

Tabelle 9.

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$\log K_{M(\text{pente})} - \log \bar{K}_{MA_6}$ . . .			10,5	10,8			11,9
$\log K_{M(\text{pente})} - \log \bar{K}_{M(\text{en})_3}$ . . .	3,6	1,5	1,7	0,1	2,1	3,2	4,4
$\log K_{M(\text{pente})} - \log \bar{K}_{M(\text{den})_3}$ . . .			1,7	0,4	1,1	1,8	3,0

Die Anlagerung des Hexamins können wir mit derjenigen von 3 Molekeln Diamin oder von 2 Molekeln Triamin vergleichen. Das ist in der zweiten und dritten Zeile von Tab. 9 geschehen. Der Chelateffekt erreicht hier bei weitem nicht mehr die Beträge, die man nach Gleichung (11) erwarten sollte, wenn man für  $m$  2 und 3 einsetzt. Offenbar herrschen in dem kondensierten Ringsystem der Metall-, „pente“-Komplexe schon erhebliche Spannungen, was eigentlich nicht verwunderlich ist.

## SUMMARY.

The chelate effect has been defined as the stability difference between a chelate complex and the corresponding complex with simple ligands. Starting from a simple picture, comprising the chelate effect as a gain in „translational entropy“, equations have been derived allowing to predict its magnitude. Most important are the size of the chelate ring and its strain. Complexes with tridentate, quadridentate- and hexadentate agents are also discussed.

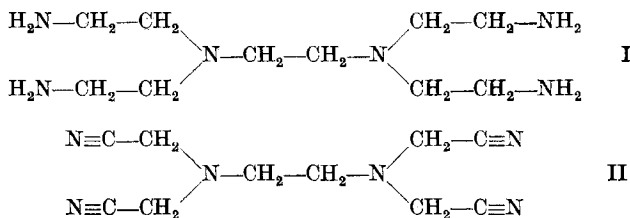
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

292. N,N,N',N'-Tetrakis-( $\beta$ -aminoäthyl)-äthylendiamin

von W. Gauss<sup>1)</sup>, P. Moser und G. Schwarzenbach.

(7. X. 52.)

Das im Titel genannte Hexamin mit der Konstitution I, welches befähigt sein sollte, einem Metallkation 6 basische Stickstoffatome als Koordinationspartner zur Verfügung zu stellen, interessierte uns als Komplexbildner.



<sup>1)</sup> Bayer-Werk, Leverkusen.

a) Zuerst versuchten wir, die Verbindung durch Hydrieren des Äthylendiamin-tetranitriles II zu gewinnen, welches leicht aus Äthylendiamin, Formaldehyd und Blausäure erhältlich ist<sup>1)</sup>. Die Reduktion wurde in zahlreichen Ansätzen bei Temperaturen von 40—130° und Wasserstoffdrucken von 130—200 Atmosphären in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführt. Gewöhnlich wurde die erforderliche Menge Wasserstoff während 10—15 Std. glatt aufgenommen. Die gefassten Polyamine betragen jedoch nur wenige Prozente der Theorie und erwiesen sich als Gemische, deren Aufarbeitung sehr leistungsfähige Destillationskolonnen benötigt. Mit den uns zur Verfügung stehenden Geräten konnten wir keine einheitlichen Fraktionen fassen. Unsere Präparate verbrauchten bei der Neutralisation mit HCl an der Wasserstoffelektrode 1 Mol Säure pro 65 bis 110 g, während I als vierprotonige starke Base ein Äquivalentgewicht von 58,1 vorhersehen liess. Zudem zeigten die Titrationskurven Puffergebiete bei pH-Werten von 6 und 7, was ebenfalls mit der Struktur I nicht erklärbar ist. Weiter hatten die Präparate einen zu kleinen Stickstoffgehalt. Diese Ergebnisse beweisen, dass bei der Hydrierung unter Cyclisierung auch sekundäre Aminogruppen entstehen, offenbar Piperazinderivate. Das ist verständlich, weil die Reduktion ja über die sehr reaktionsfähigen Aldimine verläuft<sup>2)</sup>.

Durch Änderung der Reaktionsbedingungen wurde versucht, die Bildung von cyclischen Produkten zu unterdrücken. Bei der Durchführung der Reaktion in Wasser wurde durch verschiedene Zusätze wie NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, Essigsäure, Natriumacetat der pH-Wert variiert. Dann wurde flüssiger Ammoniak als Lösungsmittel verwendet, in welchem die Bildung sekundärer Amine bei der Reduktion von Nitrilen zurückgedrängt sein soll<sup>3)</sup>. Als Katalysator diente sowohl nach *Pavlic & Adkins*<sup>4)</sup> als auch nach *Cornubert & Phéllisse*<sup>5)</sup> hergestelltes *Raney-Nickel*. Einmal wurde auch *Raney-Kobalt* verwendet, wobei aber gar keine Wasserstoffaufnahme eintrat. In einigen Versuchen wurde pro Mol Tetranitril ein Formelgewicht Kobalt(II)-chlorid zugesetzt, um die bei der Reduktion entstehenden Aminogruppen durch Komplexbildung abzufangen und der Kondensation mit Aldimidgruppen zu entziehen. Stets waren aber die Ausbeuten an flüchtigen Polyaminen schlecht und die Präparate uneinheitlich.

Ein Reduktionsversuch mit Methyliminodiacetonitril CH<sub>3</sub>—N=(CH<sub>2</sub>—CN)<sub>2</sub> machte die negativen Befunde mit II verständlich. In flüssigem NH<sub>3</sub> lieferte die Reaktion nämlich das Triamin CH<sub>3</sub>—N=(CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Methylpiperazin CH<sub>3</sub>—N=(CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>)=NH in etwa gleicher Menge mit je etwa 15% Ausbeute. Wenn wir annehmen, dass auch die beiden Hälften von II je zu Triamin und Piperazin im Verhältnis von 1:1 reduziert werden, berechnet sich für das zu erhaltende Polyamingemisch 25% Hexamin I; 25% Äthylendipiperazin und 50% Piperazyl-äthyl-triamin. Der grösste Teil von II wird aber nur teilweise reduziert und bleibt dann bei der Extraktion der stark alkalischen Lösung mit Dioxan (s. exp. Teil) in der wässrigeren Phase.

Einige Reduktionen von II wurden auch in Essigsäureanhydrid mit Platinoxid als Katalysator<sup>6)</sup> durchgeführt. Hier waren die Ausbeuten an Polyamingemisch besonders schlecht, und dieses wies ein besonders hohes Äquivalentgewicht auf, was auf starke Cyclisierung schliessen lässt. Vergeblich waren auch die Reduktionsversuche von II mit LiAlH<sub>4</sub> in Tetrahydro-furan. Dabei entstehen schwerlösliche Anlagerungsprodukte an unvollständig reduziertes Tetranitril.

b) Das Tetraphtalid IV der gesuchten Verbindung I wurde schliesslich durch Kondensation von β, β'-Diphtalimid-diäthylamin(III) mit Dibromäthan erhalten:

<sup>1)</sup> F. P. 831985; C 1939, I, 3960.

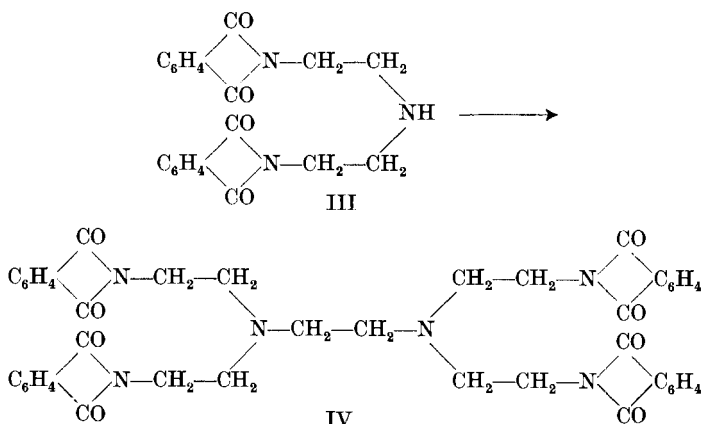
<sup>2)</sup> J. Schwegler & H. Adkins, Am. Soc. 61, 3500 (1939).

<sup>3)</sup> R. Schröter, Angew. Ch. 54, 256 (1941).

<sup>4)</sup> A. A. Pavlic & H. Adkins, Am. Soc. 68, 1471 (1946).

<sup>5)</sup> R. Cornubert & J. Phéllisse, C. r. 229, 460 (1949).

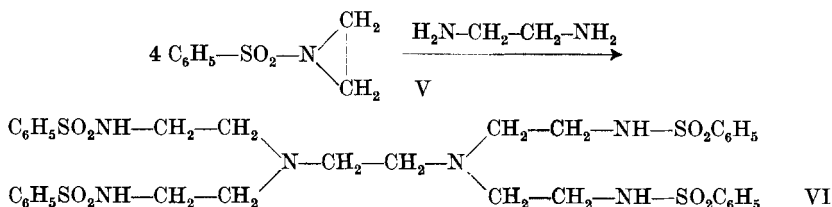
<sup>6)</sup> Nach R. Adams, s. Org. Synth. I, 466.



Das Diphtalid III ist schon von *Mann*<sup>1)</sup> beschrieben worden und wurde nach seinen Angaben aus Diäthanolamin über  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthylamin, welches mit Phtalimidkalium umgesetzt wurde, gewonnen. Direkt ausgehend von Diäthylentriamin konnten wir III nicht erhalten.

Die Verseifung von IV mit konz. HCl lieferte das Pentahydrochlorid des Hexamins I, dessen Neutralisationskurve mit NaOH mit den Erwartungen genau übereinstimmte. In einem tief liegenden Puffergebiet unterhalb von  $\text{pH} = 3$  wird das erste Proton abgegeben und es entsteht das Tetraammoniumion, welches seine 4 Protonen dann erst oberhalb  $\text{pH} = 8$  in einem einzigen Puffergebiet verliert. Das Hexamin I ist also in der Tat eine vierprotonige starke Base. Ein fünftes Proton wird erst im stark sauren Gebiet aufgenommen.

c) In den Laboratorien der *Bayer-Werke* in Leverkusen wurde ebenfalls an der Herstellung des Hexamins I gearbeitet<sup>2)</sup>. Sein Benzolsulfosäure-Derivat VI wurde dabei durch Kondensation des Benzolsulfo-äthylenimides (V)<sup>3)</sup> mit Äthylendiamin erhalten:



Die Verseifung von VI mit starker Schwefelsäure geht glatt, hingegen ist die Abscheidung des Hexamins mit Alkali eine äusserst mühsame Operation, da dabei riesige Mengen von Salzen entstehen,

1) *F. G. Mann, Soc. 1934, 464.*

2) Herrn Direktor *Otto Bayer* möchten wir bestens für die Übernahme dieser Aufgabe danken.

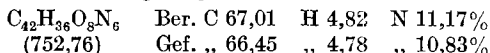
3) *D. R. P. 695331, J. Nelles, E. Tietze & O. Bayer.*

welche das Amin I hartnäckig festhalten. Das schliesslich in grösserer Menge isolierte Produkt und sein mit HCl dargestelltes Pentahydrochlorid stimmte in allen Eigenschaften mit dem in Zürich nach der Methode b erhaltenen überein.

### Experimenteller Teil.

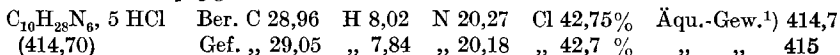
Reduktionsversuche: Die Hydrierungen von II wurden in einem heizbaren Rühr-autoklaven aus Chromstahl ausgeführt. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde das Lösungsmittel (meistens fl. Ammoniak) weggedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung in einer Druckflasche mit  $H_2S$  behandelt, um die Schwermetalle zu entfernen (zugesetztes Kobalt, Nickel vom in Lösung gegangenen Katalysator). Nun wurde erneut konzentriert, die Lösung mit fester NaOH versetzt und die Amine mit Dioxan ausgezogen. Die Dioxanlösung wurde mit fester NaOH entwässert, das Lösungsmittel entfernt und die Polyamine im Hochvakuum destilliert. Anschliessend wurde in einer Kolonne mit grossem Rücklaufverhältnis fraktioniert.

N, N, N', N'-Tetrakis-( $\beta$ -phtalimidoäthyl)-äthylendiamin (IV): 9 g des reinen, aus Äthanol umkristallisierten Diphthalides III vom Smp. 174—176° wurden mit 1,16 g Dibromäthan gut gemischt und in einem Druckrohr während 1½ Std. auf 180—190° erhitzt. Das zusammengesinterte, braune Reaktionsprodukt wurde dann pulverisiert und mit 96-proz. und weiter mit absolutem Alkohol erschöpfend ausgekocht und extrahiert. Der unlösliche Rückstand vom Smp. 193—196° wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Methanol umkristallisiert und über  $P_2O_5$  getrocknet. Das reine Produkt schmilzt bei 195—197°. Die Ausbeute betrug 1,4 g oder 30% der Theorie.



Die Kondensation von III mit Dibromäthan wurde auch in Lösungsmitteln, nämlich in Cyclohexanon und in Dimethylformamid, versucht. Dabei bildeten sich aber Nebenprodukte.

Hexamin I aus dem Tetraphtalimid IV: 1,9 g des Tetraphtalimides wurden mit 15 ml konz. HCl in einem Bombenrohr 5 Std. auf 150—170° erhitzt. Bei kürzerer Dauer oder niedrigerer Temperatur ist die Hydrolyse unvollständig. Nach dem Öffnen der erkalteten Rohre wurde die ausgefallene Phtalsäure abfiltriert und die Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand kann aus 80-proz. Alkohol umkristallisiert werden, wobei das Pentahydrochlorid des Hexamins in farblosen Nadeln erhalten wird, die bei 100° über  $P_2O_5$  getrocknet wurden.



Benzolsulfo-äthylenimid (V): In eine Lösung von 90 g Äthylenimin in 1120 ml 2-n. NaOH wurde unter kräftigem Rühren bei 0—5° ziemlich rasch 352 g reines Benzolsulfochlorid eingetropft. Das Imid fällt dabei in erbsengrossen Körnern aus, die noch Benzolsulfochlorid eingeschlossen enthalten. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt, das Produkt unter etwas Mutterlauge in einem Mörser zu feinem Pulver zerrieben, dieses wieder aufgeschlämmt und über Nacht bei 0° weitergerührt. Dann wurde erneut filtriert, mit viel Wasser gewaschen, abgepresst und im Vakuumexsikkator bei 0° über  $CaCl_2$  und dann über  $P_2O_5$  getrocknet. Das staubtrockene Produkt ist bis auf eine geringe Trübung in Benzol löslich.

Tetra-Additionsverbindung VI: 219,6 g (1,2 Mol) des Imides V wurden in 250 ml absolutem Benzol gelöst (die Trübung wurde durch Filtration entfernt) und innerhalb 40 Min. bei 20—25° unter Rühren mit einer Mischung von 0,25 Mol wasserfreiem Äthylendiamin und 50 ml Benzol tropfenweise versetzt. Nach anfänglicher Trübung wird wieder eine klare, hellgelbe Lösung erhalten. Es wurde 4½ Std. bei 20° weitergerührt, wobei sich das Addukt langsam in schweren Kristallen abschied. Schliesslich wurde noch

<sup>1)</sup> Das Pentahydrochlorid verbraucht bis zum grossen pH-Sprung 1 Formel-Gew. NaOH,

45 Std. bei 30° unter Rühren gehalten, dann kalt abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Derart wurden 168,9 g (84,8% d.Th.) der Additionsverbindung vom Smp. 144,5–146,5° in schneeweissen Kristallen erhalten. Für die Analyse wurde aus der zehnfachen Menge Dioxan umkristallisiert und bei 100° über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Smp. 148–149°.

$C_{34}H_{44}O_8N_6S_4$  Ber. C 51,48 H 5,60 N 10,60 S 16,18% Mol.-Gew. 792,8  
Gef. „ 51,53 „ 5,60 „ 10,24 „ 16,40% „ „ 770 ( $\pm 10\%$ )

Hexamin I aus VI: 422 g des aus Dioxan umkristallisierten Adduktes wurden in einer Mischung von 160 ml Wasser und 635 g konz. reiner Schwefelsäure durch 7stündiges Erwärmen auf 150° unter gutem Rühren verseift. Nach dem Erkalten bilden sich zwei Schichten, von denen die eine bisweilen erstarrt. Es wurde vorsichtig mit 400 ml Wasser versetzt und dann mit NaOH stark alkalisch gemacht. Da sich das Amin meist nicht an der Oberfläche des Salzbreies ausscheidet, wurde nun im Vakuum weitgehend eingedampft und die Salzmasse mit gekühltem Alkohol mehrmals ausgezogen. Das Natriumsalz der Benzolsulfosäure wird dabei auch gelöst, fällt aber beim Abkühlen der Extrakte auf –20° weitgehend wieder aus. Es wurde abgekühlt, filtriert, der Alkohol entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Das reine Hexamin stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, Sdp. 139–143°/0,06 mm,  $n_D^{20} = 1,5104$ .

$C_{10}H_{28}N_6$  (232,4) Ber. N 36,18% Gef. N 36,34; 36,04%

Beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung des Hexamins entsteht das oben beschriebene Pentahydrochlorid.

#### SUMMARY.

Two methods are described for the preparation of the hexamine of formula I:

1. Condensation of bis-(phtalimido-ethyl)-amine (III) with 1,2-dibromoethan and hydrolysis of the product.

2. Condensation of benzenesulfoethylene-imide (V) with ethylenediamine and saponification in  $H_2SO_4$ .

The hexamine was, however, not obtained by hydrogenation of ethylene-diamine-tetraaceto-nitril (II).

Leverkusen, *Bayer-Werk*,  
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 293. Über den Mechanismus des enzymatischen Abbaues von Pektinstoffen verschiedenen Veresterungsgrades

von J. Solms, H. Deuel und L. Anyas-Weisz.

(10. X. 52.)

Das die glykosidischen Bindungen von Pektinstoffen hydrolysierende Enzym Pektinase<sup>1)</sup> (Polygalakturonase) kommt in Mikroorganismen, Pilzen und höheren Pflanzen vor, meist in Begleitung von anderen Enzymen, wobei vor allem Pektase, welche die Methoxylgruppen der Pektinstoffe abzuspalten vermag, von Bedeutung ist. Pektinasepräparate weisen je nach Herkunft verschiedene Eigenschaften auf und enthalten mög-

<sup>1)</sup> Z. I. Kertesz, *The Pectic Substances*, Interscience Publ., New York, N. Y., 1951, S. 333ff.