

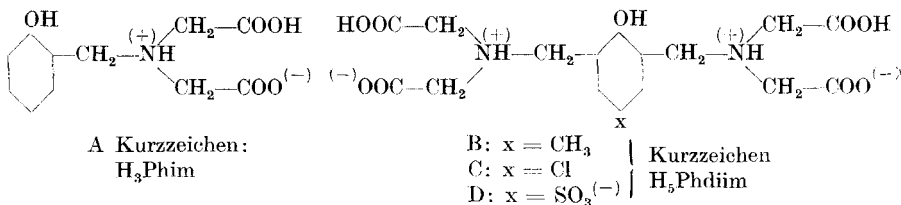
225. Komplexe XXIII.

Der Phenolatsauerstoff als Koordinationspartner

von G. Schwarzenbach, G. Anderegg und R. Sallmann.

(30. VI. 52.)

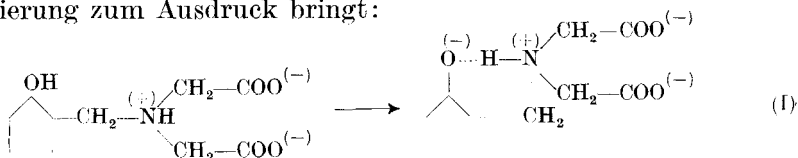
Wir berichten hier über die Azidität und das Komplexbildungsvermögen solcher Derivate der Imino-diessigsäure, welche eine phenolische Hydroxylgruppe tragen. Es handelt sich um (1-Oxyphenyl-2-methyl)imino-diessigsäure (A) und drei in p-Stellung zur Hydroxylgruppe substituierte (1-Oxyphenylen-2,6)-bis-methylimino-diessigsäuren B, C, D:



A. Die Aziditätskonstanten (s. Tabelle 1).

Die Verbindung (A) besitzt drei und die Substanzen B bis D besitzen fünf azide Wasserstoffatome, wenn wir vom Proton der Sulfogruppe von D absehen, welches bereits in stark saurer Lösung nicht mehr auf der Molekel sitzt. Wie bei allen Aminosäuren mit aliphatisch gebundener Aminogruppe, handelt es sich um Betaine gemäss den gegebenen Strukturformeln. Die Säure A besitzt also nur ein einziges Carboxylproton und B bis D haben deren zwei. Diese Carboxylgruppen sind wiederum stark azidifiziert durch den in der Nähe sitzenden positiv geladenen Ammonium-Stickstoff, entsprechend pK-Werten von etwa 2.

Wenn wir die Protonen der Molekeln nach abnehmender Azidität ordnen, so kommt nach denjenigen der Carboxylgruppen dasjenige der phenolischen Hydroxylgruppe. Auch dieses ist stark azidifiziert, und zwar nicht nur wegen der Abstossung, die es durch die Ladung des Ammoniumstickstoffs erfährt, sondern weiter noch wegen der Möglichkeit der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Phenolatsauerstoff und dem Iminostickstoff, wie es die folgende Formulierung zum Ausdruck bringt:



Der pK-Wert des phenolischen OH in A beträgt 8,2 und bei der Verbindung B 6,6. Bei C und D kommt zu den bereits erwähnten azidifizierenden Einflüssen noch derjenige des in p-Stellung sitzenden Substituenten hinzu.

Als letztes Proton dissoziiert bei A dasjenige der Immoniumgruppe. Sein pK-Wert ist mit 11,8 um mindestens eine Einheit grösser als bei andern Derivaten der Imino-diessigsäure¹), was wohl nur durch die Annahme der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke gemäss der Formulierung der Reaktion (I) erklärt werden kann. Damit werden auch die beiden letzten pK-Werte bei den Substanzen B, C und D verständlich, von denen der eine etwa 10 beträgt, d. h. den üblichen Wert für die Immoniumgruppe, während $\log K_{\text{HPhdiiim}}$ wiederum viel höher ist, weil es sich um das Proton der Wasserstoffbrücke handelt. Damit entsteht eine entsprechend dem grossen räumlichen Abstand der beiden Stickstoffatome etwas zu grosse Differenz $\log K_{\text{HPhdiiim}} - \log K_{\text{H}_2\text{Phdiiim}}$ (vergleiche mit der pK-Differenz von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3^{+2}$ welche 1,3 Einheiten²) beträgt).

Tabelle 1.
pK-Werte in 0,1-n. KCl bei 20°.

	—COOH		Phenol-OH	>NH	
A	$\log K_{\text{H}_3\text{Phim}} = 2.2$		$\log K_{\text{H}_2\text{Phim}} = 8,17 \pm 0,01$	$\log K_{\text{HPhim}} = 11,79 \pm 0,05$	
	$\log K_{\text{H}_3\text{Phdiiim}}$	$\log K_{\text{H}_2\text{Phdiiim}}$	$\log K_{\text{H}_3\text{Phdiiim}}$	$\log K_{\text{H}_2\text{Phdiiim}}$	$\log K_{\text{HPhdiiim}}$
B	$\sim 2,0$	2,9	$6,65 \pm 0,01$	$9,74 \pm 0,02$	$11,4 \pm 0,08$
C	~ 2	2,2	$5,95 \pm 0,01$	$9,60 \pm 0,02$	$11,6 \pm 0,1$
D	~ 2	2,6	$5,49 \pm 0,01$	$10,06 \pm 0,03$	$11,9 \pm 0,1$

B. Die Komplexbildung.

Es wurde vor allem die Komplexbildung mit Calcium studiert. Bei B wurde noch das Magnesium und bei der Verbindung A alle 4 Erdalkalitionen untersucht.

a) Messmethode. Vorerst sind Neutralisationskurven der Säuren bei Gegenwart eines 10fachen Überschusses an Erdalkalisalz aufgenommen worden. Da dabei die Konzentration des nicht komplex gebundenen Metallions als konstant betrachtet werden kann, haben diese Kurven die normale Form von Neutralisationskurven mehrprotoniger Säuren. Wegen der Komplexbildung sind aber ihre Puffergebiete gegenüber den Titrationen ohne Erdalkalzusatz nach niedern pH-Werten verlagert. Die daraus erhaltenen scheinbaren Dissoziationskonstanten der Säuren sind also grösser und die pK-Werte kleiner als diejenigen, die in Tab. 1 registriert sind. Sie sind in Tab. 2 zusammengestellt unter der Bezeichnung $\log K'$. Die pK-Werte der Carboxylgruppen, die durch Anwesenheit des Erdalkalikations praktisch unverändert bleiben, sind dabei nicht mehr berücksichtigt worden.

¹) S. z. B. G. Schwarzenbach, H. Ackermann & P. Ruckstuhl, Helv. **32**, 1175 (1949).

²) G. Schwarzenbach, Helv. **16**, 522 (1933).

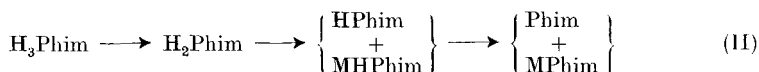
Tabelle 2.

Scheinbare pK' -Werte bei Gegenwart von Erdalkalichlorid: $[MCl_2] = 0,01$ und $[KCl] = 0,07$.
 Ionale Stärke = 0,1. Temp. 20°.

	Metallkation	$\log K'_{H_2Phim}$	$\log K'_{HPhim}$	
A	Mg^{+2}	14,71 \pm 0,03		
	Ca^{+2}	7,15 \pm 0,02	8,10 \pm 0,02	
	Sr^{+2}	7,74 \pm 0,02	9,26 \pm 0,02	
	Ba^{+2}	7,90 \pm 0,02	9,69 \pm 0,02	
B		$\log K'_{H_2Phdiim}$	$\log K'_{H_2Phdiim}$	$\log K'_{HPhdiim}$
	Mg^{+2}	11,64 \pm 0,03		6,8 \pm 0,2
	Ca^{+2}	5,83 \pm 0,03	5,95 \pm 0,04	7,63 \pm 0,1
C	Ca^{+2}	5,11 \pm 0,03	5,32 \pm 0,03	7,15 \pm 0,1
D	Ca^{+2}	4,67 \pm 0,03	5,05 \pm 0,03	6,91 \pm 0,1

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, dass sich die Puffergebiete des phenolischen Hydroxyls und des ersten Immoniumprotons stark überlappen, wenn Erdalkalisalz anwesend ist. Bei Gegenwart von Magnesium (nur bei A und B untersucht) verlassen diese beiden Protonen die Molekel sogar in einem einzigen Schritt, und die Ionisationsstufe HPhim bzw. $H_2Phdiim$ tritt nicht mehr auf. Deshalb können die beiden Konstanten K_{H_2Phim} und K_{HPhim} bzw. $K_{H_2Phdiim}$ und $K_{HPhdiim}$ auch nicht gesondert bestimmt werden, und erhältlich ist lediglich deren Produkt.

1. Zur Interpretation der Zahlen der Tab. 2 ist vorerst einmal klar, dass bei Gegenwart von überschüssigem Metallion keine höhern Komplexe berücksichtigt werden müssen, also solche, welche mehr als ein Anion der Säuren A bis D pro Erdalkalium enthalten. Unsere bisherige Erfahrung macht es weiter wahrscheinlich, dass bei A auch keine bimetallicischen Teilchen, also M_2Phim^+ auftreten werden. Solche haben wir bei der Iminodiessigsäure selbst auch nicht angetroffen, und es ist wenig wahrscheinlich, dass die Phenolatgruppe in der Molekel dazu ausreicht, ein zweites Erdalkalium festzuhalten. Diese Überlegung führt für den sich bei Gegenwart überschüssigen Erdalkalisalzes abspielenden Neutralisationsprozess für die Verbindung A zu folgender Formulierung:

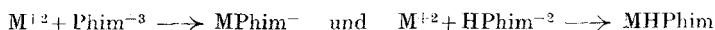


Damit bekommen wir für die scheinbaren Basizitätskonstanten K'_{H_2Phim} und K'_{HPhim} die Ausdrücke (1) und (2):

$$K'_{H_2Phim} = \frac{[H_2Phim]}{[H] \cdot ([HPhim] + [MHP Him])} = K_{H_2Phim} \cdot \frac{1}{1 + [M] \cdot K_{MHP Him}^M} \quad (1)$$

$$K'_{HPhim} = \frac{[HPhim] + [MHP Him]}{[H] \cdot ([Phim] + [MPhim])} = K_{HPhim} = \frac{1 + [M] \cdot K_{MHP Him}^M}{1 + [M] \cdot K_{MPhim}^M} \quad (2)$$

$K_{MHP Him}^M$ und K_{MPhim}^M haben dabei die Bedeutung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion:



Die Konzentration des Erdalkaliums $[M]$ dürfen wir als konstant betrachten, da diese während des Prozesses nur von $1 \cdot 10^{-2}$ auf $0,9 \cdot 10^{-3}$ abnimmt. Setzen wir: $[M] = 0,95 \cdot 10^{-2}$, so erhält man aus den Zahlen der Tab. 2 für die Bildungskonstanten der Komplexe MHP Him und MPhim die Werte der Tab. 3.

Tabelle 3.

Kation M	$\log K_{MHPhim}^M$	$\log K_{MPhim}^M$	$\log K_{MHPhim}^H$
Mg ⁺²	—	7,28 ± 0,03	—
Ca ⁺²	3,00 ± 0,03	6,74 ± 0,03	8,06 ± 0,05
Sr ⁺²	2,25 ± 0,04	4,99 ± 0,04	9,06 ± 0,05
Ba ⁺²	1,96 ± 0,04	4,40 ± 0,04	9,34 ± 0,05

Um zu prüfen, ob die Voraussetzungen, die zu den Gleichungen (1) und (2) und damit zu den Zahlen der Tab. 3 führten, berechtigt sind, wurden Äquivalentkurven aufgenommen, d. h. Neutralisationskurven der Säure A bei Gegenwart einer nur äquivalenten Menge Erdalkalisalz. Dabei können sich sicher keine bimetalischen Komplexe, sondern nur die Teilchen MHPHim und MPhim⁻ bilden, und es gelten die Gleichungen (3):

$$\left. \begin{aligned} [\text{Phim}]_{\text{total}} &= c = \alpha \cdot [\text{H}_2\text{Phim}] + \gamma \cdot [\text{MPhim}] \\ [\text{NaOH}]_{\text{total}} &= a \cdot c = \beta \cdot [\text{H}_2\text{Phim}] + \delta \cdot [\text{MPhim}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}] \\ [\text{M}]_{\text{total}} &= c = [\text{M}] + \gamma \cdot [\text{MPhim}] \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

wobei die Koeffizienten α , β , γ und δ die folgende Bedeutung haben:

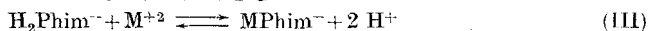
$$\left. \begin{aligned} \alpha &\equiv [\text{H}] \cdot K_{\text{H}_3\text{Phim}} + 1 + [\text{H}]^{-1} \cdot K_{\text{H}_2\text{Phim}}^{-1} + [\text{H}]^{-2} \cdot K_{\text{H}_2\text{Phim}}^{-1} \cdot K_{\text{HPhim}}^{-1} \\ \beta &\equiv 1 + 2 \cdot [\text{H}]^{-1} \cdot K_{\text{H}_2\text{Phim}}^{-1} + 3 \cdot [\text{H}]^{-2} \cdot K_{\text{H}_2\text{Phim}}^{-1} \cdot K_{\text{HPhim}}^{-1} \\ \gamma &\equiv 1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{MHPhim}}^H \\ \delta &\equiv 3 + 2 \cdot [\text{H}] \cdot K_{\text{MHPhim}}^H \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Die beiden ersten dieser Koeffizienten α und β tragen der Aufspaltung des nicht an Metall gebundenen Komplexpartners Phim in die drei Ionisationsstufen H₃Phim, H₂Phim, HPhim und Phim Rechnung, während γ und δ die Aufspaltung des Komplexes in die beiden Teilchen MPhim und MHPHim berücksichtigen. Für die Berechnung dieser beiden letzteren Koeffizienten benötigt man, wie (4) zeigt, die Basizitätskonstante von MPhim⁻, also:

$$K_{\text{MHPhim}}^H = \frac{[\text{MHPHim}]}{[\text{H}] \cdot [\text{MPhim}]} = \frac{K_{\text{MHPhim}}^M \cdot K_{\text{HPhim}}}{K_{\text{MPhim}}^M} \quad (5)$$

Diese Basizitätskonstante wurde aus den Zahlen der Tab. 3 nach Gleichung (5), also aus der Überschusskurve gewonnen. Wie die letzte Kolonne der Tab. 3 zeigt, sind die Komplexe MHPHim recht schwache Protonendonatoren.

Wenn wir also das Resultat für K_{MHPhim}^H aus der Überschusskurve zu Hilfe nehmen, so können wir die Gleichungen (3) auflösen und für jeden Punkt der Äquivalentkurve die Konzentrationen $[\text{M}]$, $[\text{MPhim}]$ und $[\text{H}_2\text{Phim}]$ finden. Damit ist aber die Gleichgewichtskonstante des folgenden Vorganges (III) gegeben:



und diese liefert uns den Wert für K_{MPhim}^M :

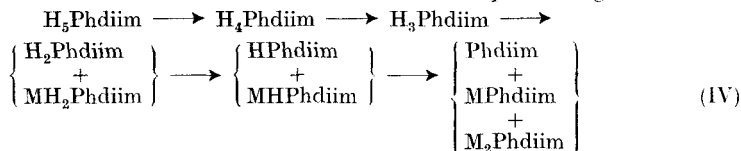
$$K_{\text{III}} = \frac{[\text{MPhim}] \cdot [\text{H}]^2}{[\text{M}] \cdot [\text{H}_2\text{Phim}]} = \frac{K_{\text{MPhim}}^M}{K_{\text{HPhim}} \cdot K_{\text{H}_2\text{Phim}}} \quad (6)$$

Jeder Punkt der Äquivalentkurve muss natürlich denselben Wert für K_{III} geben, und der daraus nach (6) berechnete Wert für K_{MPhim}^M muss mit der aus der Überschusskurve erhaltenen Bildungskonstanten (Tab. 3) übereinstimmen. Dass dem wirklich so ist, zeigt die Tab. 4 für die Beispiele $\text{M} = \text{Ca}^{+2}$ und Sr^{+2} und liefert damit den Beweis, dass die zu den Gleichungen (1) und (2) führenden Annahmen gerechtfertigt sind.

Tabelle 4.

M	Einzelwerte für log K _{III}	Mittel	log K _{MPhim}
Ca ⁺²	13,21 ,23 ,22 ,21 ,22 ,21 ,21 ,21 ,20 ,20 ,18 ,19	13,205 ± 0,02	6,76 ± 0,03
Sr ⁺²	14,87 ,89 ,88 ,89 ,89 ,86 ,87 ,86 ,86 ,86 ,86 ,83	14,870 ± 0,02	5,09 ± 0,03

2. Für die Interpretation der scheinbaren Basizitätskonstanten der Tetraessigsäuren B, C und D gehen wir analog vor wie bei Substanz A. Das Anion Phim⁻³ ist vergleichbar mit HPhdiim⁻⁴, denn im letzteren blockiert das Proton eine der beiden Iminodiacetatgruppen, so dass diese für die Komplexbildung ausscheidet. Da es kein M₂Phim⁻ gibt, wird wahrscheinlich auch kein Komplex der Zusammensetzung M₂HPhdiim vorkommen, trotz der Anwesenheit von Erdalkaliüberschuss. Hingegen ist vorauszusehen, dass das Anion Phdiim⁻⁵ zwei Erdalkalitionen zu binden vermag. Als Ansatz zur Auswertung der Überschusskurven schreiben wir deshalb den Neutralisationsprozess folgendermassen:



Damit erhalten wir für die scheinbaren Basizitätskonstanten K':

$$K'_{\text{H}_3\text{Phdiim}} = \frac{[\text{H}_3\text{Phdiim}]}{[\text{H}] \cdot ([\text{H}_2\text{Phdiim}] + [\text{MH}_2\text{Phdiim}])} = K_{\text{H}_3\text{Phdiim}} \cdot \frac{1}{1 + [\text{M}] \cdot K_{\text{MH}_2\text{Phdiim}}^{\text{M}}} \quad (7)$$

$$K'_{\text{H}_2\text{Phdiim}} = \frac{[\text{H}_2\text{Phdiim}] + [\text{MH}_2\text{Phdiim}]}{[\text{H}] \cdot ([\text{HPhdiim}] + [\text{MHPdiim}])} = K_{\text{H}_2\text{Phdiim}} \cdot \frac{1 + [\text{M}] \cdot K_{\text{MH}_2\text{Phdiim}}^{\text{M}}}{1 + [\text{M}] \cdot K_{\text{MHPdiim}}^{\text{M}}} \quad (8)$$

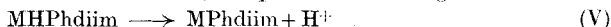
$$\begin{aligned}
 K'_{\text{HPhdiim}} &= \frac{[\text{HPhdiim}] + [\text{MHPdiim}]}{[\text{H}] \cdot ([\text{Phdiim}] + [\text{MPhdiim}] + [\text{M}_2\text{Phdiim}])} \\
 &= K_{\text{HPhdiim}} \cdot \frac{1 + [\text{M}] \cdot K_{\text{MHPdiim}}^{\text{M}}}{1 + [\text{M}] \cdot K_{\text{MPhdiim}}^{\text{M}} + [\text{M}]^2 \cdot K_{\text{M}_2\text{Phdiim}}^{\text{M}}} \quad (9)
 \end{aligned}$$

Die Anwendung von (7) und (8) liefert für die Bildungskonstanten von MH₂Phdiim und MHPdiim die Zahlen der Tab. 5.

Tabelle 5.

Subst.	M	log K _{MH₂Phdiim} ^M	log K _{MHPdiim} ^M	log K _{MH₃Phdiim} ^H
B	Mg	—	6,77 ± 0,04	—
	Ca	2,77 ± 0,05	6,63 ± 0,04	5,88 ± 0,04
C	Ca	2,80 ± 0,05	7,14 ± 0,04	5,26 ± 0,04
D	Ca	2,77 ± 0,05	7,85 ± 0,04	4,98 ± 0,04

Um nun auch K_{MPhdiim}^M und K_{M₂Phdiim}^M zu finden, wurden wiederum Äquivalentkurven aufgenommen. Dabei kann kein M₂Phdiim auftreten, und das Puffergebiet, welches bei der Zugabe des 5. Mols Alkali durchlaufen wird, entspricht deshalb folgender Reaktion:



deren reziproke Gleichgewichtskonstante folgerichtig mit K_{MHPdiim}^H zu bezeichnen ist. Da dieses Puffergebiet nicht von den tiefern Flachgebieten überlappt wird, ist es sehr einfach auszuwerten nach der Gleichung:

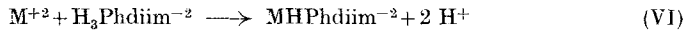
$$K_{\text{MHPdiim}}^{\text{H}} = \frac{\{5c - [\text{NaOH}] + [\text{OH}]\}}{[\text{H}] \cdot \{[\text{NaOH}] - 4c - \text{OH}\}} \quad (10)$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 6 enthalten:

Tabelle 6.

Substanz		B		C	D
M	=	Mg	Ca	Ca	Ca
$\log K_{\text{MHPdiiim}}^{\text{H}}$	=	$10,15 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,2$

Der untere Teil der Äquivalentkurven zwischen $a = 2$ und $a = 4$ Mole NaOH pro Phdiim, kann so ausgewertet werden, wie es bei der Substanz A getan wurde, um zu beweisen, dass wirklich keine bimetalischen Hydrogenkomplexe auftreten. Dazu dienen Gleichungssysteme, welche (3) und (4) analog sind. An Stelle von $[\text{H}_2\text{Phim}]$ ist lediglich $[\text{H}_3\text{Phdiim}]$ und an Stelle von $[\text{MPhim}]$, $[\text{MHPdiiim}]$ zu setzen und in (4) ersetzen wir $K_{\text{H}_2\text{Phim}}^{\text{H}}$, $K_{\text{HPhim}}^{\text{H}}$ und $K_{\text{MHPdiiim}}^{\text{H}}$ durch $K_{\text{H}_3\text{Phdiim}}^{\text{H}}$, $K_{\text{H}_2\text{Phdiim}}^{\text{H}}$ und $K_{\text{MH}_2\text{Phdiim}}^{\text{H}}$. Die Auswertung liefert dann die Gleichgewichtskonstante der Reaktion VI.



Die aus einzelnen Punkten der Puffergebiete erhaltenen Werte dieser Gleichgewichtskonstanten sind in Tab. 7 gegeben, und man sieht, dass in der Tat die Konstanz sehr gut ist. Auch stimmt der aus K_{VI} berechnete Wert für $K_{\text{MH}_2\text{Phdiim}}^{\text{M}}$ mit dem aus der Überschusskurve ermittelten überein.

Tabelle 7.

Subst.	M	Einzelwerte für $-\log K_{\text{IV}}$								Mittel	$\log K_{\text{MHPdiiim}}^{\text{M}}$	
B	Ca	9,55	,60	,63	,65	,64	,64	,71	,76	,77	$9,67 \pm 0,1$	$6,72 \pm 0,1$
C	Ca	8,50	,51	,48	,47	,51	,53				$8,50 \pm 0,03$	$7,05 \pm 0,1$
D	Ca	7,63	,60	,60	,63	,62	,64	,66	,68	,70	$7,65 \pm 0,05$	$7,90 \pm 0,1$

Durch eine Kombination der Basizitätskonstanten $K_{\text{MHPdiiim}}^{\text{H}}$ der Tab. 6 mit den Bildungskonstanten $K_{\text{MHPdiiim}}^{\text{H}}$ (Tab. 5) finden wir schliesslich die Bildungskonstanten vom normalen Komplex MPhdiim^{-2} :

$$K_{\text{MPhdiim}}^{\text{M}} = \frac{K_{\text{MHPdiiim}}^{\text{M}}}{K_{\text{MHPdiiim}}^{\text{H}}} \cdot K_{\text{HPhdiim}}^{\text{H}} \quad (11)$$

und wenn man diese Grösse in die Gleichung (9) einsetzt, so erhalten wir aus K'_{HPhdiim} die Bildungskonstante des bimetalischen Komplexes M_2Phdiim : Derart wurden die Zahlen der Tab. 8 erhalten.

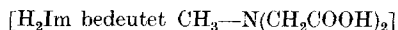
Tabelle 8.

Logarithmen der Bildungskonstanten $\log \frac{[\text{MX}]}{[\text{M}] \cdot [\text{X}]}$, gültig für 20° und $\mu = 0,1$.

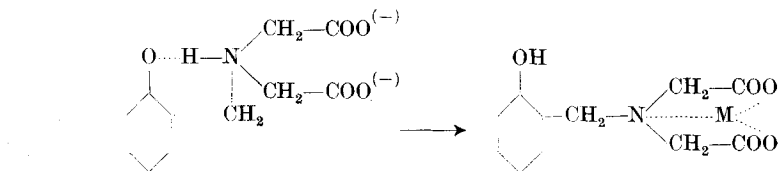
Substanz A			Substanzen B, C, D					
Metall	X = HPhim	X = Phim	Subst.	Metall	X = H ₂ Phdiim	X = HPhdiim	X = Phdiim	X = MPhdiim
Mg	—	$7,3 \pm 0,1$	B	Mg	—	$6,8 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,2$
Ca	$3,0 \pm 0,2$	$6,75 \pm 0,1$	B	Ca	$2,8 \pm 0,2$	$6,67 \pm 0,1$	$8,4 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$
Sr	$2,3 \pm 0,2$	$5,04 \pm 0,1$	C	Ca	$2,8 \pm 0,2$	$7,09 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,2$
Ba	$2,0 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,1$	D	Ca	$2,8 \pm 0,2$	$7,88 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,2$

C. Diskussion.

Betrachten wir zuerst die Stabilitätskonstanten der Hydrogenkomplexe MHPhim und $MH_2Phdiim$, welche zwischen 10^2 und 10^3 liegen. Sie sind nur wenig kleiner als die Bildungskonstanten der Erdalkalikomplexe MIm der Methyliminodiessigsäure



$\log K_{CaIm} = 3,75$; $\log K_{SrIm} = 2,85$; $\log K_{BaIm} = 2,59$, was vermuten lässt, dass das Metallkation einfach durch eine der vorhandenen Iminodiacetatgruppen gehalten wird. Bei deren Bildung muss sich aber die Wasserstoffbrücke öffnen, die bei den Ionen HPhim und $H_2Phdiim$ existiert, und das Proton muss ganz auf den Phenolsauerstoff übertreten:



Das ist vielleicht der Grund, weshalb die Konstanten für MHPhim bzw. $MH_2Phdiim$ etwas kleiner sind als diejenigen für MIm.

In den Komplexen MPhim und $MHPhdiim$, die von nahezu derselben Stabilität sind, betätigt sich natürlich der Phenolatsauerstoff als Koordinationspartner. Gegenüber den Komplexen der Methylimino-diessigsäure MIm haben wir einen Stabilitätzuwachs von etwa 10^3 . Der Phenolatsauerstoff ist also ein sehr effektvoller Koordinationspartner. Ein Vergleich mit den Komplexen der Nitrilotriessigsäure $[H_3Cim: N \equiv (CH_2-COOH)_3]$ zeigt aber, dass der Phenolatsauerstoff kaum eine grössere Wirkung entfaltet als eine dritte Carboxylatgruppe ($\log K_{CaCim} = 6,41$; $\log K_{SrCim} = 4,98$; $\log K_{BaCim} = 4,82$), was in Anbetracht seiner grossen Protonenaffinität (Phenole haben pK-Werte von etwa 9) eigentlich verwunderlich ist. Einzig beim Magnesium hat die Phenolatgruppe eine stärkere Stabilitätserhöhung zur Folge als die Carboxylgruppe ($\log K_{MgCim} = 5,41$).

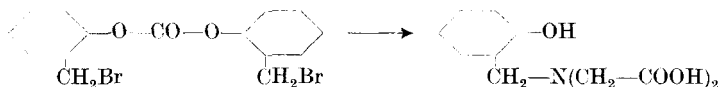
Beim Vergleich der Stabilitätskonstanten der Teilchen $MHPhdiim$ mit denjenigen von MPhdiim erkennen wir, dass die zweite frei gewordene Iminodiacetatgruppe den Komplex weiter stabilisiert. Der Effekt beträgt aber lediglich 1—1,7 pK-Einheiten, was nicht verwunderlich ist, weil das Metallkation im $MHPhdiim$ ja bereits vier Koordinationsstellen abgesättigt hat.

Es ist deshalb klar, dass die zweite der beiden Iminodiacetatgruppen im Teilchen MPhdiim in ihrer Koordinationstendenz nicht voll ausgenutzt wird und deshalb noch ein zweites Metallkation in den Komplex eintreten kann, wobei $M_2Phdiim$ entsteht. Die Energie, die dabei frei wird, ist erstaunlich gross.

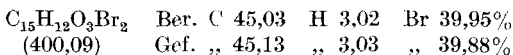
Die „Phenolkomplexone“, wie man die Substanzen A bis D nennen kann, stehen also in bezug auf die Stabilität ihrer Erdalkali-komplexe zwischen der Nitrilo-triessigsäure und der Äthylendiamin-tetraessigsäure. Die Komplexe sind aber, wegen der grossen Basizität der Teilchen Phim^{-3} und Phdiim^{-5} , sehr säureempfindlich, so dass nur im alkalischen Gebiet die Metalle stark gebunden werden. Eine Eigentümlichkeit der Oxyphenylen-bis-methylimino-diessigsäuren ist die Fähigkeit zur Aufnahme zweier Metallionen.

Präparativer Teil.

Die Verbindung A wurde über das α, α' -Dibrom-o-kresolcarbonat gewonnen:

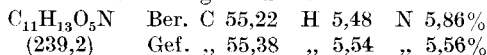


α, α' -Dibrom-o-kresolcarbonat. In 60,5 g geschmolzenes o-Kresolcarbonat werden unter Rühren bei 145–150° durch einen Tropftrichter, dessen Rohr bis auf den Boden des Kolbens reicht, 80 g Brom eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt zuerst aus Äther-Petroläther und hierauf aus absolutem Alkohol kristallisiert. Smp. 101–102°.



(2-Oxybenzyl)-imino-diessigsäure (A). Zu einer Lösung von 20 g α, α' -Dibrom-o-kresolcarbonat in 50 cm³ Benzol wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 32,2 g Imino-diessigsäure-dimethylester zugetropft. Nach fünfständigem Erwärmen auf 70–80° ist die Reaktion beendet. Nach Filtration vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsäuren Imido-diessigsäure-dimethylester wird das Benzol abdestilliert und ein farbloses, dickflüssiges Öl erhalten.

Zur Verseifung wurden 10 g dieses Öles in 16 cm³ Alkohol und 4 cm³ Wasser gelöst. Dazu wird unter Rühren tropfenweise konz. 30-proz. Natronlauge gegeben bis zur bleibenden phenolphthaleinalkalischen Reaktion (19,6 g). Die Lösung erwärmt sich dabei schwach. Am Schlusse wird 1 Std. auf 60–70° erwärmt, worauf eine Probe in Wasser klar löslich ist. Nach dem Abkühlen wird mit konz. Salzsäure versetzt, bis die Lösung ein pH von 1,5 aufweist (14,5 cm³ HCl 31-proz.). Hierauf wird im Vakuum zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand mit wenig Wasser das Salz herausgelöst. Das Produkt ist in kaltem Wasser schwer löslich und kann aus Wasser oder Alkohol-Wasser umkristallisiert werden. Ausbeute 5,7 g reines Produkt. Die 2-Oxybenzyl-imino-diessigsäure ist eine starke Säure, deren wässrige Lösung Kongo blau anfärbt. Aus Wasser oder Alkohol-Wasser weisse, mikroskopische Nadelchen. Zur Analyse wurde nach zweimaligem Umkristallisieren 2 Std. bei 110–120° getrocknet.



Die Verbindung B wurde ausgehend von 2,6-Dichlormethyl-p-kresol und Imino-diessigsäureester, oder direkt durch eine *Mannich*-Kondensation, ausgehend von p-Kresol, Formaldehyd und Imino-diessigsäure erhalten.

1-Oxy-2,6-di-[(N,N-bis-carboxy-methyl)-aminomethyl]-4-methylbenzol (B). a) Aus 2,6-Di-chlormethyl-p-kresol. Zu einer Lösung von 10,2 g 2,6-Di-chlormethyl-p-kresol in 50 cm³ Benzol wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 33 g Imino-diessigsäure-dimethylester in 50 cm³ Benzol langsam zugegeben. Hierauf wird 2 Std. auf 50–60° erhitzt, wonach die Abscheidung des salzsauren Iminodiessigsäure-dimethylesters beendet ist. Das ausgeschiedene Salz wird filtriert und mit Benzol ausgewaschen. Das Filtrat, im Vakuum vom Benzol befreit, liefert 18,0 g farbloses, viskoses Öl. Dieses wird in Alkohol gelöst und heiss mit wässrigem

Bariumhydroxyd versetzt, bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt. Nach einstündigem Erhitzen auf 70–80° wird mit so viel Schwefelsäure versetzt, bis in einer filtrierten Probe weder Barium- noch Sulfationen nachweisbar sind. Hierauf wird vom Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne verdampft. Ausbeute 16 g.

b) Aus p-Kresol. Zu einer Lösung von 21,6 g p-Kresol in 30 cm³ Wasser und 20 cm³ konz. Natronlauge wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 56,0 g Iminodiessigsäure in 60 cm³ Wasser und 66 cm³ Natronlauge langsam zugegeben. Hierauf werden bei 10–20° 35,6 g 37-proz. wässrige Formaldehydlösung zugetropft; dann wird bei Raumtemperatur 1 Std. gerührt, bis sich das ausgeschiedene Öl wieder gelöst hat. Die Reaktion wird durch zweistündiges Erwärmen auf 60–70° zu Ende geführt. Unter Eiskühlung werden 86 cm³ konz. Salzsäure (31-proz.) zugegeben, worauf im Vakuum bei 60–70° zur Trockne verdampft wird. Der Rückstand wird mit 1200 cm³ Alkohol ausgekocht, bis der ungelöste Teil kristallinisch geworden ist. Nach Filtration vom ausgeschiedenen Salz wird die Hälfte des Alkoholes abdestilliert. Das ausgeschiedene Salz wird nach dem Abkühlen filtriert. Das Filtrat wird dann im Vakuum völlig zur Trockne eingedampft. Es werden 79 g eines weissen, festen Produktes, das in Wasser leicht löslich ist, erhalten. Die wässrige Lösung reagiert schwach kongosauer. Zur Analyse wird die Substanz nach zweimaligem Kristallisieren aus Alkohol 2 Std. bei 100° im Vakuum getrocknet.

C₁₇H₂₂O₉N₂ (398) Ber. N 7,04% Gef. N 6,85%

1-Oxy-2,6-di-[(N,N-bis-carboxymethyl)-aminomethyl]-4-chlorbenzol (C). Eine Lösung von 27,5 g Imino-diessigsäure in 36 cm³ Wasser und 31 cm³ 30-proz. Natronlauge wird zu einer Lösung von 12,9 g p-Chlorphenol in 15 cm³ Wasser und 10 cm³ 30-proz. Natronlauge gegeben. Unter Rühren werden langsam 17,8 g 37-proz. wässrige Formaldehydlösung zugefügt, dann wird die Reaktion durch fünfständiges Erwärmen auf 60–70° zu Ende geführt. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure die Säure als harzige Masse ausgefällt. Nach dem Abgiessen des Wassers und Auswaschen wird in Alkohol gelöst, filtriert und abgekühlt, worauf die Säure als schwach bräunlich gefärbtes Pulver erhalten wird. Zersetzung unter Braunfärbung bei 184–186°. Zur Analyse wird zweimal aus Alkohol umgelöst und 2 Std. im Vakuum bei 100° getrocknet.

C₁₆H₁₀O₉N₂Cl Ber. C 45,89 H 4,57 N 6,69 Cl 8,47%
(418,7) Gef. „ 46,31 „ 4,58 „ 6,23 „ 7,88%

1-Oxy-2,6-di-[(N,N-bis-carboxymethyl)-aminomethyl]-4-benzolsulfonsäure (D). Eine Lösung von 64 g phenol-p-sulfonsaurem Natrium in 100 cm³ Wasser und 30 cm³ 30-proz. Natronlauge wird mit einer Lösung von 80 g Imino-diessigsäure in 100 cm³ Wasser und 100 cm³ 30-proz. Natronlauge vermischt. Dazu werden unter Rühren bei Raumtemperatur 54,0 g 37-proz. Formaldehydlösung zugegeben. Nach vierständigem Erhitzen auf 65–70° wird mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, mit Kohle filtriert und heiss mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt aus. Durch dreimaliges Wiederholen des Umlösens wird der Körper gereinigt. Für die Analyse wird ca. 2 Std. bei 100–110° im Vakuum getrocknet. Weisses, leicht wasserlösliches Pulver.

C₁₆H₁₅O₁₂N₂SN₃ (574,2) Ber. N 4,87 S 5,58% Gef. N 4,29 S 4,92%

Der *Schweiz. Volkswirtschafts-Stiftung* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY.

Phenol derivatives carrying in o-position to OH the groupment: –CH₂–N(CH₂–COOH)₂ are capable of forming metal complexes even with alkaline earth metals. The stability of these complexes is similar in magnitude to the stability of the complexes of nitrilo-triacetic acid.

Zürich, Chemisches Institut der Universität, und
Basel, Wissenschaftliche Laboratorien der *CIBA-Aktiengesellschaft*.