

Saure Komplexe mit Donor-verstärkter Pyridin-Ankergruppe

Fritz Vögtle* und Christian Ohm

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

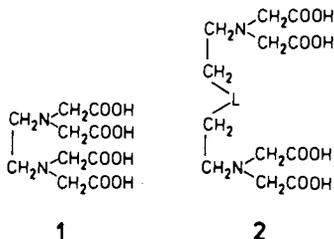
Eingegangen am 13. Mai 1983

Synthese, Komplexstabilität und -selektivität gegenüber Erdalkalimetall-Ionen von 2,6-Pyridin-bis(methylamin)-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure (**3a**) und ihren Donor-verstärkten Analoga **3b, c** werden beschrieben. Die Bestimmung der Dissoziations- und Komplexbildungskonstanten erfolgt potentiometrisch bei 25 °C in Wasser konstanter ionaler Stärke ($\mu = 0.1$). Die Bildungskonstanten der Metallkomplexe nehmen in der Reihenfolge $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ba}$ ab und folgen damit der bei EDTA und vergleichbaren aliphatischen Komplexonen vorgefundenen Selektivität. **3a** weist mit EDTA vergleichbare hohe Komplexbildungskonstanten auf, während die Donor-verstärkten Analoga **3b, c** schwächere Erdalkalimetallkomplexe bilden.

Acidic Complexes Bearing Donor-enhancing Pyridine Anchor Groups

The synthesis, complex stability and -selectivity for alkaline earth metal ions of 2,6-pyridinebis(methylamine)-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (**3a**) and of their donor-enforced analogues **3b, c** are described. The acid dissociation constants and the stability constants of the metal complexes have been measured potentiometrically at 25 °C in water of constant ionic strength ($\mu = 0.1$). The stability order is $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ba}$ which is analogous to the selectivity of EDTA and comparable aliphatic complexones. The magnitudes of the stability constants of **3a** are comparable to those of EDTA, while the donor-enforced analogues **3b, c** form less stable complexes with alkaline earth metal ions.

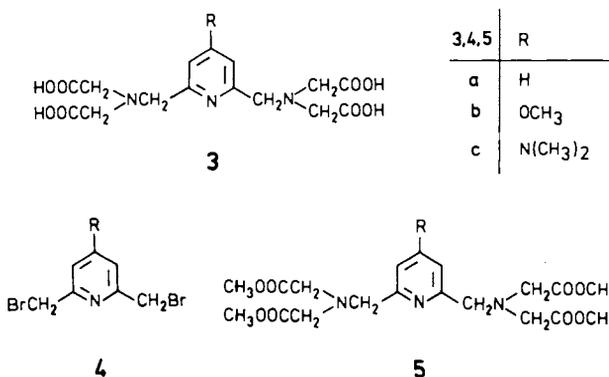
Nach zahlreichen Veröffentlichungen über EDTA (1) und verwandte Komplexe in den vierziger und fünfziger Jahren¹⁾ scheint es im folgenden an allgemein anwendbaren Konzepten zum Entwurf neuer Komplexe gefehlt zu haben; abgesehen von EDTA-Analogen mit zusätzlichen aliphatischen Donorzentren (L in **2**)²⁾ wurde die Donorunterstützung durch weitere Ligandatome, z. B. in Form heteroaromatischer Bausteine, bisher kaum beschrieben³⁾.



Als klassische heteroaromatische Ankergruppe für die Iminodiessigsäure-Funktionen bot sich der zusätzlich versteifende Pyridinring an, dessen Stickstoffatom (in **3a**) durch Wechselwirkung mit den Metall-Ionen eine zusätzliche Stabilisierung der Metallkomplexe bewirken könnte⁴. Verstärkt werden könnte diese Zusatz-Stabilisierung durch elektronenschiebende Substituenten (Methoxy- und Dimethylamino-Gruppe) im heteroaromatischen Ring.

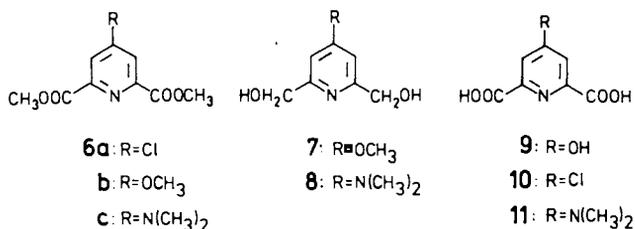
1. Synthesen

Die Synthese der Komplexe **3a** – **c** erfolgte durch Umsetzung der 2,6-Bis(brommethyl)pyridin-Verbindungen **4a** – **c** mit Iminodiessigsäure-dimethylester⁵ zu den entsprechenden Tetraessigsäure-tetramethylestern **5a** – **c**. Die isolierten Ester wurden alkalisch verseift und durch Ansäuern der wäßrigen Lösungen ihrer Salze zum isoelektrischen Punkt in die freien Säuren **3a** – **c** übergeführt.



Das Bromid **4a** erhält man durch NBS-Bromierung von Lutidin⁶. Die Bromide **4b, c** lassen sich durch Reduktion der 4-Methoxy-⁷ bzw. 4-(Dimethylamino)-2,6-pyridindicarbonsäure-dimethylester (**6b, c**) mit Natriumborhydrid zu den entsprechenden Diolen (**7, 8**) und anschließende Bromierung mit Phosphortribromid herstellen.

4-(Dimethylamino)-2,6-pyridindicarbonsäure-dimethylester (**6c**) erhält man durch Überführung von Chelidamsäure (**9**) mit Phosphorpentachlorid zu 4-Chlor-2,6-pyridindicarbonsäure (**10**)⁸. Diese wird mit Dimethylamin zur Reaktion gebracht. Die isolierte 4-(Dimethylamino)-2,6-pyridindicarbonsäure (**11**) führt nach Veresterung mit Methanol zum gewünschten Produkt.



Alternativ kann man von 4-Chlor-2,6-pyridindicarbonsäure-dimethylester (**6a**) ausgehend mit Dimethylamin in Gegenwart einer äquimolaren Menge an wasserfreiem Kaliumcarbonat in DMSO als Lösungsmittel direkt zu **6c** gelangen.

2. Neutralisationskurven und Dissoziationskonstanten

Die experimentelle Methode zur Ermittlung der Dissoziations- und Komplexbildungskonstanten besteht in der potentiometrischen Bestimmung der Neutralisationskurven der freien Ligandsäuren sowohl ohne, als auch in Gegenwart von Erdalkalimetall-Ionen. Die Titrations wurden in 0.1 M KCl-Lösung vorgenommen, um eine konstante ionale Stärke ($\mu = 0.1$) zu gewährleisten. In Gegenwart der Metall-Ionen ändert sich der Verlauf der Neutralisationskurven in charakteristischer Weise, da bei der Komplexbildung der Kationen die Dissoziationsgleichgewichte der Ligandsäuren in Abhängigkeit von zugesetztem Erdalkalisalz verschoben werden.

Die Dissoziationskonstanten K_{1-4} (in Form ihrer negativen dekadischen Logarithmen pK_{1-4}) und die Komplexbildungskonstanten ($\lg K_{K2}$) von **3a**–**c** wurden aus den Neutralisationskurven der Ligandsäuren nach der von *Schwarzenbach* entwickelten Theorie berechnet⁹⁾. Abb. 1 zeigt die ermittelten Titrationskurven von **3a**–**c** ohne und mit Salzzusatz.

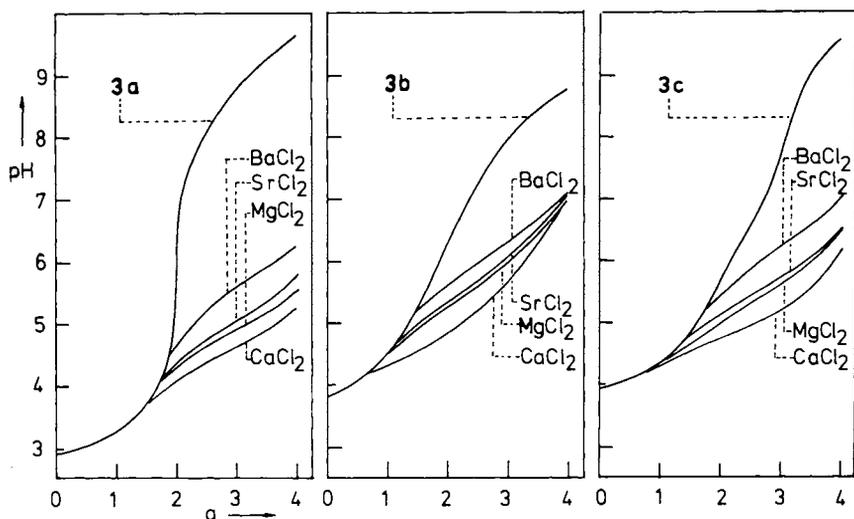
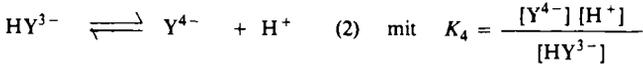
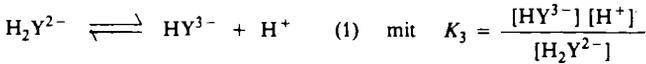
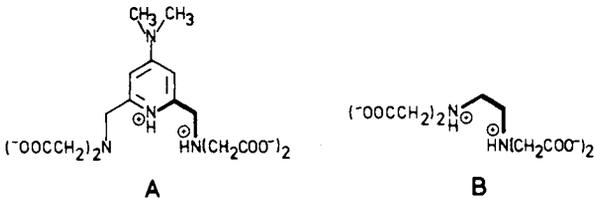


Abb. 1. Potentiometrische Titrationskurven von **3a**–**c** (**3a**: 10^{-3} mol/l, **3b**, **c**: 10^{-4} mol/l) in 0.1 M KCl bei 20°C ohne und mit Zusatz von Erdalkali-Ionen (CaCl₂, MgCl₂, SrCl₂, BaCl₂ in 15 fachem Überschuß; a = Äquivalente Base pro mol Säure)

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, unterscheidet sich die Neutralisationskurve der 4-(Dimethylamino)pyridintetraessigsäure **3c** ohne Zusatz von Metall-Ionen im Bereich $2 \leq a \leq 4$ deutlich von denen der beiden anderen Ligandsäuren **3a**, **b**. Die im Bereich $2 \leq a \leq 4$ vorliegenden Dissoziationsgleichgewichte werden durch die Gleichungen (1) und (2) beschrieben.



Man erkennt, daß für **3a, b** (Abb. 1) nur bei $a = 2$ ein wohldefinierter Umschlagspunkt (Äquivalenzpunkt) auftritt, d. h. der dritte und vierte Neutralisationsschritt [Gl. (1), (2)] müssen als praktisch gleichzeitig verlaufend betrachtet werden. Anders liegen die Verhältnisse bei **3c** (Abb. 1), wo auch das dritte und vierte Puffergebiet durch einen deutlichen Wendepunkt in der Neutralisationskurve bei $a = 3$ getrennt sind. Wir erklären den großen Unterschied zwischen $\text{p}K_3$ und $\text{p}K_4$ ($\Delta\text{p}K_{(3,4)} = 3.5$) von H_2Y^{2-} (**A**) der 4-(Dimethylamino)pyridintetraessigsäure **3c** in Analogie zu den Überlegungen von *Schwarzenbach* für H_2Y^{2-} (**B**) der EDTA (**1**)¹⁾ ($\Delta\text{p}K_{(3,4)} = 4.1$) mit der folgenden Betainstruktur:



Nur bei der am wirksamsten Donor-verstärkten Ligandsäure **3c** ist ein Proton durch den Pyridinstickstoff gebunden. Dadurch kommt es im Ion H_2Y^{2-} zu einer relativen Nähe der beiden „Oniumzentren“, was eine deutlich acidifizierende Wirkung auf eines der beiden Protonen mit sich bringt. Im Ion HY^{3-} entfällt dieser Einfluß, so daß das vierte Proton bei erwartet hohem pH-Bereich dissoziiert.

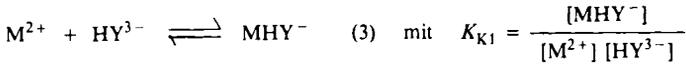
Die geringen Unterschiede in den Dissoziationskonstanten K_3 und K_4 für **3a, b** erklären sich konsequenterweise aus der größeren räumlichen Distanz der beiden „Oniumzentren“, wodurch gegenseitige acidifizierende Einflüsse nicht wirksam werden.

Tab. 1. Aciditätskonstanten ($\text{p}K_{1-4}$) und Komplexbildungskonstanten $\lg K_{K2}$ von **3a-c**

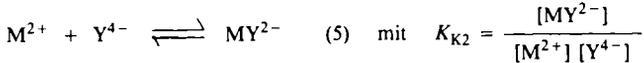
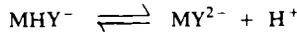
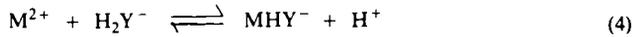
	Aciditätskonstanten				Komplexbildungskonstanten $\lg K_{K2}$			
	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_3$	$\text{p}K_4$	Mg	Ca	Sr	Ba
3a	2.4	3.0	8.3	9.2	9.5	10.2	9.2	8.1
3b	3.9	3.4	8.4	8.0	7.3	8.1	7.4	6.7
3c	3.7	4.1	6.2	9.7	7.4	8.1	7.1	6.0

2. Komplexbildungskonstanten gegenüber Erdalkalimetall-Ionen

Bei der Komplexierung der Erdalkalimetall-Ionen durch die Ligandsäuren muß allgemein zwischen dem Hydrogenkomplex MHY^- (Bildungskonstante K_{K1}) und dem Monometallkomplex MY^{2-} (Bildungskonstante K_{K2}) unterschieden werden. Die Bildung des Hydrogenkomplexes erfolgt nach Gl. (3).



Der Monometallkomplex bildet sich sowohl über den Hydrogenkomplex nach Gl. (4) als auch durch direkte Reaktion mit dem Tetraessigsäure-Anion nach Gl. (5)



Die Monometallkomplex-Stabilität (K_{K2} von MY^{2-}) von **3a–c** mit Erdalkalimetall-Ionen nimmt in der Reihenfolge $Ca > Mg > Sr > Ba$ ab und steht damit in Einklang mit der bei EDTA vorgefundenen Selektivitätsreihenfolge¹⁾. Überraschend weist gerade die nicht Donor-verstärkte Pyridintetraessigsäure **3a** Komplexstabilitäten auf, die in der Größenordnung derer von EDTA liegen. Die durch die Methoxy- bzw. Dimethylamino-Gruppe Donor-verstärkten Analoga **3b** bzw. **3c** komplexieren die Metall-Ionen weniger stark (vgl. Tab. 1).

Experimenteller Teil

4-(Dimethylamino)-2,6-pyridindicarbonsäure-dimethylester (**6c**)

Methode A

4-(Dimethylamino)-2,6-pyridindicarbonsäure (**11**): Man versetzt 21.0 g (0.10 mol) 4-Chlor-2,6-pyridindicarbonsäure (**10**) mit 33.75 g [= 50 ml (0.75 mol)] flüssigem Dimethylamin bei $-15^{\circ}C$ in einem Autoklaven, läßt danach auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt unter Rühren 8 h auf $150^{\circ}C$. Anschließend läßt man zunächst langsam auf Raumtemp., dann auf $-15^{\circ}C$ (Eis/Kochsalz-Kältemischung) abkühlen und nimmt das Gemisch in 50 ml Wasser auf. Nachdem sich die wäßrige Lösung erneut auf Raumtemp. erwärmt hat, wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in konz. Ammoniak gelöst. Durch vorsichtiges Ansäuern mit konz. Salzsäure auf pH 2–3 fällt das Produkt, welches noch durch nicht umgesetzte Ausgangsverbindung (**10**) verunreinigt ist, aus: 13.1 g (60%) mit Schmp. $275-276^{\circ}C$.

4-(Dimethylamino)-2,6-pyridindicarbonsäure-dimethylester (**6c**): 10.5 g (0.05 mol) des Gemisches aus 4-(Dimethylamino)-2,6-pyridindicarbonsäure (**11**) und 4-Chlor-2,6-pyridindicarbonsäure (**10**) in 75 ml CCl_4 werden mit 31.27 g (0.15 mol) Phosphorpentachlorid versetzt und nach 2 h Rühren bei $40^{\circ}C$ zum Sieden erhitzt, bis keine HCl-Entwicklung mehr nachzuweisen ist (ca. 2.5 h). In der Siedehitze werden 40 ml wasserfreies Methanol zugetropft, weitere 2 h zum Sieden erhitzt und dann das Lösungsmittel bis fast zur Trockne abdestilliert. Nach Zugabe von weiteren 10 ml Methanol und 30 min Rückflußsieden gießt man nach Abkühlen auf Raumtemp. auf 400 ml Eiswasser und rührt 1 h. Bei Neutralisation mit festem Na_2CO_3 fällt das Rohprodukt aus. Nach Filtration wird das Filtrat mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt und das Rohprodukt in den vereinigten organischen Phasen mit Aktivkohle gekocht. Nach Abtrennen der Aktivkohle wird die Lösung bis zur Trockne eingengt: 8.12 g (63%). Das Rohprodukt wird in möglichst wenig Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Essigester als Eluens getrennt. Der bereits sehr saubere 4-(Dimethylamino)-2,6-pyridindicarbonsäure-dimethylester (**6c**)

wird aus Aceton umkristallisiert: 4.5 g (38%) mit Schmp. 169°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = 3.13$ (s, 6 Dimethylamino-H), 3.99 (s, 6 Ester-H), 7.33 (s, 2 Pyridyl-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (238.2) Ber. C 55.46 H 5.92 N 11.76
Gef. C 55.33 H 5.99 N 11.57 Molmasse 238 (MS)

Methode B

6.88 g (0.03 mol) 4-Chlor-2,6-pyridindicarbonsäure-dimethylester (**6a**) werden in 100 ml DMSO gelöst und mit 4.20 g (0.03 mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. In das Gemisch wird unter N_2 6 h bei 100°C Dimethylamin eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wird mit DMSO auf 200 ml verdünnt und das Reaktionsgemisch nach Abkühlen in Eiswasser gegossen. Nach Filtration wird die wäßrige Phase mehrmals mit Chloroform extrahiert, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird zusammen mit dem aus Eiswasser filtrierten Produkt getrocknet und aus Aceton umkristallisiert: 2.8 g (39%).

4-(Dimethylamino)-2,6-pyridindimethanol (**8**): 2.38 g (0.01 mol) **6c** werden in 65 ml trockenem Ethanol suspendiert und portionsweise bei Raumtemp. innerhalb von 30 min mit 1.70 g (0.045 mol) Natriumborhydrid versetzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. sowie 15 h unter Rückflußsieden wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 10 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 15 ml Wasser wird 24 h mit Chloroform extrahiert, die organische Phase eingeengt und das Rohprodukt aus einem Aceton/Methanol-Gemisch umkristallisiert: 1.38 g (76%) **8** mit Schmp. 177–179°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = 3.00$ (s, 6 Dimethylamino-H), 3.17–4.11 (s, 2 OH), 4.61 (s, 4 benzyl. H), 6.36 (s, 2 Pyridyl-H).

2,6-Bis(brommethyl)-4-(dimethylamino)pyridin (**4c**): 1.82 g (0.01 mol) **8** werden in 70 ml Chloroform suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von 4.06 g (0.015 mol) Phosphortribromid in 30 ml Chloroform versetzt. Nach 2 h Rückflußsieden wird nach dem Abkühlen mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen der Lösung i. Vak. wird das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert: 2.42 g (79%) **4c** mit Schmp. 160°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = 3.00$ (s, 6 Dimethylamino-H), 4.43 (s, 4 benzyl. H), 6.56 (s, 2 Pyridyl-H). – Molmasse 208 (MS).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Tetramethylester **5a**–**c**: Zu einer Lösung der 2,6-Bis(brommethyl)pyridin-Verbindungen **4a**–**c** (5.00 mmol) in 50 ml wasserfreiem Benzol werden 20.0 mmol Iminodiessigsäure-dimethylester, gelöst in 5 ml Benzol, getropft. Nach 5–10 h Rühren in der Siedehitze wird von ausgefallenem Iminodiessigsäure-dimethylester-hydrobromid abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die anfallenden Rohprodukte werden wie folgt gereinigt: **5a** durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigester/Chloroform/Cyclohexan (2:1:1) als Eluent; **5b**: der rohe Tetramethylester wird in heißem Aceton bis zur beginnenden Trübung mit Petrolether (50–70°C) versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich **5b** als kristalliner Feststoff ab; **5c** wird aus Aceton umkristallisiert.

2,6-Pyridinbis(methylamin)-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure-tetramethylester (**5a**): 1.92 g (70%), Öl. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = 3.67$ (s, 8 Methylen-H), 3.72 (s, 12 Ester-H), 4.16 (s, 4 benzyl. H), 7.6 (m, 2 Pyridyl-H), 7.78 (m, 1 Pyridyl-H). – Molmasse 425 (MS).

4-Methoxy-2,6-pyridinbis(methylamin)-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure-tetramethylester (**5b**): 1.17 g (51%) mit Schmp. 132°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = 3.71$ (s, 12 Ester-H, 8 Methylen-H), 4.14 (s, 3 Methoxy-H), 4.51 (s, 4 benzyl. H), 7.62 (2 Aryl-H). – Molmasse 455 (MS).

4-(Dimethylamino)-2,6-pyridinbis(methylamin)-N,N,N',N'-tetraessigsäure-tetramethylester (5c): 2.16 g (92%) mit Schmp. 148°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 3.27$ (s, 6 Dimethylamino-H), 3.63 (s, 8 Methylen-H), 3.71 (s, 12 Ester-H), 4.31 (s, 4 benzyl. H), 7.11 (s, 2 Pyridyl-H).

2,6-Pyridinbis(methylamin)-N,N,N',N'-tetraessigsäure (3a): 0.42 g (1.00 mmol) 5a werden in 25 ml Wasser gelöst und bei Raumtemp. mit 14 ml einer konz. Bariumhydroxid-Lösung [2.50 mmol $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$] tropfenweise versetzt. Nach 1.5 h Rückflußsieden wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt und so lange mit 2 N H_2SO_4 neutralisiert, bis in einer entnommenen Probe weder Ba^{2+} - noch SO_4^{2-} -Ionen nachweisbar sind. Das BaSO_4 wird abfiltriert und die wäßrige Lösung auf ca. 10 ml eingengt. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert 3a in farblosen Kristallen. Ausb. 72%, Schmp. 237°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_8$ (369.8) Ber. C 48.78 H 5.19 N 11.38 Gef. C 48.48 H 5.20 N 11.16

4-Methoxy-2,6-pyridinbis(methylamin)-N,N,N',N'-tetraessigsäure (3b): Die Verseifung des Tetramethylesters 5b erfolgt analog der für 3a beschriebenen Methode. Nach Abtrennen des BaSO_4 wird die wäßrige Lösung bis fast zur Trockne eingengt und anschließend in 120 ml Dioxan gekocht. In der Siedehitze werden ca. 2 ml Wasser zugegeben und dann vom Ungelösten abfiltriert. Beim Abkühlen der Dioxan/Wasser-Lösung scheidet sich 3b als kristalliner Feststoff ab. Ausb. 55%, Schmp. 162°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_9$ (399.4) Ber. C 48.10 H 5.30 N 10.50 Gef. C 47.90 H 5.40 N 10.70

4-(Dimethylamino)-2,6-pyridinbis(methylamin)-N,N,N',N'-tetraessigsäure (3c): Die Verseifung des Tetramethylesters 5c erfolgt analog der für 3a beschriebenen Methode. Nach Abtrennen des BaSO_4 wird die wäßrige Lösung auf ca. 5 ml eingengt und mit Kieselgel aufgeschlämmt. Das restliche Wasser wird abgedampft und das so präparierte Kieselgel im Soxhlet-Extraktor 120 h mit THF ausgezogen. Der daraus anfallende farblose Feststoff wird filtriert, getrocknet und aus Pyridin umkristallisiert. Ausb. 50%, Schmp. 164°C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_9$ (412.4) Ber. C 49.50 H 5.90 N 13.60 Gef. C 49.10 H 6.00 N 14.40

- ¹⁾ G. Schwarzenbach und H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1798 (1947); **31**, 1029 (1948); **32**, 1682 (1949).
- ²⁾ G. Schwarzenbach, H. Senn und G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* **40**, 1886 (1957).
- ³⁾ G. Schwarzenbach, G. Anderegg und R. Sallmann, *Helv. Chim. Acta* **35**, 1785 (1952).
- ⁴⁾ In einer schwer zugänglichen Arbeit: I. M. Belova, N. I. Latosh, D. I. Semenov, E. I. Sukhacheva, G. A. Men'shikova und T. P. Arkhipova, *Tr. Inst. Khim. Ural. Nauchn. Tsentr, Akad. Nauk SSSR* **37**, 70 (1978) (russ.) [*Chem. Abstr.* **92**, 110 799 z (1980)], wurde über 3a berichtet. Die dort mitgeteilten Dissoziations- und Komplexbildungskonstanten können wir mit einer Ausnahme ($\text{p}K_1$) im wesentlichen bestätigen.
- ⁵⁾ C. F. Koelsch und F. M. Robinson, *J. Org. Chem.* **21**, 1211 (1956); J. V. Dubsy, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **50**, 1692 (1917).
- ⁶⁾ W. Offermann, Dissertation, Univ. Bonn 1979, S. 101.
- ⁷⁾ D. G. Markees und G. W. Kidder, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4130 (1956).
- ⁸⁾ E. Koenigs und W. Jaeschke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54**, 1351 (1921).
- ⁹⁾ H. L. Schläfer, Komplexbildung in Lösung, Springer Verlag, Berlin 1961.

[173/83]