

FRANZ HEIN und RUDOLF BURKHARDT

II. ÜBER KOMPLEXVERBINDUNGEN DES 1.1.1-TRIS-AMINOMETHYL-PROPANS

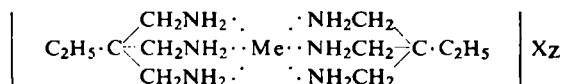
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena
(Eingegangen am 18. Januar 1957)

Herrn Prof. Dr. B. Helferich in alter Verbundenheit zum 70. Geburtstag gewidmet

Vom 1.1.1-Tris-aminomethyl-propan (thn) werden Komplexe beschrieben, die alle gemäß der zu erwartenden 3-Zähligkeit des Liganden den Typen $[Me^{II}(thn)_2]X_2$ (Ni, Cu) bzw. $[Me^{III}(thn)_2]X_3$ (Cr, Co) entsprechen. 1.1.1-Tris-aminomethyl-propan wird aus Trimethylolpropan über das Tris-brommethyl-propan bzw. den Tritosylester dargestellt.

Nach den bisherigen Erfahrungen durften stabile Verbindungen des 1.1.1-Tris-aminomethyl-propans mit den Ionen komplexfreudiger Metalle wie Kobalt, Nickel, Chrom und Kupfer mit einiger Sicherheit erwartet werden. Hier wurden zum Vergleich hauptsächlich die Untersuchungen von F. G. MANN und W. J. POPE¹⁾ herangezogen, die diese mit einem dem Glycerin entsprechenden Triamin, dem 1.2.3-Triamino-propan, angestellt hatten. Auf Grund der schon beim Glycerin erwähnten anderen Symmetrieverhältnisse waren auch hier gewisse Abweichungen im komplexchemischen Verhalten vorauszusehen.

Ebenso wie bei der Trihydroxyverbindung $C_2H_5 \cdot C(CH_2OH)_3$ konnte man eine gleichmäßige Beteiligung der drei vollkommen gleichwertigen Aminogruppen annehmen, die bei 6-zähligen Zentralatomen zu Verbindungen des Bautyps



führen mußte.

Da bereits die Luteosalze des Chroms und Kobalts, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]X_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]X_3$, als typische Durchdringungskomplexe eine große Stabilität aufweisen, war dies hier wegen der zusätzlichen Ringbildung in verstärktem Maße zu erwarten.

Bei orientierenden Vorversuchen wurde zunächst die leicht erfolgende Komplexbildung mit Kobalt-, Nickel- und Kupfersulfat beobachtet, die sich durch die eintretende Farbänderung der Lösungen bemerkbar machte. Die Farben stimmten mit denen der entsprechenden Ammoniakate annähernd überein. Die Isolierung der entstandenen Verbindungen machte nur wegen ihrer großen Löslichkeit einige Schwierigkeiten. Daher wurde von der bei Ammoniak- und Aminokomplexen allgemeinen Erscheinung Gebrauch gemacht, daß die Löslichkeit solcher Komplexsalze beim Übergang vom Chlorid über das Bromid zum Jodid bzw. Rhodanid auffallend stark ab-

¹⁾ F. G. MANN und W. J. POPE, J. chem. Soc. [London] 1926, 2675; F. G. MANN, ebenda 1926, 2681.

nimmt. P. PFEIFFER hat diese Verhältnisse bereits 1900 an den Triäthylendiaminchrom(III)-Salzen $[\text{Cr en}_3]\text{X}_3$ beobachtet²⁾. Mit Trimethylendiamin, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ (Symbol „tn“), als Liganden stellte L. TSCHUGAEFF³⁾ die Verbindung $[\text{Ni tn}_2](\text{SCN})_2$ dar, die im Gegensatz zu dem leicht löslichen Sulfat sehr schwer löslich ist. Selbst das von A. WERNER⁴⁾ hergestellte $[(\text{NO}_2)_2\text{Co tn}_2]\text{J}$, das also nur ein Jodion in der äußeren Sphäre besitzt, zeigt schon das gleiche Verhalten. Die Komplexverbindungen des Trimethylendiamins erscheinen deswegen besonders vergleichbar, weil dieser Ligand ebenso wie das hier untersuchte Triamin zur Bildung von 6-Ringen befähigt ist, während die Anlagerung von 1.2.3-Triamino-propan an ein Zentralatom nur zur Ausbildung von 5-Ringen führt. Da sich aber die beiden Ringsysteme in ihren energetischen Verhältnissen nur wenig unterscheiden, konnten auch die Komplexe des 1.1.1-Tris-aminomethyl-propan in ihrer Beständigkeit nicht wesentlich von denen des Triaminopropan verschieden sein. Auch die Darstellungsmethode der letzteren, die MANN und POPE¹⁾ angegeben haben, wurde mit geringen Abweichungen übernommen. In Anlehnung an das für das $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NH}_2)_3$ gebräuchliche Symbol „tpn“ (Triaminopropan) wird das Tris-aminomethyl-propan in den folgenden Verbindungen durch das Symbol „thn“ (Triaminoisohexan) umschrieben.

Die Darstellung solcher Aminokomplexe erfolgt gewöhnlich besonders leicht, wenn man von weniger beständigen, aber ebenfalls komplexen Verbindungen der betreffenden Metalle ausgeht. Mit einer Ausnahme dienten auch hier derartige Stoffe als Ausgangssubstanzen. Der Ligand wurde nicht direkt als freies Amin angewandt, sondern erst in der Reaktionslösung aus dem Trihydrochlorid durch Zugabe einer äquivalenten Menge Lauge in Freiheit gesetzt. Aus den so erhaltenen Lösungen läßt sich das Jodid des jeweiligen Komplexes mit KJ-Lösung fällen. Auf diese Weise entstanden aus dem roten Hydroxopentammin-kobalt(III)-chlorid das gelborange $[\text{Co thn}_2]\text{J}_3$, aus dem dunkelgrünen Trichloro-tripyridin-chrom(III) das gelbe $[\text{Cr thn}_2]\text{J}_3$, aus dem hellblauen Disuccinimid-nickel das violette $[\text{Ni thn}_2]\text{J}_2$ und aus Kupfersulfat das tiefblaue $[\text{Cu thn}_2]\text{J}_2$. Diese Verbindungen entsprechen somit alle dem erwähnten Bautyp.

Beim Kobalt, Chrom und dem in seinen Komplexverbindungen mit mehrwertigen Aminen bevorzugt 6-zähligen Nickel war das nicht anders zu erwarten. Kupfer tritt dagegen in derartigen Verbindungen meist mit der Koordinationszahl 4 auf. Auch die Anlagerung von 1.2.3-Triamino-propan führt nur zur Betätigung von 4 Kovalenzen. Allerdings ist vom Diäthylentriamin (dn) ein Komplex $[\text{Cu dn}_2]^{2+}$ bekannt, in dem das Kupfer 6-zählig angenommen wird⁵⁾. Als Ursache dürfte der Chelat-Effekt, d. h. die unter Bildung von cyclischen Systemen zur Stabilisierung der maximalen Koordinationszahl führende Bindung mehrzähliger Liganden anzusehen sein⁶⁾. Im Liganden $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ nehmen nun die drei Aminogruppen, räumlich gesehen, eine für die Chelat-Bindung sehr günstige Lage ein: Die Haftatome bilden die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks. Bei Annäherung zweier Molekeln an das Zentralatom ist damit die Oktaederstruktur bereits vorgebildet. Aus diesem Grunde ist die Besetzung der maximalen Zahl an Koordinationsstellen

2) Z. anorg. allg. Chem. **24**, 286 [1900].

3) J. prakt. Chem. [2] **76**, 89 [1907].

4) Liebigs Ann. Chem. **386**, 265 [1912].

5) H. M. HAENDLER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 686 [1942].

6) H. A. LAITINEN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **71**, 1550 [1949].

auch beim Cu^{II} -Ion nicht unwahrscheinlich. Wäre das Kupfer dagegen nur 4-zählig, der Ligand also lediglich zweifach gebunden, so müßte pro Triaminmolekel eine freie Aminogruppe vorhanden sein. Die Stickstoffatome solcher Gruppen machen sich aber in derartig gelagerten Fällen durch das Bestreben bemerkbar, durch Anlagerung von Elektronenacceptoren in den koordinativ gesättigten Zustand überzugehen. Bei der Darstellung der Komplexverbindung sollten demnach je nach dem p_{H} -Wert der wäßrigen Lösung 2 Moll. Wasser oder einbasige Säuren angelagert werden, wie das z. B. für das Tetrarhodanid des Cu-Triaminopropan-Komplexes zutrifft. Eine solche Tendenz konnte aber bei der wasserfrei kristallisierenden Kupferverbindung nicht beobachtet werden. Immerhin ist aber im Vergleich mit den analogen Co-, Cr- und Ni-Verbindungen eine geringere Beständigkeit bemerkbar, die sich auch in der Thermolabilität äußert. Während jene sich erst über 300° zersetzen, schmilzt letztere unter Zersetzung schon bei 240° .

Ähnlich wie bei Durchdringungskomplexen des Typs $[\text{A}_3\text{ZB}_3]^x$ (Z = Zentralatom, A und B = einzählige Liganden) geometrische Isomere, nämlich *cis*-Form und *trans*-Form, bekannt sind, könnten Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Z}(\text{X}_3)_2]^x$ mit zwei gleichen, dreizähligen Liganden (X_3) Isomere entsprechender Art, nämlich

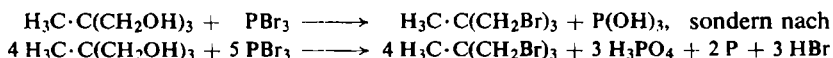


bilden. Von den hier dargestellten Verbindungen kämen wohl vor allem $[\text{Co}(\text{thn}_2)_3]$ und $[\text{Cr}(\text{thn}_2)_3]$ für eine Isomerie dieser Art in Frage. Es wurden aber stets in Farbe und Kristallform einheitliche Produkte erhalten, die wahrscheinlich der räumlich begünstigteren *cis*-Form entsprechen. Dagegen konnte die Verbindung $[\text{Cu}(\text{thn}_2)_2]$ in zwei leicht ineinander überführbaren Modifikationen erhalten werden, die eventuell auf diese Isomeriemöglichkeit zurückgehen.

ÜBER DIE DARSTELLUNG DES 1.1.1-TRIS-AMINOMETHYL-PROPANS

1.1.1-Tris-aminomethyl-propan wurde über die Zwischenprodukte Tris-brommethyl- oder Tris-[*p*-tosyloxy-methyl]-propan dargestellt.

Das *Tris-brommethyl-propan*, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$, wurde bereits von BOORD⁷⁾ nach einer von H. J. BACKER und H. B. SCHURINK⁸⁾ beim Pentaerythrit angewandten Methode durch Bromierung von Trimethylolpropan mit PBr_3 dargestellt. Die Ausbeuten lagen dabei über 50%; als Nebenprodukte traten höher bromierte Verbindungen auf. Nach FEODOROW⁹⁾, der die Reaktion am Pentaglycerin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, untersuchte, verläuft diese nicht nach der Gleichung



In Übereinstimmung damit wurden bei der Darstellung des $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ ebenfalls HBr-Entwicklung und Abscheidung von hellrotem Phosphor beobachtet.

⁷⁾ J. M. DERFER, K. W. GREENLEE und E. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1863 [1945].

⁸⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **50**, 921 [1931] und Org. Syntheses **17**, 73 [1937].

⁹⁾ B. P. FEODOROW und I. Ss. SRAWELJWA, C. **1951** II, 3005.

Die Bromierung des Trimethylolpropans mit HBr in wäßriger Lösung gelang nicht, im Gegensatz zu dem nach dieser Methode leicht bromierbaren 1.3-Dihydroxy-propan¹⁰⁾ trotz der strukturellen Ähnlichkeit des Ausgangsstoffes. Dafür dürfte wohl die Tatsache maßgebend sein, daß primäre Halogenide mit verzweigten Ketten leicht zu Umlagerungen und Halogenwasserstoffabspaltungen neigen¹¹⁾. Die Chlorierung des Trimethylolpropans gelang schließlich nach vergeblichem Einsatz von HCl, S₂Cl₂ und SOCl₂ mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin¹²⁾. Interessanterweise führt die Reaktion nur bei Temperaturen über 100° unter Substitution der Hydroxylgruppen durch Chlor zum Alkylhalogenid, während bei tiefen Temperaturen um 0° der *p*-Toluolsulfonsäureester gebildet wird. Die Ausbeute an Tris-chlormethyl-propan war aber auch so nur gering.

Tris-[*p*-tosyloxymethyl]-propan wurde auf dem üblichen Weg dargestellt¹³⁾.

Die Aminierung von Tris-brommethyl- oder Tris-[*p*-tosyloxymethyl]-propan erfolgte nach GABRIEL mit Phthalimidkalium. Bei Verwendung des Tosylesters liegen die an sich bescheidenen Ausbeuten (30–35%) nur wenig höher. Die Phthalimidoverbindung wurde entweder mit konz. wäßrigem HBr oder mit starker Kalilauge verseift. Im ersten Falle wurde das 1.1.1-Tris-aminomethyl-propan als Trihydrobromid erhalten. Das im zweiten Falle entstandene freie Amin wurde zur Vermeidung von Verlusten sofort in das salzsaure Salz übergeführt.

Die analoge Darstellung des 1.1.1-Tris-aminomethyl-äthans wurde von H. STETTER in einer während der Durchführung dieser Versuche veröffentlichten Arbeit beschrieben¹⁴⁾. Im Zusammenhang hiermit sei noch erwähnt, daß MANN¹⁵⁾ das Tetrakis-aminomethyl-methan auf ganz ähnlichem Wege aus Pentaerythrit darstellte, nur benutzte er zur Aminierung des Tetrabromderivates an Stelle von Phthalimidkalium das Na-Salz des *p*-Toluolsulfonamids. Bei der direkten Einwirkung von Ammoniak auf das Tris-brommethyl-propan konnte keine nennenswerte Umsetzung erreicht werden, obgleich Temperatur und Druck sehr variiert wurden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. [*Ni thn*]₂: 0.2 g *Disuccinimidnickel*, [Ni(NC₄H₄O₂)₂] (dargestellt aus Nickelacetat und Succinimid nach H. LEY und F. WERNER¹⁶⁾), wurden durch Erwärmen in 6 ccm Alkohol gelöst und die noch heiße Lösung mit einem Gemisch von 15 ccm 0.1 *m* Triamin-trihydrochlorid und 9 ccm 0.5 *n* NaOH versetzt. Die filtrierte Lösung wurde zu 2 ccm kalt gesättigter Kaliumjodidlösung gegeben. Dabei entstand sofort ein rötlich-violetter, feinkristalliner Niederschlag. Beim Absaugen lief das Filtrat praktisch farblos ab. Die Substanz wurde mit wenig Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert: 0.2 g (84% d. Th.) scherenförmige Kristalle, Schmp. 348° (Zers.).



Ber. C 25.06 H 5.96 N 14.62 J 44.15 Ni 10.21

Gef. C 25.16 H 6.10 N 14.41 J 44.33, 43.77*) Ni 10.17, 10.24

*) Bei dieser Bestimmung wurde 0.1 *n* AgNO₃ mit log F 0.00660 verwendet. Dasselbe gilt für die J-Bestimmungen des Co- und Cr-Komplexes.

10) O. KAMM und C. S. MARVEL, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. 1, 28.

11) Vgl. F. C. WHITMORE und H. S. ROTHROCK, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 3431 [1932].

12) Vgl. HEYDEN CHEMICAL CORP., *Amer. Pat.* 2441595; *C.* **1949** II, 357.

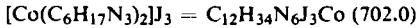
13) Vgl. V. C. SEKERA und C. S. MARVEL, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 345 [1933].

14) H. STETTER und W. BÖCKMANN, *Chem. Ber.* **84**, 834 [1951].

15) A. LITHERLAND und F. G. MANN, *J. chem. Soc. [London]* **1938**, 1588.

16) *Ber. dtsh. chem. Ges.* **39**, 2179 [1906].

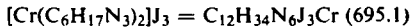
2. $\{Co\ thn_2\}J_3$: 90 mg *Hydroxopentamin-kobalt(III)-chlorid*, $[Co(NH_3)_5OH]Cl_2$, wurden mit 5 ccm Wasser aufgeschlämmt, wobei sich nur ein Teil des Salzes löste. Bei Zugabe eines Gemisches von 10 ccm 0.1 *m* Triamin-trihydrochlorid und 6 ccm 0.5 *n* NaOH trat auf dem Wasserbade vollständige Lösung ein. Die rote Lösung wurde nach dem Filtrieren auf 5 ccm eingeeengt, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit der Lösung von 1 g KJ in 1 ccm Wasser versetzt. Es fielen orangefelbe Kristalle aus, die gewaschen und aus Wasser umkristallisiert wurden: 0.19 g (70% d. Th.) flache, breite Nadeln oder Blättchen, Schmp. 305° (Zers.).



Ber. C 20.53 H 4.88 N 11.97 J 54.23 Co 8.39

Gef. C 20.60 H 5.03 N 11.71 J 54.60, 54.48 Co 8.43, 8.47

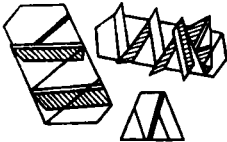
3. $\{Cr\ thn_2\}J_3$: 0.2 g *Trichloro-tripyridin-chrom*, $[Cl_3Cr\ py_3]$, wurden mit 10 ccm 0.1 *m* Triamin-trihydrochlorid und 6 ccm 0.5 *n* NaOH auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1 Stde. war erst die Hälfte des dunkelgrünen $[Cl_3Cr\ py_3]$ in Lösung gegangen. Deswegen wurde nochmals die halbe Menge des Aminhydrochlorid-Natronlauge-Gemisches zugegeben und weitere 4 Stdn. erwärmt. Nach dieser Zeit war der grüne Pyridinkomplex vollständig verschwunden, und es hatte sich eine rote Lösung gebildet. Diese wurde von einem geringfügigen, grün-grauen Niederschlag abfiltriert und bis zur Trockne eingeeengt. Dabei ging die weinrote Farbe in Rotorange über. Die Kristalle wurden in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst und das Luteosalz mit Alkohol gefällt. Die sehr feinkristallinen, hellgelben Flocken wurden abgesaugt und das violettrosafarbene Filtrat auf dem Wasserbad eingeeengt; der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung einige Stunden erwärmt, bis sie orange aussah. Durch erneute Fällung mit Alkohol und Wiederholung des Vorganges konnte schließlich das primär gebildete Komplexsalz nahezu vollständig in das Luteochlorid übergeführt werden. Dieses wurde in 4 ccm Wasser gelöst und durch Zugabe von 2 ccm einer gesätt. KJ-Lösung gefällt. Gelbe, rechteckige Kristalle, nach Umkristallisieren aus Wasser Schmp. 353° (Zers.); Ausb. 250 mg (71% d. Th.).



Ber. C 20.73 H 4.93 N 12.09 J 54.77 Cr 7.48

Gef. C 20.61 H 5.09 N 11.65 J 54.81, 54.21 Cr 7.54, 7.59

4. $\{Cu\ thn_2\}J_2$: 6 ccm einer 0.2 *m* $CuSO_4$ -Lösung (300 mg $CuSO_4$) wurden mit 20 ccm 0.1 *m* Triamin-trihydrochlorid und 12 ccm 0.5 *n* NaOH versetzt. Die filtrierte, dunkelblaue Lösung wurde auf 5 ccm eingeeengt. Nach Versetzen mit 3 ccm gesätt. KJ-Lösung fiel sofort ein dichter, grünlichblauer Niederschlag aus, der abgesaugt und unter Erwärmen in 10 ccm Wasser gelöst wurde. Nach Abkühlen der bis zur Bildung einer Kristallhaut eingedampften Lösung schieden sich zwei deutlich voneinander verschiedene Kristallformen ab: sehr dünne, kornblumenblaue Blättchen (I) und gröbere, dunkelblaue, zu Drusen verwachsene Kristalle (II).



$[Cu\ thn_2]J_2$

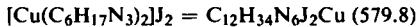


I. Feine, durchsichtige, stets verwachsene Blättchen; zeigen zu Spaltrissen und Aufwachsungskanten schiefe Auslöschung.

II. Kugelig strahlige oder drusig verwachsene Gebilde, infolge ihrer Dicke meist undurchsichtig dunkelblau; in Strahlenrichtung gerade Auslöschung.

Auch bei weiteren Ansätzen wurden stets beide Formen in wechselnden Verhältnissen nebeneinander erhalten. Form I ließ sich aber leicht rein erhalten, wenn man das Gemisch unter Zusatz einiger Tropfen der Triaminlösung (Hydrochlorid + Natronlauge) aus Wasser umkristallisierte. Wurde die wäßrige Lösung dagegen ohne diesen Zusatz einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, so schied sich nach dem Einengen und Abkühlen die reine Form II ab.

Im Gegensatz zu den vorher besprochenen Komplexen ist die Kupferverbindung gut wasserlöslich.



Ber. N 14.50 J 43.78 Cu 10.96

Substanz I Gef. N 14.40 J 43.67, 43.55 Cu 10.96, 10.80

Substanz II Gef. N 14.09 J 43.89, 44.07 Cu 11.03, 10.93

Beide Substanzen ergaben also praktisch die gleichen Werte, die mit den für $[\text{Cu th}_2]\text{J}_2$ berechneten übereinstimmen. Gesamtausbeute: 0.63 g (58% d. Th.).

Mit Substanz II wurde eine *Molekulargewichtsbestimmung* durchgeführt:

Nimmt man vollständige Dissoziation in die Ionen an, so ergibt sich für $[\text{Cu th}_2]\text{J}_2$ (579.8) theoretisch der Wert 193.3. Gefunden wurde Mol.-Gew. 199.5.

Weiter wurde der *Flockungsschwellenwert* der Substanzen I und II ermittelt, um einen Anhaltspunkt für die Ladung des komplexen Kations zu erhalten. Ausgeflockt wurde ein As_2S_3 -Sol, das negativ geladene Kolloidteilchen enthält, und das nach den üblichen Vorschriften¹⁷⁾ hergestellt war. Als Testsubstanzen dienten $[\text{Cu en}_2]\text{SO}_4$ und $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3$. Nach der Theorie von VERWEY und OVERBEEK¹⁸⁾ verhalten sich die Flockungsschwellenwerte 1-, 2- und 3-wertiger Elektrolyte wie $1:(1/2)^6:(1/3)^6$. Erweitert man diese Beziehung bis auf 6-wertige Elektrolyte, so ergeben sich, wenn für einwertige 50 mMol/l (0.05 m Lösung) angenommen werden, folgende zur Ausflockung nötige Minimalkonzentrationen:

Wertigkeit	1	2	3	4	5	6
Konzentration in mMol/l	50	0.78	0.069	0.012	0.0032	0.0011

Da sich die Konzentrationsunterschiede mit zunehmender Wertigkeit schnell verringern, nimmt natürlich auch die Meßgenauigkeit rasch ab.

Meßergebnisse: $[\text{Cu en}_2]\text{SO}_4$: 0.6 mMol/l; $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3$: 0.03 mMol/l
Subst. I und II: 0.08 mMol/l.

Der gefundene Wert läßt erkennen, daß für den erhaltenen Cu-Komplex eine höhere Ladung als 3^+ nicht in Frage kommt.

Die größere Komplexbeständigkeit der Trisaminomethylpropanverbindung erforderte im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Trilolverbindungen für die Ausführung der *Metallbestimmungen* immer die Zerstörung des organischen Liganden. Dazu wurden zunächst die Einwaagen mit 1–2 ccm verd. H_2SO_4 vorsichtig erwärmt, bis keine Joddämpfe mehr auftraten, dann wurden der erkalteten Lösung 1–2 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugefügt und wieder langsam erwärmt. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde stärker erhitzt und der größte Teil der vorhandenen Schwefelsäure abgeraucht. Die *Kobalt*-Bestimmung erfolgte durch vollständiges Abrauchen bis zur Trockne und Wiegen des zurückbleibenden CoSO_4 . Das *Nickel* wurde in der gleichen Weise in das rein gelbe NiSO_4 übergeführt und dieses dann in wäßriger Lösung mit Dimethylglyoxim gefällt. Zur *Chrom*-Bestimmung wurde der H_2SO_4 -feuchte Rückstand

¹⁷⁾ Vgl. EUCKEN-SUHRMANN, Physik.-chem. Praktikumsaufgaben, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1952, 3. Aufl., S. 301.

¹⁸⁾ E. J. W. VERWEY und J. TH. G. OVERBEEK, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Verlag Elsevier, Amsterdam 1948.

mit 50 ccm Wasser aufgenommen, mit 1 g Ammonium- oder Kaliumpersulfat und 1 ccm 5-proz. AgNO_3 -Lösung oxydiert und das Chromat jodometrisch titriert. Die *Kupfer*-Bestimmung erfolgte ebenfalls durch jodometrische Titration. Außerdem konnten Cr und Cu als Cr_2O_3 bzw. CuO bestimmt werden.

Das *Jod* konnte ohne vorherige Zerstörung des Komplexes durch argentometrische Titration nach FAJANS bestimmt werden. Infolge der Gegenwart der komplexen Kationen und der schwachen Eigenfarbe der verdünnten Lösungen war der Endpunkt zwar nicht so exakt zu bestimmen wie bei reinen Alkalijodidlösungen, doch ließ er sich an der gleichzeitig erfolgenden Ausflockung und Anfärbung des AgJ -Niederschlags noch verhältnismäßig deutlich erkennen. Nur bei der tieferfarbigen Kupferverbindung erfolgte zur Sicherheit noch eine gravimetrische Bestimmung als AgJ .

Zur Darstellung des 1.1.1-Tris-aminomethyl-propan

1. 1.1.1-Tris-brommethyl-propan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$: 67 g (4/8 Mol) trockenes *Trimethylolpropan*, Schmp. 58.5° , werden im Luftbad bei 100° geschmolzen und innerhalb einer Stde. 165 g (5/8 Mol) *Phosphortribromid* tropfenweise zugegeben. Die Reaktion beginnt sofort unter HBr -Entwicklung und Erwärmung. Danach wird unter Rückfluß 48 Stdn. auf 140° erhitzt. Die beim Abkühlen im Kolben erstarrte Masse wird mit 150 ccm Alkohol erwärmt, der den noch vorhandenen, geringen PBr_3 -Überschuß verbraucht. Das flüssige Gemisch versetzt man in einem größeren Kolben mit weiteren 500 ccm Alkohol, erhitzt zum Sieden und saugt vom ausgeschiedenen, orangeroten Phosphor (?) ab. Aus der Lösung scheidet sich das Tribromid beim Abkühlen in farblosen, glänzenden Blättchen aus. Durch Einengen der Mutterlauge kann eine weitere Fraktion erhalten werden. Das schon verhältnismäßig reine Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert und schmilzt dann bei 95 – 96° . Die Kristalle haben ebenso wie die der entsprechenden Chlorverbindung einen muffigen, campherähnlichen Geruch. Sie sind in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Ausb. 90 g (51% d. Th.). Bei ungenügendem PBr_3 -Überschuß sinken die Ausbeuten erheblich ab. Als Nebenprodukt entsteht ein schweres Öl, das hier nicht näher untersucht wurde.

2. 1.1.1-Tris-[*p*-tosyloxy-methyl]-propan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OSO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$: 26.8 g (= 1/5 Mol) *Trimethylolpropan* löst man kalt unter Schütteln in 60 ccm Pyridin und läßt zu der auf -2° abgekühlten Lösung eine ebenfalls möglichst kalte Lösung von 114.3 g (3/5 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid in 135 ccm Pyridin so langsam zutropfen, daß die Temperatur $+2^\circ$ nicht überschreitet¹³⁾. Der Ester fällt bereits bei der Zugabe teilweise aus. Während des Zutropfens wird gerührt und das Rühren danach noch 3 Stdn. fortgesetzt. Das Reaktionsprodukt bleibt dann 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Darauf wird das Pyridin i. Vak. abdestilliert und der zurückbleibende Ester durch Schütteln mit 250 ccm Wasser vom Hauptteil des anhaftenden Pyridin-hydrochlorids und Pyridins befreit. Das abgesaugte Rohprodukt wird in 400 ccm Chloroform gelöst und diese Lösung im Scheidetrichter mit 250 ccm verd. H_2SO_4 und danach dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 destilliert man das Chloroform ab, zuletzt i. Vak. Der erstarrte Rückstand wird portionsweise aus 300 ccm Methanol umkristallisiert. Ausb. 82 g (72% d. Th.) weiße, glänzende Nadeln. Zur *Analyse* wird nochmals aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 139 – 139.5° .

3. 1.1.1-Tris-phthalimidomethyl-propan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4)_3$

a) Aus dem Tribromid: 32.4 g (0.1 Mol) *Tris-brommethyl-propan* werden mit 60 g *Phthalimidkalium* unter Zugabe von 50 ccm Dioxan fein verrieben und im Kolben mit absteigendem Luftkühler allmählich auf 140° erhitzt (Luftbadtemperatur!). Nach 2 Stdn. wird die Temperatur auf 180° gesteigert; hierbei destilliert der Rest des Dioxans ab. Nach 10 Stdn. läßt man

abkühlen, zerkleinert das Reaktionsprodukt und bläst das nicht umgesetzte Tribromid mit Wasserdampf ab. Die zurückbleibende hellbraune, in der Wärme weiche Masse wird unter Eiswasser gepulvert und zur Entfernung von anhaftenden Phthalimid- und KBr-Resten in kleinen Portionen zu 0.5 l siedendem Wasser gegeben. Das Zerkleinern wird wiederholt und das getrocknete Pulver zweimal mit einem Gemisch von je 50 ccm Methanol und Äther gut verrieben. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man so ein helles, nur schwach bräunliches Produkt, das entweder wie unter b) gereinigt oder direkt weiterverarbeitet werden kann. Ausb. 18 g (35% d. Th.).

b) Aus dem Tritosylester: 59.6 g (0.1 Mol) 1.1.1-Tris-(*p*-tosyloxy-methyl)-propan und 56 g (0.3 Mol) Phthalimidkalium werden mit 40 ccm Xylol verrieben und langsam auf 170° erhitzt. Diese Temperatur wird 2 Stdn. gehalten, dann wird noch 5 Stdn. auf 190° erwärmt. Das Xylol destilliert schon in den ersten Stunden bis auf einen geringen Rest ab. Das gelbliche Reaktionsprodukt wird mit 300 ccm heißem Wasser gut durchmischt, unter kaltem Wasser gepulvert, anschließend abgesaugt und getrocknet. Danach verreibt man mit einem Gemisch von 150 ccm Methanol und 50 ccm Äther, saugt ab und wäscht mit 30–40 ccm Methanol nach. Das nur noch schwach gelbliche Produkt wird aus der 10-fachen Menge Eisessig umkristallisiert und einige Male mit wenig Methanol gewaschen. Ausb. 19 g (36.5% d. Th.); fast farblose Nadeln. Zur weiteren Reinigung wird nacheinander aus Eisessig, *n*-Propanol und Methanol umkristallisiert, Schmp. der analysenreinen Substanz 208.5°.

4. 1.1.1-Tris-aminomethyl-propan, $C_2H_5 \cdot C(CH_2 \cdot NH_2)_3$: 16 g der rohen Trisphthalimido-verbindung werden mit 60 ccm Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird vom Rückstand abfiltriert; beim Erkalten scheidet sich Phthalsäure aus. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt und das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die abgeschiedenen Kristalle werden mit wenig Methanol und viel Äther gewaschen. Aus der Mutterlauge läßt sich eine zweite Fraktion gewinnen. Das rohe Bromid wird in wenig Wasser (etwa 10 ccm) gelöst, mit Aceton gefällt und mit Aceton und wenig Methanol gewaschen. Rein weiße Kristalle, die über 360° schmelzen und schon bei dieser Temperatur sublimieren. In Wasser sind sie sehr leicht, in Methanol etwas löslich. Ausb. 3.2 g.

$C_6H_{17}N_3 \cdot 3HBr$ (373.9) Ber. N 11.24 Br 64.11 Gef. N 11.76 Br 64.35, 64.43

Bei der alkalischen Verseifung wurden 10.4 g der aus Eisessig umkristallisierten Trisphthalimidoverbindung mit 30 ccm frisch bereiteter 30-proz. Kalilauge gut durchmischt und mehrere Tage bis zur praktisch vollständigen Auflösung stehengelassen. Diese Lösung wurde bis fast zur Trockne destilliert, mit 30 ccm Wasser versetzt, ebenso destilliert und diese Operation noch zweimal wiederholt. Die vereinigten Destillate wurden mit Salzsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbad bis zur Bildung einer Kristallhaut eingedampft. Dann setzte man der noch warmen Flüssigkeit 25 ccm Methanol zu, saugte nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Kristalle ab und reinigte sie mit Methanol. Aus der Mutterlauge ließ sich durch Einengen noch eine geringe Menge Hydrochlorid gewinnen. Zur Reinigung wurde aus wäßriger Lösung mit Methanol umgefällt. Ausbeute an Trihydrochlorid: 2.7 g (56% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 314° (Zers.); bei dieser Temperatur erfolgte bereits geringe Sublimation. In Wasser leichter, in Methanol schwerer löslich als das Trihydrobromid.

Zur Analyse wurde die Umfällung mit Methanol noch zweimal wiederholt.

$C_6H_{17}N_3 \cdot 3HCl$ (240.6) Ber. Cl 44.21 Gef. Cl 44.58