

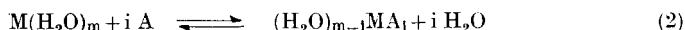
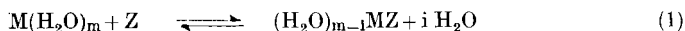
## 199. Komplexe XXIX. Ein grosser Chelateffekt besonderer Art

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

(27. VIII. 57.)

1. Chelatkomplexe sind im allgemeinen wesentlich stabiler als die entsprechenden Komplexe mit einfachen Liganden, was zahlenmässig in den Stabilitätskonstanten zum Ausdruck kommt<sup>1)</sup>.

Wir wollen z. B. einen 1:1-Chelatkomplex MZ mit dem Komplex MA<sub>i</sub> vergleichen, wobei M ein Metallion, A ein einzähliger Ligand und Z ein Chelatligand bedeutet, der i Koordinationsstellen abzusättigen vermag. Die Ligandatome von Z und A müssen dabei natürlich gleicher Art sein, indem wir z. B. ein Polyamin Z mit einem Monoamin A vergleichen. Die Stabilität der beiden Komplexe in wässriger Lösung wird durch die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen gemessen (die Ladungen der Partikeln sind nicht vermerkt worden):



Es zeigt sich, dass gewöhnlich die Konstante von 1 ( $-K_{\text{MZ}}$ ) wesentlich grösser ist als diejenige von 2 ( $= \kappa_{\text{MA}_i} = K_{\text{MA}} \cdot K_{\text{MA}_2} \dots K_{\text{MA}_i}$ ). Dieser Chelateffekt ist, von wenigen Ausnahmen abgesehen, bei Chelat-Fünfringen grösser, als wenn MZ Chelat-Sechsringe enthält, und ist bei noch grösseren Ringen nur noch unbedeutend. Besonders grosse Chelateffekte treten auf, wenn der einfache Ligand A ein Anion ist und der Chelatbildner Z deshalb eine mehrfach negative Ladung trägt, wie z. B. beim Vergleich von Oxalat- oder Malonatkomplexen mit Acetatkomplexen<sup>2)</sup>.

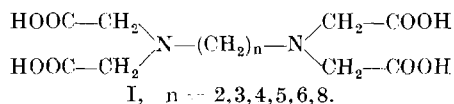
2. Entsprechend ihrer hohen Ladung sind auch bei den Anionen der Aminopolycarbonsäuren die Chelateffekte sehr gross. Besonders gut bekannt ist die hohe Stabilität der Komplexe der Äthylendiamintetraessigsäure (AcDTE, I) mit  $n = 2$ . Vermehrt man die Zahl der Methylengruppen  $n$ , so dass der bei der Anlagerung des Metallions an die beiden N sich bildende Chelatring mehr als 5-gliedrig wird, so sinkt die Stabilität der Metallkomplexe normalerweise gewaltig ab. Diesen früher<sup>3)</sup> nur für die Calciumkomplexe aufgezeigten Einfluss der Grösse des mittleren Chelatringes haben wir nun auch für die Cadmium- und Quecksilberkomplexe untersucht. Zudem sind noch die

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, *Helv.* **35**, 2344 (1952).

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach, *Experientia Suppl.* V, Zusammenstellung Tabelle 3, Seite 168 (1956).

<sup>3)</sup> G. Schwarzenbach & H. Ackermann, *Helv.* **31**, 1029 (1948).

Hexa- und die Octamethyldiamin-tetraessigsäure in die Meßserien miteinbezogen worden.



Die Tab. 1 enthält alle, auch die schon früher mitgeteilten Resultate, die mit der Glas- oder Wasserstoffelektrode erhalten worden sind (pH-Methode), nämlich die pK-Werte der Tetraessigsäuren, sowie die Bildungskonstanten der Erdalkalikomplexe. In der Tab. 2 sind die mit der Quecksilberelektrode (pHg-Methode<sup>4)</sup>) bei den Komplexen einiger Schwermetalle erzielten Ergebnisse registriert. Z<sup>4-</sup> bedeutet dabei allgemein das Anion der Diamintetraessigsäuren.

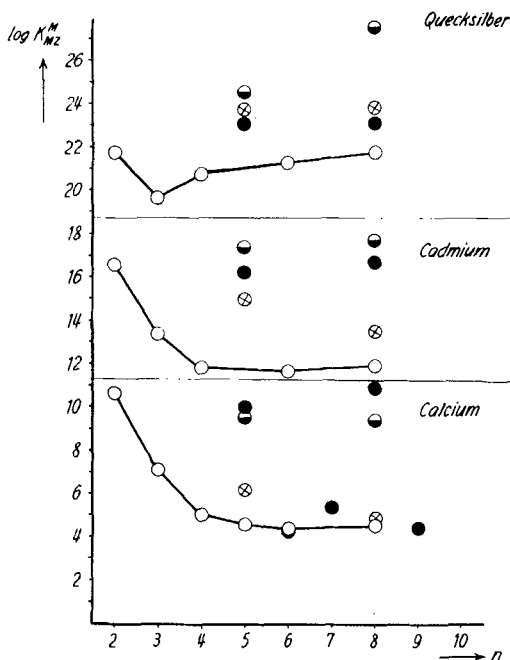


Fig. 1.

Die Komplexstabilität als Funktion der Chelatringgrösse  $n + 3$ .

○	Substanzen	Formel I	
◐	Substanzen	Formeln II + III	X = N
●	Substanzen	Formeln II + III	X = O
⊗	Substanzen	Formeln II + III	X = S
⊖	Substanz	Formel II	X = —S—S—

Pkt. 4 bei Calcium,  $n = 6$ , teilweise verdeckt durch leeren Kreis.

<sup>4)</sup> G. Schwarzenbach & G. Anderegg, Die Verwendung der Quecksilberelektrode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen, *Helv.* **40**, 1773 (1957).



Wir interessieren uns vor allem um den normalen 1:1-Komplex  $MZ^{2-}$ , dessen Stabilitätskonstante:

$$K_{MZ} = [MZ]/[M] \cdot [Z]$$

logarithmisch für die Ionen von Ca, Cd und Hg in Fig. 1 gegen die Gliederzahl  $n$  aufgetragen worden ist (leere Kreise). Man ersieht dabei, dass sich beim Calcium die mit den neu untersuchten Homologen  $n = 6$  und  $n = 8$  erhaltenen Werte den früher erhaltenen Ergebnissen zwanglos anfügen. Ferner zeigt die Figur, dass sich das Cadmium ähnlich verhält wie das Calcium, indem auch hier die Komplexstabilität beim Übergang vom 5- zum 6- und 7-Ring ( $n = 4$ ) rasch absinkt, um dann angenähert konstant zu bleiben. Dieser Endwert für grosse Ringe entspricht etwa der Stabilität des Komplexes  $MA_2$  mit zwei unabhängigen Alkyliminodiacetationen ( $Cd^{2+}$  und Methyliminodiacetat:  $\lg K_1 = 6,77$ ;  $\lg K_2 = 5,75$ ;  $\lg \alpha = 12,52$ <sup>5)</sup>). Der Abfall ist beim Calcium etwas grösser als beim Cadmium, und die unvollständigen Zahlenreihen beim Sr und Ba (Tab. 1) lassen darauf schliessen, dass sich auch diese Metalle wie Ca verhalten, während beim  $Mg^{2+}$  und  $Co^{2+}$  der Abfall noch etwas kleiner zu sein scheint als beim  $Cd^{2+}$ .

Tabelle 2.

Bildungskonstanten von Schwermetallkomplexen, gültig für  $20^0$  und  $\mu = 0,1$  ( $NaNO_3$ ), bestimmt mit der pHg-Methode.

Substanz		Formel I					Formel II n = 2			Formel III		
		n = 2	n = 3	n = 4	n = 6	n = 8	X = -O-	X = -S-	X = CH <sub>3</sub>   -N-	X = -O-	X = -S-	X = CH <sub>3</sub>   -N-
Quecksilber	lg $K_{MZ}^M$	21,80	19,70	20,80	21,38	21,83	23,09	23,81	24,66	23,20	23,93	27,68
	lg $K_{MHZ}^M$	14,64	12,53	—	—	—	16,14	17,57	17,27	16,76	18,50	21,24
	lg $K_{MHZ}^H$	3,10	3,10	—	—	—	2,5	3,2	3,5	3,0	3,8	4,1
Cadmium	lg $K_{MZ}^M$	16,62	13,45	11,87	11,70	11,99	16,27	15,03	17,44	16,73	13,57	17,77
	lg $K_{MHZ}^M$	9,26	6,18	6,72	6,98	7,07	9,90	9,29	—	10,72	8,30	11,83
	lg $K_{MHZ}^H$	2,9	3,0	5,3	5,9	5,8	3,1	3,7	—	2,5	3,9	4,6
Kobalt (II)	lg $K_{MZ}^M$	16,31			12,85							
	lg $K_{MHZ}^M$	9,1			7,88							
	lg $K_{MHZ}^H$	3,0			5,7							

3. Prinzipiell anders verhält sich das Quecksilber. Nach einem Abfall vom 5- zum 6-Ring, der ebenfalls kleiner ist als bei andern Metallen, steigt die Bildungskonstante von  $HgZ^{2-}$  bei weiterer Ver-

<sup>5)</sup> G. Schwarzenbach und Mitarb., Helv. **38**, 1147 (1955).

mehrung der Gliederzahl wieder an, und der Komplex der Octamethylendiamin-tetraessigsäure ist fast genau so stabil wie derjenige der AeDTE. Sicherlich hängt das damit zusammen, dass das Ion  $\text{Hg}^{2+}$  zwei erste Liganden in linearer Anordnung zu binden bestrebt ist. Wenig elektronegative Atome, wie die schweren Halogene<sup>6)</sup>, N in  $\text{NH}_3$ <sup>7)</sup> oder C in  $\text{CN}^-$ <sup>8)</sup> werden dabei dem Sauerstoff ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{RCOO}^{(-)}$ ) gegenüber bevorzugt. Es ist deshalb begreiflich, dass das Quecksilberion auch die beiden Stickstoffatome der Anionen von I in gestreckter Anordnung  $\text{N}-\text{Hg}-\text{N}$  anzulagern versucht. Das ist aber nur möglich, wenn die Gliederzahl  $n$  genügend gross ist. Der Chelat-5-ring im Komplex mit der AeDTE ist deshalb wahrscheinlich gespannt. Mit zunehmender Ringgrösse wird die Spannung kleiner, und die dadurch bewirkte Stabilisierung wirkt der abnehmenden Ringbildungswahrscheinlichkeit<sup>1)</sup>, die den gewöhnlichen Chelat-effekt bewirkt, entgegen.

Es sieht so aus, wie wenn das Ion  $\text{Hg}^{2+}$  mit zwei kräftigen, einander gegenüberliegenden und dann noch einigen weiteren, schwächeren Haftstellen ausgerüstet wäre. Zwei erste Ammoniakmolekeln werden z. B. viel kräftiger gebunden als eine dritte und eine vierte Molekel (System  $\text{Hg}^{2+} + 4 \text{NH}_3$ :  $\lg K_1 \cong 8,8$ ,  $\lg K_2 \cong 8,7$ ,  $\lg K_3 = 1,00$ ,  $\lg K_4 = 0,787$ ). Der AeDTE-Komplex verhält sich nun so, wie wenn nur eine dieser starken Haftstellen belegt wäre, denn er vermag noch Ammoniak anzulagern:



wobei die freie Energie dieser Reaktion nicht viel kleiner ist als diejenige der Anlagerung einer zweiten Ammoniakmolekel an den 1:1-Ammoniakkomplex ( $K$  von (3) =  $10^{6,8}$ ). Vergrössert man nun die Gliederzahl  $n$  des Komplexbildners I, so nimmt die Gleichgewichtskonstante von (3) ab, und sie ist beim Hexamethylendiamin-tetraacetat-Komplex ( $n = 6$ ) unmessbar klein geworden. Das zeigen die Zahlen der Tab. 3.

Tabelle 3.

Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{HgZA}}^A$  der Reaktion:



Heteroligand	Substanzen Formel I				Substanzen Formel II und III
	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 6$	
$\text{A} = \text{NH}_3$	6,77	4,54	2,1	klein	klein
$\text{A} = \text{OH}^-$	4,9	3,7	2,6	$\sim 1,9$	$\sim 2$
$\text{A} = \text{Cl}^-$	3,40	—	—	$< 1$	$< 1$
$\text{A} = \text{Br}^-$	5,20	—	—	$< 1$	$< 1$

<sup>6)</sup> L. G. Sillén, Acta chem. scand. **3**, 539 (1949).

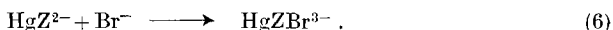
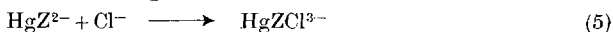
<sup>7)</sup> J. Bjerrum, Metal Ammine Formation, Kopenhagen 1941.

<sup>8)</sup> G. Anderegg, Helv. **40**, 1022 (1957).

Gleichartig ist es bei der Anlagerung eines Hydroxylions an den Komplex:

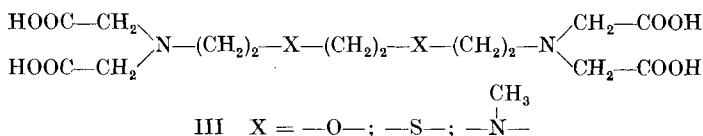
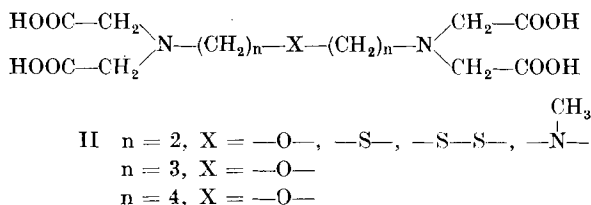


sowie der Anlagerung eines Halogenions:



Auch die Gleichgewichtskonstanten von (4), (5) und (6), soweit untersucht, sind in der Tab. 3 registriert.

4. Den Chelateffekt besonderer Art erkennt man beim Vergleich der Liganden der Formel I mit denjenigen der Formeln II und III:



Bei den letzteren handelt es sich um die Tetraessigsäuren langkettiger Diamine mit 5 bis 9 Kettengliedern, wobei aber eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff<sup>9)</sup>, Schwefel oder Stickstoff ersetzt sind. Die Bildungskonstanten der Metallkomplexe dieser Komplexone sind ebenfalls in den Tab. 1 und 2 enthalten und in der Fig. 1 eingetragen (halb- und ganzgefüllte Kreise, sowie Kreuze). Das Heteroatom bewirkt eine z. T. gewaltige Erhöhung der Stabilität der Komplexe, was mit Sicherheit anzeigt, dass es vom Metall als Ligandatom benutzt wird.

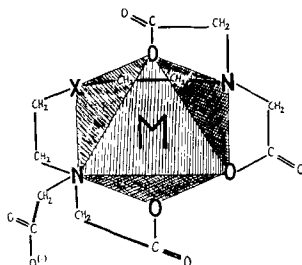


Fig. 2.

Mögliche Struktur des Metallkomplexes mit Komplexon vom Typus II,  $n = 2$ .

<sup>9)</sup> Eine dieser Substanzen ist auch untersucht worden von *R. W. Schmid & Ch. N. Reilley*; *Anal. Chemistry* **29**, 264 (1957).

Bei den Calciumkomplexen hat Sauerstoff den grössten, Stickstoff einen etwas geringeren und Schwefel nur einen kleinen Einfluss. Bei Cadmium stabilisiert hingegen N als Kettenatom am meisten, O steht an zweiter Stelle, und S hat gegenüber Ca ganz erheblich an Bedeutung gewonnen. Auch bei den Quecksilberkomplexen ist N das günstigste Kettenglied zur Erreichung hoher Komplexstabilität; an zweiter Stelle steht aber diesmal S vor O. Sicherlich hängen diese Reihenfolgen mit dem allgemeinen chemischen Charakter der drei Metalle zusammen. Calcium als typisches A-Metall bevorzugt stets Sauerstoff oder Fluor als Koordinationspartner (schwerlösliches Carbonat, Oxalat, Fluorid), basischer Stickstoff steht aber nicht weit hinter O zurück (sogar in wässriger Lösung lässt sich schwache Komplexbildung mit  $\text{NH}_3$  nachweisen<sup>7)</sup>), während Schwefel nicht angelagert wird ( $\text{CaS}$  ist ein lösliches Salz, und siehe auch Ref. 5). Quecksilber ist mit seinem sehr schwerlöslichen Sulfid und der hohen Stabilität seiner Ammin- und Cyanokomplexe ein typisches B-Metall, während beim Cadmium diese Eigenschaften etwas weniger ausgeprägt sind. Beim Vergleich der drei Ligandatome O, N und S ist zu bedenken, dass die Verbindungen II und III den Schwefel in Ätherbindung enthalten, und als solcher ist er ein viel schwächerer Koordinationspartner als Mercaptid- oder Sulfidschwefel.

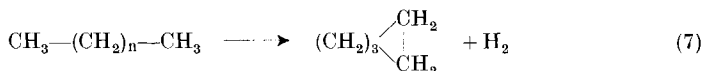
Der stabilisierende Einfluss der Heteroatome der Verbindungen II und III auf die Metallkomplexe hat auch insofern den Charakter eines typischen Chelateffektes, als er stark von der Gliederzahl der neu entstehenden Chelatringe abhängt. Das zeigen die drei Verbindungen II mit einer Ätherbrücke und  $n = 2, 3$  und  $4$  (9 Kettenglieder). Wenn dieser Äthersauerstoff koordiniert, so bilden sich bei diesen drei Verbindungen je zwei Chelat-5-, Chelat-6- oder Chelat-7-Ringe. Man sieht, dass das Erste für eine Stabilisierung weitaus das Günstigste ist, während man die Anwesenheit des Äthersauerstoffs bei II  $n = 4$ , wo sich zwei 7-Ringe bilden müssten, überhaupt nicht mehr bemerkt.

5. Es ist schon oft darauf hingewiesen worden, dass der Chelateffekt im Entropieglied der *Gibbs-Helmholtz*'schen Gleichung zum Ausdruck kommen sollte<sup>10)</sup>, weil ja bei den zu vergleichenden Reaktionen (1) und (2) im Falle des Chelatkomplexes die Zahl der unabhängigen Teilchen zunimmt und im Falle des einfachen Komplexes gleich bleibt. Dieser die Bildung des Chelatkomplexes auszeichnende Gewinn an Translationsentropie wird aber durch einen Entropieverlust bei der Ringschliessung verringert, der mit steigender Gliederzahl des Ringes rasch anwächst<sup>11)</sup>. Man kann auch von einer mit zunehmender Ringgrösse abnehmenden Wahrscheinlichkeit des Ringschlusses sprechen<sup>1)</sup>. Dasselbe Phänomen trifft man auch bei Kohlen-

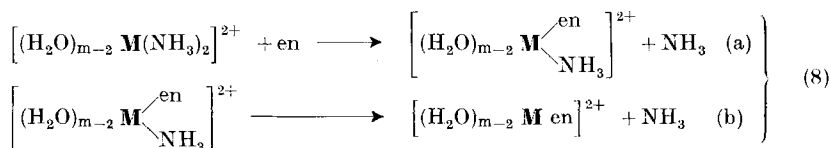
<sup>10)</sup> M. Calvin & R. H. Bailes, J. Amer. chem. Soc. **68**, 949 (1946).

<sup>11)</sup> F. H. Westheimer & L. L. Ingraham, J. phys. Chemistry **60**, 1668 (1956).

stoffringen an. So beträgt die Entropieänderung bei der Reaktion (7) +11,6 cal/Mol<sup>0</sup>, wenn sich Cyclopentan bildet (n = 3), und nur + 3,7 cal/Mol<sup>0</sup>, wenn Cyclohexan entsteht (n = 4)<sup>11)</sup>.



Die Reaktion (7) lässt sich nämlich, worauf *Westheimer*<sup>11)</sup> hinweist, mit (8) vergleichen, die durch Kombination von (1) und (2) zustande kommt mit NH<sub>3</sub> als einfachem Ligand und Äthylendiamin „en“ als Chelatligand Z:



Um die Analogie mit (7) zu zeigen, ist (8) in zwei Schritte aufgeteilt worden, von denen 8a einen  $\Delta S$ -Wert von Null haben dürfte, da dabei lediglich eine NH<sub>3</sub>-Molekel durch „en“ ersetzt wird unter Benutzung von nur einer der beiden Aminogruppen der Äthylendiaminmolekel. Erst im zweiten Schritt 8b bildet sich der Chelat-5-Ring unter Ausstossung einer Ammoniakmolekel, und 8b ist deshalb mit (7) vergleichbar, wo sich ebenfalls ein Ring schliesst unter Ablösung einer Molekel. Die Entropiezunahme bei (8) mit Cu<sup>2+</sup> oder Ni<sup>2+</sup> als Metallion beträgt aber nur etwa 5 cal/Mol<sup>0 11)</sup>, ist aber immerhin von derselben Grössenordnung wie bei der Bildung von Cyclopentan nach (7). Ersetzt man in (8) Äthylendiamin durch Trimethylen-diamin, so beträgt  $\Delta S$  3–4 cal/Mol<sup>0 12)</sup>, d. h. etwa gleich viel wie bei der Bildung von Cyclohexan nach (7).

Die wenigen zuverlässigen heute vorliegenden Werte über die Entropieänderungen bei der Metallkomplexbildung zeigen ganz allgemein, dass bei Chelatkomplexen  $\Delta S$  stets wesentlich grösser ist als bei der Bildung entsprechender einfacher Komplexe<sup>13)</sup>. Es werden gewöhnlich aber auch kleinere Unterschiede in den Enthalpiewerten  $\Delta H$  gefunden. Eine exakte theoretische Behandlung stösst leider auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten, weil es sich um Reaktionen zwischen Ionen und polaren Molekeln in Lösung handelt, so dass die schwer erfassbaren Solvatationseffekte von grosser Bedeutung sind. Deshalb ist auch eine Verfeinerung<sup>14)</sup> der von uns skizzierten Methode zur Abschätzung der Wahrscheinlichkeit des Ringschlusses<sup>1)</sup> kaum gerechtfertigt.

<sup>12)</sup> J. Poulsen & J. Bjerrum, *Acta chem. scand.* **9**, 1407 (1955).

<sup>13)</sup> C. G. Spike & R. W. Parry, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2726 (1953).

<sup>14)</sup> F. A. Cotton & F. E. Harris, *J. phys. Chemistry* **59**, 1203 (1955); **60**, 1451 (1956).



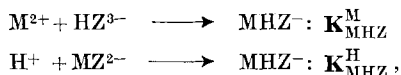
Die beobachteten besonders grossen Chelateffekte bei hoch geladenen Chelatliganden hängen sicherlich damit zusammen, dass hier bei der Bildung von  $MA_1$  der zweite einfache Anionligand A im zusätzlichen Felde des ersten in  $MA$ , der dritte im zusätzlichen Felde der beiden ersten in  $MA_2$  usw., an das Metallion herangebracht werden muss, während im Chelatliganden Z die negativen Ligandgruppen schon miteinander verknüpft sind<sup>2)</sup>. Auch dieser grosse Chelateffekt, d. h. Unterschied in  $\Delta F$  bei der Bildung von  $MZ$  gegenüber  $MA_1$ , muss vor allem auf einem grossen Entropieglied  $\Delta S$  beruhen, wegen der stark negativen Einzelentropien hochgeladener Ionen<sup>15)</sup>, die bei der Komplexbildung verschwinden. In der Tat ist auch die Bildung der Komplexe der AeDTE stets mit einer grossen Entropiezunahme verbunden<sup>16)</sup>.

Bei dem hier beschriebenen Chelateffekt besonderer Art ist es schwieriger vorauszusagen, ob es sich auch diesmal um einen Entropieeffekt handeln wird. Es ist deshalb geplant, von den Bildungsreaktionen der Komplexe mit I und II bzw. III durch direkte calorische Messungen die Enthalpieänderung zu ermitteln. Der Unterschied der Logarithmen der Stabilitätskonstanten der zu vergleichenden Komplexe entspricht der freien Energie des folgenden Vorganges:



wobei Z ein Komplexon des Formeltyps I und Z' ein solcher des Formeltyps II oder III bedeutet. Rein formal ist (9) mit keiner Erhöhung der Teilchenzahl verbunden, so dass keine Translationsentropie zu gewinnen wäre. Es ist aber keineswegs sicher, ob dem wirklich so ist, da in den Komplexen der AeDTE und noch wahrscheinlicher denjenigen der höheren Homologen (Formel I) eventuell Wassermolekeln am Zentralatom sitzen<sup>17)</sup>, obschon die Diamintetraessigsäuren oft auch als sechszählige Komplexbildner fungieren. Diese Wassermolekeln könnten bei der Koordination des Heteroatoms der Alkylenkette (Reaktion 9) in Freiheit gesetzt werden. Man kann sich auch vorstellen, dass sich bei (9) die Carboxylatgruppe eines Acetatrestes vom Metallion ablöst, um dem Heteroatom der Alkylenkette Platz zu machen. Um diese Frage zu entscheiden, ist es notwendig, die mit Reaktion (9) verbundene Entropieänderung zu bestimmen.

6. Die Tab. 1 und 2 enthalten auch Angaben über die Stabilität der Hydrogenkomplexe  $MHZ^-$ . Die beiden Grössen  $K_{MHZ}^M$  und  $K_{MHZ}^H$  sind dabei die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen:



<sup>15)</sup> W. M. Latimer, Oxidation Potentials, New York 1953.

<sup>16)</sup> R. G. Charles, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5854 (1954); R. A. Care & L. A. K. Stavelly, J. chem. Soc. **1956**, 4571.

<sup>17)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. **32**, 839 (1949).

welche mit der Bildungskonstanten von  $MZ^{2-}$  und dem  $pK$ -Wert von  $HZ^{3-}$  in der Beziehung (10) stehen:

$$K_{MHZ}^H \cdot K_{MZ}^M = K_{MHZ}^M \cdot K_{HZ}^H \quad (10)$$

Wenn das Proton im  $MHZ^-$  auf dem Stickstoff einer Imino-diacetatgruppe sitzt, so wird diese als Koordinationspartner für das Metallion praktisch unbrauchbar, und die Stabilität der Hydrogenkomplexe ( $K_{MHZ}^M$ ) sollte deshalb etwa derjenigen des 1:1-Methyliminodiacetatkomplexes entsprechen. Das ist in der Tat der Fall, aufgenommen bei der  $AeDTE$ , wo das Proton von einer Carboxylgruppe aufgenommen wird, ohne den stabilen  $N-N$ -Chelat-5-Ring zu sprengen. Etwas höhere Stabilitäten der Hydrogenkomplexe findet man auch bei den Substanzen der Formeln II und III, wo das Heteroatom in der Alkylenkette als zusätzliches Ligandatom zur Verfügung steht.

### Experimenteller Teil.

a) Herstellung der Komplexbildner. 1. Die Herstellung von Tri-, Tetra- und Pentamethylen-diamin-tetraessigsäure (I,  $n = 3, 4, 5$ ) wurde früher beschrieben<sup>3</sup>). Hexa- und Octamethylen-diamin-tetraessigsäure (I,  $n = 6, 8$ ), sowie die Tetraessigsäuren der Aminoäther, nämlich von  $\beta, \beta'$ -Diaminodiäthyläther (II,  $X = O$ ,  $n = 2$ ),  $\gamma, \gamma'$ -Diaminodipropyläther (II,  $X = O$ ,  $n = 3$ ),  $\delta, \delta'$ -Diaminodibutyläther (II,  $X = O$ ,  $n = 4$ ),  $\beta, \beta'$ -Diaminodiäthylglycoläther (III,  $X = O$ ) sowie die Tetraessigsäure des  $\beta, \beta'$ -Diaminodiäthylsulfides (II,  $X = S$ ,  $n = 2$ ) wurden uns in ausgezeichneter Reinheit von der Firma *J. R. Geigy AG.* zur Verfügung gestellt, wofür auch hier bestens gedankt sei.

2. Cystamin-tetraessigsäure (II,  $X = -S-S-$ ,  $n = 2$ ). Cystamindihydrochlorid:  $(NH_2-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-NH_2) \cdot (HCl)_2$  wurde nach den Angaben von *Gabriel*<sup>18</sup>) hergestellt. 5 g des Salzes (0,022 Mol) wurden in konzentrierter Lösung mit 9,5 g neutralisierter Chloressigsäure (0,1 Mol) versetzt. In das heisse Gemisch wurde im Verlaufe einiger Std. eine Lösung von 4 g NaOH (0,1 Mol) sukzessive eingetragen. Die Lösung wurde nun bis zum Umschlag des Thymolblaus angesäuert ( $pH \sim 2$ ) und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Methanol ausgekocht. Aus dem Auszug kristallisierte die Tetraessigsäure beim Erkalten aus. Umkristallisieren erfolgte aus Wasser. Das bei 90°/0,01 Torr über  $P_2O_5$  getrocknete Präparat zeigte die folgenden Analysenresultate:

$C_{12}H_{20}O_8N_2S_2$  (384,42) Ber. C 37,49 H 5,24% Gef. C 37,58 H 5,36%

3. S, S'-Bis-( $\beta$ -aminoäthyl)-äthylendimercaptan-N, N'-tetraessigsäure (III,  $X = -S-S-$ ). Die Base  $NH_2-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-NH_2$  ist bereits von *Dwyer & Lions* beschrieben worden<sup>19</sup>). Die Darstellung erfolgte nach den Vorschriften dieser Autoren. Das Dihydrochlorid (10 g, 0,04 Mol) wurde mit 15,8 g einer 30-proz. Formalinlösung (0,16 Mol), 8 ml 36-proz. Salzsäure (0,1 Mol) und 23,7 g einer 34-proz. NaCN-Lösung (0,16 Mol) versetzt. Die Cyanidlösung wurde dabei unter Eiskühlung eingetragen. Nach beendigter Zugabe wurde das Reaktionsgefäß verschlossen und 40 Std. auf 40° gehalten, wobei sich das Tetranitril:  $[(NC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-]_2$  kristallin ausschied. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert.  $F = 100^\circ$ .

$C_{14}H_{20}N_6S_2$  Gef. C 49,60 H 6,27 N 24,70%  
(336,44) Ber. „ 49,94 „ 5,99 „ 24,94%

<sup>18</sup>) *S. Gabriel & E. Leupold*, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 2832 (1898).

<sup>19</sup>) *F. P. I. Dwyer & F. Lions*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1545 (1950).

Zur Verseifung zur Tetraessigsäure wurden 4,7 g des Nitrils mit 700 ml 0,1-n. NaOH (25% Überschuss) versetzt und unter Durchleiten von  $N_2$  so lange zum Sieden erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung beendet war. Nun wurde mit Essigsäure angesäuert, auf ein kleines Volumen eingedampft und die Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit  $Ba(OH)_2$  versetzt, wobei das schwerlösliche Bariumsalz der Tetraessigsäure ausfällt. Dieses wurde abfiltriert, getrocknet, der Bariumgehalt bestimmt und dann die zur Fällung von  $BaSO_4$  stöchiometrische Menge  $H_2SO_4$  in Form etwa 10-proz. Säure zugegeben. Die Tetraessigsäure fällt dabei mit dem Bariumsulfat aus, von dem sie durch Extraktion mit heissem Wasser getrennt wurde. Aus dem heissen Extrakt kristallisierte die Säure  $(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$  dann aus und wurde aus Wasser umkristallisiert. Die Wasserlöslichkeit ist sehr gering.

$C_{14}H_{24}O_8N_2S_2$	Ber. C 40,76	H 5,86	S 15,54%
(412,39)	Gef. .. 40,51	.. 6,04	.. 15,66%

4.  $\beta, \beta'$ -Diaminodiäthyl-methylamin-tetraessigsäure (II,  $X = N(CH_3)$ ,  $n = 2$ ).  $\beta, \beta'$ -Diamino-diäthylmethylamin  $(NH_2-CH_2-CH_2-)_2N-CH_3$  wurde einmal nach der von *Mann*<sup>20)</sup> beschriebenen Methode durch Kondensation von  $\beta$ -Bromäthylphthalimid mit Methylamin und Hydrolyse des dabei entstehenden Produktes hergestellt. Wir erhielten derart aber nur schlechte Ausbeuten. Viel günstiger ist die Kondensation von Benzolsulfoäthylenimid<sup>21)</sup> mit Methylamin. Diese führt zum: N,N-Bis-( $\beta$ -benzolsulfamidoäthyl)-methylamin.

In die Lösung von 294 g (1,68 Mole) Benzolsulfoäthylenimid in 400 ml trockenem Benzol wurden unter Kühlung bei 20° innerhalb einer Stunde 20 g trockenes, gasförmiges Methylamin (0,645 Mol) eingeletet. Es wurde darauf noch 6 Std. bei 20° und 40 Std. bei 30° kräftig weitergerührt. Das Kondensationsprodukt fällt dabei als Öl aus. Die Reaktionsmischung wurde nun mit Benzol verdünnt und mit 1200 ml 2-n. NaOH ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der wässrigen Phase mit HCl fällt das Hydrochlorid  $(C_6H_5SO_2-NH-CH_2-CH_2)_2N-CH_3 \cdot HCl$  ölig aus und erstarrt dann beim Stehen. Eine kleine Menge davon wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte einen Smp. von 161–162°. Ein Misch-Smp. mit dem aus dem nach der Methode *Mann* hergestellten Triamin erhaltenen Bis-(benzolsulfamidoäthyl)-methylamin-hydrochlorid zeigte keine Depression.

Die Hauptmenge des rohen Hydrochlorides wurde zur Hydrolyse mit einer Mischung von 260 ml konz.  $H_2SO_4$  und 120 ml Wasser unter kräftigem Rühren 7 Std. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen erstarrte der Kolbenninhalt zu einer dunklen Masse. Diese wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit  $CaCO_3$  neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren des  $CaSO_4$  wurde mit festem NaOH stark alkalisch gemacht und dann im Vakuum eingedampft, wobei das Destillat in verdünnter HCl aufgenommen wurde, um überggehendes Triamin abzufangen. Der Eindampfrückstand wurde mit kaltem Alkohol extrahiert und sowohl das saure Destillat als auch der alkoholische Extrakt eingedampft. Der dabei erhaltene Rückstand wurde schliesslich mit etwas Wasser und dann mit festem NaOH versetzt, wobei sich das Triamin als Öl abschied. Dieses wurde im Scheidetrichter abgetrennt und dann über fester KOH und schliesslich über metallischem Natrium destilliert. Sdp. 82,5–83,5°/15 Torr.

Das Triamin  $(NH_2-CH_2-CH_2)_2N-CH_3$  wurde nun mit HCN und Formaldehyd zum Tetranitril der gesuchten Tetraessigsäure II ( $X = N(CH_3)$ ,  $n = 2$ ) kondensiert. 12,6 g seines Trihydrochlorides (0,056 Mol) wurden mit 22,2 g einer 30-proz. Formalinlösung (0,22 Mole), 5,4 ml einer 36-proz. Salzsäure (0,068 Mol) und 33,4 g einer 34-proz. Lösung von NaCN versetzt. Das Gemisch wurde im geschlossenen Kolben 20 Std. auf 40° erwärmt, wobei sich das Nitril ausschied. Das aus Äthanol-Wasser umkristallisierte und über  $P_2O_5$  im Hochvakuum getrocknete Produkt schmolz bei 142,5°.

$C_{13}H_{19}N_7, HCl$	Ber. C 50,40	H 6,51	N 31,65%
(309,81)	Gef. .. 50,28	.. 6,69	.. 31,77%

<sup>20)</sup> F. G. Mann, J. chem. Soc. 1934, 461.

<sup>21)</sup> W. Gauss, P. Moser & G. Schwarzenbach, Helv. 35, 2359 (1952).

Zur Verseifung der Nitrilgruppen wurden 2,0 g des Tetranitril-hydrochlorides in Wasser gelöst, die genau äquivalente Menge  $\text{AgNO}_3$  zugegeben und vom  $\text{AgCl}$  abfiltriert. Die Lösung des Nitrates wurde eingeeengt, mit 120 ml 0,3-n.  $\text{Ba(OH)}_2$  versetzt und dann unter Durchleiten von  $\text{N}_2$  etwa 2 Std. im Sieden erhalten. Das weggehende Ammoniak wurde als Destillat aufgefangen und durch Titration mit  $\text{HCl}$  der Verlauf der Operation verfolgt. Nachdem 95% der theoretisch zu erwartenden Menge  $\text{NH}_3$  abdestilliert waren, wurde mit der auf Ba berechneten Menge 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, vom  $\text{BaSO}_4$  abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und die Aminosäure mit Äthanol gefällt. Diese wurde dann in Eisessig gelöst und mit Äther gefällt. Diese Operation wurde nochmals wiederholt, schliesslich wurde das Produkt in wenig Wasser aufgenommen und mit  $\text{HClO}_4$  versetzt. Aus dieser Lösung konnte mit Alkohol das Diperechlorat:  $[(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2] \cdot 2 \text{HClO}_4$  gefällt werden. Das bei 90°/0,01 Torr Druck über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknete Produkt ist immer noch nicht analysenrein, weil es wechselnde Mengen  $\text{HClO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Die dem Salz zugrunde liegende Tetraessigsäure, die ja auch aus analysenreinem Tetranitril entstand, ist aber zweifellos einheitlich, was durch eine Analyse der Puffergebiete der Neutralisationskurve gezeigt werden konnte.

5. N, N'-Bis-( $\beta$ -aminoäthyl)-N, N'-dimethyl-äthylendiamin-tetraessigsäure (III mit  $\text{X} = \text{N}-\text{CH}_3$ ). Vorerst wurde das Dibenzolsulfonylderivat des Tetramins:  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  durch Kondensation von Dimethyläthylendiamin mit Benzolsulfoäthylenimid gewonnen. 23,5 g (10,267 Mol) N, N'-Dimethyläthylendiamin, hergestellt nach Kermack & Wight<sup>22</sup>), in 30 ml Benzol wurden zu einer Benzollösung von 117,3 g (0,641 Mol) Benzolsulfoäthylenimid zugetropft und die Mischung unter Rühren 40 Std. bei 30° gehalten. Das ausgefallene Kondensationsprodukt wurde dann in  $\text{NaOH}$  aufgenommen und aus der wässrigen Lösung mit  $\text{HCl}$  ausgefällt. Dabei wird es als Hydrochlorid erhalten, das leicht aus Wasser-Äthanol umkristallisiert werden kann (Blättchen). Zur Verseifung wurden 76 g der Sulfamidverbindung in einem Gemisch von 90 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 20 ml Wasser auf 140–150° erhitzt und das Gemisch wie beim Triamin angegeben aufgearbeitet. Das N, N'-Bis-( $\beta$ -aminoäthyl)-N, N'-dimethyläthylendiamin wurde schliesslich als farbloses Öl erhalten, das unter 10 mm Druck bei 121–122° destillierte. Als Derivat wurde das Phtalimiddervat hergestellt, das in kleinerer Menge auch aus  $\beta$ -Bromphtalimid und N, N'-Dimethyläthylendiamin erhalten werden konnte.

Analyse des Bis-phtalimides:

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$ , 2 HBr (596,33) Ber. N 9,40 Br 26,80% Gef. N 9,52 Br 26,81%

Die Kondensation des Tetramins mit  $\text{HCN}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  führte zum Tetranitril: 10 g N, N'-Bis-( $\beta$ -aminoäthyl)-N, N'-dimethyläthylendiamin (0,058 Mol) wurden mit 9,3 ml 36-proz. Salzsäure (0,115 Mol) und 18,3 ml 38-proz. Formalin (0,232 Mol) versetzt. Darauf wurden unter Eiskühlung 21,8 ml einer 33-proz. Lösung von  $\text{HCN}$  (0,230 Mol) zugetropft. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur fiel auf Zugabe von viel Äthanol das Nitrilhydrochlorid als Öl aus, das beim Kratzen der Gefässwand kristallisierte. Es wurde aus Wasser-Äthanol umkristallisiert und im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 80° getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_8$ , 2 HCl Ber. C 47,64 H 7,00 N 27,78%  
(403,36) Gef. „ 47,49 „ 6,72 „ 27,52%

Die Verseifung von 4,4 g des Tetranitrils erfolgte mit 230 ml 0,35-m.  $\text{Ba(OH)}_2$ , wobei wieder das entwickelte Ammoniak aufgefangen und titriert wurde, um das Ende der Hydrolyse zu erkennen. Das Barium wurde dann wieder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt, das  $\text{BaSO}_4$  abgeschleudert und die Lösung mit der in Freiheit gesetzten Tetraessigsäure eingedampft. Diese konnte nach Aufnahme in Eisessig und Ausfällen mit Äther in gut ausgebildeten Kristallen erhalten werden.

<sup>22</sup>) W. O. Kermack & T. W. Wight, J. chem. Soc. 1935, 1421.

b) Potentiometrische Messungen. Die pK-Werte der Aminosäuren und die Bildungskonstanten ihrer Erdalkalikomplexe wurden genau so bestimmt, wie wir es in früheren Artikeln<sup>23)</sup> beschrieben haben. In der Dissertation *H. Senn* (Universität Zürich 1956) sind alle Einzelheiten über die Aufnahme der Neutralisationskurven in Abwesenheit und Anwesenheit (Überschusskurven und Äquivalentkurven) des komplexbildenden Metalls sowie die Rechenoperationen angegeben.

Bei den Quecksilber- und Cadmiumkomplexen wurde mit Quecksilberelektroden gearbeitet; die Bildungskonstanten wurden aus dem pH<sub>g</sub>-Wert in Kombination mit dem pH-Wert erhalten, wie es von uns in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit<sup>4)</sup> eingehend beschrieben worden ist.

Das Gleichgewicht (4) (S. 1891) kann am einfachsten dadurch aufgeklärt werden, dass man äquimolekulare Gemische von Komplexbildnern und Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit NaOH an der Glaselektrode titriert. Man beobachtet dabei Puffergebiete bei pH = 8–12, wobei der 1:1-Komplex MZ als Protonsäure fungiert, aus denen man deren pK-Werte (= -log  $K_w \cdot K_{MZOH}^{OH}$ , wobei  $K_w$  das Ionenprodukt [H] $\cdot$ [OH] und  $K_{MZOH}^{OH}$  die Gleichgewichtskonstante von (4) bedeutet) nach den üblichen Methoden erhält.

Das Gleichgewicht (3) (S. 1890) wurde ebenfalls mit pH-Messungen aufgeklärt, indem neutrale, den Komplex MZ<sup>2-</sup> enthaltende äquimolekulare Gemische von Komplexbildner und Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Gegenwart von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> mit NaOH titriert wurden. Man beobachtet dabei eine Senkung des Puffergebietes NH<sub>4</sub><sup>+</sup> → NH<sub>3</sub>, weil das entstehende Ammoniak vom Komplex MZ<sup>2-</sup> angelagert wird. Aus diesem pH-Effekt kann man die Gleichgewichtskonstante von (3) erhalten<sup>24)</sup>.

Neuartig ist lediglich die Aufklärung des Gleichgewichtes der Reaktionen (5) und (6) (S. 1891). Das Prinzip der angewandten Methode ist folgendes<sup>25)</sup>: In einem äquimolekularen Gemisch des Quecksilberkomplexes und des freien Komplexbildners, welches gepuffert ist, nimmt ein Quecksilbertropfen gemäss der Konzentration [Hg<sup>2+</sup>] ein bestimmtes Potential an. Wenn wir in der *Nernst*'schen Gleichung<sup>26)</sup> für das Potential der Hg-Elektrode die Konzentration [Hg<sup>2+</sup>] substituieren, so erhalten wir:

$$E_{Hg} = \pi_2^c + \frac{s}{2} \cdot \lg[HgZ]/[Z]' \cdot K'_{HgZ}, \quad (11)$$

wobei [Z]' die Gesamtkonzentration des nicht mit Metall verknüpften Komplexbildners (=  $\Sigma[H_pZ]$ ) und  $K'_{HgZ}$  die scheinbare Stabilitätskonstante von HgZ<sup>2-</sup> bedeutet<sup>27)</sup>. Die Lösung wird nun mit einer Lösung von KCl bzw. KBr titriert. Wenn dabei der pH-Wert und  $\mu$  konstant bleiben, so bleiben auch die Konzentration [Z]' und  $K'_{HgZ}$  konstant, und die Veränderung des Potentials der Quecksilberelektrode ist einzig und allein darauf zurückzuführen, dass die Konzentration von HgZ<sup>2-</sup> absinkt, weil HgZ<sup>2-</sup> mit dem Halogenion reagiert. Wir können deshalb an Stelle von (11) schreiben:

$$E_{Hg} = E_0 + \frac{s}{2} \lg[HgZ], \quad (12)$$

wobei  $E_0$  vor der Zugabe des Halogenids, wo das Potential  $E_{Hg}^0$  und die Konzentration des Komplexes [HgZ]<sub>0</sub> betragen möge, empirisch ermittelt werden kann. Nach Zugabe des Halogenions beträgt das Potential des Quecksilbers nur noch  $E_{Hg}$ , und aus der Differenz erhalten wir:

$$\lg \frac{[HgZ]_0}{[HgZ]} = \frac{E_{Hg}^0 - E_{Hg}}{s/2}. \quad (13)$$

<sup>23)</sup> *G. Schwarzenbach*, *Helv.* **33**, 947 (1950).

<sup>24)</sup> Vgl. auch *G. Schwarzenbach & G. Anderegg*, *Z. anorg. Chemie* **282**, 286 (1955), sowie *Ch. N. Reilly & W. W. Portefield*, *Anal. Chemistry* **28**, 443 (1956).

<sup>25)</sup> Diese Messungen wurden von Herrn dipl. ing. chem. *H. Diethelm* ausgeführt.

<sup>26)</sup> *G. Schwarzenbach & G. Anderegg*, *Helv.* **37**, 1289 (1954).

<sup>27)</sup> *G. Schwarzenbach*, *Die komplexometrische Titration*, 2. Auflage, Enke, Stuttgart 1956.

Da aus  $\text{HgZ}^{2-}$ ,  $\text{HgZA}^{3-}$  entstanden ist, gilt weiter:

$$[\text{HgZ}]_0 = [\text{HgZ}] + [\text{HgZA}] \quad (14)$$

und

$$[\text{A}] = [\text{A}]_t - [\text{HgZA}], \quad (15)$$

wobei  $[\text{A}]_t$  die total zugefügte Menge des Halogens bedeutet, ausgedrückt in Molen/Liter. Mit (14) und (15) kann man also  $[\text{A}]$  berechnen, und wenn das Verhältnis  $[\text{HgZ}]_0/[\text{HgZ}]$  gegen  $[\text{A}]$  aufträgt, so muss eine Gerade resultieren, deren Neigung uns die Konstante  $K_{\text{HgZA}}^{\text{A}}$  liefert. Um das einzusehen, ersetzen wir die Konzentration  $[\text{HgZA}]$  in (14) und erhalten:

$$[\text{HgZ}]_0 = [\text{HgZ}] + [\text{A}] \cdot [\text{HgZ}] \cdot K_{\text{HgZA}}^{\text{A}}$$

oder

$$[\text{HgZ}]_0/[\text{HgZ}] = 1 + [\text{A}] \cdot K_{\text{HgZA}}^{\text{A}} \quad (16)$$

Wenn eine solche lineare Abhängigkeit des durch (13) gegebenen Verhältnisses von  $[\text{A}]$  besteht, so ist damit auch der Beweis geliefert, dass sich nur ein einziges Additionsprodukt zwischen  $\text{HgZ}$  und Halogen bildet. Die Fig. 3 zeigt diese Gerade für den Fall des AeDTE-Komplexes des Quecksilbers und Chlorions als Ligand A. Analoge Geraden wurden bei Zugabe von  $\text{KBr}$  erhalten. Die Stabilitätskonstante der Halogenokomplexe  $\text{HgZCl}^-$  bzw.  $\text{HgZBr}^-$  kann auch mit Hilfe einer Silber/Silberhalogenidelektrode bestimmt werden. Dabei wurden innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Werte erhalten wie mit der Quecksilberelektrode.

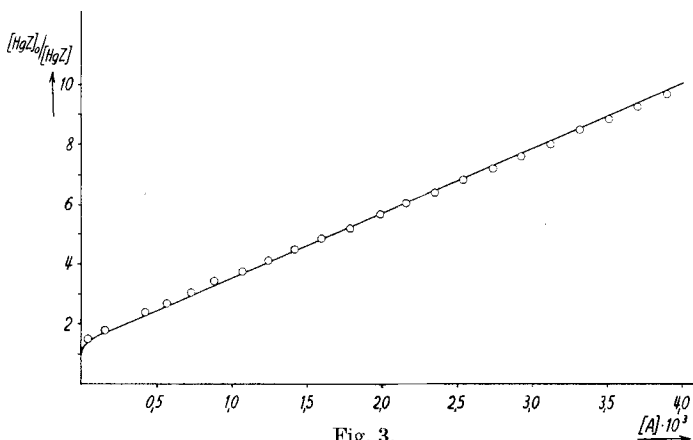


Fig. 3.

Titration eines äquimolekularen Gemisches von  $\text{Na}_2\text{HgZ}$  und  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Z}$  in Acetatpuffer,  $\text{pH} = 5,02$  mit  $\text{KCl}$  an der Quecksilberelektrode;  $\text{Z} = \text{Äthylendiamin-tetraacetat}$ .

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### SUMMARY.

Complexing agents of the type:  $(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}=(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$  with  $n$ -values from 2–8 have been investigated. The stability constants of the 1:1 complexes of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  have been determined for nearly the whole series of these complexons and a few values have been obtained also for the complexes of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ . There is generally a strong decrease in complex

stability when  $n$  is increased from 2 to 4, where an almost constant value is reached which does not alter anymore to an appreciable extent by a further increase of the chain length  $n$ . The mercury complexes behave exceptionally. Replacement of one or two  $\text{CH}_2$ -groups in the chain connecting the two nitrogens by  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ , and  $-\text{N}(\text{CH}_3)-$  increases the complex stability to a great extent if new 5-membered chelate rings can be formed by coordination of this heteroatom.

Zürich, Chemisches Institut der Universität und  
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH.

## 200. Untersuchungen über den sterischen Verlauf säurekatalysierter Cyclisationen bei terpenoiden Polyenverbindungen.

2. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Dimerisation von $(\pm)$ -1-Methylen-5,5,8a-trimethyl-trans-2-decalon (Totalsynthese von $(+)$ -(8*S*,8'*S*)-Onoceran-8,8'-diol)<sup>2)</sup>

von E. Romann, A. J. Frey, P. A. Stadler und A. Eschenmoser.

(27. VIII. 57.)

In der vorangehenden Arbeit dieser Reihe<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass die säurekatalysierte Cyclisation der stereoisomeren Triensäuren I und II (bzw. deren Methylester) unter bestimmten Reaktionsbedingungen sowohl in struktureller als auch in sterischer Hinsicht weitgehend selektiv verläuft und in vergleichsweise hohen Ausbeuten (bis zu 70 % im Falle  $\text{I} \rightarrow \text{III}$ ) zu entsprechenden Derivaten des trans-Decalins führt. Dieses Resultat interessiert vorab als Teilergebnis von Untersuchungen über den sterischen Verlauf säurekatalysierter Cyclisationen von derartigen Polyenverbindungen; darüber hinaus beanspruchen die auf solche Weise relativ leicht zugänglichen bicyclischen Verbindungen ein zusätzliches Interesse vom präparativen Standpunkt aus, indem sie sich als potentielle Ausgangsstoffe für synthetische Arbeiten auf dem Gebiete der Di- und Triterpene geradezu aufdrängen.

Die synthetische Erschliessung dieser Naturstoffklassen ist neulich in verschiedenen Laboratorien in Gang gekommen. Abgesehen von den traditionellen Zielsetzungen organisch-chemischer Natur-

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: P. A. Stadler, A. Nechvatal, A. J. Frey & A. Eschenmoser, *Helv.* **40**, 1373 (1957).

<sup>2)</sup> Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit waren Gegenstand eines am XVI. Internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie in Paris, 17. — 24. Juli 1957, gehaltenen Vortrages (vgl. Referatenband II, S. 241).