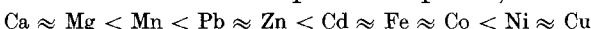


Das erkennt man am pK-Wert dieser Protonaufnahme ($\log K_{\text{H}_2\text{Z}} = 3,06$), der deutlich grösser ist als bei den andern Substanzen der Tab. 1 (mit Ausnahme von VI und VIII, wo es sich bei $\text{pK}_{\text{H}_2\text{Z}}$ auch nicht um ein Carboxylproton handelt). Weiter zeigt die Cyanomethylimino-diessigsäure im Gegensatz zu den Betainen gute Alkohol- und Ätherlöslichkeit (siehe präparativer Teil).

Eine Betrachtung der Fig. 1–3 und der entsprechenden für die andern Metallkationen lässt folgendes erkennen:

1. Die Punkte für die trifunktionellen Komplexbildner I, II und III liegen nur angenähert auf einer Geraden. Die Korrelationsgerade wurde so gewählt, dass sie zwischen den Punkten für I und II hindurch geht.

2. Diese Korrelationsgerade ist für die verschiedenen Metalle verschieden steil. Offenbar ist diese Neigung ein Mass für den Anteil des Imidostickstoffs an der Stabilität des Komplexes. Bei den Erdalkalien wird das Metall in erster Linie von den Carboxylatgruppen festgehalten, und eine Veränderung der Basizität des Imidostickstoffs hat deshalb einen kleineren Einfluss auf die Komplexstabilität als bei den typischen Amminkomplexbildnern. Wenn wir die Steilheit der Korrelationsgeraden benutzen, um die Metallkationen zu ordnen, so erhalten wir etwa dieselbe Reihenfolge, die auch derjenigen zunehmender Stabilität der Amminkomplexe entspricht, nämlich:



Unerwartet in dieser Reihe ist einzig die Stellung des Bleis. Wir haben aber schon unter A darauf hingewiesen, dass das Pb zum Amminstickstoff offenbar eine grössere Affinität hat, als man bisher annahm.

3. Der auf der Korrelationsgeraden für den pK_{HZ} -Wert eines bestimmten Komplexbildners liegende Punkt entspricht nach den bisherigen Annahmen der Stabilität des Komplexes MZ' (Struktur siehe S. 1154), bei dem der Substituent noch nicht koordiniert ist. Wenn aber Koordination stattfindet, so resultiert eine Form MZ'' , die stabiler ist als MZ' . Daraus geht hervor, dass die Punkte für $\log K_{\text{MZ}}$ entweder auf oder aber oberhalb der Korrelationsgeraden liegen müssen. In der Tat treffen wir bei den 10 Metallen (Hg^{II} wurde weggelassen, weil sich hier Komplexe bilden, die noch Halogen enthalten, und bei Sr und Ba kann man die Korrelationsgerade nicht zeichnen, da die Stabilitätskonstanten der Komplexe mit der Substanz III nicht bekannt sind) und den Komplexbildnern IV bis XIII nur zwei Punkte an, die etwas unterhalb der Korrelationsgeraden liegen, nämlich VI beim Magnesium (Fig. 1) und Calcium. Diese entsprechen den Hydrogenkomplexen der Mercaptosäure und sind mit erheblicher Unsicherheit behaftet, da die Komplexe sehr schwach sind ($\log K_{\text{MHZ}} = 2,5$).

4. Die Abstände der einzelnen Punkte von der Korrelationsgeraden sind ein Mass für die Koordinationsfähigkeit des Substituenten und haben nach Gleichung (1) die Bedeutung von $\log(1 + K_T)$. Die Abstände sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Aus der Tab. 3 kann man folgendes entnehmen:

a. Alkoholsauerstoff (IV) und Äthersauerstoff (V) haben fast dieselbe Koordinationstendenz, die bei sämtlichen Metallen etwa gleich gross ist. Einzig das Mg fällt durch seinen kleinen, und das Pb durch seinen besonders grossen Wert auf. Offenbar verhalten sich die beiden Gruppen OH und OCH_3 ähnlich wie H_2O , und da die Komplexbildung in wässriger Lösung stattfindet, der Ligandsubstituent also eine Wassermolekel in der Koordinationshülle des Metalls ersetzen muss, ist es begreiflich, dass keine grossen Unterschiede von Metall zu Metall auftreten. Der kleine Wert beim Mg hängt wahrscheinlich mit dem kleinen Radius dieses Ions zusammen. Magnesium wird allge-

mein von tetrafunktionellen Komplexonen weniger fest gebunden als Calcium. Beim Blei spiegelt sich in der verhältnismässig grossen Zahl vielleicht die besondere Vorliebe dieses Metalls für Sauerstoff als Koordinationspartner wieder (Bleisalze hydrolysieren schon bei tiefen pH-Werten). Das sollte auch beim Kupfer zum Ausdruck kommen. Aber die Kupferwerte in Tab. 3 sind offenbar alle gegenüber den andern Metallen zu niedrig, weil der tetrafunktionelle Komplexbildner nicht gut geeignet ist für die quadratische Koordinationsphäre dieses Kations.

Tabelle 3.

Ordinatenabstände von der Korrelationsgeraden
(Genaugigkeit etwa $\pm 0,2$ Einheiten)

Substituentengruppe		Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
IV	HO-	0,5	1,4	1,0	1,2	1,4	1,6	1,6	1,6	1,7	2,3
V	CH ₃ O-	0,3	1,3	0,8	1,0	1,3	1,6	1,9	1,6	1,5	2,3
VI	HS-	-0,3	-0,3	0	0,1	0,7	0,1			1,4	
VI'	(-)S-	0,4	0,7	3,1	4,3	6,2	4,0		7,4	8,9	8,0
VII	CH ₃ S-	0,0	0,1	0,4	1,4	1,8	2,2	2,3	1,4	1,9	2,0
VIII	NH ₂ -	0,6	0,5	1,5	2,4	3,3	4,0	3,8	3,3	2,8	3,4
VIII'	(+)NH ₃ -				0,9	1,2	1,1				
IX	(-)OOC-	2,0	2,8	2,1	2,5	2,9	2,9	1,8	3,0	3,0	3,5
X	NH ₂ -CO-	0,5	1,7	2,0		2,5	2,7	1,5	2,6	3,3	3,4
XI	N≡C-	0,9	1,5	2,3		3,1	3,3	1,5	3,2	2,9	
XII	(CH ₃) ₃ N ⁽⁺⁾	0,1	0,2	1,0		2,2	1,9	0,7	1,7	2,0	1,5
XIII	C ₂ H ₅ -OCO-NH-	0	0	0,1		0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4

β . Ein sehr schlechter Koordinationspartner ist der Mercaptoschwefel in VI. Bei den Schwermetallen wesentlich besser ist die CH₃S-Gruppe der Substanz VII. Der Unterschied zwischen HS- und CH₃S- mag vom Unterschied in der Basizität herrühren. Es ist bekannt, dass Alkylgruppen den Sulfidschwefel um etwa 3 pK-Einheiten stärker basisch machen¹⁾.

γ . Ein sehr guter Ligand für die Schwermetalle ist die ionogene Mercaptogruppe (--)S-CH₂-, welche also ihr Proton abgegeben hat. Dass diese Erhöhung gegenüber HS-CH₂- und CH₃S-CH₂- nicht lediglich auf die negative Ionenladung zurückzuführen ist, geht daraus hervor, dass die Ladung bei Mg und Ca nur von geringem Einfluss ist. Hingegen existiert ein deutlicher Zusammenhang mit der Löslichkeit der Sulfide, was in der Fig. 4 zu sehen ist, wo log K_{MZ} für die Mercaptosäure VI als Funktion des Logarithmus des Löslichkeitsproduktes aufgetragen wurde²⁾.

¹⁾ G. Schwarzenbach & H. Egli, Helv. 17, 1176 (1934); G. Schwarzenbach & A. Eprecht, Helv. 19, 169 (1936).

²⁾ Man beachte die Sonderstellung von Co und Ni in Fig. 4, deren Sulfide ja auch die Eigentümlichkeit haben, nach der Ausfällung rasch sehr schwerlöslich zu werden, was Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Löslichkeitsproduktes mit sich bringt.

δ. Interessant ist die durch die Aminogruppe in VIII bewirkte Stabilisierung des Komplexes. Wir erkennen die bekannte *Irving-Williams*-Reihe der Metalle mit dem raschen Anstieg der Komplexstabilität von Mn zum Cu und dem Absinken zum Zn¹). Nur dass diesmal die Spitze beim Kupfer eingedrückt ist, wieder weil sich die tetrafunktionelle Aminoäthylimino-diessigsäure schlecht für die quadratische Koordinationssphäre eignet. Die Zahlen in Tab. 3 sind wesentlich grösser als die Logarithmen der Bildungskonstanten der Ammoniakkomplexe der betreffenden Kationen²). Dies ist natürlich eine Folge des Chelateffektes, der aber von Metall zu Metall verschieden gross zu sein scheint. Deutlich kommt es auch hier wieder zum Ausdruck, dass auch das Blei eine starke Affinität zur Aminogruppe besitzt.

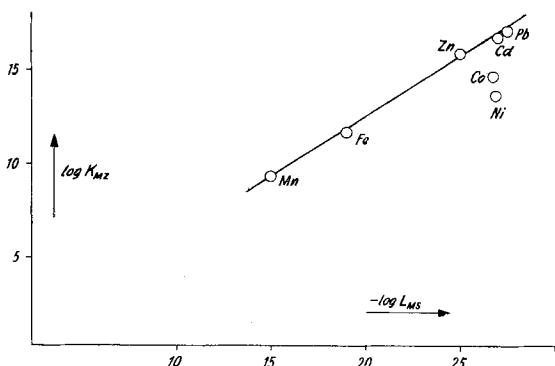


Fig. 4.

Beziehung zwischen Sulfidlöslichkeit L_{MS} und Stabilität der Metallkomplexe von
 $(-)-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COO}^-)_2$

ε. Betrachten wir nun die Koordination der Carboxylatgruppe in der Nitrilotriessigsäure IX, dann fällt vor allem das wenig unterschiedliche Verhalten gegenüber den verschiedenen Metallen auf. Ähnlich wie HO- und CH₃O-, so ist auch (-)OOC- wenig selektiv. Aber auch die Carbamidgruppe der Substanz X zeigt dieses gleichförmige Verhalten, was darauf hindeutet, dass auch diese Gruppe mit ihrem Sauerstoffatom an das Metall koordiniert und nicht mit dem Stickstoff der Aminogruppe.

ζ. Die Urethangruppe der Substanz XIII zeigt praktisch keine Koordinationstendenz.

η. Merkwürdig ist das Verhalten der Nitrilgruppe in XI sowie der positiv geladenen Ammoniumgruppen in VIII' und XII. Wie unter A erörtert, ist eine Koordination dieser Gruppen ausgeschlossen, was ja auch durch die kleinen Differenzen ($\log K_{MZ} - \log K_{MZ'}$) der Tab. 2

¹⁾ H. Irving & R. J. P. Williams, Nature 162, 746 (1948); J. chem. Soc. 1953, 3192.

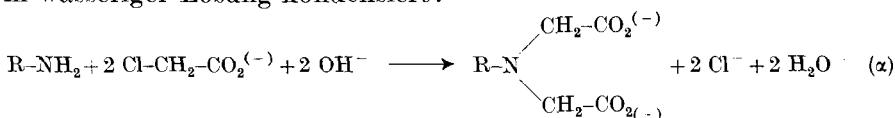
²⁾ J. Bjerrum, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. Copenhagen 1941.

bestätigt wird. Trotzdem finden wir zum Teil sehr grosse Abstände von der Korrelationsgeraden, die das Ausmass derjenigen der allerstärksten Liganden wie NH_2^- und $(-\text{OOC})$ erreichen. Es kann gar kein Zweifel sein, dass hier die einfache lineare Beziehung (2) nicht mehr anwendbar ist. Wir glauben, dass dieser Befund eine grundsätzliche Bedeutung hat. Er bildet den Gegenstand des nächstfolgenden Artikels.

C. Synthesen.

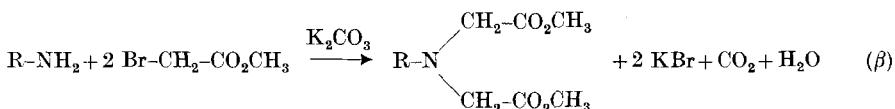
Allgemeines. Die bisher unbekannten Iminodiessigsäurederivate II und IV bis XIII haben wir nach vier verschiedenen allgemeinen Methoden aufgebaut.

a) Zum Aufbau der Substanz IV ($\text{R} = \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) wurde das primäre Amin (Äthanolamin) nach (α) mit zwei Molen Chloracetat in wässriger Lösung kondensiert:



Die Kondensation vollzieht sich genügend schnell im Puffergebiet des Äthanolamins. Durch Ansäuern erhielten wir die im Wasser schwerlösliche Betainform der Säure IV, die auch von *Martell, Chabereck & Courtney*¹⁾ beschrieben und untersucht worden ist.

b) Zu den Substanzen V, VIII, XIII und II gelangten wir ebenfalls ausgehend von den zugrundeliegenden primären Aminen, in die die Acetatreste nach (β) mit Bromessigester eingeführt wurden:



Wir haben diese Reaktion ohne Lösungsmittel mit Kaliumcarbonat als Base durchgeführt und den Ester dann meist mit Äther aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Zur Verseifung der Ester wurde als Base eine genau bekannte Menge Barytlauge zugefügt, die nachher wieder durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure aus der Lösung entfernt wurde. So gelangten wir zu wässrigen Lösungen der freien Säuren, die keine Fremdsalze enthielten, was für die Kristallisation von Vorteil ist.

Bei grossem Überschuss an gesättigter Barytlauge führte die Verseifung des Esters der Säure XIII zur β -Aminoäthylimino-diessigsäure (VIII); wurden hingegen 1 Mol Ester mit nur ca. 1,1 Mol $\{\text{Ba}(\text{OH})_2\}$ zu einer wässrigen Suspension vermischt, so fiel das Bariumsalz der Säure XIII aus, d. h. die Urethangruppe blieb bei der Verseifung verschont.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 5057 (1952).

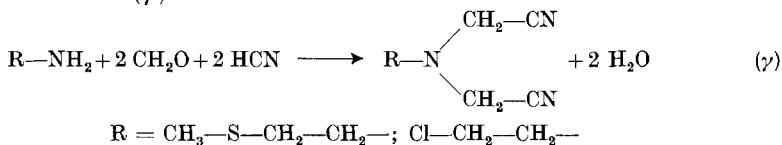
Wahrscheinlich wegen der hydrophoben Natur der Seitenkette in Säure II ($R = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \equiv (\text{CH}_3)_3$) ist ihr Bariumsalz schwerlöslich in Wasser. Wir isolierten deshalb nach Reaktion (β) den Ester gar nicht, sondern nach der Verseifung sogleich das Bariumsalz, welches nachher mit Schwefelsäure zerlegt wurde.

Von den zugrundeliegenden Aminen wurde β -Methoxyäthylamin analog dem bereits beschriebenen β -Äthoxyäthylamin¹⁾ aus Bromäthylamin und Natriummethylat hergestellt. Das noch unbekannte γ, γ -Dimethylbutylamin erhielten wir durch Reduktion von β, β -Dimethylbuttersäureamid²⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid, eine Reaktion, die mehrere Tage erforderte.



Bei der Fraktionierung der ätherischen Lösung über eine wirksame Kolonne war das Amin schon im Vorlauf zu finden, weshalb wir es als Hydrochlorid isoliert haben.

c) Eine dritte Methode, Acetatreste einzuführen, haben wir zum Aufbau der β -Methylmercaptoäthylimino-diessigsäure (VII) und der β -Chloräthylimino-diessigsäure ($R = \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) verwendet, nämlich Reaktion (γ):



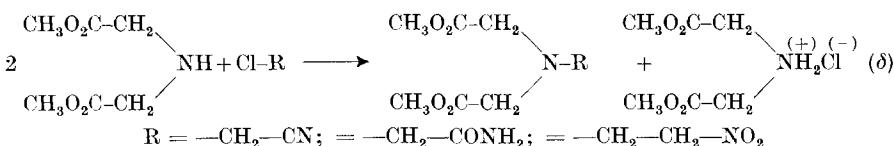
Für VII haben wir dann das Dinitril alkalisch wie die unter b) beschriebenen Ester mit Barytlauge verseift. Bei Chloräthylimino-diacetonitril hingegen hat man nach einer bekannten Methode die Nitrilgruppen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung in Estergruppen übergeführt. Dabei entsteht β -Chloräthylimino-diessigester, das Ausgangsprodukt für die Säuren VI und XII. Erstere gewinnt man durch Ersatz von Cl^- gegen HS^- und anschliessende Verseifung unter Luftausschluss. Erwärmst man den β -Chloräthylimino-diessigester mit Trimethylamin im geschlossenen Rohr auf $50-60^\circ$, so gelangt man zum β -(Trimethylammonium)-äthylimino-diessigester, den wir sauer verseift haben. Dabei gelangte starke Bromwasserstoffsäure oder Perchlorsäure zur Anwendung, und wir erhielten so das Dihydrobromid bzw. das Dihydroperchlorat der Säure XII kristallin.

d) Wenn man Methode c) auf Immoniumdiacetat überträgt, gelangt man direkt zum sauren Salz der N-(Cyanomethyl)-imino-diessigsäure (XI). Dessen Dimethylester kann man auch durch N-Substitution

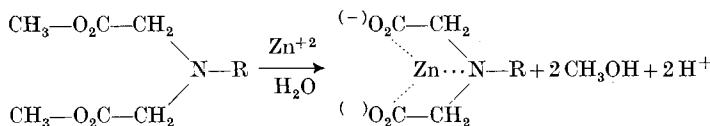
¹⁾ L. Knorr & G. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 3129 (1905).

²⁾ L. Cavalieri, D. B. Pattison & M. Cormack, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1785 (1945).

des Iminodiessigesters mit Chloracetonitril nach (δ) erhalten. Man setzt dabei 2 Mol Diester mit 1 Mol Chloracetonitril um:



Den kristallinen Ester (Smp. 49° (unkorr.)) haben wir aus Äther umkristallisiert oder durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Auch Chloracetamid setzt sich mit Iminodiessigester bei Wasserbadtemperatur ohne Lösungsmittel quantitativ zum N-(Acetamid)-imino-diessigsäure-dimethylester um, der bei 104° (unkorr.) schmilzt. Diese beiden Ester konnten natürlich weder in üblicher Weise mit Barytlauge noch mit starker Säure verseift werden. Die selektive Verseifung der Methylestergruppen neben Nitril- bzw. Amidgruppe gelang jedoch in einer ca. 0,4-m. Zinkperchloratlösung in 70-proz. Alkohol nach:



Die Komplexbildung des Zinkions mit dem substituierten Iminodiessigester und dem Iminodiacetation muss für den ausgenützten starken katalytischen Effekt des Zinkions verantwortlich gemacht werden. Die frei werdende Säure haben wir während des Prozesses laufend mit Lithiumhydroxyd neutralisiert, wobei die Acidität der Lösung der Fällungsgrenze von $\{\text{Zn}(\text{OH})_2\}$ entsprach. Der Indikator Methylrot genügt zur Anzeige dieses pH-Wertes. Bei $60-70^\circ$ wurden innerhalb 1–2 Std. beide Estergruppen glatt verseift. Da Zink- und Lithiumperchlorat beim Zugeben von Alkohol und Äther in Lösung bleiben, konnten die Zinksalze isoliert werden. Durch Zerlegung der letzteren mit Schwefelwasserstoff erhielten wir die freien Säuren.

Das Mononitril der Nitrilo-triessigsäure ($\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CN}$) zerfällt in verdünnter wässriger Lösung im sauren Gebiet nach einer Reaktion erster Ordnung in Iminodiessigsäure, Formaldehyd und Blausäure, d. h. die Reaktion (γ) verläuft dann in der umgekehrten Richtung. (Halbwertszeit bei 10^{-2} -m. Lösung des sauren Salzes vom pH ca. 3 bei Zimmertemperatur ca. 800 Std.)

Wenn 1-Chlor-2-nitroäthan¹⁾ mit Iminodiessigester umgesetzt wird, so muss in verd. Lösung (Essigester) und bei tiefer Temperatur

¹⁾ 1-Chlor-2-nitroäthan haben wir aus Nitroäthan hergestellt; wir danken an dieser Stelle Herrn Dir. John Rayner (Imperial Chemical Industries Ltd.), Billingham, bestens für die Überlassung von Nitroäthanol.

(-10° bis 0°) gearbeitet werden. Die Reaktion liefert dann praktisch keine Nebenprodukte, und der β -Nitroäthylimino-diessigester wird in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten. Er verfestigt sich um -20° herum und zerfliesst langsam um 0°. Es ist unmöglich, diesen Ester ausgehend von β -Nitroäthylamin zu erhalten, weil dieses - wie auch sein Hydrochlorid - sehr unbeständig ist¹⁾. Leider konnte das gewünschte Verseifungsprodukt, die β -Nitroäthylimino-diessigsäure ($R = -CH_2CH_2-NO_2$), nicht isoliert werden. Die Verseifungsmethode ergibt sich aus folgenden Eigenschaften: Der Ester ist unlöslich in Wasser und verdünnter Säure; im freien Zustand verfärbt er sich selber schon mit merklicher Geschwindigkeit nur wenig oberhalb Zimmertemperatur; Alkohol reagiert mit der Nitrogruppe in der Wärme in saurer Lösung; in alkalischer Lösung wird die ganze Seitenkette mit der Nitrogruppe abgebaut; konzentrierte Säuren zerstören ebenfalls die Seitenkette. Der Ester wurde deshalb bei Zimmertemperatur in einem grossen Überschuss 4-n. wässriger $HClO_4$ oder $HClO_4$ in Tetrahydrofuran/Wasser 1:1 stehengelassen. In regelmässigen Abständen wurden Proben entnommen und der Verlauf der Verseifung auf Grund einer Titrationskurve beurteilt. Nach einigen Tagen veränderte sich das Kurvenbild nicht mehr und wies ein Puffergebiet entsprechend einem pK von 5-6 auf, was unserer Erwartung entsprach. Nach Abtrennen der überschüssigen Perchlorsäure als $\{KClO_4\}$ wurde eine verdünnte Lösung des Reaktionsproduktes erhalten, welches nach seinem Verhalten die gesuchte Säure XIV sein musste, da deren Puffergebiet von 5-6 bei Zugabe von Metallsalzen gesenkt wurde. Nach Neutralisation von zwei Protonen verbrauchte die Substanz weiter Natronlauge, was entweder auf den Übergang in das Acisalz oder auf Hydrolyse zurückzuführen ist. Seltsamerweise scheint aber die β -Nitroäthyl-iminodiessigsäure weder als freie zweibasische Säure, noch als Mono- oder Dialkalisalz, noch als Schwermetallsalz im festen Zustand beständig zu sein, denn durch Eindampfen der entsprechenden Lösungen im Vakuum oder Hochvakuum bei höchstens Zimmertemperatur wurden nur Iminodiessigsäure, bzw. deren Salze erhalten. In Lösung hingegen haben wir das Vorhandensein der β -Nitroäthyl-iminodiessigsäure nachweisen können, denn bei Zugabe von Silbernitrat oder Quecksilber(II)-chlorid fiel zunächst ein weißer Niederschlag aus, der innert kurzer Zeit und unter Reduktion von Silber- bzw. Quecksilberion zu Metall zerfiel.

Da es unmöglich war, eine reine und definierte Substanz zu isolieren, kann auch nichts Bestimmtes über die Zerfallsreaktionen ausgesagt werden.

¹⁾ R. L. Heath & J. D. Rose, J. chem. Soc. 1947, 1487.

Experimentelles.

β -Oxyäthylimino-diessigsäure (IV). Eine Mischung von 29 g (0,48 Mol) Äthanolamin und 101 g (1,07 Mol) mit Natronlauge neutralisierter Chloressigsäure wurde mit Wasser verdünnt, bis das Volumen 360 ml betrug. Darauf tropfte man eine fast gesättigte wässrige Lösung von 43 g (1,07 Mol) Natriumhydroxyd derart zu, dass der pH möglichst lang zwischen dem Umschlagspunkt von Phenolphthalein und Thymolphthalein blieb. Gegen Ende der Reaktion stieg dann der pH an. Nachdem alle Natronlauge zugegeben war, wurde nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches mit konz. Salzsäure angesäuert, bis Thymolblau umschlug. Die Säure fiel dabei aus und konnte aus Wasser umkristallisiert werden.

$C_6H_{11}O_5N$	Ber. C 40,68	H 6,25	N 7,91%
(177,16)	Gef. , , 40,97	, , 6,36	, , 8,06%

β -Methoxyäthylimino-diessigsäure-dimethylester. 2,2 g (0,029 Mol) β -Methoxyäthylamin, 4,2 g Kaliumcarbonat und 9 g (0,059 Mol) Bromessigsäure-methylester wurden in dieser Reihenfolge zusammengegeben. Es trat eine heftige Reaktion ein. Nachdem diese abgeklungen war, wurde noch 4 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wurde viermal mit je 20 ml Äther ausgekocht, der Äther verjagt und der Ester im Kugelrohr destilliert. Sdp. 80°/0,05 mm (Luftbadtemperatur). Farbloses, ziemlich leicht bewegliches Öl.

β -Methoxyäthylimino-diessigsäure (V). 4,8 g β -Methoxyäthylimino-diessigsäure-dimethylester wurden mit 200 ml einer ca. 0,3-n. Bariumhydroxydlösung (ca. 35% Überschuss) 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch versetzte man mit der berechneten Menge 2-n. Schwefelsäure, zentrifugierte vom Bariumsulfat ab und dampfte zur Trockene ein. Beim Stehen nach Zugabe von absolutem Äthanol kristallisierte die Säure über Nacht aus. Sie wurde aus 80-proz. Alkohol umkristallisiert.

$C_7H_{13}O_5N$	Ber. C 43,97	H 6,86	N 7,33%
(191,18)	Gef. , , 44,01	, , 6,41	, , 7,24%

β -Methylmercaptoäthylimino-diacetonitril. 10 g (0,11 Mol) β -Methylmercaptoäthylamin¹) wurden unter Eiskühlung mit 22 g einer 38-proz. Formalinlösung (0,22 Mol) und 20 ml 36,5-proz. Salzsäure (0,23 Mol) versetzt. Dazu wurden im abgeschlossenen Gefäß, ebenfalls unter Eiskühlung und Rühren, 33,6 g (0,23 Mol) einer 34-proz. NaCN-Lösung (0,23 Mol) nach Massgabe des Verbrauchs der Blausäure (Kontrolle des Drucks im Innern des Gefäßes) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde hierauf zwei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen²). Das ausgeschiedene Nitril wurde abfiltriert und im Kugelrohr bei einer Luftbadtemperatur 115–120°/0,005 mm destilliert.

$C_7H_{11}N_3S$	Ber. C 49,68	H 6,55	S 18,95%
(169,24)	Gef. , , 49,44	, , 6,6	, , 19,12%

β -Methylmercaptoäthylimino-diessigsäure (VII). 7,5 g des β -Methylmercaptoäthylimino-diacetonitril wurden mit 300 ml einer ca. 0,35-n. Bariumhydroxydlösung (ca. 20% Überschuss) unter Durchleiten von Stickstoff so lange zum Sieden erhitzt, bis die Hauptmenge des Ammoniaks entwichen war. Dabei fiel das Bariumsalz der Säure aus. Zu dessen Aufschämmung wurde nun die berechnete Menge 2-n. Schwefelsäure zugefügt. Man engte die zentrifugierte Lösung ein, wobei die Säure kristallin ausfiel. Sie wurde aus Wasser mehrmals umkristallisiert.

$C_7H_{13}O_4NS$	Ber. C 40,57	H 6,32	S 15,47%	Aq.-Gew. 207
(207,24)	Gef. , , 40,05	, , 6,11	, , 15,86%	, , 207

N-Carbäthoxy- β -aminoäthylimino-diessigsäure-dimethylester wurde analog dem β -Methoxyäthylimino-diessigsäure-dimethylester aus 7,65 g (0,058 Mol) N-

¹) C. W. Crane und H. W. Rydon, J. chem. Soc. 1947, 766.

²) F.P. 831 985; E.P. 496 781; Chem. Zbl. 1939 I, 3960.

Carbäthoxyäthylendiamin, 8 g Kaliumcarbonat und 17,7 g (0,116 Mol) Bromessigsäure-methylester hergestellt. Farbloses, sehr viskoses Öl, Sdp. 133°/0,005 mm (Luftbadtemperatur).

$C_{11}H_{20}O_6N_2$	Ber. C 47,82	H 7,29	N 10,14%
	(276,29)	Gef. „, 47,33 „, 7,15 „, 10,25%	

β -Aminoäthylimino-diessigsäure (VIII). 3 g N-Carbäthoxy- β -aminoäthylimino-diessigsäure-dimethylester wurden mit 200 ml einer ca. 0,3-n. Bariumhydroxyd-Lösung (ca. 30–40% Überschuss) 2 Std. auf dem Wasserbad verseift. Dabei fiel das bei der Verseifung der Urethangruppe mit Bariumhydroxyd gebildete Bariumcarbonat aus. Nach Zugabe der berechneten Menge Schwefelsäure wurde vom Bariumsulfat abzentrifugiert und die Lösung eingeengt, worauf beim Zusatz von Alkohol die Säure kristallin ausfiel. Sie wurde aus wässrigem Alkohol umkristallisiert.

$C_6H_{12}O_4N_2$	Ber. C 40,90	H 6,87	N 15,91%
	(176,18)	Gef. „, 41,08 „, 6,78 „, 16,03%	

N-Carbäthoxy- β -aminoäthylimino-diessigsäure (XIII). 1 Mol N-Carbäthoxy- β -aminoäthylimino-diessigsäure-dimethylester wurde zu einer wässrigen Suspension von 1,1 Mol $Ba(OH)_2$, 8 H_2O gegeben und 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem man die berechnete Menge Schwefelsäure zugegeben hatte, digerierte man auf dem Wasserbad noch einige Zeit und filtrierte dann von $BaSO_4$ ab. Das Filtrat wurde am Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Aceton-Wasser mehrmals umkristallisiert. Smp. 169–170° (unkorr.).

$C_9H_{16}O_6N_2$	Ber. C 43,55	H 6,50	N 11,29%	Äq.-Gew. 248
(248,2)	Gef. „, 43,31 „, 6,23 „, 11,24%			247

γ, γ -Dimethylbutylamin. 6 g β, β -Dimethylbuttersäureamid wurden in die Extraktionshülse einer Soxhlet-Anordnung eingefüllt, in deren Rundkolben 85 ml 0,6-m. ätherischer $LiAlH_4$ -Lösung vorgelegt worden war. Durch Extraktion mit dem vorgelegten Äther wurde das in Äther schwerlösliche Amid langsam in die Lösung des Reduktionsmittels gebracht (siehe Uffer & Schlittler¹⁾). Nach 70 Std. Reaktionsdauer hat man die Reaktionslösung mit Wasser zerlegt und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Extraktion mit Äther wurden die neutralen und sauren Nebenprodukte entfernt, bevor mit starker Natronlauge das Amin freigesetzt und mit Äther ausgezogen wurde. Die anschliessende Extraktion der alkalischen Lösung lieferte nur noch wenig Amin. In die vereinigten ätherischen Lösungen des Amins wurde nun trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, um das Hydrochlorid auszufällen. Dieses hat man wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkristallisiert. Das weisse Hydrochlorid sublimiert bei 158–160°. Ausbeute ca. 50%.

$C_6H_{14}NCl$	Ber. C 52,4	H 11,7	N 10,2	Cl 25,8%
(137,66)	Gef. „, 52,2 „, 11,5 „, 9,9 „, 25,7%			

N-(γ, γ -Dimethylbutyl)-imino-diessigsäure (II). 1,84 g γ, γ -Dimethylbutylamin-hydrochlorid hat man in der minimal notwendigen Menge absolutem Alkohol gelöst und zusammen mit 4,12 g (2 Mol) Bromessigsäure-methylester und 10 g wasserfreiem Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad 3 Std. erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit Äther ausgezogen. Den Äther hat man weggedampft und das Rohprodukt mit starker Perchlorsäure in der Hitze verseift. Zu dieser Lösung wurde Bariumchlorid zugegeben und die überschüssige Säure mit Natronlauge neutralisiert. Das Bariumsalz der entstandenen Säure war schwer löslich und wurde abfiltriert. Nach gründlichem Trocknen über Phosphorpentoxid am Vakuum wurde das Bariumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt und nach Filtration durch Eindampfen der Lösung die freie Säure gewonnen. Sie wurde durch mehrfache Umkristallisation aus Methanol gereinigt.

$C_{10}H_{19}O_4N$	Ber. C 55,28	H 8,81	N 6,45%	Äq.-Gew. 217
(217,26)	Gef. „, 55,16 „, 8,72 „, 6,26%			219

β -Chloräthylimino-diacetonitril. 81,3 g (0,7 Mol) β -Chloräthylamin-hydrochlorid wurden unter Eiskühlung mit 140,5 g einer 30-proz. Formalinlösung (1,4 Mol) und

¹⁾ A. Uffer & E. Schlittler, Helv. 31, 1397 (1948).

65 ml einer 36,5-proz. Salzsäure (ca. 0,77 Mol) versetzt. Dazu wurde im abgeschlossenen Gefäß, ebenfalls unter Eiskühlung und Rühren, 208 g einer 34-proz. Natriumcyanidlösung (1,44 Mol) nach Massgabe des Verbrauchs der Blausäure (Kontrolle des Druckes im Innern des Gefäßes) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde hierauf zwei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das ausgeschiedene Nitril wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 56–57°.

$C_6H_8N_3Cl$	Ber. C 45,70	H 5,11	Cl 22,50%
(157,60)	Gef. , , 45,80	, , 5,15	, , 22,73%

β -Chloräthylimino-diessigsäure-dimethylester. In eine Lösung von 27 g β -Chloräthylimino-diacetonitril in 130 ml Methanol wurde in der Siedehitze ein lebhafter Strom von trockenem Salzsäuregas während 3 Std. eingeleitet. Im Verlauf des Einleitens bildete sich ein Niederschlag von Ammoniumchlorid, und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Nachdem die Lösung erkaltet war, wurde das Ammoniumchlorid abgenutscht und das Methanol im Vakuum vertrieben. Der dunkel gefärbte, sehr zähe Rückstand wurde möglichst schnell in wenig Eiswasser gelöst, mit 33-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und sofort mit viel Äther mehrere Male ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther verjagt. Den Rückstand fraktionierte man sorgfältig im Kugelrohr. Dabei setzte sich im Vorlauf eine feste Substanz in feinen Nadelchen ab, die nicht weiter untersucht wurde. Der gesuchte Ester ging bei 80°/0,05 mm Luftbadtemperatur als farbloses Öl über. Aufbewahrt wurde er, im Hochvakuum eingeschmolzen, bei –20°.

$C_8H_{14}O_4Cl$	Ber. C 42,95	H 6,33	Cl 15,85%
(223,66)	Gef. , , 42,72	, , 6,21	, , 16,21%

β -Mercaptoäthylimino-diessigsäure-dimethylester. 10 g (0,045 Mol) des β -Chloräthylimino-diessigsäure-dimethylesters wurden mit 30,6 ml einer 1,4-n. absolut-methanolischen NaHS-Lösung (0,045 Mol) 3 Wochen bei Zimmertemperatur stehengelassen. Man goss die Lösung vom Natriumchlorid, das sich an den Wänden festgesetzt hatte, ab und destillierte nach Verjagen des Methanols den Ester im Kugelrohr. Es wurde die Fraktion vom Sdp. 87–95°/0,01 mm (Luftbadtemperatur) aufgefangen. Fast geruchloses, farbloses Öl.

β -Mercaptoäthylimino-diessigsäure (VI). 5 g β -Mercaptoäthylimino-diessigsäure-dimethylester wurden mit 200 ml ca. 0,3-n. Barytwasser unter Durchleiten eines N_2 -Stromes bei 40° während 2 Std. verseift. Die vom Bariumsulfat befreite Lösung wurde ebenfalls im N_2 -Strom eingeengt. Bei der Zugabe von Alkohol fiel die Säure ölig aus, kristallisierte aber beim Stehen teilweise. Die alkoholische Mutterlauge wurde abgegossen, und der Rückstand aus wenig Wasser umkristallisiert. Nach dem Animpfen kristallisierte die Säure in feinen Nadelchen aus.

Äquivalentgewicht Ber. 193,2 Gef. 195,0

β -(N-Trimethylammonium)-äthylimino-diessigsäure (XII). β -Chloräthylimino-diessigsäureester wurde mit überschüssigem Trimethylamin in ein Bombenrohr eingeschmolzen und mehrere Std. auf 60–70° erwärmt. Der Inhalt wurde zur Entfernung der überschüssigen Base wiederholt mit Methanol aufgenommen und am Vakuum eingedampft. Den Rückstand verseifte man mit starker Bromwasserstoffsäure und erhielt nach Zusatz von Alkohol in grossen Kristallen das Dihydrobromid der Säure, welches man über P_2O_5 im Hochvakuum bei 80–90° trocknete.

$C_9H_{20}O_4N_2Br_2$	Ber. C 28,43	H 5,30	N 7,37%	Äq.-Gew. 127
(380,11)	Gef. , , 28,12	, , 5,57	, , 7,49%	, , 128,5

Durch Erwärmen in starker Perchlorsäure wurde HBr vertrieben; nach Zugabe von Alkohol und Äther wurde das Dihydroperchlorat kristallin erhalten. Nach der Filtration wurde es mit viel Äther gewaschen, enthielt aber immer noch etwas Perchlorsäure, die auch am Hochvakuum nicht weggebracht werden konnte, ohne dass die Substanz sich verfärbte. Diese ist sehr gut löslich in Alkohol. Die Titrationskurve bewies die Identität des Kations mit demjenigen des Dihydrobromides.

Kaliumhydrogen-N-(cyanomethyl)-imino-diacetat. 1 Mol Iminodiessigsäure und 1,1 Mol Formaldehyd als 38-proz. wässrige Lösung wurden mit dem vierfachen Volumen (bezüglich Formaldehydlösung) Wasser in einem allseitig verschliessbaren Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter zu einer Suspension verdünnt. Unter Röhren und Eiskühlung liess man langsam eine 2,5-m. wässrige Lösung von 1,05 Mol Kaliumcyanid innerhalb 2–3 Std. eintropfen. Man liess das Eis auftauen und das Reaktionsgemisch noch weitere 30 Std. stehen. Beim erneuten Kühlung mit Eis fiel ein grosser Teil des Kaliumsalzes kristallin aus. Man filtrierte es ab und dampfte das Filtrat bei maximal 40° am Vakuum ein. Dabei fiel eine weitere Portion an Kaliumsalz aus und wurde mit der ersten zusammen aus Alkohol-Wasser umkristallisiert, wobei die Lösungstemperatur nicht über 50–60° gesteigert wurde. Das in grossen Kristallen erhaltene Monohydrat wurde über Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute ca. 85%. Es verliert wenig über 100° Wasser und zersetzt sich zwischen 165° und 170° unter Verfärbung.

$C_5H_9O_5N_2K$ (228,25) Ber. N 12,25% Äq.-Gew. 228 Gef. N 12,20% Äq.-Gew. 228

N-(Cyanomethyl)-imino-diessigsäure (XI). *N-(Cyanomethyl)-imino-diessigsäure-dimethylester*; 2 Mol Iminodiessigsäure-dimethylester und 1 Mol Chloracetonitril wurden ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur stehengelassen und nach $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbad zur Vervollständigung des Umsatzes langsam auf 100° erhitzt. Nachdem sich die Reaktionsmasse infolge Abscheidung von Iminodiessigester-hydrochlorid verfestigt hatte, wurde sie wiederholt mit Äther ausgezogen. Nach dem Wegdampfen des Äthers hat man den Rückstand im Kugelrohr bei einer Luftbadtemperatur von 90–95° und ca. 0,03 mm Hg destilliert oder hat ihn aus Äther umkristallisiert. Smp. 49–50° (unkorr.). Ausbeute an reinem Produkt ca. 90%.

$C_8H_{12}O_4N_2$ Ber. C 47,99 H 6,04 N 13,99%
(200,20) Gef. „, 47,70 „, 6,03 „, 14,00%

Verseifung. 1 Mol Cyanomethylimino-diessigester wurde in Alkohol gelöst und mit 1,5 Mol wässriger Zinkperchloratlösung so verdünnt, dass eine ca. 70-proz. alkoholische Lösung entstand. Man fügte etwas Methylrot als Indikator zu und erwärmt auf 60–70°. Die frei werdende Säure wurde kontinuierlich mit Lithiumhydroxyd neutralisiert, so dass der pH-Wert ständig der Fällungsgrenze von $(Zn(OH)_2)$ entsprach. Sobald keine Säure mehr freigesetzt wurde, entgegnet man im Vakuum bei 30–40° ein und fällt das Zinksalz der entstandenen Säure durch Zugabe von absolutem Alkohol und Äther, nachdem man wenig ausgefallenes Zinkhydroxyd durch Filtration entfernt hatte. Nun wurde das Zinksalz in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff in der Kälte zerlegt und das Zinksulfid durch Filtration an „High Flow“ beseitigt. Die klare Lösung wurde wiederholt mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherextrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und schliesslich vom Äther befreit. Der ölige Rückstand verfestigte sich beim Reiben mit einem Glasstab und wurde aus einem Chloroform-Alkohol-Gemisch umkristallisiert. Die Titrationskurve zeigte, dass es sich um eine 2-protonige Säure mit Puffergebieten um pH 3 und 4,3 handeln musste.

$C_6H_8O_4N_2$ Ber. C 41,85 H 4,68 N 16,28%
(172,14) Gef. „, 41,77 „, 4,64 „, 16,03%

N-(Acetamid)-imino-diessigsäure (X). *N-(Acetamid)-imino-diessigsäure-dimethylester.* 2 Mol Iminodiessigsäure-dimethylester und 1 Mol Chloracetamid wurden auf dem Wasserbad erhitzt, bis die gesamte Reaktionsmasse erstarrte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 Std. weiter erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther wenig unverbrauchter Iminodiessigester extrahiert und darnach mit Chloroform das Hauptprodukt herausgeholt. Man kristallisierte nach Entfernen des Chloroforms aus Alkohol/Äther um. Weisse Kristalle vom Smp. 104° (unkorr.).

$C_8H_{14}O_5N_2$ Ber. C 44,00 H 6,46 N 12,73%
(218,21) Gef. „, 44,14 „, 6,40 „, 12,49%

Verseifung der Säure: ausgeführt wie oben für den Ester. Die freie Säure ist aber hier schwer löslich in kaltem Wasser. Zur Umkristallisation wurde sie mit heissem Wasser ge-

löst und die Lösung nach Filtration in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen, damit Verseifung zur ebenfalls schwerlöslichen Nitrolotriessigsäure vermieden werde. Die Titrationskurve zeigte Sprünge nach Zugabe von 1 bzw. 2 Mol Lauge.

$C_6H_{10}O_5N_2$ (190,16) Ber. N 14,73% Äq.-Gew. 190 Gef. N 14,37% Äq.-Gew. 191

β -Nitroäthylimino-diessigsäure-diäthylester. 1,78 g 1-Chlor-2-nitroäthan, hergestellt aus Nitroäthan mit PCl_5 , wurden in 15 cm^3 getrocknetem Essigester langsam zu 6,16 g Iminodiessigester in 30 cm^3 Essigester zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde ständig auf 0° oder weniger gehalten. Nach 24 Std. filtrierte man von ausgeschiedenem Iminodiessigester-hydrochlorid ab. Zum Filtrat gab man genügend absoluten Äther, um dieses quantitativ auszufällen. Die ätherische Lösung des Nitroäthylimino-diessigesters befreite man durch Eindampfen am Vakuum vom Äther. Der rohe Ester kristallisierte um -20° , schmolz aber wenig über 0° wieder. Er ist unlöslich in Wasser.

$C_{10}H_8O_6N_2$	Ber. C 45,8	H 6,92
(262,26)	Gef. ,, 46,2	,, 6,88
	,,	10,3%

SUMMARY.

Substituted iminodiacetic acids of the general formula $R-N(CH_2-COOH)_2$ have been synthesized and their coordination tendency with 12 different metal cations investigated. The groups R of the 13 different complexing agents are tabulated on page 1147—1148 of this paper. Most of them carry donor atoms in such a position, that a third chelate ring may be formed when the anion of the iminodiacetic acid combines with the metal. It could be proved that the oxygen, the sulfur and the nitrogen atom of aliphatically bound HO^- , CH_3O^- , HS^- , CH_3S^- , $(^{\cdot})S^-$, NH_2^- , $(^{\cdot})OOC^-$, H_2N-CO^- are actually coordinated in this manner, raising thereby the stability of the metal complex considerably. The carbonamide group coordinates probably by its oxygen atom rather than by its nitrogen atom. The negatively charged mercaptide sulfur is a very powerful donor for the heavy metals and there is a linear relation between the logarithm of the solubility product of the metal sulfide and the logarithm of the stability constant of the metal complex of $(^{\cdot})S-CH_2-CH_2-N(CH_2-COO^{(-)})_2$. The trimethylammonium group in $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2-CH_2-N(CH_2-COO^{(-)})_2$ of course lowers the complex stability, its effect however is much less important than expected. Also the cyano group in $NC-CH_2-N(CH_2-COO^{(-)})_2$ weakens the metal binding much less than the addition of the proton to the nitrogen of the iminodiacetate group.

Zürich, Chemisches Institut der Universität und
Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule.