

sauen Reaktion mit 10-proz. HCl versetzt; der flockige Niederschlag wird bei 80°/12 Torr getrocknet: 3,01 g (94%) **DL- $\alpha$ -(o-Carboxybenzamido)-valeriansäure-thioamid (XXXV)**, Smp. 178-180° (korr.).

$C_{13}H_{16}O_3N_2S$  Ber. S 11,44% Gef. S 11,55%

3 g XXXV werden 10 Min. mit 30 ml 10-proz. HCl unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wird nach 12 Std. Stehen bei 0° filtriert. Der Rückstand besteht aus 1,68 g Phtalsäure (94%). Das Filtrat wird im Vakuum bei Zimmertemperatur vollständig eingedampft und der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst. Es wird mit festem  $KHCO_3$  versetzt, bis kein  $CO_2$  mehr entweicht, und bei 0° stehengelassen: 0,97 g (69%) XXXVIII vom Smp. 106-110°, ohne Depression mit dem nach b) gewonnenen Präparat.

b) *Aus dem Aminonitril III:* In eine Lösung von 4,1 g Nitril III, aus dem Hydrochlorid wie bei XXXVII beschrieben gewonnen, in 10 ml abs. Benzol und 2 ml Triäthylamin leitet man 4 Tage bei 0° über  $CaCl_2$  getrocknetes  $H_2S$  ein. Man filtriert und wäscht mit wenig Äthanol: 3,33 g (60%) XXXVIII in dicken Plättchen, aus abs. Äthanol Smp. 108-109° (korr.).

$C_6H_{12}N_2S$  Ber. C 45,42 H 9,15 N 21,19 S 24,21% Gef. C 45,94 H 9,24 N 21,04 S 24,82%

**DL- $\alpha$ -Aminocapronsäure-thioamid (XXXIX).** 2 g **DL- $\alpha$ -Phtalimidocapronsäure-thioamid (XXXIII)** werden unter Röhren in 20 ml 2N NaOH gelöst. Man filtriert, kühlt auf 0° und versetzt vorsichtig bis zur kongosauen Reaktion mit kalter 10-proz. HCl: 2,02 g (95%) **DL- $\alpha$ -(o-Carboxybenzamido)-capronsäure-thioamid (XXXVI)**, Roh-Smp. 183-184° (korr.).

$C_{14}H_{18}O_2N_2S$  Ber. C 57,12 H 6,16 O 16,31 N 9,52% Gef. C 56,60 H 6,26 O 15,6 N 9,43%

2 g XXXVI werden 10 Min. mit 20 ml 10-proz. HCl unter Rückfluss gekocht. Beim Stehen der Lösung über Nacht bei 0° erhält man 0,87 g Phtalsäure. Man engt im Vakuum im Wasserbad auf  $\frac{1}{10}$  ein, verdünnt mit Wasser auf 10 ml, neutralisiert mit festem  $NaHCO_3$  und lässt über Nacht bei 0° stehen: 0,38 g (38%) XXXIX, aus 50-proz. Äthanol unter Zusatz von Tierkohle, Smp. 92-95° korr.

$C_6H_{14}N_2S$  Ber. C 49,27 H 9,65 S 21,92% Gef. C 49,49 H 9,58 S 21,84%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT (Drs. H. GYSEL und W. PADOWETZ), z. T. dem Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie (E. THOMMEN).

#### SUMMARY

$\alpha$ -Amino-thioamides – potential metal chelating agents – have been synthesized from  $\alpha$ -aminonitriles or from derivatives thereof by reaction with  $H_2S$ .

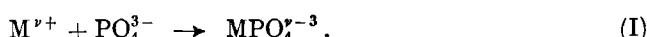
Institut für anorganische Chemie, Universität Basel

#### 140. Stabilitätskonstanten mononuklearer Phosphatkoplexe des Strontiums

von H. Gnepf, O. Gübelli und G. Schwarzenbach

(30. III. 62)

Die Orthophosphate aller mehrwertigen Metalle sind schwerlöslich. Weil das stark basische  $PO_4^{3-}$ -Ion mehr als ein Metall-Ion bindet und jedes Metall-Ion mehrere  $PO_4^{3-}$ -koordiniert, kommt es zu Vernetzungsreaktionen, die über polynukleare Komplexe zu Fällungen führen. Das komplizierte Geschehen wird mit folgender, einfacher 1:1-Addition eingeleitet:



Aus Gründen der Systematik der Komplexbildungstendenz der verschiedenen Kationen mit den verschiedenen Liganden ist es erwünscht, über die freie Enthalpie dieses ersten Schrittes I Aufschluss zu erhalten. So möchten wir etwa I mit der entsprechenden Addition des Metall-Ions an Pyrophosphat und die Anionen der Polyphosphate vergleichen.

Einfache, mononucleare Komplexe sind meistens in der homogenen Lösung über dem betreffenden Niederschlag im Gleichgewichtszustand in kleinen Konzentrationen vorhanden und können in günstigen Fällen durch Löslichkeitsbestimmungen erfasst werden<sup>1)</sup>. Eine zweite Möglichkeit zur Ermittlung der Stabilität solcher mononuclearer Assoziate von Niederschläge erzeugenden Ionen besteht in der Untersuchung von Lösungen der beiden Reaktionspartner, die derart verdünnt sind, dass noch keine Fällungen entstehen. Auf solche hochverdünnten Lösungen lässt sich mit Vorteil die Ionentauschermethode anwenden, die SCHUBERT<sup>2)</sup> erstmals beschrieben hat:

Das zu untersuchende Metall-Ion wird mit einem radioaktiven Isotop indiziert und in Konzentrationen von nur  $10^{-8}$  bis  $10^{-6}$ -molar vorgelegt. Ein Inertelektrolyt in verhältnismässig hoher Konzentration sorgt für eine konstante ionale Stärke der Lösung. Nun wird eine kleine Menge eines Kationentauschers zugegeben und radiochemisch die Verteilung des Metalls zwischen Lösung und Tauscherharz ermittelt. Aus der Veränderung, die der betreffende Verteilungskoeffizient beim Zufügen des komplexbildenden Anions erfährt, kann auf die sich bildenden Assoziate geschlossen und können deren Stabilitätskonstanten erhalten werden.

Wir wollen folgende Zeichen verwenden, wobei alle Größen, die sich auf die Harzphase des Ionentauschers beziehen, mit einem Querstrich markiert sind:

$v$  = Volumen der Lösung in ml

$r$  = Gewicht des Tauscherharzes in mg

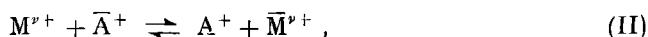
$\bar{m}$  = die sich in der Harzphase | befindende Menge des radioaktiven Metalls

$m$  = die sich in der Lösungsphase | in Milliatomen.

Damit erhält man für die Konzentrationen folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \text{in der Lösung: } [\bar{M}] &= \bar{m}/v \text{ Mole/l,} \\ \text{im Harz: } [\bar{\bar{M}}] &= \bar{m}/r \text{ Mole/g.} \end{aligned} \quad (1)$$

Für das Austauschgleichgewicht zwischen Lösung und Harz:



wobei  $A^+$  das Alkali-Kation des Inertelektrolyten bedeutet, können wir den folgenden Massenwirkungsausdruck schreiben:

$$[\bar{\bar{M}}] \cdot [A]/[\bar{M}] \cdot [\bar{A}] = K. \quad (2)$$

Als Konzentrationskonstante ist  $K$  natürlich von der Grösse der Aktivitätskoeffizienten der Ionen sowohl innerhalb der Lösung als auch in der Harzphase

<sup>1)</sup> S. z. B. die Arbeiten von I. LEDEN: Acta chem. scand. 10, 535, 812 (1956).

<sup>2)</sup> J. SCHUBERT und Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 185, 387 (1950); J. physic. Chemistry 56, 113 (1952); J. Amer. chem. Soc. 70, 2459 (1948); 74, 3529 (1952); Nature 166, 913 (1950).

abhängig. Wenn man nun aber die Zusammensetzung der zwei Phasen konstant hält, so bleiben die Aktivitätskoeffizienten konstant und es darf auch  $K$  als Konstante behandelt werden. Die Konstanz der Zusammensetzungen erreicht man dadurch, dass das komplexbildende Metall nur in Tracer-Konzentrationen eingesetzt wird: Sowohl die Lösung als auch das Harz enthalten dann praktisch nur den Inertelektrolyten, denn der Beladungsgrad des Ionentauschers mit dem Kation  $M^{v+}$  soll im Maximum nicht einmal ein Promille erreichen:

$$[M] \ll [A]; \quad [\bar{M}] \ll [\bar{A}]. \quad (3)$$

Ausgehend von (2) können nun die konstant bleibenden Werte von  $[A]$  und  $[\bar{A}]$  mit  $K$  zu einer neuen Konstanten  $q_0$  vereinigt werden: Es gilt dann für die Lösung ohne Komplexbildner:

$$\frac{[\bar{M}]}{[M]} = q_0 = \frac{\bar{m}}{m} \cdot \frac{v}{r}. \quad (4)$$

Den Verteilungskoeffizienten  $q_0$  kann man leicht bestimmen, indem man  $r$  mg Harz in  $v$  ml Lösung equilibriert, die beiden Phasen wieder trennt und dann durch Aktivitätsmessung an der Lösung oder dem Harz feststellt, welche Prozentsätze der Radioaktivität auf Harz und Lösung entfallen.

Analoge Versuche macht man anschliessend unter Zusatz des komplexbildenden Anions  $X^{\lambda-}$  (z. B. Phosphat), wobei man einen gegenüber  $q_0$  etwas kleineren Verteilungskoeffizienten  $q$  finden muss, da das Anion  $X^{\lambda-}$  das radioaktive Metall-Ion ja komplexiert, es also dem Austauscher teilweise entzieht. Besonders einfach werden die Beziehungen, wenn der Komplexbildner ein derart hoch geladenes Anion ist, dass die Ladung  $v +$  des Metall-Ions schon im 1:1-Komplex kompensiert oder überkompensiert wird. Da dann keines der möglichen Assoziate  $MX_i^{(v-i+\lambda)}$  ein Kation ist, werden diese nicht durch den Ionentauscher aufgenommen, so dass dieser wie beim Versuch ohne Komplexbildnerzusatz neben dem Alkali-Ion des Inertelektrolyten nur eine kleine Menge des Kations  $M^{v+}$ , aber kein  $X^{\lambda-}$  enthält. Hingegen sind in der Lösung neben dem nicht komplexierten  $M^{v+}$  nun die Assoziate vorhanden, was zu folgenden Ausdrücken führt: für die Lösung mit Komplexbildner:

$$\frac{[\bar{M}]}{[M]_t} = q = \frac{\bar{m}}{m} \cdot \frac{v}{r}, \quad (5)$$

wobei:

$$[M]_t = [M] + [MX] + [MX_2] \dots [MX_i]. \quad (6)$$

Die Kombination von (4), (5) und (6) liefert:

$$\frac{[M]_t}{[M]} = \frac{q_0}{q} = 1 + \beta_1 \cdot [X] + \beta_2 \cdot [X]^2 \dots \beta_i [X]^i, \quad (7)$$

wobei die  $\beta$ -Werte die Bruttobildungskonstanten der Assoziate bedeuten:

$$\beta_i \equiv [MX_i]/[M] \cdot [X]^i. \quad (8)$$

Wegen der Anwendung des Metall-Ions in den minimalen Tracer-Konzentrationen darf die Konzentration des nichtkomplexierten Liganden gleich seiner Totalkonzentration gesetzt werden:

$$[X] = [X]_{tot}. \quad (9)$$

Aus der experimentell ermittelten Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $q$  von der Konzentration  $[X]$  des Komplexbildners kann man dann die Assoziationskonstanten  $\beta_1$  rechnerisch finden.

Bei den von uns untersuchten Reaktionen des Strontium-Ions mit verschiedenen Phosphaten handelt es sich um besonders einfache Fälle, indem sich jeweils nur das 1:1-Assoziat bildet, was bedeutet, dass in Gleichung (7) nur die beiden ersten Glieder rechts zu berücksichtigen sind. Deshalb steigt die Grösse  $1/q$  stets linear mit wachsendem  $[X]$ , also zunehmender Phosphatkonzentration an, wie es die Figuren 1 bis 5 illustrieren.

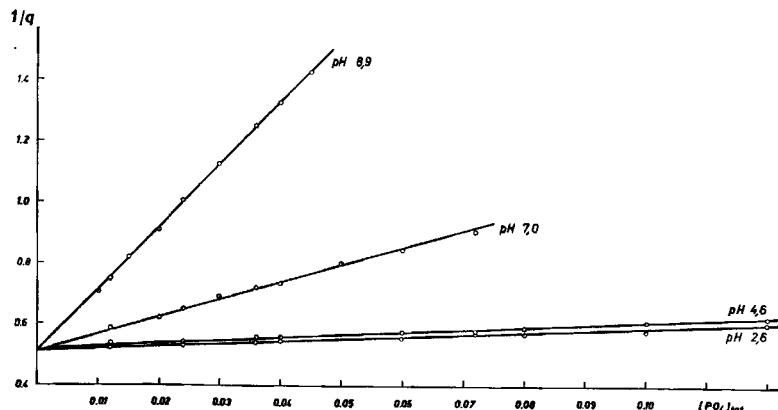


Fig. 1. Komplexbildung von  $Sr^{2+}$  mit Orthophosphat bei  $\mu = 0,15$  ( $NaCl$ ),  $20^\circ$

Aus der Neigung der Geraden dieser Figuren kann man  $\beta_1$  entnehmen, indem man etwa Gleichung (7) nach  $\beta_1$  auflöst:

$$\beta_1 = \frac{1}{[X]} \left( \frac{q_0}{q} - 1 \right) = K^* . \quad (10)$$

Die Messungen mit jedem der Phosphate wurden bei mehreren pH-Werten ausgeführt. Innerhalb einer Serie von Lösungen steigender Phosphatkonzentration war das pH jeweils konstant, entsprechend einem bestimmten Protonierungsgrad des Phosphats. So enthielten z. B. die Lösungen der Serie mit Orthophosphat vom pH-Wert 8,9 vorwiegend das Ion  $HPO_4^{2-}$ , diejenigen der Serie vom pH-Wert 7,0 sowohl  $HPO_4^{2-}$  als auch  $H_2PO_4^-$  im Verhältnis 1,7, und die Lösungen mit pH 4,6 enthielten fast ausschliesslich  $H_2PO_4^-$ . Eine gute Konstanz des pH innerhalb einer Serie wurde dadurch erreicht, dass man der Standardlösung mit radioaktivem  $Sr^{2+}$  steigende Mengen einer Phosphatlösung eines bestimmten Neutralisationsgrades zufügte. Zudem enthielten sämtliche Lösungen noch einen Barbiturat-Acetat-Puffer, um den gewünschten pH-Wert auch in denjenigen Gebieten zu gewährleisten, in denen das Phosphatsystem schlecht puffert. Weder Barbiturat noch Acetat zeigen bei den angewandten Konzentrationen mit Strontium eine in Betracht fallende Komplexbildung.

Die Fig. 1 lässt erkennen, dass das Phosphat das Metall um so stärker bindet, je alkalischer die Lösung ist, da natürlich  $H^+$  und  $Sr^{2+}$  um den Komplexbildner  $PO_4^{3-}$  miteinander konkurrieren. Je nach dem pH erhält man verschiedene Nei-

gungen und deshalb verschiedene Werte für  $\beta_1$ . Diese Konstante ist also offensichtlich eine zusammengesetzte Grösse, die deshalb mit  $K^*$  bezeichnet wird (Gleichung 10). Wie oben erwähnt, kommt der Komplexbildner in verschiedenen Protonierungsformen vor. Dasselbe wird aber auch für den Komplex gelten:

$$[X]_{tot} = [X] + [HX] + [H_2X] \dots \quad (11)$$

$$[MX]_{tot} = [MX] + [MHX] + [MH_2X] \dots \quad (12)$$

Die aus den Neigungen der Geraden der Figuren erhaltene scheinbare Bildungskonstante  $\beta_1 = K^*$  hat also offensichtlich folgende Bedeutung:

$$K^* = \frac{[MX]_{tot}}{[M] \cdot [X]_{tot}}. \quad (13)$$

Um weiter gehen zu können, ist es nötig, die Bildungskonstanten aller am Gleichgewicht teilnehmenden Teilchen einzuführen:

$$\begin{aligned} K_{MX}^M &= \frac{[MX]}{[M] \cdot [X]}, & K_{HX}^H &= \frac{[HX]}{[H] \cdot [X]}, & K_{MHX}^H &= \frac{[MHX]}{[H] \cdot [MX]}, \\ K_{MHX}^M &= \frac{[MHX]}{[M] \cdot [HX]}, & K_{H_2X}^H &= \frac{[H_2X]}{[H] \cdot [HX]}, & K_{MH_2X}^H &= \frac{[MH_2X]}{[H] \cdot [MHX]}, \\ K_{MH_2X}^M &= \frac{[MH_2X]}{[M] \cdot [H_2X]}, & K_{H_3X}^H &= \frac{[H_3X]}{[H] \cdot [H_2X]} \quad \text{usw.} \end{aligned} \quad (14)$$

Die oben mit M indexierten Konstanten messen die freie Enthalpie der Addition des Metall-Ions  $M^{+}$  an  $X^{\lambda-}$  oder den protonierten Komplexbildner  $H_j X^{j-1}$ . Die mit H indexierten Konstanten messen die freie Enthalpie der Addition eines Protons, und deren Logarithmen sind die bekannten pK-Werte der Protonendonatoren, deren Formel als unterer Index dient.  $K^M$ - und  $K^H$ -Konstanten sind miteinander durch folgende Beziehungen verknüpft:

$$\begin{aligned} K_{MHX}^H \cdot K_{MX}^M &= K_{MHX}^M \cdot K_{HX}^H, \\ K_{MH_2X}^H \cdot K_{MHX}^M &= K_{MH_2X}^M \cdot K_{H_2X}^H. \end{aligned} \quad (15)$$

Nun lassen sich die Summen (11) und (12) folgendermassen schreiben:

$$[X]_{tot} = [X] \cdot (1 + [H] \cdot K_{HX}^H + [H]^2 \cdot K_{HX}^H \cdot K_{H_2X}^H \dots) = \alpha \cdot [X], \quad (16)$$

$$[MX]_{tot} = [MX] \cdot (1 + [H] \cdot K_{MHX}^H + [H]^2 \cdot K_{MHX}^H \cdot K_{MH_2X}^H \dots) = \alpha' \cdot [MX], \quad (17)$$

womit man für die scheinbare Bildungskonstante erhält:

$$K^* = \frac{\alpha'}{\alpha} \cdot K_{MX}^M. \quad (18)$$

Von den beiden Verteilungsfunktionen kann man  $\alpha$  für jeden beliebigen pH-Wert mit dem Klammerausdruck von (16) ausrechnen, da die pK-Werte ( $= \log K_{HjX}^H$ ) des metallfreien Komplexbildners ja unabhängig bestimmt werden können. Man kennt also für diejenigen pH-Werte, bei denen mit dem Ionentauscher  $K^*$  ermittelt wurde, das folgende Produkt:

$$K^* \cdot \alpha = K_{MX}^M \cdot (1 + [H] \cdot K_{MHX}^H + [H]^2 \cdot K_{MHX}^H \cdot K_{MH_2X}^H + \dots). \quad (19)$$

An Hand von (19) erkennt man, dass bei hohen pH-Werten, wo sich kein Hydrogenkomplex  $MHX$  bilden kann, das Produkt  $K^* \cdot \alpha$  mit  $K_{MX}^M$  identisch wird, da dann im Klammerausdruck die späteren Glieder alle viel kleiner sind als 1. Beim Übergang zu niedrigeren pH-Werten muss man in ein Gebiet kommen, in welchem  $K^* \cdot \alpha$  linear mit  $[H]$  ansteigt, und das ist das günstigste pH-Gebiet, um  $K_{MHX}^H$  zu finden. In noch stärker sauren Lösungen, wo auch  $MH_2X$  bestandfähig zu werden beginnt, wird auch das Glied mit  $[H]^2$  des Klammerausdruckes wirksam, usw.

Gewöhnlich ist es aber nicht nötig, viele Werte der Funktion  $K^* \cdot \alpha$  in Abhängigkeit vom pH zu kennen, da die Zahl der protonierten Metallkomplexe und damit die Zahl der Glieder des Klammerausdruckes von (19) beschränkt ist. So ist es z. B. undenkbar, dass oberhalb  $pH = 2$  ein triprotonierter Phosphatkomplex  $SrH_3PO_4^{2+}$  existiert, da ein solcher ein stärkerer Protonendonator sein muss als  $H_3PO_4$  ( $\log K_{H_3PO_4}^H = 1,6$ ). Man hat also nur die 1:1-Komplexe  $SrPO_4^-$ ,  $SrHPO_4$  und  $SrH_2PO_4^+$  zu berücksichtigen, so dass in der Klammer von (19) nur die dort ausgeschriebenen Glieder vorkommen. Für die Berechnung der drei Bildungskonstanten  $K_{MX}^M$ ,  $K_{MHX}^H$  und  $K_{MH_2X}^H$  genügen algebraisch deshalb die experimentellen Daten für  $\alpha \cdot K^*$  bei drei pH-Werten. Bei der Untersuchung der Strontiumkomplexe von Pyro- und Triphosphat war sogar nur ein einziger protonierter Metallkomplex zu berücksichtigen.

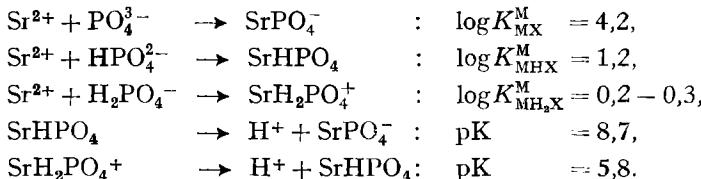
1. *Strontium und Orthophosphat*. Die Messungen wurden bei  $\mu = 0,15$  ausgeführt und NaCl als Inertelektrolyt verwendet. Die bei den vier gewählten pH-Werten experimentell erhaltenen scheinbaren Konstanten  $\beta_1 = K^*$  (s. Fig. 1) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zur Berechnung von  $\alpha$  dienten folgende pK-Werte der Phosphorsäure, obschon diese in KCl-Lösungen von  $\mu = 0,1$  erhalten worden sind<sup>3)</sup>:

$$\log K_{HPO_4}^H = 11,71; \quad \log K_{H_2PO_4}^H = 6,77; \quad \log K_{H_3PO_4}^H = 1,6.$$

Tabelle 1.  $\beta_1$ -Werte aus der Neigung der Geraden der Fig. 1

pH-Wert der Serien =	2,6	4,6	7,0	8,9
$\beta_1 = K^*$	= 1,23	= 1,89	= 10,80	= 38,7
Produkt $\alpha \cdot K^*$	= $2,62 \cdot 10^{13}$	= $3,68 \cdot 10^9$	= $8,86 \cdot 10^5$	= $2,52 \cdot 10^4$

Mit diesen Zahlen berechnen sich folgende Bildungskonstanten, alle Werte gültig für 20°C und  $\mu = 0,15$  (NaCl):



2. *Strontium und Pyrophosphat*. Die experimentell erhaltenen Werte für  $1/q$  sind für 4 verschiedene Mess-Serien, die bei den pH-Werten 4,6, 7,0, 8,0 und 8,9 untersucht worden sind, in der Fig. 2 dargestellt.

Die mit Gleichung (10) aus den Geraden der Fig. 2 erhaltenen scheinbaren Bildungskonstanten  $K^*$  und die Produkte  $\alpha \cdot K^*$  sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

<sup>3)</sup> G. SCHWARZENBACH & J. ZURC, Mh. Chem. 81, 202 (1950).

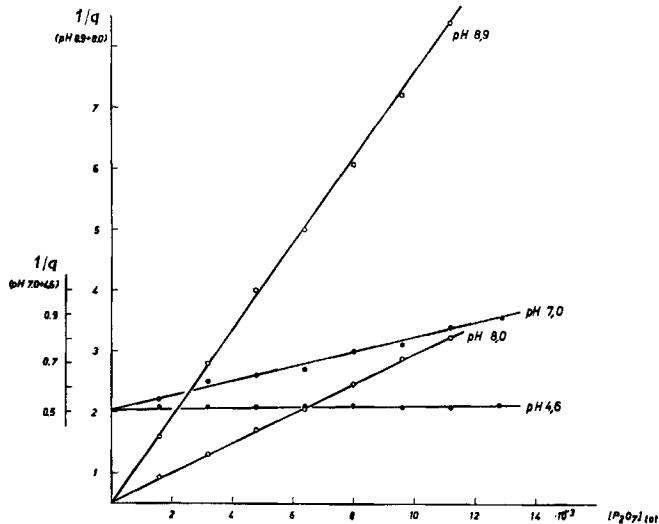
Zur Berechnung der Verteilungsfunktion  $\alpha$  dienten wiederum pK-Werte der Pyrophosphorsäure, die bei 20° in KCl-Lösungen erhalten worden sind<sup>4)</sup>:

$$\log K_{\text{HP}_2\text{O}_7}^{\text{H}} = 8,45; \quad \log K_{\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7}^{\text{H}} = 6,08; \quad \log K_{\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7}^{\text{H}} = 2,5; \quad \log K_{\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7}^{\text{H}} = 1,0.$$

Tabelle 2.  $\beta_1$ -Werte aus der Neigung der Geraden der Fig. 2

pH-Wert der Serien =	4,6	7,0	8,0	8,9
$\beta_1 = K^*$	= unbestimmt*)	55,1	470	1347
Produkt $\alpha \cdot K^*$	= –	1795	1810	1825

\*) Bei pH = 4,6 ist  $q$  praktisch unabhängig vom Pyrophosphatgehalt der Lösung. Die Komplexbildung ist also sehr schwach und  $\beta_1$  deshalb nicht anzugeben.

Fig. 2. Komplexbildung von  $\text{Sr}^{2+}$  mit Pyrophosphat

Man beachte, dass  $\alpha \cdot K^*$  für die Lösungen mit pH 7,0, 8,0 und 8,9 innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert besitzt. Das beweist, dass oberhalb pH = 7 keine Hydrogenkomplexe auftreten, so dass man lediglich die Gleichgewichtskonstante der folgenden einfachen 1:1-Addition erhält, gültig für 20° und  $\mu = 0,15$  (NaCl):



3. **Strontium und Triphosphat.** Mit Natriumtriposphat  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden Mess-Serien bei den pH-Werten 4,6, 7,0 und 8,9 ausgeführt. In Fig. 3 sind die erhaltenen Zahlen für  $1/q$  als Funktion der Totalkonzentration an Triphosphat aufgetragen.

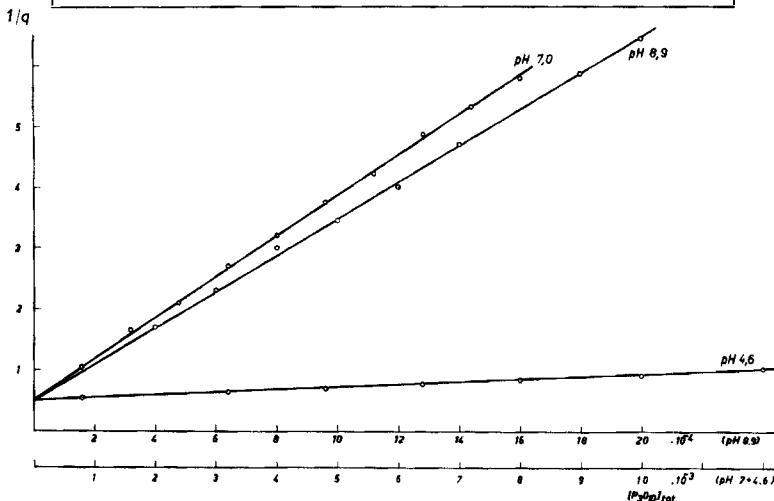
Die Tabelle 3 enthält die mit Gleichung (10) mit Hilfe der Geraden erhaltenen scheinbaren Bildungskonstanten des 1:1-Komplexes. Die Verteilungsfunktion  $\alpha$  wurde mit folgenden pK-Werten der Triphosphorsäure berechnet<sup>4)</sup>:

$$\log K_{\text{HP}_3\text{O}_{10}}^{\text{H}} = 7,87; \quad \log K_{\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}}^{\text{H}} = 5,43; \quad \log K_{\text{H}_4\text{P}_3\text{O}_{10}}^{\text{H}} = 1,6; \quad \log K_{\text{H}_4\text{P}_3\text{O}_{10}}^{\text{H}} = 0,9.$$

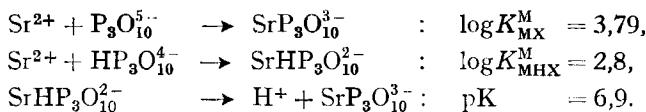
<sup>4)</sup> A. E. MARTELL & G. SCHWARZENBACH, Helv. 39, 653 (1956).

Tabelle 3.  $\beta_1$ -Werte aus der Neigung der Geraden der Fig. 3

pH-Werte der Scrien =	4,6	7,0	8,9
$\beta_1 = K^*$	= 83,6	1295	5740
Produkt $\alpha \cdot K^*$	= $1,208 \cdot 10^6$	$1,102 \cdot 10^4$	$6,276 \cdot 10^3$

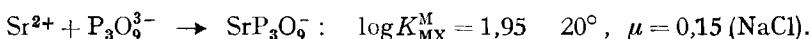
Fig. 3. Komplexbildung von  $Sr^{2+}$  mit Triphosphat

Wenn man  $\alpha \cdot K^*$  als Funktion von  $[H]$  aufträgt, so erhält man ungefähr eine Gerade, was zeigt, dass in Gleichung (19) nur die zwei ersten Glieder des Klammerausdrückes von Bedeutung sind. Es gibt also neben  $SrP_3O_{10}^{3-}$  nur einen einzigen protonierten Komplex,  $SrHP_3O_{10}^{2-}$ . Über deren Stabilität unterrichtet folgende Zusammenstellung, Zahlen gültig für  $20^\circ$  und  $\mu = 0,15$  (NaCl):



4. *Strontium und Trimetaphosphat.* Das Anion des Salzes  $Na_3P_3O_9$  ist ringförmig gebaut und ist sehr wenig basisch, so dass Protonen sich erst unterhalb von  $pH = 2$  anzulagern beginnen<sup>3)</sup>. Deshalb ist die Komplexbildung mit einem Metall pH-unabhängig, was aus der Fig. 4 zu ersehen ist. Wiederum sind die reziproken Werte  $1/q$  der Koefizienten, welche die Verteilung von Radio-Strontium zwischen Tauscherharz und Lösung wiedergeben, als Funktion der Phosphatkonzentration aufgetragen worden. Man beachte, dass die bei den pH-Werten 4,6, 7,0 und 8,9 erhaltenen Daten alle auf dieselbe Gerade fallen.

Da diesmal der Komplexbildner  $P_3O_9^{3-}$  im ganzen untersuchten pH-Bereich als einheitliches Teilchen vorliegt und wegen des Fehlens von protonierten Komplexen auch nur ein einziges 1:1-Addukt entsteht, hat die aus der Neigung der Geraden der Fig. 4 erhaltene Konstante  $\beta_1 = K^*$  direkt die Bedeutung der Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktion:



5. *Strontium und Tetrametaphosphat.* Das Anion des Tetrametaphosphates  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  bildet einen 8gliedrigen Ring. Wiederum werden keine Protonen angelagert bis hinunter zu pH-Werten von etwa 2, so dass wie beim Trimetaphosphat die Komplexbildung vom pH-Wert unabhängig ist.

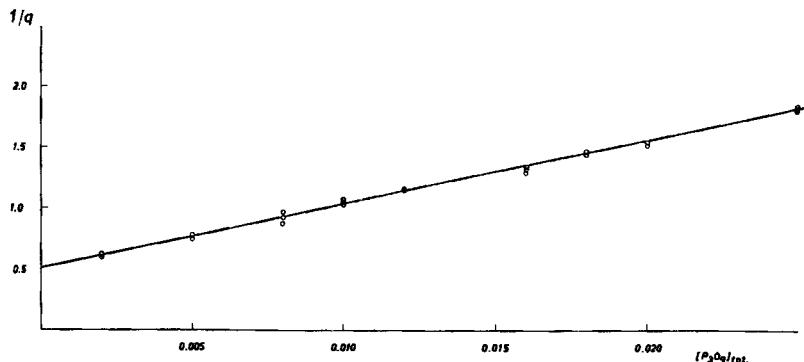


Fig. 4. Komplexbildung von  $\text{Sr}^{2+}$  mit Trimetaphosphat

Die für jede Phosphatkonzentration eingezeichneten drei Punkte entsprechen den  $1/q$ -Werten, die bei pH 4,6, 7,0 und 8,9 erhalten worden sind

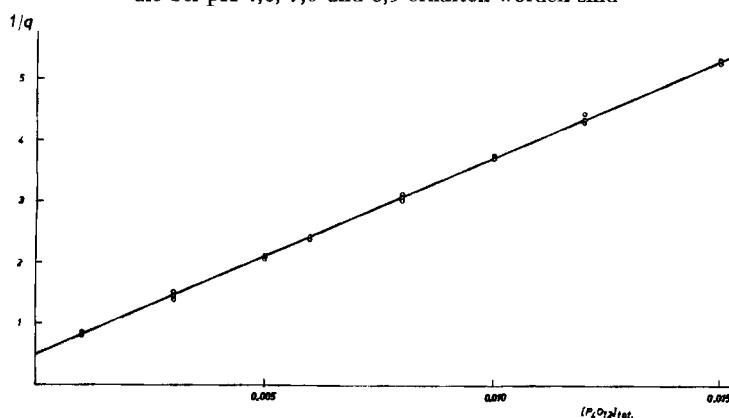
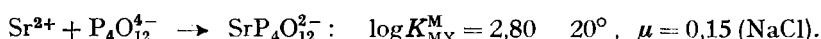


Fig. 5. Komplexbildung von  $\text{Sr}^{2+}$  mit Tetrametaphosphat

Für jede Phosphatkonzentration sind mehrere Punkte eingetragen, welche die Resultate bei den pH-Werten 4,6, 7,0 und 8,9 darstellen

Aus der Neigung der Geraden der Fig. 5 erhält man:



6. *Diskussion.* Die vielfach beobachtete Regel, wonach unter einer Reihe vergleichbarer Komplexbildner die stärksten Protonacceptoren auch die Metall-Ionen am stärksten zu binden vermögen, trifft insofern auch bei den untersuchten Phosphat-Ionen zu, als  $\text{PO}_4^{3-}$  den stabilsten Proton- und auch den stabilsten Strontium-Komplex bildet. Hingegen besteht keine Linearität, denn die Zahlen für das Verhältnis  $\log K_{\text{MX}}^{\text{M}} / \log K_{\text{HX}}^{\text{H}}$  betragen bei  $\text{PO}_4^{3-} : 0,36$ ;  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} : 0,38$ ;  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : 0,48$ ;  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-} : \sim 2$ ;  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-} : \sim 3$ . Triphosphat und besonders die beiden Metaphosphate

binden also  $\text{Sr}^{2+}$  viel stärker, als sie es auf Grund ihrer geringen Basizität tun sollten, was sicherlich mit der Ausbildung von Chelatringen zusammenhängt. Beim Pyrophosphat ist von einer solchen stabilisierenden Wirkung kaum etwas zu spüren, obschon sich formal ein Chelat-Fünfring bilden könnte, der aber möglicherweise durch den grossen Bindungswinkel  $\alpha$  am die beiden P zusammenhaltenden Sauerstoffatom ( $\alpha = 34^\circ$ ) unmöglich wird.

Von Interesse ist noch der Vergleich mit dem Hydroxyl-Ion, denn dieses bindet  $\text{Sr}^{2+}$  trotz der viel höhern Basizität viel schwächer als das Phosphat-Ion ( $\log K_{\text{SrOH}} \approx 1$ ).

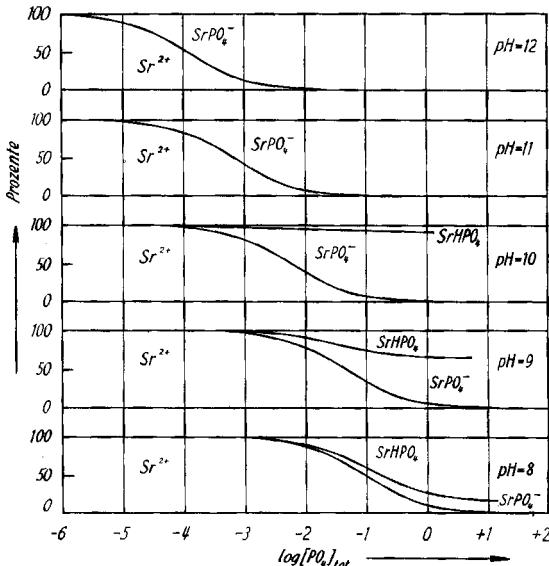


Fig. 6. Die Konzentrationen  $\text{MPO}_4^-$  und  $\text{MHPO}_4$  in Prozenten von  $[M]_{\text{tot}}$

Fig. 6 illustriert die Komplexbildung mit einfachem Phosphat, indem die Konzentrationen der Addukte  $\text{MPO}_4^-$  und  $\text{MHPO}_4$  in Prozenten der Gesamtmenge Metall bei mehreren pH-Werten als Funktion des Phosphatgehaltes der Lösung aufgetragen wurden

### Experimenteller Teil

1. *Phosphate*. Für die Herstellung der Lösungen mit Orthophosphat wurde  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  von *Analar*-Qualität verwendet.

Das verwendete Pyrophosphat:  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  war ein **MERCK**-Präparat.

Triphosphat wurde durch alkalische Hydrolyse von Natrium-tri-metaphosphat nach **THILO & RÄTZ<sup>5</sup>** dargestellt. 20 g  $\text{Na}_4\text{P}_3\text{O}_9$  wurden mit einer Lösung von 5,224 g NaOH (2 Mol OH⁻ pro Mol  $\text{P}_3\text{O}_9^-$ ) in 100 ml Wasser übergossen und auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis eine Probe beim Versetzen mit  $\text{AgNO}_3$  kein braunes  $\text{Ag}_2$ O mehr ausschied, was nach 20 Minuten der Fall war. Nun wurde abgekühlt und das Triphosphat durch Zusatz von Äthanol zur Ausscheidung gebracht. Rekristallisation wurde durch Lösen in Wasser und nachträgliches langsames Zufügen von Alkohol erreicht. Nadeln der Zusammensetzung:  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Trimetaphosphat wurde durch Entwässern von primärem Natriumphosphat hergestellt, wobei ebenfalls die Vorschrift von **THILO & RÄTZ<sup>5</sup>** befolgt wurde.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde zuerst bei 60° vom Kristallwasser befreit, dann durch Schmelzen bei 750° in das **GRAHAM**-Salz übergeführt und dieses dann als pulverisiertes Glas bei 480° während 24 Stunden getempert.

<sup>5</sup>) E. THILO & R. RÄTZ, Z. anorg. allg. Chem. 258, 33 (1949).

Tetrametaphosphat wurde aus Phosphorpentoxid dargestellt<sup>6)</sup>. 25 g  $P_4O_{10}$  wurden unter kräftigem Rühren im Laufe von 80 Minuten in Eiswasser eingestreut, wobei das Reaktionsgemisch mit einer Kältemischung von aussen gekühlt wurde, so dass die Temperatur 2° nie überschritt. Nun wurde, ebenfalls unter Kühlung, mit starker Natronlauge neutralisiert und der pH-Wert auf 7 eingestellt. Aus dieser Lösung wurde das Tetrametaphosphat mit NaCl ausgesalzen. Das lufttrockene Produkt hatte die Zusammensetzung  $Na_4P_4O_{12} \cdot 10H_2O$ .

**2. Analytik.** Die erhaltenen Phosphate wurden vor ihrer Verwendung papierchromatographisch auf Einheitlichkeit geprüft, so wie es EBEL<sup>7)</sup> erstmals beschrieben hat. Es wurde die Technik von GRUNZE & THILO<sup>8)</sup> verwendet.

**3. Hydrolysebeständigkeit.** Alle Polyphosphate sind in Lösung thermodynamisch instabil und werden schliesslich vollständig zu Orthophosphat hydrolysiert. Es handelt sich aber um eine langsame Reaktion, insbesondere wenn niedrige pH-Werte vermieden werden<sup>9)</sup>. Bevor die Gleichgewichtsgemische mit dem Ionentauscher angesetzt werden konnten, war abzuklären, ob die Polyphosphate unter den später anzuwendenden Versuchsbedingungen genügend stabil sind. Es wurden deshalb Lösungen derselben Zusammensetzung hergestellt, wie sie unter Punkt 7 beschrieben sind, lediglich mit einer etwas höhern Polyphosphatkonzentration, und bei 20° stehen gelassen. Nach jeweils 5, 9, 24 und 48 Stunden wurden Proben herausgenommen und chromatographiert.

Pyrophosphat erwies sich als völlig beständig.

Triphosphat war bei den pH-Werten 7 und 8,9 beständig, bei pH = 4,6 konnte nach 48 Stunden Pyro- und Orthophosphat nachgewiesen werden, und bei pH = 2,6 begannen diese Hydrolyseprodukte schon nach 9 Stunden in den Lösungen aufzutreten. Mit Triphosphat wurden deshalb Messungen mit dem Ionentauscher nur bei den pH-Werten 8,9, 7,0 und 4,6 ausgeführt (s. Fig. 3), nicht aber bei niedrigeren pH-Werten.

Es wurde auch Tetraphosphat<sup>10)</sup> mit dem Anion  $P_4O_{13}^6$  hergestellt, doch konnten keine Messungen mit der Ionentauschermethode damit ausgeführt werden, weil sich das Anion als zu unbeständig erwies. Bereits nach 5 Stunden begann bei pH = 2,6 Tri-, Pyro- und Orthophosphat in den Lösungen aufzutreten, und nach 9 Stunden konnten diese Hydrolyseprodukte auch in den Lösungen mit den pH-Werten 4,6 und 7,0 nachgewiesen werden.

Trimetaphosphat wird etwa gleich schnell wie Triphosphat hydrolysiert: bei pH = 2,6 begann nach 9 Stunden Pyro- und Orthophosphat aufzutreten und bei pH = 4,6 erst nach 48 Stunden.

Tetrametaphosphat ist etwas empfindlicher als Trimetaphosphat, doch nicht so leicht hydrolysierbar wie Tetraphosphat. Pyro- und Orthophosphat konnten bei pH = 2,6 erstmal nach 9 Stunden und bei pH = 4,6 nach 24 Stunden nachgewiesen werden. In Lösungen der pH-Werte 7 und 9 war selbst nach 48 Stunden noch keine nachweisbare hydrolytische Spaltung eingetreten.

**4. Pufferlösungen.** Wie die Figuren 1-5 es erkennen lassen, wurden die Verteilungskoeffizienten  $q$  für  $Sr^{2+}$  jeweils bei den pH-Werten 2,6, 4,6, 7,0 und 8,9 gemessen. Acidere Lösungen wurden wegen der mit fallendem pH rasch zunehmenden Hydrolysegeschwindigkeiten der kondensierten Phosphate vermieden. Zur Erreichung der gewünschten pH-Werte diente ein Veronal-Acetat-Puffer: 9,714 g krist. Natriumacetat (MERCK) und 14,714 g Natrium-diäthylbarbiturat (MERCK) wurden mit Reinstwasser zu 500 ml Stammlösung gelöst. Je 5 ml dieser Lösung mit a ml 0,1M HCl versetzt und dann mit (20-a) ml Wasser auf ein Volumen von 25 ml gebracht, ergaben Lösungen der folgenden pH-Werte:

a = 0,5	1,0	5,0	6,0	10,0	15,0	16,0
pH = 8,90	8,55	7,42	6,99	4,66	3,20	2,62

Als Konservierungsmittel wurde zu der Stammlösung etwas Formaldehyd zugesetzt.

<sup>6)</sup> R. N. BELL, L. F. AUDRIETH & O. F. HILL, Industr. Engng. Chemistry 44, 568 (1952).

<sup>7)</sup> J. P. EBEL, C. r. hebdo. Séances Acad. Sci. 233, 415 (1951).

<sup>8)</sup> H. GRUNZE & E. THILO, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, Akademie-Verlag, Leipzig 1955.

<sup>9)</sup> J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, Interscience Publ., New York 1958.

<sup>10)</sup> E. THILO & R. RÄTZ, Z. anorg. allg. Chem. 260, 255 (1949).

5. *Ionentauscher.* Als Kationentauscher diente Dowex-50 der Korngrösse 60–100 mesh/square inch und einer Kapazität von ca. 4 Milli-äquiv./g. Vorerst wurden die feinsten Harzteilchen entfernt durch Aufschlämmen in Wasser, absitzen lassen und Dekantieren der überstehenden Lösung. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis sich das Harz restlos innerhalb einer Minute absetzte.

Nun wurde das Tauscherharz abwechselungsweise mit 5-proz. Lösungen von NaCl und HCl behandelt, indem es jeweils etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde mit diesen Lösungen gerührt wurde. Jetzt wurden vier Proben des Harzes in 0,15 M NaCl aufgeschlämmt und in den vier Bechern durch Zugabe von HCl oder NaOH die pH-Werte 2,6, 4,6, 7,0 und 8,9 eingestellt. Zwecks Einstellung des Gleichgewichts wurde jeweils so lange gewartet, bis nach Ablauf einer Stunde keine pH-Änderung mehr eintrat. Nun wurden die vier Proben getrennt durch Glasfilter gegossen, die Harze mit Wasser ausgewaschen, während mehrerer Tage an der Luft getrocknet und dann in gut schliessende Glasflaschen abgefüllt.

6. *Radio-Strontium.* Von den 12 heute bekannten radioaktiven Isotopen des Strontiums haben 4 eine Halbwertzeit, die sie für die geplanten Messungen geeignet machen. Vor allem werden Sr-90 und Sr-89 verwendet.

Strontium-90 ist ein  $\beta$ -Strahler der Halbwertzeit von 19,9 Jahren, aus dem sich Yttrium-90 bildet, welches seinerseits ein  $\beta$ -Strahler der Halbwertzeit 64 Stunden ist. Erst die Tochter des Yttrium-90, das Zirkonium-90, ist stabil und nicht-strahlend. Da Sr-90 besonders leicht zugänglich und billig ist, wird es oft bei radiochemischen Arbeiten eingesetzt<sup>3)</sup>. Es hat aber den grossen Nachteil, dass vor der Auszählung immer wieder das Strahlungsgleichgewicht zwischen Sr-90 und Y-90 abgewartet werden muss. Es ist nämlich sehr leicht, die minimalen Mengen von Y-90 vom Strontium abzutrennen. Das Yttrium wird z. B. bevorzugt von der Glaswand der Behälter adsorbiert, und Sr und Y werden natürlich auch verschiedene Verteilungskoeffizienten in bezug auf einen Ionentauscher haben. Nach der Abtrennung von Tauscherharz und Lösung kann die radiochemische Mengenbestimmung vom Sr in den beiden Phasen deshalb erst vorgenommen werden, nachdem man abgewartet hat, bis ein gegenüber einer Probe im Strahlungsgleichgewicht vorhandenes Manko an Y-90 nachgewachsen oder ein Zuviel an Y-90 wieder zerfallen ist. Das dauert etwa 8–10 Halbwertzeiten von Y-90, also etwa 3 Wochen, so dass erst nach dem Verstreichen dieser Zeit die Aktivitätsmessung richtige Werte liefert.

Alle Messungen in dieser Arbeit wurden deshalb mit *Strontium-89* ausgeführt. Das Präparat stammte von Harwell, wo es durch Bestrahlung von natürlichem Strontium im Neutronenfluss von  $1 \cdot 4 \cdot 10^{12}$  Neutronen/cm<sup>2</sup> s hergestellt worden war. Obschon das natürliche Element 82,6% Sr-88 enthält, bilden sich mit Neutronen, wegen des grossen Wirkungsquerschnittes von Sr-84, neben Sr-89 erhebliche Mengen von Sr-85, so dass man es mit einem gemischten Strahler zu tun hat:

$$\begin{aligned} \text{Sr-85: Halbwertzeit} &= 65 \text{ Tage, } \gamma\text{-Strahler mit } 0,513 \text{ MeV} \\ \text{Sr-89: Halbwertzeit} &= 54 \text{ Tage, } \beta\text{-Strahler mit } 1,463 \text{ MeV} \end{aligned}$$

Der Wirkungsgrad des verwendeten Zählrohres (GEIGER-MÜLLER-Stirnfensterrohr der Firma LANDIS & GYR, Typ EQB 1 mit Micafenster von 2 mg/cm<sup>2</sup> und Argon-Alkohol-Füllung) betrug für  $\gamma$ -Strahlen aber nur etwa 1% des Wirkungsgrades für  $\beta$ -Strahlen. In der Tat ergab sich aus einer mit unserem Gerät aufgenommenen Zerfallskurve eine Halbwertzeit von 54 Tagen und ein streng linearer Verlauf der Kurve log (Aktivität) gegen Zeit. Der Gehalt des Präparates an Sr-85 erwies sich demnach als nicht störend, und es konnte so vorgegangen werden wie mit einem einheitlichen Sr-89-Präparat.

Das gekaufte Strontium hatte anfänglich eine Aktivität von 37,2 Millicurie pro g Sr. Es wurden damit Standardlösungen mit je 20 Mikrocurie pro Liter mit einer Strontiumkonzentration von  $[\text{Sr}^{2+}] = 6 \cdot 10^{-6}$  hergestellt, welche auch Pufferlösungen enthielten, so dass die pH-Werte 2,6; 4,6; 7,0 und 8,9 betrugen. Eine in Betracht kommende Adsorption des Radioelementes an die Glaswand wurde nicht festgestellt. Es wurde auch auf die eventuelle Anwesenheit von Radiokolloiden geprüft, da solche störend wirken würden. Die vom Ionentauscherharz aufgenommene Aktivität veränderte sich aber bei Variation des Verhältnisses von Lösungsvolumen zur Harzmenge  $\nu$  so, wie es von Gleichung (4) vorgeschrieben wird, einem konstant bleibenden  $q_0$ -Wert entsprechend. Das wäre bei Anwesenheit von Radiokolloiden nicht der Fall. Auch die Abhängigkeit von  $q_0$  von der Konzentration des Inertelektrolyten NaCl entsprach der Erwartung.

**7. Durchführung der Messungen.** 10 ml einer der den Puffer enthaltenden Standardlösungen mit Sr-89 vom gewünschten pH-Wert wurden mit der notwendigen Menge Phosphatlösung vom gleichen pH versetzt, dann mit so viel NaCl, wie zur Erreichung der ionalen Stärke 0,15 nötig war, und auf 50 ml aufgefüllt. Nach dem Durchmischen wurden zweimal 5 ml für den Vergleich bei der Aktivitätsmessung herauspipettiert. Zu den restlichen 40 ml wurde der Ionentauscher in einer Menge von 50-80 mg zugefügt, der Stopfen aufgesetzt, mit Zellonlack versiegelt und das Fläschchen dann im thermostatisierten Wasser von  $20^\circ \pm 0,05^\circ$  4-5 Stunden lang geschüttelt. Nach dem Equilibrieren wurden erneut zweimal 5 ml Lösung herauspipettiert. Alle vier 5-ml-Proben wurden in Melaminharzschälchen unter der IR.-Lampe zur Trockne eingedampft. Zur Aktivitätsmessung wurde das Schälchen auf dem Schlitten des Bleihauses unter das Zählrohr geschoben. Die Aktivität des Standards wurde gleich 100 gesetzt und diejenige der equilibrierten Lösung in Prozenten davon angegeben. Derart findet man das Verhältnis  $\bar{m}/m$ . Zur Kontrolle wurde in einigen Fällen auch die Aktivität des Harzes ermittelt. Alle derart erhaltenen  $q$ -Werte sind in der Dissertation H. GNEPF<sup>11)</sup> in Tabellenform enthalten.

Der Standardfehler der radiochemischen Konzentrationsbestimmung betrug höchstens  $\pm 1\%$ .

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch den SCHWEIZ. NATIONALFONDS möchten wir bestens danken.

#### SUMMARY

The complex formation in homogeneous solution of  $\text{Sr}^{2+}$  with various phosphates has been investigated by SCHUBERT's ion exchange method. The total concentration of the metal was  $10^{-6}\text{M}$  and Sr-89 served as tracer. Stability constants of the following mononuclear species are given:  $\text{SrPO}_4^-$ ,  $\text{SrHPO}_4$ ,  $\text{SrH}_2\text{PO}_4^+$ ,  $\text{SrP}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{SrP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ ,  $\text{SrHP}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ,  $\text{SrP}_3\text{O}_9^-$ ,  $\text{SrP}_4\text{O}_{12}^{2-}$ .

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule

<sup>11)</sup> HANS GNEPF, Phosphate als Komplexbildner für Strontium, Juris-Verlag, Zürich 1961.

### 141. Die Glykoside des Milchsaftes von *Antiaris toxicaria* LESCH aus Malaya sowie von *Antiaris africana* ENGL. aus Kenya. Isolierungen<sup>1)</sup>

Glykoside und Aglykone, 231. Mitteilung<sup>2)</sup>

von W. WEHRLI, O. SCHINDLER und T. REICHSTEIN

(3. IV. 62)

Der Milchsaft von *Antiaris toxicaria* LESCH (*Moraceae*) ist sehr reich an Cardenolidglykosiden. Es handelt sich aber um eine polymorphe Art. Weder über die spezifische Abgrenzung noch über besondere Varianten existieren zuverlässige Angaben. Chemisch sind bisher besonders Pflanzen aus Indonesien (Borneo und Java) untersucht worden<sup>3)</sup>. Als Hauptglykoside fand KILIANI<sup>4)</sup>  $\alpha$ - und  $\beta$ -Antiarin, je nach

<sup>1)</sup> Auszug aus Diss. W. WEHRLI, Basel 1962.

<sup>2)</sup> 230. Mitteilung: C. JUSLÉN, W. WEHRLI & T. REICHSTEIN, Helv. 46 (1963).

<sup>3)</sup> Die ältere Literatur vgl. bei C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe I, 243 (2. Aufl., G. Fischer, Jena 1929); ferner bei KILIANI<sup>4)</sup>, DOEBEL<sup>5)</sup>, DODDER *et al.*<sup>6)</sup>, BISSET<sup>7)</sup>, MARTIN & TAMM<sup>8)</sup>, sowie bei JUSLÉN<sup>9)</sup>.

<sup>4)</sup> H. KILIANI, Arch. Pharmaz. 234, 438 (1896); Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 3574 (1910); 46, 667, 2179 (1913).

<sup>5)</sup> K. DOEBEL, E. SCHLITTLER & T. REICHSTEIN, Helv. 31, 688 (1948).