



Doctoral Thesis

Versuche zur Darstellung komplexbildender Polyimino-Carbonsäuren

Author(s):

Pfeiffer, Robert

Publication Date:

1957

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000150368> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2655

Versuche
zur Darstellung komplexbildender
Polyimino-Carbonsäuren

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

ROBERT PFEIFFER

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Rheineck (St. G.) und Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach

Juris-Verlag Zürich
1957

C. ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde die Darstellung der Harnstoff- NN' -tetraessigsäure durch alkalische Kondensation von Harnstoff mit Chloressigsäure versucht. Bei den üblichen Kondensationstemperaturen ($70 - 75^{\circ}$) trat unter Ammoniakabspaltung Zersetzung ein. Wurde bei tieferen Temperaturen gearbeitet, so konnte nach Veresterung des wasserfreien, viskosen Kondensationsproduktes nur der Glykolsäureester destilliert werden, was auf eine ausschliessliche Umwandlung der Chloressigsäure in Glykolsäure hindeutet. Ausgehend von Phosgen konnte durch Umsatz mit Iminodiacetonitril ein vierfach N-substituierter Harnstoff, das Carbonyl-bis-iminodiacetonitril, gewonnen werden, welches einen erheblich höheren Schmelzpunkt aufwies, als das in der Literatur beschriebene Tetraacetonitril (182° gegenüber 155°).

Milde alkalische Verseifung liess die labile -N-CO-N- Gruppierung nicht intakt und lieferte nur die bekannte Iminodiessigsäure.

2. Die Kondensation von Melamin mit Chloressigsäure verlief analog der Harnstoffkondensation, während bei der Carboxymethylierung lediglich die durch eine Nebenreaktion entstandene Nitrilotriessigsäure isoliert werden konnte.

Umsetzungen von Cyanurchlorid mit Iminodiacetonitril führte zu den unbekanntem primären und sekundären Reaktionsprodukten, dem 2,4-Dichloro-6-iminodiacetonitrilo-1,3,5-triazin und dem 2-Chloro-4,6-bis-iminodiacetonitrilo-1,3,5-triazin. Durch alkalische Verseifung wurden die Nitrile in die schwerlöslichen Bariumsalze der Säuren übergeführt und diese mit Schwefelsäure zerlegt. Das primäre Produkt ergab nur ein hochviskoses Harz, während das 2-Chloro-4,6-bis-iminodiessigsäure-1,3,5-triazin kristallin erhalten wurde. Versuche zur Darstellung des dreifach substituierten Cyanurchlorides, das nach Verseifung die Melamin-N-hexaessigsäure liefern müsste, scheiterten an der Zersetzbarkeit von Iminodiacetonitril bei den erforderlichen Kondensationstemperaturen ($90 - 100^{\circ}$).

3. Zur Einführung von Heteroatomen (O,N,S) zwischen die Iminodiessigsäuregruppen wurden die in guten Ausbeuten erhaltenen Anlagerungsprodukte von Wasser, Ammoniak und Schwefelwasserstoff an Acrylnitril der Hydrierung unterworfen und die entsprechenden Diamine mit Chloressigsäure kondensiert.

Die nach Patentangaben im Autoklaven durchgeführte katalytische Hydrierung von α,β' -Dicyandiäthyläther und β,β' -Dicyandiäthylamin in alkoholischer Lösung oder ohne Lösungsmittel, mit Raneynickel resp. -cobalt und unter Ammoniakdruck, zeigte die üblichen tiefen Ausbeuten. Zur Verhinderung der Bildung sekundärer Amine wurde deshalb in einem Ueberschuss an Acetanhydrid und Eisessig mit Raneynickel hydriert, wobei quantitative Wasserstoffaufnahme beobachtet wurde und nach Verseifung der festen Acetylaminverbindungen die Diamine neben Spaltprodukten in beträchtlich höheren Ausbeuten gewonnen werden konnten (33% resp. 55% gegenüber 15%).

Die Hydrierung von β,β' -Dicyandiäthylsulfid wurde mit Zink und Schwefelsäure durchgeführt.

Die Kondensation der Diamine nach der Chloressigsäuremethode lieferte die Diaminodipropyläther- NN' -tetraessigsäure in kristallinem Zustand, während die N-Polyessigsäuren von Diaminodipropylamin und Diaminodipropylsulfid nur harte, pulverisierbare Harze ergaben. Die qualitative Untersuchung der Komplexbildung mit Calcium war bei allen drei Substanzen positiv.

4. Durch Umsetzung von Aethylendiamin mit Aethylenchlorid wurde in guter Ausbeute Triäthylentetramin dargestellt. Tris(β -aminoäthyl)amin entstand durch saure Verseifung von Triphthalimidotriäthylamin. Durch Cyanomethylierung wurden die beiden Polyamine in die entsprechenden Nitrile übergeführt, aber nur das Triäthylentetramin-N-hexaacetonitril konnte kristallin isoliert werden. Es wurde gezeigt, dass die alkalischen Verseifungsprodukte Komplexbildner für Calcium darstellen. Die wasserlöslichen Säuren konnten nicht kristallin erhalten werden.
5. 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan liess sich in verd. Alkohol mit Chloressigsäure kondensieren. Das Tetranatriumsalz fiel schön

kristallin aus, während die Säure nicht kristallisierte.

6. Es wurden zwei neue Darstellungsmethoden für die als Zwischenprodukt zum Aufbau neuer Komplexbildner interessante Aethylen-diamin-N,N-diessigsäure vorgeschlagen und untersucht. Durch Kondensation von Bromäthylphthalimid mit Iminodiacetonitril konnte das Aminoethylphthalimid-N-diacetonitril erhalten und dieses durch saure Verseifung in das Dihydrochlorid der Aethylendiamin-NN-diessigsäure übergeführt werden. Es ist fraglich, ob die schlechten Ausbeuten der ersten Stufe dieser Synthese verbessert werden können, da das Iminodiacetonitril bei der benötigten Kondensationstemperatur (110 - 130°) zu einem grossen Teil zersetzt wird.

Die zweite Methode bestand in der alkalischen Kondensation von Bromäthylphthalimid mit Iminodiessigsäure unter anschliessender alkalischer Aufspaltung des Phthalimides. Hier waren die Ausbeuten besser, doch war die Reinheit der erhaltenen salzsauren Aethylendiamin-NN-diessigsäure noch ungenügend.

7. Aus Hydrazinhydrat konnte durch Kondensation mit Chloressigsäure die Hydrazin-NN-diessigsäure dargestellt werden. Daneben wurde noch eine in Wasser weniger schwerlösliche Säure isoliert. Die Analysenwerte deuten darauf hin, dass es sich um das Monokaliumsalz der N-Methylhydrazin-NN'-triessigsäure handelt, das durch Decarboxylierung des schwerlöslichen Monokaliumsalzes der Hydrazin-NN'-tetraessigsäure entstanden war.
8. Die in der Literatur beschriebene Methode zur Darstellung von Iminodiacetonitril durch Aufspaltung von Hexamethylentetramin mit Blausäure wurde dahin abgeändert, dass die Blausäure im Reaktionsgefäss aus Kaliumcyanid und Salzsäure gebildet wurde. Dabei entstand in guten Ausbeuten das höher schmelzende Methylen-bis-iminodiacetonitril, welches dann durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure in das Hydrochlorid von Iminodiacetonitril übergeführt werden konnte. Die schlechten Ausbeuten bei der Aufspaltung erklären sich durch das Einstellen eines Gleichgewichtes zwischen Methylen-bis-iminodiacetonitril, Salzsäure und Alkohol einerseits und Iminodiacetonitrilhydrochlorid und Diaethylformal andererseits.

9. Mit Hilfe eines Beckmann-pH-Meters wurden die Neutralisationskurven von Hydrazindiessigsäure, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan-NN'-tetraessigsäure und 2-Chloro-4,6-bis-iminodiessigsäure-1,3,5-triazin mit und ohne Zusatz von Ca^{++} aufgenommen und teils rechnerisch, teils graphisch zur Ermittlung der Aciditäts- und der Komplexbildungskonstanten ausgewertet.

Bei der Hydrazindiessigsäure wurden p_K -Werte von 3,12 und 7,19 gemessen, woraus geschlossen werden kann, dass eines der beiden Protonen am Stickstoff sitzt. Die Komplexbildungskonstante beträgt $10^{3,18}$.

Die 4,4-Diaminodicyclohexylmethan-NN'-tetraessigsäure besitzt zweifache Betainbindung, indem p_K -Werte von 2,48; 2,96 und zwei zwischen 10 und 11 gefunden wurden. Aus der Kurve wurde die Komplexbildungskonstante zu $10^{3,6}$ abgelesen.

2-Chloro-4,6-bis-iminodiessigsäure-1,3,5-triazin zeigte nur unbedeutende Komplexbildung (ungefähr 10^2). Sämtliche vier Protonen sind an die Karboxylgruppen gebunden. (p_K -Werte zwischen 2,5 und 5.)