

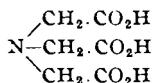
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

76. Jahrg. Nr. 9. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 847—956 — 1. September.

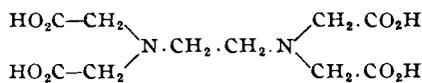
127. P. Pfeiffer und H. Simons: Innere Komplexsalze der Erdalkalimetalle.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]
(Eingegangen am 9. Juli 1943.)

P. Pfeiffer und W. Offermann¹⁾ haben vor kurzem innere Calcium-Komplexsalze beschrieben, die sich von der Nitrilotriessigsäure (I) und der Äthylen-bis-iminodiessigsäure (II)

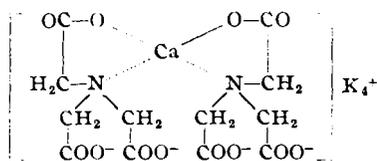


I. Na-Salz = *Trilon A*.

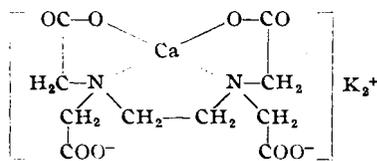


II. Na-Salz = *Trilon B*.

ableiten. Es wurden ihnen in Analogie zu den entsprechend zusammengesetzten Kupfer-Komplexsalzen der beiden Säuren die Konstitutionsformeln III und IV gegeben:



III.



IV.

Dabei wurde aber betont, daß es sehr gut möglich sei, daß sich auch die „überschüssigen“ Säurereste an der Komplexbildung beteiligen, daß also in den beiden Komplex-Ionen die zentralen Calciumatome völlig von N- und O-Atomen umgeben sind.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst über neue Versuche zur Konstitutionsbestimmung der Komplexsalze der Äthylen-bis-iminodiessigsäure berichtet²⁾, über die Verbindungen der Nitrilotriessigsäure folgen demnächst weitere Angaben. In einem zweiten Abschnitt unserer Arbeit werden innere Komplexsalze der Erdalkalimetalle Strontium und Barium beschrieben.

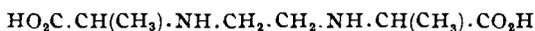
¹⁾ B. 75, 1 [1942].

²⁾ Auch ein Na-Salz der Calcium-Komplexsäure wird beschrieben.

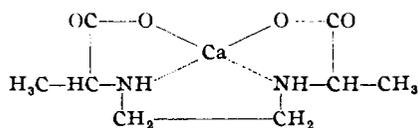
Aminen angehören, da sich ja von der Iminodiessigsäure kein komplexes Calciumsalz erhalten ließ.

Um die Bedeutung der „überschüssigen“ Carboxylreste für die Komplexsalzbildung kennenzulernen, ersetzen wir zweckmäßig die komplexbildende Methyliminodiessigsäure durch die Dimethylaminoessigsäure. Im Gegensatz zu der Methyliminodiessigsäure zeigt diese keine Fähigkeit mehr, Calciumkomplex zu binden, ein Zeichen, daß dem überschüssigen Carboxyl eine wesentliche Rolle bei der Komplexsalzbildung zukommt.

Die Tatsache, daß auch die relativ leicht zugängliche Äthylen-bis-aminopropionsäure (VII), in der die stabilisierende Äthylenbrücke zwar



VII.

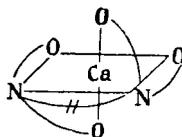


VIII.

vorhanden ist, überschüssige Carboxyle aber fehlen, nur ein normales, aber kein innerkomplexes Calciumsalz, etwa der Formel VIII gibt, spricht durchaus für die Bedeutung der „überschüssigen“ Carboxyle für die Komplexsalzbildung. Die wäßrige Lösung dieses Calciumsalzes wird durch Kaliumoxalat sofort quantitativ gefällt.

In der Äthylen-bis-iminodiessigsäure sind also alle vier Carboxyle für die stabile Bindung des Calciums unentbehrlich. In dieser Beziehung unterscheidet sich das Calcium wesentlich vom Kupfer, das ja schon mit den einfachsten α -Aminosäuren gut charakterisierte Komplexsalze gibt.

Um diesem Tatbestand Rechnung zu tragen, müssen wir unsere bisherige Konstitutionsformel IV des Kaliumsalzes der Calciumäthylen-bis-iminodiessigsäure dahin abändern, daß wir die beiden überschüssigen Carboxylreste ebenfalls an das zentrale Calciumatom binden, wodurch die plane Gruppierung in eine oktaedrische übergeht. Das Calciumatom ist so von vier Sauerstoffatomen und 2 Stickstoffatomen umgeben, welche letztere noch durch eine Äthylenbrücke miteinander verknüpft sind, entsprechend etwa dem folgenden Symbol:



in welchem der mit zwei Querstrichen versehene Bogen die Äthylenbrücke, die übrigen 4 Bogen die 4 $\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ -Reste bedeuten⁵⁾.

⁵⁾ Kurz nach dem Erscheinen der I. Mitteil. über innere Komplexsalze des Calciums teilte mir mein ehemaliger Mitarbeiter Dr. H. Pfitzner, jetzt im I. G.-Werk Ludwigshafen, mit, daß er gemeinsam mit Dr. Valko in einem internen Bericht der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen, vom Jahre 1937 für den Calcium-Komplex der Äthylen-bis-iminodiessigsäure eine oktaedrische Formulierung vorge schlagen hat.

Eine solche Formulierung ist aber erst dann einwandfrei bewiesen, wenn es gelingt, den Calciumkomplex, der nach dem aufgestellten Oktaederschema keine Symmetrieebene besitzt, in optisch-aktive Formen zu zerlegen. Wir haben zu diesem Zwecke zunächst das Strychninsalz der Calciumkomplexsäure dargestellt, das aber so schlecht krystallisiert, daß es sich für Spaltversuche nicht eignet. In sehr schönen Krystallen scheidet sich aber das Brucinsalz der Reihe ab. Es ließ sich leicht fraktioniert krystallisieren, eine Spaltung in optisch-aktive Formen erfolgte aber nicht; die einzelnen Fraktionen zeigten identische Drehwerte. Wenn auch so die Aktivierung des Ca-Komplexes bisher nicht erreicht ist, so liegt in dem negativen Ausfall der Versuche aber kein Beweis gegen die oktaedrische Formulierung vor, da ja die Aktivierung nur dann gelingen kann, wenn die Stabilität des Komplexes genügend groß ist.

II) Strontium- und Barium-Komplexsalze.

Die Darstellung innerkomplexer Strontium- und Bariumverbindungen der Äthylen-bis-iminodiessigsäure macht keine besonderen Schwierigkeiten. Kocht man die wäßrige Lösung des Tetrakaliumsalzes der Säure mit Strontiumcarbonat, so entsteht das Kaliumsalz der Strontium-äthylen-bis-iminodiessigsäure $[C_{10}H_{12}O_8N_2Sr]K_2$. Auf Zusatz von Natriumcarbonat zur wäßrigen Lösung des Salzes tritt keine Fällung ein; Ammoniumoxalat gibt nur eine schwache Trübung. Durch Säuren wird der Strontiumkomplex sofort zersetzt.

Die Darstellung des Kaliumsalzes der Barium-äthylen-bis-iminodiessigsäure $[C_{10}H_{12}O_8N_2Ba]K_2$ gleicht ganz der der Strontiumverbindung. Dieses Komplexsalz ist ebenfalls säureempfindlich. Säuert man seine wäßrige Lösung mit Essigsäure etwas an und versetzt sie dann mit Natriumsulfat, so fällt sofort ein reichlicher Niederschlag von Bariumsulfat aus.

Auch für diese beiden Komplexsalze ist das Oktaederschema der beste Ausdruck ihrer Konstitution.

Beschreibung der Versuche.

1) Calciumsalz der Dimethylaminoessigsäure: Zur Darstellung der Säure läßt man nach der Vorschrift von Duvillier⁶⁾ zur Gewinnung der α -Dimethylamino-propionsäure Chloressigsäure auf wäßr. Dimethylamin einwirken. Sehr hygroskopische, farblose Krystalle. Eine wäßr. Lösung von 0.51 g Dimethylaminoessigsäure kocht man 1 Stde. mit 0.3 g Calciumhydroxyd, filtriert und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad weitgehend ein, wobei sich etwas Calciumcarbonat abscheidet. Man filtriert und läßt das klare Filtrat im Vak. über Phosphorpentoxyd und Ätzkali stehen. Das Calciumsalz krystallisiert in farblosen, wachsartigen Nadeln, die auf Ton über KOH getrocknet werden. Leicht löslich in Wasser. Versetzt man eine wäßr. Lösung mit Kaliumoxalat, so scheidet sich sofort ein reichlicher Niederschlag von Calciumoxalat ab; auch Soda gibt sofort eine Fällung. Zur Analyse wird das Salz bei 100° getrocknet.

$C_8H_{16}O_4N_2Ca$. Ber. Ca 16.39. Gef. Ca 15.96.

2) Saures Calciumsalz der Iminodiessigsäure: a) Man erwärmt eine wäßr. Lösung von 2.8 g Iminodiessigsäure mit 3 g Calciumcarbo-

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 7. 99 [1892].

nat $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad, filtriert heiß und versetzt das klare Filtrat bis zur bleibenden Trübung mit Alkohol. Dann erhitzt man erneut, bis die Trübung verschwunden ist und läßt erkalten. Farblose, kleine Krystalle, die sich in Wasser leicht und klar lösen. Nach dem Waschen mit Alkohol ist das Salz wasserfrei.

b) Man gibt zu einer wäbr. Lösung von $\frac{2}{100}$ Molen Iminodiessigsäure $\frac{2}{100}$ Mole Kaliumhydroxyd, fügt $\frac{3}{200}$ Mole Calciumcarbonat hinzu, kocht das Gemisch 20 Min., filtriert und arbeitet wie unter a) auf. Farblose, kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die nur Spuren von Kalium enthalten.

$(C_4H_6O_4N)_2Ca$. Ber. Ca 13.15.

Gef. a) 13.69, b) 13.33 Ca (als Oxalat). 13.35 Ca (als Sulfat).

Die wäbr. Lösung des Calciumsalzes gibt nach Zusatz von wäbr. Ammoniak oder wäbr. Alkali bis zur deutlich alkalischen Reaktion mit Kaliumoxalat sofort eine quantitative Fällung von Calciumoxalat; auch mit Soda entsteht sofort ein Niederschlag. Mit einer Natriumstearinatlösung bildet sich zuerst eine schwache Trübung, dann scheidet sich die Kalkseife als flockiger Niederschlag aus.

3) Calciumsalz der Methyliminodiessigsäure. a) Darstellung der Säure: Zur Gewinnung der freien Säure fügt man zu einer wäbr. Lösung von 19.1 g des techn. Natriumsalzes⁷⁾ der Säure eine kalt gesättigte wäbr. Lösung von 33.1 g Bleinitrat. Weißer Niederschlag, der nach 1—2 Stdn. abfiltriert wird. Man dampft das klare Filtrat bis zur Krystallisation ein und erhält das Bleisalz der Säure in guter Ausbeute in farblosen Krystallen. Nun leitet man in die heiße, wäbr. Aufschlammung des Bleisalzes unter öfterem Umschütteln so lange Schwefelwasserstoff, bis das Bleisalz verschwunden ist, filtriert von Schwefelblei ab und dampft das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein. Die reine Säure bildet farblose, dicke Säulen, die sich leicht in Wasser lösen. Den Schmelzpunkt (unter Zers.) fanden wir bei 216—219° (Lit. 226—227°). Vor der Analyse Trocknen im Hochvak. bei 100°.

$C_5H_9O_4N$. Ber. C 40.82, H 6.13, N 9.52. Gef. C 40.95, H 6.10, N 9.17 (Mikro-Dumas).

b) Darstellung des Calciumsalzes: Man kocht eine wäbr. Lösung von 0.73 g ($\frac{1}{200}$ Mol) Methyliminodiessigsäure mit 0.5 g ($\frac{1}{200}$ Mol) Calciumcarbonat etwa $\frac{1}{2}$ Stde., filtriert von nicht gelöstem Calciumcarbonat (etwa 0.13 g) ab und dampft das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein. Man erhält so farblose Nadelchen, die sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser lösen.

Hydrat: 5.097, 3.178 mg Sbst. verloren im Hochvak. bei 100° 0.408, 0.277 mg H_2O .
Ber. für $2H_2O$ 8.8. Gef. H_2O 8.0. 8.7.

Wasserfreies Salz.

$C_{10}H_{14}O_8N_4Ca_2$. Ber. C 32.43, H 3.78, N 7.57, Ca 21.62.

Gef. „ 32.52, „ 4.08, „ 7.49 (Mikro-D.), „ 21.56.

Zur Konstitutionsbestimmung des Calciumsalzes wurde folgendermaßen verfahren:

Zunächst wurde die Zusammensetzung des angewandten lufttrocknen Salzes festgestellt.

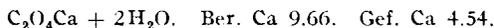
Dihydrat. Ber. Ca 19.75. Gef. Ca 19.33.

⁷⁾ Dieses Präparat wurde uns in dankenswerter Weise von der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

Dann wurde eine Lösung von 0.1015 g lufttrocknem Salz in 25 ccm H_2O ($\frac{1}{100}$ Mol/l) mit einer Lösung von 0.046 g Kaliumoxalat in 25 ccm Wasser ($\frac{1}{100}$ Mol/l) versetzt. Es trat sofort eine Fällung von Calciumoxalat ein, die nach einigen Stdn. abfiltriert wurde; 0.0358 g.



Das Filtrat wurde wiederum auf etwa 25 ccm gebracht und dann wieder mit 0.046 g Kaliumoxalat in 25 ccm Wasser versetzt. Die Flüssigkeit blieb zunächst völlig klar; erst nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. war eine starke Trübung vorhanden; innerhalb 24 Stdn. hatte sich ein krystallinischer Niederschlag von Calciumoxalat abgesetzt: 0.0168 g.



Als das Filtrat des letzten Calciumoxalatniederschlags mit Essigsäure angesäuert wurde, entstand sofort eine weitere Fällung von $CaC_2O_4 + 2H_2O$.

Wir haben es also mit einem Komplexsalz $[C_{10}H_{14}O_8N_2Ca]Ca + 2H_2O$ zu tun, dessen komplexes Radikal nicht allzu stabil ist.

4) Calciumsalz der Äthylen-bis-iminopropionsäure. Darstellung der Säure (nach N. Schlesinger⁸⁾): Aus Äthylendiaminhydrochlorid, Acetaldehyd und Kaliumcyanid wurde zunächst das salzsaure Salz des Äthylen-bis-iminopropionitrils erhalten; dieses wurde dann mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure verseift. Die reine Säure bildet kleine, farblose Nadeln, die bei etwa 262° unter Zersetzung schmelzen.

$C_8H_{16}O_4N_2$. Ber. C 47.05, H 7.89, N 13.72. Gef. C 47.05, H 8.29, N 13.20 (Mikro-D.).

Darstellung des Salzes: Man gibt zu einer heißen, wäbr. Lösung von 0.6 g Säure 0.5 g Calciumhydroxyd, kocht das Gemisch 20 Min., filtriert und dampft das Filtrat im Vak. bei gewöhnlicher Temp. über Phosphorperoxyd bis fast zur Trockne ein. Farblose Krystallschuppen, die sich in Wasser klar und farblos lösen. Eine wäbr. Lösung des Salzes gibt mit einer wäbr. Kaliumoxalatlösung sofort einen quantitativen Niederschlag von Calciumoxalat. Auch mit Soda tritt sofort Fällung ein. Mit einer kalt gesättigten wäbr. Lösung von Natriumstearinat entsteht zunächst eine schwache Trübung. Bald darauf scheidet sich die Kalkseife als flockiger Niederschlag aus. Es liegt also kein Komplexsalz vor.

Lufttrocknes Salz: 0.0439 g Sbst. verloren bei 120° im Vak. 0.0056 g H_2O .
Dihydrat. Ber. $2H_2O$ 12.95. Gef. H_2O 12.76.

Wasserfreies Salz:

$C_8H_{14}O_4N_2Ca$. Ber. C 39.65, H 5.82, N 11.56, Ca 16.53.
Gef. „ 39.02, „ 6.11, „ 10.88 (Mikro-D.), „ 16.61.

5) Natriumsalz der Calcium-äthylen-bis-iminodiessigsäure: Man gibt zu einer Aufschlammung von 2.9 g ($\frac{1}{100}$ Mol) der Säure in Wasser 0.8 g ($\frac{2}{100}$ Mol) NaOH, erhitzt das Gemisch bis zur klaren Lösung, fügt nach und nach 1.5 g Calciumcarbonat (Überschuß) hinzu und kocht etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Dann filtriert man von nicht umgesetztem Carbonat ab und engt das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur sirupösen Konsistenz ein. Nach dem Erkalten digeriert man den zähen Rückstand mit wenig wäbr. Methylalkohol und läßt stehen. Nach einigen Stdn. hat sich das Salz in farblosen Krystallen abgeschieden.

⁸⁾ B. 45, 1489 [1912].

Leicht und klar löslich in Wasser. Wird eine $\text{mol}/_{100}$ Lösung des Salzes mit einer $\text{mol}/_{100}$ Lösung von Ammoniumoxalat versetzt, so bleibt sie zunächst klar. Erst nach etwa 10 Stdn. zeigt sich eine schwache Trübung, die auf Zusatz von etwas Essigsäure sofort in einen reichlichen Niederschlag übergeht.

Das lufttrockne Salz hat einen Wassergehalt von 22—25%: für ein Hexahydrat berechnen sich 22.4%. Analysiert wurde das wasserfreie Salz.

Wasserfreies Salz:

$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Ca}]\text{Na}_2$. Ber. C 32.09, H 3.21, N 7.48, Ca 10.71.
Gef. „ 32.41, „ 3.53, „ 7.49 (Mikro-D.), „ 10.87.

6) Strychninsalz der Calcium-äthylen-bis-iminodiessigsäure: Man gibt zu einer heißen, wäbr. Aufschlammung von 1.45 g ($\frac{1}{200}$ Mol) der Säure 3.34 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Strychnin und kocht das Gemisch etwa $\frac{3}{4}$ Stunden. Es hat sich dann eine klare Lösung gebildet, zu der man nach und nach 0.5 g ($\frac{1}{200}$ Mol) Calciumcarbonat fügt, während man weiter zum Kochen erhitzt. Dann filtriert man und dampft das klare Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Sirupdicke ein. Nach einigem Stehenlassen erstarrt der Rückstand zu einer farblosen, glasartigen Masse. Das Salz krystallisiert aus wenig Methylalkohol nach Zusatz von Aceton bei mehrwöchigem Stehen in farblosen, flachen Rhomben. Die Krystallisation gelingt auch, wenn man eine heiße Aufschlammung des Salzes in Benzol tropfenweise bis zur klaren Lösung mit Methylalkohol versetzt. Nach längerem Stehenlassen setzen sich wiederum farblose Krystalle ab.

Das Salz eignet sich wegen seiner geringen Neigung zur Krystallisation nicht zu Spaltungsversuchen. Es ist leicht und klar in Wasser löslich. Unter Zusatz von Ammoniumoxalat bleibt die Lösung klar; erst nach Zusatz von etwas Essigsäure scheidet sich Calciumoxalat ab. Analysiert wurde das glasartige Produkt.

Hydrat: 0.0583 g, 5.138 mg Sbst. verloren beim Erwärmen auf 100° 0.0066 g (im Hochvakuum), 0.576 mg H_2O .

Heptahydrat. Ber. H_2O 11.2. Gef. H_2O 11.3, 11.2.

Wasserfreies Salz:

$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Ca}](\text{H} \cdot \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)_2$. Ber. C 62.52, H 5.81, N 8.42, Ca 4.00.
Gef. „ 62.71, „ 5.81, „ 8.57, „ 3.87.

7) Brucinsalz der Äthylen-bis-iminodiessigsäure: Man versetzt eine heiße, wäbr. Aufschlammung von 1.45 g ($\frac{1}{200}$ Mol) der Säure mit 4.48 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Brucin, kocht bis zur klaren Lösung, fügt nach und nach 0.5 g ($\frac{1}{200}$ Mol) Calciumcarbonat hinzu, erwärmt zum Sieden, bis alles Carbonat gelöst ist, und dampft die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein. Nach einigen Stunden scheidet sich dann das Brucinsalz in großen, farblosen Krystallen mit rhombischer Umgrenzung ab (Ausb. etwa 5 g), die zur Analyse aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Das Salz ist relativ schwer löslich in kaltem, besser löslich in heißem Wasser. Versetzt man die wäbr. Lösung mit einer Lösung von Ammoniumoxalat, so tritt keine Fällung ein; auch nach 12 Stdn. ist die Flüssigkeit noch völlig klar; fügt man dann aber etwas Essigsäure hinzu, so fällt sofort ein reichlicher Niederschlag von Calciumoxalat aus.

Das lufttrockene Salz ist stark wasserhaltig. Es enthält gewöhnlich 13 Mol. Wasser.

Hydrat: 4.964, 3.404 mg Sbst. gaben im Hochvak. bei 100° einen Gew.-Verlust von 0.857, 0.571 mg H₂O.

Ber. 13H₂O 17.4. Gef. H₂O 17.2, 17.0.

Wasserfreies Salz:

[C₁₀H₁₂O₈N₂Ca](H·C₂₃H₂₆O₄N₂)₂. Ber. C 60.11, H 5.95, N 7.51, Ca 3.57
Gef. „ 59.87, „ 6.18, „ 7.46 (Mikro-D.), „ 3.58

Aus dem Brucinsalz läßt sich das Brucin dadurch glatt zurückgewinnen, daß man zu einer wäbr. Lösung des Salzes die ber. Menge wäbr. Kalilauge gibt. Beim Erwärmen fällt dann das Brucin fast quantitativ krystallin aus.

Optische Messungen: Die Drehwerte beziehen sich sämtlich auf die D-Linie; gemessen wurde in wäbr. Lösung bei Zimmertemp. im 2-dm-Rohr. Das Lösungsvol. betrug jedesmal 25 ccu⁹⁾.

Salzsaures Salz des Brucins, C₂₃H₂₆O₄N₂·HCl ÷ 2½H₂O: 0.592 g Sbst.:
α: -1.33°; [α]_D²⁰: -28.06°; [M]_D²⁰: -133.3°.

Brucinsalz des Ca-Komplexes: 0.845 g Sbst. (das Salz enthielt 13 Mol. H₂O):
α: -1.33°; [α]_D²⁰: -19.67°; [M]_D²⁰: -133.0°.

Die Drehung des Brucinsalzes des Calcium-Komplexes stimmte also mit der des salzsauren Brucins überein.

Das Brucinsalz des Calcium-Komplexes wurde nun aus Wasser so umkrystallisiert, daß 3 Fraktionen entstanden. Die Messungsergebnisse waren folgende:

Fraktion I: 0.8473 g Sbst. (das Salz enthielt 13 Mol. H₂O): α: -1.38°, [α]_D²⁰: -20.35°; [M]_D²⁰: -137.6°.

Fraktion II: 0.834 g Sbst. (das Salz enthielt 12 Mol. H₂O): α: -1.27°; [α]_D²⁰: -19.0°; [M]_D²⁰: -126.8°.

Fraktion III: 0.7238 g Sbst. (das Salz enthielt 13 Mol. H₂O): α: -1.16°; [α]_D²⁰: -20.28°; [M]_D²⁰: -137.1°.

Das Brucinsalz des Calcium-Komplexes ließ sich also nicht aktivieren.

8) Kaliumsalz der Strontium-äthylen-bis-iminodiessigsäure: Man gibt zu einer Aufschlammung von 2.9 g Säure (1/100 Mol) in Wasser 2.3 g KOH (4/100 Mol) und 1.8 g Strontiumcarbonat (Überschuß) und kocht das Reaktionsgemisch etwa 20 Minuten. Dann läßt man erkalten, filtriert und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur sirupartigen Konsistenz ein; nach kurzem Stehen erstarrt der Sirup zu einer wachsartigen Masse. Man schlämmt sie in Methylalkohol auf, gibt in der Siedehitze tropfenweise so lange Wasser hinzu, bis gerade eine klare Lösung entstanden ist und läßt erkalten. Nach einiger Zeit krystallisiert dann das Komplexsalz in farblosen, verfilzten, feinen Nadelchen aus, die sich in Wasser spielend mit schwach alkalischer Reaktion lösen.

Falls quantitative Umsetzung erfolgt, sollten bei der Darstellung des Komplexsalzes 1.47 g Strontiumcarbonat in Lösung gehen; in Wirklichkeit lösten sich 1.17 g auf. Als unter sonst gleichen Bedingungen 4.65 g Strontiumcarbonat angewandt wurden, gingen 1.35 g in Lösung. Es entstand das gleiche Komplexsalz. Die Doppelanalysen beziehen sich auf Substanzen verschiedener Darstellung.

Lufttrocknes Salz: 0.0798, 0.0956 g Sbst. verloren bei 100° im Vak. 0.0124, 0.0141 g H₂O.

Ber. 4½H₂O 15.15. Gef. H₂O 15.54, 14.74.

Wasserfreies Salz:

[C₁₀H₁₂O₈N₂Sr]K₂. Ber. C 26.44, II 3.36, Sr 19.32.
Gef. „ 26.53, 26.14, „ 3.15, 3.17, „ 19.02, 19.18.

⁹⁾ Die Werte für [M] der Brucinsalze sind stets für 1/100 Mol Brucin berechnet.

Eine $\text{mol}/_{100}$ Lösung des Komplexsalzes blieb auf Zusatz einer 5-proz. Na_2CO_3 -Lösung klar; auch nach längerem Stehen trübte sich die Lösung nicht. Die gleiche Salzlösung blieb auch auf Zusatz einer 5-proz. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung zunächst klar, dann trat schwache Trübung ein. Eine $\text{mol}/_{100}$ Lösung von Strontiumnitrat gab mit diesen Reagenzien sofort reichliche Niederschläge.

9) Kaliumsalz der Barium-äthylen-bis-iminodiessigsäure: Man gibt zu einer Aufschlammung von 2.9 g Säure ($\frac{1}{100}$ Mol) in Wasser 2.3 g KOH ($\frac{4}{100}$ Mol) und 2.4 g BaCO_3 (Überschuß) und kocht das Reaktionsgemisch etwa 20 Min.; dann läßt man erkalten, filtriert, gibt zum Filtrat so viel Alkohol, daß sich gerade ein Niederschlag bildet, erwärmt bis dieser verschwunden ist und läßt langsam erkalten. Lange, farblose Nadeln, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion.

Bei dieser Darstellung gingen 1.65 g BaCO_3 in Lösung; bei quantitativer Umsetzung sollten 1.97 g gelöst werden. Als der Versuch mit einem größeren Überschuß von BaCO_3 wiederholt wurde, gingen wiederum 1.6 g in Lösung.

Hydrat: 0.1104 g Subst. verloren im Vak. bei 100° 0.0252 g H_2O .

Ber. $8\text{H}_2\text{O}$ 22.24. Gef. H_2O 22.83.

Wasserfreies Salz:

$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Ba}]_2\text{K}_2$. Ber. C 23.83, H 2.40, Ba 27.28.

Gef. „ 23.91, „ 2.52, „ 27.37, 27.38.

Eine $\text{mol}/_{1000}$ Lösung des Komplexsalzes in Wasser blieb auf Zusatz einer 5-proz. Na_2SO_4 -Lösung zunächst klar; dann trat schwache Trübung ein, die sich in einigen Stunden nicht weiter veränderte. Ein gleiches Verhalten zeigte die Lösung gegen eine 5-proz. K_2CrO_4 -Lösung. Eine $\text{mol}/_{100}$ Lösung des Komplexsalzes blieb ebenfalls auf Zusatz einer 5-proz. Na_2SO_4 -Lösung zunächst klar, dann trat allmählich schwache Trübung ein, die auf Zusatz von etwas Salzsäure sofort in einen dicken weißen Niederschlag überging. Das Komplexsalz ist also säureempfindlich.

128. Alexander Müller und Adrienne Horváth: Die Phenylhydrindenstruktur des Diisoeugenols und Diisohomogenols (Bis[propenylphenoläther], III. Mitteil.*).

[Aus d. Organ.- u. Pharmazent.-chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 1. Juli 1943.)

Bis-[isoeugenolmethyläther] oder, wie die Verbindung in der Folge bezeichnet wird, Diisohomogenol¹⁾ wurde lange Zeit für ein Cyclobutan-Derivat gehalten, bis vor kurzem*) gezeigt werden konnte, daß die Verbindung von Chromsäure zu *o*-Veratroyl-veratrumssäure oxydiert wird und daher ent-

*) II. Mitteil.: B. 75, 891 [1942]. — Die in dieser Mitteil. als „Phenylhydrindan“-Abkömmlinge bezeichneten Verbindungen müssen richtig „Phenylhydrinden“ oder „Phenylindan“-Verbindungen genannt werden. — Die ursprüngliche Überschrift der Mitteilungsreihe (Harzphenole) wird in obiger Weise abgeändert.

¹⁾ Vergl. V. Bruckner, B. 75, 2034 [1942]. — Die Bezeichnung Isohomogenol wurde von M. Imoto (C. 1934 I, 3336) für 3-Äthoxy-4-oxy-1-propenyl-benzol benützt, doch würde die folgerichtige Durchführung dieser Bezeichnungsweise bei den höheren Ätherhomologen zu unmöglichen Namen führen, während mit der Anwendung auf Isoeugenolmethyläther angedeutet wird, daß in dieser Verbindung die beiden Oxygruppen des Isoeugenols, durch gleichmäßige Verätherung, homogenisiert sind.