

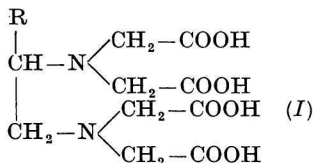
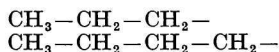
Neue Komplexane (XIV) Die 1,2-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure und das polarographische Studium ihrer Komplexe mit den Lanthaniden und einigen zweiwertigen Kationen als Zentralatome

V. NOVÁK, J. LUČANSKÝ, J. MAJER

*Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät der Komenský-Universität,
Bratislava*

Als partiellen Bestandteil des komplexen Studiums des Einflusses von *n*-Alkylsubstituenten in einer Reihe neuer komplexbildender Reagenzien vom Typ der von der EDTA abgeleiteten 1,2-Diaminoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure werden polarographisch die komplexbildenden Eigenschaften der 1,2-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure durch Bestimmung der logarithmischen Werte der Stabilitätskonstanten mit den Lanthaniden und einigen weiteren Zentralatomen (Pb, Cu, Mn, Co, Zn) studiert. Nach den Messungsergebnissen bildet die DBUTA* im Vergleich mit der EDTA und der PDTA** stabilere Komplexe. Infolgedessen kann dieses neue Komplexan als das bisher stärkste komplexbildende Reagens in der Reihe der 1,2-Diaminoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren angesehen werden.

In der letzten Zeit lenkten wir unsere Aufmerksamkeit auf das Studium der Veränderungen der komplexbildenden Eigenschaften einer Gruppe von chelatbildenden Stoffen, abgeleitet von der EDTA durch Substitution des Wasserstoffs in der die Stickstoffatome des Äthylendiamins verbindenden Kohlenwasserstoffkette durch *n*-Alkyle, das bedeutet einer Reihe von Komplexanen vom Typ der 1,2-Diaminoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure, die man mit folgender allgemeiner Formel charakterisieren kann:

worin R: CH₃—CH₂—

Wir vermuten, daß wir auf Grund eines systematischen Studiums der angeführten Derivate, und dies besonders im Zusammenhang mit weiteren, von uns zur Zeit studierten Reihen chelatbildender Stoffe, mit deren Synthese und Studium ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften wir uns gegenwärtig beschäftigen, grundle-

*Benutzte Abkürzungen:** DBUTA 1,2-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure,** PDTA 1,2-Diaminopropan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure.

gendere allgemeine Schlußfolgerungen bei der Lösung der Beziehungen zwischen Komplexbildung und Struktur der Stoffe vom Komplexantyp werden machen können.

An dieser Stelle möchten wir erwähnen, daß wir die Phenyläthylendiamin-*-N,N,N',N'*-tetraessigsäure als Arylderivat des EDTA-Typen (I) nicht in diese Reihe der Komplexane eingliederten, da wir die Ergebnisse des Studiums ihrer chelatbildenden Eigenschaften, die wir gegenwärtig für den Druck vorbereiten, im Zusammenhang mit weiteren Arylderivaten der EDTA anführen.

In der vorliegenden Arbeit beschäftigen wir uns mit der Darstellung und Bewertung der komplexbildenden Eigenschaften der 1,2-Diaminobutan-*-N,N,N',N'*-tetraessigsäure auf Grund der polarographischen Bestimmung der logarithmischen Werte der Stabilitätskonstanten ihrer Chelate in Lösung unter definierten Bedingungen [$I = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ\text{C}$]. Als Zentralatome benutzten wir wie in unseren vorangehenden Arbeiten die Lanthanide und einige Vertreter der Schwermetalle — Cu, Pb, Mn, Co und Zn. In einer der folgenden Publikationen werden wir ein abschliessendes Studium über weitere der oben erwähnten Komplexane veröffentlichen: 1,2-Diaminopentan-*-N,N,N',N'*-tetraessigsäure und 1,2-Diaminohexan-*-N,N,N',N'*-tetraessigsäure (I).

Die DBUTA wurde nach vorangehender Beurteilung der Darstellungsmethoden der Komplexane in einer Vierstufensynthese dargestellt. Dabei gingen wir vom Propionaldehyd aus und gelangten über α -Aminobutyronitrilhydrochlorid und 1,2-Diaminobutan zur DBUTA. Propionaldehyd stellten wir nach [1] dar und führten ihn nach der Methode von N. Zelinsky und G. Stadnikoff [2] in das Hydrochlorid des α -Aminobutyronitrils über. Wir können feststellen, daß der Schwerpunkt der gesamten Synthese der DBUTA die Frage nach der geeignetsten Darstellung des 1,2-Diaminobutans und die Durchführung der Kondensation in die Tetraessigsäure ist. In der Literatur werden einige mehr oder weniger geeignete Arbeitsanleitungen für die Darstellung des 1,2-Diaminobutans angegeben [3–5]. E. Strack und H. Schwaneberg [3] hydrieren α -Aminobutyronitrilhydrochlorid mit Natrium im alkoholischen Milieu oder mittels Palladiumschwarz als Katalysator, während W. Hawkins und B. Biggs [4] zuerst den acetylierten, über Cyanhydrin dargestellten α -Aminobutyronitril mit Raney-Nickel unter hohem Druck, bei 150°C zum 2-Methyl-4-äthyl-dihydroimidazol als Zwischenprodukt hydrieren, aus welchem sie durch nachfolgende Hydrolyse 1,2-Diaminobutan als freie Base gewinnen. Mit Hinblick auf die fast allgemein gültigen Schwierigkeiten bei der Darstellung des 1,2-Diamins erwies sich nach Vorversuchen die Synthese nach M. Freifelder und R. Hasbrouck [5] als die ökonomischste. Diese Methode ist begründet auf die katalytische Hydrierung des α -Aminobutyronitrilhydrochlorids mittels PtO_2 bei niedrigem Druck, bei Raumtemperatur, im Milieu einer äthanolischen HCl-Lösung. Es entsteht das Hydrochlorid des 1,2-Diaminobutans. Bei der Durchführung der Kondensationsreaktion des 1,2-Diaminobutans zur Essigsäure bewährte sich bei uns am besten die Kondensation mit chloressigsaurem Natrium im alkalischen Milieu bei Raumtemperatur.

Die Logarithmen der Stabilitätskonstanten der normalen Komplexe der Lanthanide und des Cu, Pb, Mn Co, Zn bestimmten wir mittels Studium der Austausch-Gleichgewichtssysteme. Zu ihrer Berechnung wurde der potentiometrisch gemessene Wert für den Cadmiumkomplex [6] benutzt:

$$\log K_{\text{CdX}} = 18,06 \pm 0,02 [I = 0,10 (\text{KNO}_3); t = 20^\circ\text{C}].$$

Da die Methodik der polarographischen Bestimmung der Stabilitätskonstanten in den vorangegangenen Arbeiten eingehend beschrieben wurde, beschränken wir uns im experimentellen Teil nur auf die Synthese der DBUTA und auf die wichtigsten Bemerkungen zu den übersichtlich angeordneten Messungsergebnissen.

Experimenteller Teil

*Darstellung der 1,2-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure*

Darstellung des α -Aminobutyronitrils

Die gesättigte wässrige Lösung von 390 g Ammoniumchlorid wird mit einer Lösung von 377 g Propionaldehyd in 3250 ml Äthyläther in einer dickwandigen Flasche von 15 L Inhalt überschichtet. Dem Reaktionsgemisch wird allmählich ungefähr innerhalb 45 Minuten eine Lösung von 455 g KCN in 975 ml Wasser zugegeben. Das Gemisch wird anschließend ca 4 Stunden geschüttelt, die Ätherphase abgetrennt, über CaCl_2 getrocknet und filtriert. Aus der Ätherphase wird das α -Aminobutyronitrilhydrochlorid durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff in Form eines weissen Niederschlages gewonnen. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag mit ca 200 ml Äthyläther gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Ausbeute: 155 g (20 %).

Darstellung des 1,2-Diaminobutans

In einem 500 ml Druckgefäß werden 24 g des α -Aminobutyronitrilhydrochlorids in 300 ml Äthylalkohol gelöst und allmählich 26 g 36 % HCl zugegeben. Nach Zugabe des PtO_2 -Katalysators [7] wird das Gemisch in einer Tiefdruck-Hydrierungsapparatur bei Raumtemperatur unter fortwährendem Schütteln hydriert. Nach Beendigung der Hydrierung wird der Katalysator abfiltriert, die äthanolische Lösung des Diamindihydrochlorids im Vakuum eingengt und durch Einwirken einer NaOH-Lösung das 1,2-Diaminobutan als freie Base gewonnen. Das Diamin wird mit Chloroform extrahiert und nach dessen Entfernung mittels Vakuumdestillation die Fraktion des 1,2-Diaminobutans isoliert. Ausbeute: 12 g (68 %).

Darstellung der DBUTA

Zu 33 g Chloressigsäure p. a. in 20 ml destilliertem Wasser werden unter intensivem Rühren und Kühlen tropfenweise 28 g NaOH p. a. in 60 ml Wasser innerhalb von 1,5 Stunden zugegeben. Dabei kommt es zur Ausscheidung von festem chloressigsäurem Natrium. Dem Reaktionsgemisch werden 5 g 1,2-Diaminobutan zugegeben und nach gründlichem Mischen 7 Tage bei Raumtemperatur unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen. Dann wird die Lösung filtriert, unter intensivem Kühlen und Rühren wird tropfenweise konz. H_2SO_4 p. a. bis zum pH 1–2 zugegeben und das Gemisch in dem Kühltisch gestellt. Der ausgeschiedene mikrokristalline Stoff wird nach dem Abfiltrieren nacheinander mit kaltem Wasser, wasserfreiem Äthanol und Äthyläther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 14 g (77 %).

Ergebnisse der Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$ ($M = 320,30$)

Theoret.:	44,97 % C,	6,29 % H,	8,75 % N;
Exper.:	44,86 % C,	6,26 % H,	8,71 % N.

Reinheit des Stoffes nach der potentiometrischen Neutralisationstiteration: 99,8 %.

Polarographische Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Chelate der DBUTA

Die Bestimmung der Logarithmen der Stabilitätskonstanten wurde anhand von polarographischen Studien der Austausch-Gleichgewichtssysteme durchgeführt. Für die Herstellung der Lösungen wurde die umkristallisierte DBUTA in Form einer 0,01 M Lösung des Dinatriumsalzes benutzt. Die polarographischen Kurven der einzelnen Systeme (Abb. 1) wurden mit Hilfe eines Polarographen LP-60 (Laboratorní přístroje, n. p., Praha) registriert, bei einer Empfindlichkeit des Registriergerätes von $1 \cdot 10^{-9}$ A pro Teilstrich der Skala und mit der übrigen polarographischen Schaltung, in 0,1 M-KNO₃ (Grundelektrolyt und Regulierung der Ionenstärke), gegen eine abgetrennte 0,1 N Kalomelektrode, in einem auf 20 °C temperierten Gefäß. Die Kapillarkonstanten der Quecksilbertropfelektrode: mittlere Durchflußgeschwindigkeit $m = 2,49$ mg Hg/S, Tropf-

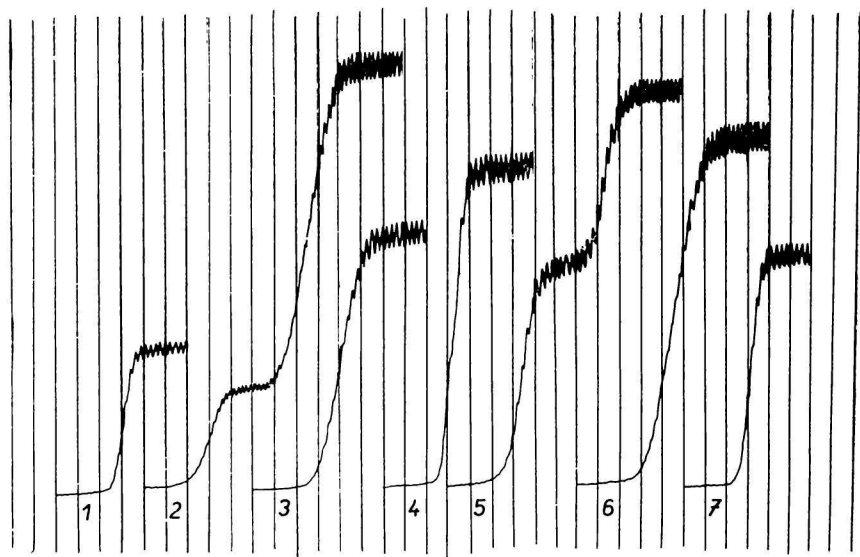


Abb. 1. Polarographische Kurven ausgewählter Gleichgewichtssysteme der DBUTA mit den Lanthaniden bzw. zweiwertigen Kationen.

1. Gleichgewichtssystem Gd—Pr—DBUTA, Verhältnis der Bestandteile 1 : 1 : 1 (Tab. 1, System 3), $\log K_R = -0,55 \pm 0,04$; 2. Gleichgewichtssystem Cu—Cd—DBUTA, Verhältnis der Bestandteile 1 : 5 : 1 (Tab. 4, System 7), $\log K_R = -2,51 \pm 0,08$; 3. Gleichgewichtssystem Cd—Gd—DBUTA, Verhältnis der Bestandteile 1 : 1 : 1 (Tab. 1, System 6), $\log K_R = +0,49 \pm 0,04$; 4. Gleichgewichtssystem Cd—Tb—DBUTA, Verhältnis der Bestandteile 1 : 1 : 1 (Tab. 1, System 7), $\log K_R = +0,97 \pm 0,05$; 5. Gleichgewichtssystem Eu—Gd—DBUTA, Verhältnis der Bestandteile 1 : 1 : 1 (Tab. 1, System 3I), $\log K_R = +0,18 \pm 0,03$; 6. Gleichgewichtssystem Pb—Lu—DBUTA, Verhältnis der Bestandteile 1 : 1 : 1 (Tab. 1, System 25), $\log K_R = +1,72 \pm 0,08$; 7. Gleichgewichtssystem Cd—Sm—DBUTA, Verhältnis der Bestandteile 1 : 1 : 1 (Tab. 1, System 5), $\log K_R = +0,19 \pm 0,03$.

zeit $t_1 = 3,0 S$ (in 0,1 M-KNO₃, bei einer Höhe der Quecksilbersäule von $h_{Hg} = 70,0$ cm und dem Potential einer 0,1 N Kalomelelektrode). Der pH-Wert wurde auf dem Gerät

Tabelle 1

Grundlegende Gleichgewichtskonstanten und Charakteristiken der Austausch-Gleichgewichtssysteme mit den Lanthaniden

$[I = 0,10 \text{ (KNO}_3\text{)}; t = 20^\circ \text{C}]$

Nr.	Me $\rightarrow$ Me'	[Me] _c : [Me'] _c : [Y] _c 10 ³			[Me]	[MeY]	[Me']	[Me'Y]	pH	log K_R
		Gleichgewichtskonzentration $\cdot 10^4$								
1	Cd $\rightarrow$ La	1	1	1	1,57	8,43	8,43	1,57	4,28	-1,46 $\pm$ 0,07
2	Cd $\rightarrow$ Ce	1	1	1	2,59	7,41	7,41	2,59	4,26	-0,91 $\pm$ 0,05
3	Cd $\rightarrow$ Pr	1	1	1	3,46	6,54	6,54	3,46	4,26	-0,55 $\pm$ 0,04
4	Cd $\rightarrow$ Nd	1	1	1	4,17	5,83	5,83	4,17	4,26	-0,30 $\pm$ 0,04
5	Cd $\rightarrow$ Sm	1	1	1	5,53	4,47	4,47	5,53	4,27	+0,19 $\pm$ 0,03
6	Cd $\rightarrow$ Gd	1	1	1	6,38	3,62	3,62	6,38	4,26	+0,49 $\pm$ 0,04
7	Cd $\rightarrow$ Tb	1	1	1	7,53	2,47	2,47	7,53	4,26	+0,97 $\pm$ 0,05
8	Cd $\rightarrow$ Dy	1	1	1	8,42	1,58	1,58	8,42	4,26	+1,45 $\pm$ 0,07
9	Cd $\rightarrow$ Ho	1	1	1	8,85	1,15	1,15	8,85	4,28	+1,78 $\pm$ 0,09
10	Cd $\rightarrow$ Er	1	1	1	9,17	0,83	0,83	9,17	4,29	+2,09 $\pm$ 0,12
11	Cd $\rightarrow$ Tm	1	1	1	9,45	0,55	0,55	9,45	4,29	+2,47 $\pm$ 0,17
12	Pb $\rightarrow$ La	1	5	1	0,93	9,07	49,07	0,93	4,18	-2,71 $\pm$ 0,10
13	Pb $\rightarrow$ Ce	1	5	1	1,70	8,30	48,30	1,70	4,24	-2,14 $\pm$ 0,06
14	Pb $\rightarrow$ Pr	1	5	1	2,28	7,72	47,72	2,28	4,09	-1,85 $\pm$ 0,05
15	Pb $\rightarrow$ Nd	1	5	1	3,10	6,90	46,90	3,10	4,01	-1,53 $\pm$ 0,04
16	Pb $\rightarrow$ Sm	1	1	1	2,40	7,60	7,60	2,40	4,15	-1,00 $\pm$ 0,05
17	Pb $\rightarrow$ Eu	1	1	1	2,69	7,31	7,31	2,69	4,10	-0,87 $\pm$ 0,05
18	Pb $\rightarrow$ Gd	1	1	1	3,05	6,95	6,95	3,05	4,27	-0,72 $\pm$ 0,04
19	Pb $\rightarrow$ Tb	1	1	1	4,32	5,68	5,68	4,32	4,13	-0,24 $\pm$ 0,04
20	Pb $\rightarrow$ Dy	1	1	1	5,55	4,45	4,45	5,55	4,14	+0,19 $\pm$ 0,03
21	Pb $\rightarrow$ Ho	1	1	1	6,41	3,59	3,59	6,41	4,14	+0,50 $\pm$ 0,04
22	Pb $\rightarrow$ Er	1	1	1	7,21	2,79	2,79	7,21	4,15	+0,82 $\pm$ 0,04
23	Pb $\rightarrow$ Tm	1	1	1	8,09	1,91	1,91	8,09	4,16	+1,25 $\pm$ 0,06
24	Pb $\rightarrow$ Yb	1	1	1	8,57	1,43	1,43	8,57	4,12	+1,55 $\pm$ 0,07
25	Pb $\rightarrow$ Lu	1	1	1	8,79	1,21	1,21	8,79	4,08	+1,72 $\pm$ 0,08
26	Eu $\rightarrow$ La	1	5	1	2,43	7,57	47,57	2,43	4,22	-1,79 $\pm$ 0,04
27	Eu $\rightarrow$ Ce	1	1	1	1,97	8,03	8,03	1,97	4,22	-1,22 $\pm$ 0,06
28	Eu $\rightarrow$ Pr	1	1	1	2,78	7,22	7,22	2,78	4,24	-0,83 $\pm$ 0,04
29	Eu $\rightarrow$ Nd	1	1	1	3,38	6,62	6,62	3,38	4,29	-0,58 $\pm$ 0,04
30	Eu $\rightarrow$ Sm	1	1	1	4,66	5,34	5,34	4,66	4,30	-0,12 $\pm$ 0,03
31	Eu $\rightarrow$ Gd	1	1	1	5,52	4,48	4,48	5,52	4,23	+0,18 $\pm$ 0,03
32	Eu $\rightarrow$ Tb	1	1	1	6,79	3,21	3,21	6,79	4,20	+0,65 $\pm$ 0,04
33	Eu $\rightarrow$ Dy	1	1	1	7,72	2,28	2,28	7,72	4,29	+1,06 $\pm$ 0,05
34	Eu $\rightarrow$ Ho	1	1	1	8,32	1,68	1,68	8,32	4,22	+1,39 $\pm$ 0,06
35	Eu $\rightarrow$ Er	1	1	1	8,74	1,26	1,26	8,74	4,25	+1,68 $\pm$ 0,08
36	Eu $\rightarrow$ Tm	1	1	1	9,16	0,84	0,84	9,16	4,29	+2,08 $\pm$ 0,11
37	Eu $\rightarrow$ Yb	1	1	1	9,45	0,55	0,55	9,45	4,17	+2,47 $\pm$ 0,17
38	Cu $\rightarrow$ Tb	1	1	1	1,50	8,50	8,50	1,50	4,12	-1,51 $\pm$ 0,07
39	Cu $\rightarrow$ Dy	1	1	1	2,17	7,83	7,83	2,17	4,12	-1,11 $\pm$ 0,05
40	Cu $\rightarrow$ Ho	1	1	1	2,90	7,10	7,10	2,90	4,16	-0,78 $\pm$ 0,04
41	Cu $\rightarrow$ Er	1	1	1	3,64	6,36	6,36	3,64	4,15	-0,49 $\pm$ 0,04
42	Cu $\rightarrow$ Tm	1	1	1	4,90	5,10	5,10	4,90	4,13	-0,04 $\pm$ 0,03
43	Cu $\rightarrow$ Yb	1	1	1	5,74	4,26	4,26	5,74	4,24	+0,26 $\pm$ 0,03
44	Cu $\rightarrow$ Lu	1	1	1	6,11	3,89	3,89	6,11	4,21	+0,39 $\pm$ 0,04

PHM-4 der Firma Radiometer, Dänemark, mit dem System: hochohmige Glaselektrode—gesättigte Kalomelelektrode, bei 20 °C gemessen.

Die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichtssysteme, 44 bei den Lanthaniden und 9 bei den zweiwertigen Zentralatomen, sind zusammen mit den übrigen Charakteristiken übersichtlich in Tab. 1 und 4 angeordnet. Auf Grund dieser Werte wurden nach den Schemen der Messungen 1—3 die Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten, angeführt in Tab. 2 und 5 errechnet. Zur Ausrechnung der resultierenden Logarithmen der Stabilitätskonstanten, zusammengefaßt in Tab. 3 und 6, wurde die potentiometrisch bestimmte Stabilitätskonstante des Cadmiumkomplexes der DBUTA [6] benutzt:

$$\log K_{\text{CdY}} = 18,06 \pm 0,02 \quad [I = 0,10 \text{ (KNO}_3\text{)}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}].$$

Tabelle 2

Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten mit Hinblick auf Cd bei DBUTA mit den Lanthaniden

System Me → Me'	log K_R des Systems bezogen auf Cd	System Me → Me'	log K_R des Systems bezogen auf Cd
Cd → La	$-1,48 \pm 0,13$	Cd → Tb	$+0,96 \pm 0,08$
Cd → Ce	$-0,91 \pm 0,12$	Cd → Dy	$+1,42 \pm 0,08$
Cd → Pr	$-0,57 \pm 0,11$	Cd → Ho	$+1,74 \pm 0,10$
Cd → Nd	$-0,29 \pm 0,10$	Cd → Er	$+2,05 \pm 0,12$
Cd → Sm	$+0,19 \pm 0,08$	Cd → Tm	$+2,46 \pm 0,15$
Cd → Eu	$+0,32 \pm 0,08$	Cd → Yb	$+2,76 \pm 0,14$
Cd → Gd	$+0,49 \pm 0,08$	Cd → Lu	$+2,91 \pm 0,15$

Tabelle 3

Stabilitätskonstanten der Chelate der DBUTA mit den Lanthaniden, verglichen mit den entsprechenden Komplexen der PDTA und EDTA

Me	log $K_{\text{Me}} [I = 0,10 \text{ (KNO}_3\text{)}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$		
	DBUTA	PDTA [8]	EDTA [9, 10]
La	$16,58 \pm 0,15$	16,42	$15,66 \pm 0,05$
Ce	$17,15 \pm 0,14$	16,79	$16,14 \pm 0,05$
Pr	$17,49 \pm 0,13$	17,17	$16,56 \pm 0,05$
Nd	$17,77 \pm 0,12$	17,54	$16,77 \pm 0,05$
Sm	$18,25 \pm 0,10$	17,97	$17,30 \pm 0,05$
Eu	$18,38 \pm 0,10$	18,26	$17,51 \pm 0,06$
Gd	$18,56 \pm 0,10$	18,21	$17,53 \pm 0,05$
Tb	$19,03 \pm 0,10$	18,64	$18,09 \pm 0,05$
Dy	$19,48 \pm 0,10$	19,05	$18,46 \pm 0,05$
Ho	$19,80 \pm 0,12$	19,30	
Er	$20,11 \pm 0,14$	19,61	$19,01 \pm 0,06$
Tm	$20,52 \pm 0,17$	20,08	$19,48 \pm 0,06$
Yb	$20,87 \pm 0,16$	20,25	$19,67 \pm 0,07$
Lu	$20,97 \pm 0,17$	20,56	$19,99 \pm 0,07$

Tabelle 4

Grundlegende Gleichgewichtskonstanten und Charakteristiken der Austausch-Gleichgewichtssysteme mit zweiwertigen Kationen

$[I = 0,10 \text{ (KNO}_3\text{)}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$

Nr.	Me $\rightarrow$ Me'	[Me] _c : [Me'] _c : [Y] _c 10 ³			[Me]	[MeY]	[Me']	[Me'Y]	pH	log K_R
					Gleichgewichtskonzentration 10 ⁴					
1	Cd $\rightarrow$ Pb	1	1	1	8,00	2,00	2,00	8,00	4,28	+1,20 $\pm$ 0,05
2	Cd $\rightarrow$ Zn	1	1	1	5,47	4,53	4,53	5,47	4,22	+0,16 $\pm$ 0,03
3	Cd $\rightarrow$ Co	1	1	1	4,96	5,04	5,04	4,96	4,29	-0,01 $\pm$ 0,03
4	Cd $\rightarrow$ Mn	1	5	1	1,30	8,70	48,70	1,30	4,25	-2,40 $\pm$ 0,07
5	Pb $\rightarrow$ Zn	1	1	1	2,34	7,66	7,66	2,34	4,25	-1,03 $\pm$ 0,05
6	Pb $\rightarrow$ Co	1	1	1	1,99	8,01	8,01	1,99	4,26	-1,21 $\pm$ 0,06
7	Cu $\rightarrow$ Cd	1	5	1	1,16	8,84	48,84	1,16	4,24	-2,51 $\pm$ 0,08
8	Cu $\rightarrow$ Pb	1	1	1	1,83	8,17	8,17	1,83	4,16	-1,30 $\pm$ 0,06
9	Cu $\rightarrow$ Zn	1	5	1	1,41	8,59	48,59	1,41	4,16	-2,33 $\pm$ 0,07

Tabelle 5

Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten bezogen auf Cd bei DBUTA mit zweiwertigen Zentralatomen

DBUTA	log K_R des Gleichgewichtssystems bezogen auf Cd				
	Cd $\rightarrow$ Pb	Cd $\rightarrow$ Zn	Cd $\rightarrow$ Co	Cd $\rightarrow$ Cu	Cd $\rightarrow$ Mn
	+1,20 $\pm$ 0,07	+0,17 $\pm$ 0,07	-0,01 $\pm$ 0,07	+2,50 $\pm$ 0,10	-2,40 $\pm$ 0,07

Tabelle 6

Stabilitätskonstanten der Chelate der DBUTA mit Pb, Zn, Co, Cu, Mn verglichen mit PDTA und EDTA

Me	log K_{Me} [$I = 0,10 \text{ (KNO}_3\text{)}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$]		
	DBUTA	PDTA [8]	EDTA [9, 10]
Pb	19,26 $\pm$ 0,09	18,97	18,20 $\pm$ 0,14
Zn	18,23 $\pm$ 0,09	—	16,66 $\pm$ 0,02
Co	18,05 $\pm$ 0,09	—	16,47 $\pm$ 0,05
Cu	20,56 $\pm$ 0,12	19,94	18,96 $\pm$ 0,14
Mn	15,66 $\pm$ 0,09	—	14,20 $\pm$ 0,20

Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit beschäftigten wir uns mit der Synthese der DBUTA und mit dem Studium ihrer chelatbildenden Eigenschaften in Lösung.

Die DBUTA wurde bisher nicht in der chemischen Literatur beschrieben. In experimentellen Vorversuchen wurden mehrere Methoden ihrer Synthese geprüft.

Dabei erwies sich für die Arbeit im Laboratorium als am besten geeignet die Synthese mit folgendem, schematisch angedeutetem Verlauf: Propionaldehyd $\rightarrow$ α -Aminobutyronitrilhydrochlorid $\rightarrow$ 1,2-Diaminobutan $\rightarrow$ DBUTA.

Auch wenn das Produkt der ersten Stufe, das Hydrochlorid des α -Aminobutyronitrils, im Vergleich mit dem parallel entstehenden Cyanhydrin nur in geringer Ausbeute anfällt (20 %), bietet die angeführte Methode mit der Einfachheit ihrer Durchführung und mit der Möglichkeit der Durchführung im grösseren Umfange Vorteile. Das Endprodukt ist ohne weitere Reinigung für die Bearbeitung geeignet.

Die weiteren zwei Synthesestufen — 1,2-Diaminobutan und DBUTA — ergeben verhältnismäßig sehr hohe Ausbeuten: 68 % bzw. 77 %. Die Reduktion mit Natrium in Äthanol nach E. Strack und H. Schwaneberg [3] erfordert für den optimalen Verlauf sehr verdünnte äthanolische Lösungen des α -Aminobutyronitrilhydrochlorides, abgesehen von der erschwerten Isolierung des 1,2-Diaminobutans und den wesentlich niedrigeren Ausbeuten. Dagegen ermöglicht es die von uns benutzte Art der Darstellung, ohne größere Tendenz zur Bildung von Nebenprodukten das benötigte Diamin in verhältnismäßig hohen Ausbeuten zu gewinnen. Wir stellten fest, daß die häufig durchgeführte Kondensationsreaktion von Diamin und chloressigsäurem Natrium im alkalischen Milieu in der Wärme bei 1,2-Diaminobutan nur 41 % der theoretischen Ausbeute der DBUTA ergibt, während die beschriebene, langwierige Kondensation bei Raumtemperatur Ausbeuten von durchschnittlich 77 % aufweist.

Die komplexbildenden Eigenschaften der DBUTA wurden polarographisch durch Messen der Gleichgewichtskonstanten von 53 Austausch-Gleichgewichtssystemen verfolgt (Abb. 2). Diese Zahl der Systeme als Ganzes im Zusammenhang gesehen

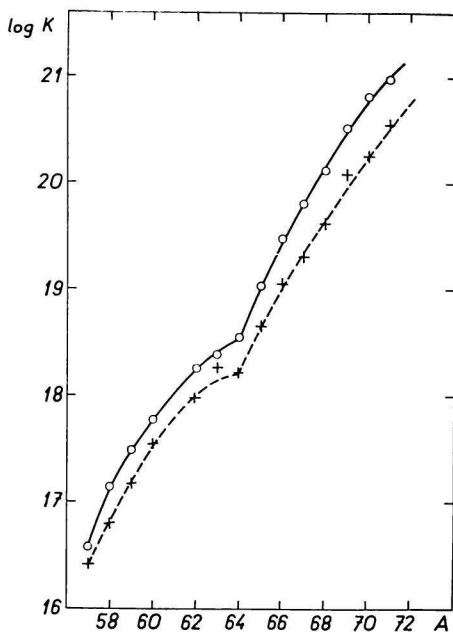
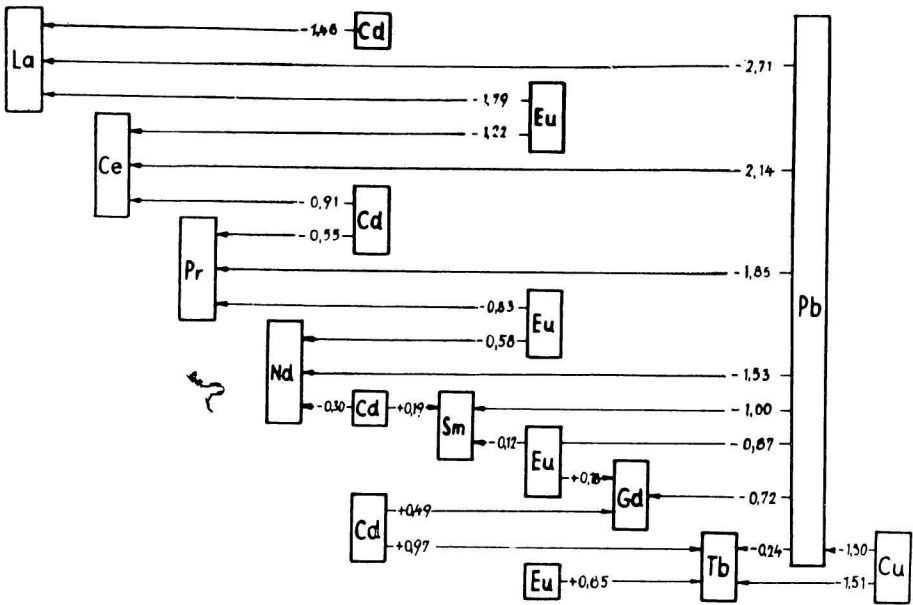
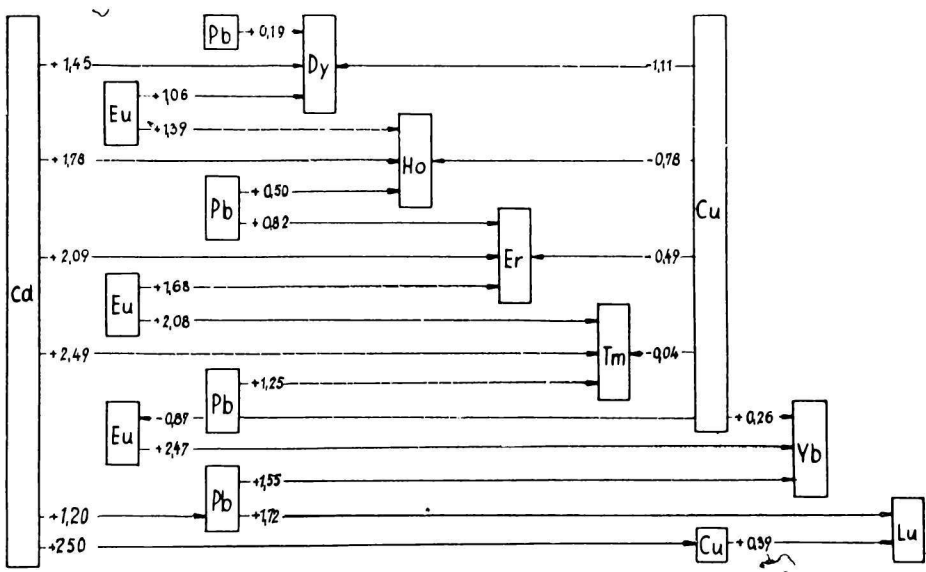


Abb. 2. Abhängigkeit der Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Lanthanidkomplexe mit DBUTA von der Atomzahl der Lanthanide, verglichen mit Werten, veröffentlicht für die Chelate der PDTA [8].
—○—○— DBUTA; —×—×— PDTA.

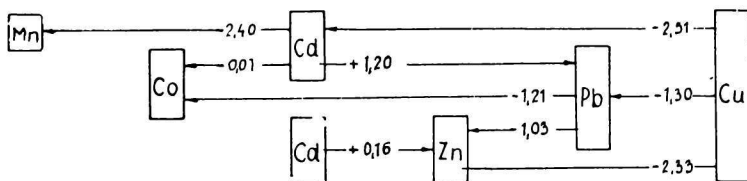


Schema 1. Zusammenstellung der Werte $\log K_R$ der Austausch-Gleichgewichtssysteme der DBUTA mit den Lanthaniden — Teil I (siehe Tab. 1).



Schema 2. Zusammenstellung der Werte $\log K_R$ der Austausch-Gleichgewichtssysteme der DBUTA mit den Lanthaniden — Teil II (siehe Tab. 1).

(Schema 1—3) ermöglicht nicht nur eine vielfache Kontrolle der Ergebnisse, sondern gewährleistet gleichzeitig eine optimale Genauigkeit der bestimmten Logarithmen der Stabilitätskonstanten. Die resultierenden Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Chelate der DBUTA vergleichen wir mit entsprechenden, durch analoge Arbeitsmethoden bestimmten Werten, veröffentlicht für die PDTA [8] und EDTA [9]. Bei unseren Messungen gelangten wir im Rahmen experimenteller Fehler zu den gleichen Ergebnissen. Es muß erwähnt werden, da die Werte der Komplexe der EDTA in Tab. 3 und 6 in Übereinstimmung mit [10] um den Wert $+0,16$ Einheiten des $\log K$ korrigiert wurden.



Schema 3. Zusammenstellung der Werte $\log K_R$ der Austausch-Gleichgewichtssysteme der DBUTA mit zweiwertigen Zentralatomen (siehe Tab. 4).

Auf Grund der Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Chelate der Lanthanide, (Tab. 3, Abb. 2) und des Pb, Cu, Mn, Co, Zn (Tab. 6) kann man eindeutig feststellen, daß aus der angeführten Reihe der 1,2-Diaminoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren bisher die DBUTA die stabilsten Komplexe bildet. Ihre Chelate mit den Lanthaniden sind durchschnittlich um $0,2 - 0,5$ Einheiten des $\log K$ stabiler im Vergleich mit PDTA bzw. um $0,9 - 1,1$ Einheiten des $\log K$ stabiler als die entsprechenden Komplexe der EDTA. Der Unterschied in der Chelatbildung der DBUTA und der EDTA zeigt sich am deutlichsten bei den zweiwertigen Zentralatomen Zn, Co, Cu, Mn, bei denen der Wert $1,5 - 1,6$ Einheiten des $\log K$ zugunsten der DBUTA erreicht. Ein Vergleich dieser relativen Zahlenwerte beweist, daß die Substitution der Methylgruppe (PDTA) durch eine Äthylgruppe (DBUTA) in der Reihe der Komplexane vom Typ (I) noch im hinreichenden Masse auf die Veränderung ihrer komplexbildenden Eigenschaften zugunsten der Stabilitätserhöhung einwirkt.

NOVÉ KOMPLEXANY (XIV)

KYSELINA 1,2-DIAMINOBTÁN-*N,N,N',N'*-TETRAOCTOVÁ A POLAROGRAFICKÉ ŠTÚDIUM JEJ KOMPLEXOV SO ZAMERANÍM NA LANTANIDY A NIEKTORÉ DVOJMOCNÉ KATIÓNY AKO CENTRÁLNE ATÓMY

V. Novák, J. Lučanský, J. Majer

Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava

Ako súčasť komplexného sledovania vplyvu *n*-alkylsubstituentov v rade nových chelátotvorných činidiel typu kyseliny 1,2-diaminoalkán-*N,N,N',N'*-tetraoctovej, odvodených od EDTA, študujú sa polarograficky určovaním hodnôt logaritmov konštant stability

komplexotvorné vlastnosti chelátov kyseliny 1,2-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej (DBUTA) so zameraním na lantanidy a niektoré ďalšie centrálné atómy (Pb, Cu, Mn, Co, Zn).

Najvýhodnejší priebeh syntézy DBUTA v laboratórnom meradle možno znázorniť schémou: propiónaldehyd $\rightarrow$ hydrochlorid α -aminobutyronitrilu $\rightarrow$ 1,2-diaminobután $\rightarrow$ DBUTA.

Výsledné logaritmy konštánt komplexity chelátov DBUTA sa porovnávajú so zodpovedajúcimi hodnotami publikovanými pre EDTA [9] a PDTA [8], určenými analógickou pracovnou metódou, pričom sa zistili v rámci experimentálnych chýb identické hodnoty.

Na základe logaritmov konštánt komplexity chelátov lantanidov a Pb, Zn, Co, Cu, Mn možno konštatovať, že z uvedeného radu kyselín 1,2-diaminoalkán-*N,N,N',N'*-tetraoctových vytvára doteraz najstabilnejšie komplexy DBUTA. Jej cheláty s lantanidmi sú v priemere o 0,2–0,5 jednotiek $\log K$ pevnejšie v porovnaní s PDTA, resp. o 0,9–1,1 jednotiek $\log K$ stabilnejšie ako zodpovedajúce komplexy EDTA. Rozdiel v chelátotvornosti DBUTA a EDTA sa najzreteľnejšie prejavuje pri dvojmocných centrálnych atómoch, a to Zn, Co, Cu, Mn, pri ktorých dosahuje hodnotu 1,5–1,6 jednotiek $\log K$ v prospech DBUTA. Porovnaním týchto relatívnych číselných hodnôt možno dokumentovať, že substitúcia metylovej skupiny (PDTA) etylovou skupinou (DBUTA) v komplexanoch typu (I) spôsobuje zvýšenie stability komplexov.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (XIV)

1,2-ДИАМИНОБУТАН-*N,N,N',N'*-ТЕТРАУКСУСНАЯ КИСЛОТА И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ КОМПЛЕКСОВ С ЛАНТАНИДАМИ И НЕКОТОРЫМИ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ В КАЧЕСТВЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ АТОМОВ

В. Новак, Я. Лучанский, Я. Майер

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

Одной из составных частей исследования влияния *n*-алкилзаместителей в ряду новых хелатообразующих реактивов типа 1,2-диаминоалкан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты, полученных из ЭДТА, является изучение комплексобразующих свойств хелатов 1,2-диаминобутан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты (ДБУТА) с лантанидами и некоторыми иными центральными атомами (Pb, Cu, Mn, Co, Zn) полярографическим определением логарифмов констант стойкости при определенных условиях [$\mu = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ$].

ДБУТА до сих пор не была описана в химической литературе. После экспериментальной проверки нескольких методов ее синтеза в лабораторных условиях выгодной оказалась следующая схема синтеза: пропиональдегид $\rightarrow$ гидрохлорид α -аминобутиронитрила $\rightarrow$ 1,2-диаминобутан $\rightarrow$ ДБУТА.

Конечные логарифмы констант комплексобразования хелатов ДБУТА сравниваются с соответствующими значениями, опубликованными для ЭДТА [9] и PDTA [8], определенными аналогичными методиками. При наших проверочных измерениях получили мы в пределах экспериментальных ошибок тождественные результаты. Значения комплексов ЭДТА в таб. 3 и 6 исправлены в соответствии с [10] на величину 0,16 единиц $\log K$.

На основе логарифмов констант комплексообразования хелатов лантанидов (таб. 3, рис. 1) и Pb, Zn, Co, Cu, Mn (таб. 6) можно однозначно заключить, что в приведенном ряду 1,2-диаминоалкан-*N,N,N',N'*-тетрауксусных кислот самые стабильные комплексы образует ДБУТА. Ее хелаты с лантанидами в среднем на 0,2—0,5 единиц $\log K$ прочнее по сравнению с ПДТА, или же на 0,9—1,1 единиц $\log K$ стабильнее, чем соответствующие комплексы ЭДТА. Разница в хелатообразовании ДБУТА и ЭДТА выразительно проявляется у двухвалентных центральных атомов, а именно Zn, Co, Cu, Mn, с которыми ДБУТА достигает величины на 1,5—1,6 единиц $\log K$ большей, чем ЭДТА. После сравнения этих относительных числовых значений можно заключить, что замещение метильной группы (ПДТА) этильной группой (ДБУТА) у комплексанов типа (I) еще в достаточной степени влияет на изменение их комплексообразующих свойств в направлении повышения стабильности.

Перевела Т. Диллингерова

LITERATUR

1. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. **II**, 541.
2. Zelinsky N., Stadnikoff G., *Ber.* **41**, 2061 (1908).
3. Strack E., Schwaneberg H., *Ber.* **66**, 1330 (1933).
4. Hawkins W., Biggs B., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2530 (1949).
5. Freifelder M., Hasbrouck R., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 696 (1960).
6. Dvořáková E., Unveröffentlichte Ergebnisse.
7. Marko M., Krasnec L., *Základy organickej preparatívnej chémie I*, 157. Štátne vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.
8. Irving H., Conesa J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1945 (1964).
9. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
10. Schwarzenbach G., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **40**, 1773 (1957).

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1967

In revidierter Form 29. Mai 1968

Adresse der Autoren:

Ing. Vladimír Novák, CSc., RNDr. Ján Lučanský, prof. PhMr. Jaroslav Majer, DrSc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.