

Auszug aus Nr. 58. Die Arbeiten an dem Lexikon der anorganischen Verbindungen (M. K. Hoffmann) werden voraussichtlich Anfang April 1915 beendet sein, so daß dann das Supplement über die Jahre 1911—1916, das Ende 1918 abgeschlossen sein soll, in Angriff genommen werden kann. Die für diese Arbeiten erforderliche Summe ist durch Zeichnungen gedeckt.

Zur Überwachung der Arbeiten an diesem sechsjährigen Supplement wird eine aus den HHrn. E. Beckmann, B. Lepsius und F. Mylius bestehende ständige Kommission eingesetzt.

65. Zu Vertretern der Gesellschaft im »Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes« für das Jahr 1915 werden die HHrn. E. Beckmann und W. Marckwald wiedergewählt.

Der Vorsitzende:

E. Beckmann.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Mitteilungen.

435. A. Werner: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms XII. Über optische Aktivität bei kohlenstofffreien Verbindungen.

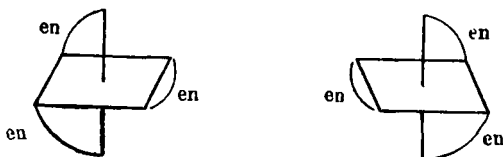
(Eingegangen am 13. November 1914.)

Der Nachweis, daß die Moleküle optisch-aktiver Verbindungen nicht unbedingt kohlenstoffhaltig sein müssen, ist von Bedeutung, weil dadurch der zwischen Kohlenstoffverbindungen und rein anorganischen Verbindungen noch bestehende Unterschied verschwindet.

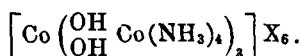
Ich habe mich deshalb schon seit längerer Zeit damit beschäftigt, diesen Nachweis zu erbringen, und das Ziel nun erreicht. Der Bearbeitung des Problems stellten sich Schwierigkeiten entgegen, weil nur wenige Verbindungen bekannt sind, deren Molekülbau den theoretischen Voraussetzungen genügt, und die Darstellung neuer zweckentsprechender Verbindungen daran scheitert, daß einfache, rein anorganische Verbindungen, welche sich für den Aufbau komplexer Moleküle mit nicht deckbaren Spiegelbildern eignen, nur wenig zahlreich sind. Schließlich konnte unter den mehrkernigen Metallammoniakten eine Verbindungsreihe aufgefunden werden, welche den Bedingungen

genügt und sich der Spaltung in die optischen Isomeren zugänglich erwies.

Durch die früheren Untersuchungen über optisch-aktive, anorganische Verbindungen ist festgestellt worden, daß Verbindungen $[\text{MeA}_2]\text{X}_n$, in denen A ein koordinativ zweiwertiges Radikal ist (Äthylendiamin, Dipyridyl usw.) in Spiegelbildformen auftreten. Die komplexen Radikale dieser Verbindungen können durch folgende Konfigurationsformeln wiedergegeben werden:



Andrerseits ist in einer früheren eingehenden Untersuchung gezeigt worden, daß die als Dodekammin-hexol-tetrakobaltisalze bezeichneten Verbindungen folgender Konstitution entsprechen:



Es ist nun leicht ersichtlich, daß diese Verbindungen konstitutionell den in Spiegelbildformen erhaltenen Triäthylendiamin-kobaltisalzen entsprechen, denn sie können durch Ersatz der drei Äthylendiamin-Moleküle durch drei Moleküle: $\left[\begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}$, aus den Triäthylendiamin-kobaltisalzen abgeleitet werden. Der molekulare Bau der Dodekammin-hexol-tetrakobaltisalze läßt somit die Spaltung dieser Verbindungen in optische Isomere voraussehen, und es ist deshalb versucht worden, sie mit Hilfe ihrer Salze mit aktiven Säuren in die optisch-aktiven Komponenten zu zerlegen. Die Spaltung war sehr zeitraubend und die Untersuchung der aktiven Formen begegnete, infolge der leichten Racemisierung der Salze in Lösung und der intensiven Farbe der Lösungen, mancher Schwierigkeit, und nur das ganz außerordentlich große Drehungsvermögen von über 4000° (spec.) bot der Untersuchung eine wesentliche Erleichterung.

Das wichtige Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist dahin zusammenzufassen, daß die Dodekammin-hexol-tetrakobaltisalze in zwei spiegelbildisomeren Reihen bestehen, wodurch die früher für diese Verbindungen abgeleitete Konstitution eine willkommene experimentelle Bestätigung erfährt und der Beweis erbracht wird, daß auch kohlenstofffreie anorganische Verbindungen in Spiegelbildisomeren auftreten können.

1. Darstellung der Dodekammin-hexol-tetrakobaltisalze.

Für die Darstellung dieser Verbindungen stehen eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung. Ein Teil des Materials ist nach der Methode von A. Werner und E. Berl¹⁾ dargestellt worden. Die Ausbeute an Bromid war nach diesem Verfahren aber zu klein und die Darstellung größerer Mengen von Salz erfolgte deshalb aus Di-aquotetramminsulfat nach der Methode von S. M. Jörgensen²⁾. Das nach letzterer Methode gewonnene Sulfat wurde durch Umsatz mit Bariumchlorid in Chlorid übergeführt.

4 g Sulfat wurden mit etwa 3 g Bariumchlorid gemischt, mit 10 ccm Wasser über freier Flamme erwärmt und die braunschwarze Lösung abfiltriert. Die Lösung schied beim Erkalten schön ausgebildete, glänzende Krystalle des Chlorids ab. Aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von Chlorammonium der Rest des Chlorids abgeschieden. Die besten Ausbeuten an Hexolchlorid ergab die Darstellung aus Chloro-aquo-tetramminkobaltchlorid nach S. M. Jörgensen³⁾. 10 g fein pulverisiertes Chloro-aquo-tetramminkobaltchlorid wurden in 80 ccm normalem Ammoniak und 120 ccm kaltem Wasser aufgelöst und die Lösung während 24 Stdn. stehen gelassen. Die anfänglich schön rote Lösung wurde dabei braunviolett. Mit 400 ccm Weingeist vermischt schied sie das gesuchte Salz in einer Ausbeute von 6.5 g ab.

2. Spaltungsversuche.

Die Spaltungsversuche wurden mit den durch Umsatz des Chlorids resp. Bromids mit *d*-weinsäurem, *d*-camphersulfonsäurem und *d*-brom-camphersulfonsäurem Silber dargestellten Salzen durchgeführt. Dabei wurden sowohl Versuche angesetzt, in denen sämtliches Halogen, als auch solche, in denen nur $\frac{1}{2}$ desselben durch aktive Säurereste ersetzt wurde. Die letzteren führten zu keinem Ergebnis, und bei den Versuchen mit weinsäurem und camphersulfonsäurem Silber schieden sich die Salze der aktiven Säuren erst aus, als die Lösungen fast eingetrocknet waren, so daß eine Isolierung verschiedener Komponenten nicht möglich war. Ganz anders gestalteten sich dagegen die Versuche mit den brom-camphersulfonsäuren Salzen, wie im Folgenden eingehender dargelegt werden soll.

3 g Hexolchlorid wurden mit 9.3 g *d*-brom-camphersulfonsäurem Silber (ber. auf sämtliches Halogen) gut gemischt und mit 20 ccm schwach essigsäurehaltigem Wasser (2 Tropfen Essigsäure) versetzt. Es trat Erwärmung

¹⁾ B. 40, 2113 [1907]. ²⁾ M. Jörgensen, Z. a. Ch. 16, 1980 [1898].

³⁾ Z. a. Ch. 16, 186 [1898].

ein und es entstand eine dunkelbraunschwarze Lösung, welche beim Umrühren am Boden und an der Oberfläche ölige Tropfen abschied. Die Lösung wurde nach etwa 5 Minuten abgesaugt und zur Krystallisation gestellt, der Rückstand, dem viel ölige Substanz beigemischt war, wieder mit 20 ccm schwach essigsäurehaltigem Wasser überschichtet und so lange damit verrieben, bis alles fest geworden war, was in der Regel nach etwa einer halben Stunde der Fall war. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade auf 50—60° erhitzt und das Filtrat zur Krystallisation gestellt. Der Rückstand wurde mit neuen Mengen Wasser in derselben Weise ausgezogen und diese Operation so oft wiederholt, bis der Anzug nur noch eine ganz helle Farbe zeigte. Die einzelnen Auszüge ergaben beim Stehen, manchmal schon nach 2 Stdn., graue Krystallausscheidungen, die entweder die Oberfläche der Lösungen oder den Boden der Krystallisierschale bedeckten. Sie wurden einzeln abgezogen, auf Ton getrocknet und in 50-prozentiger wäßrig-acetoniger Lösung auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Die Verwendung von wäßrig-acetonigen Lösungen ist darum wichtig, weil die Abnahme des Drehungsvermögens in rein wäßrigen Lösungen viel rascher erfolgt als in acetonigen.

Bei den zahlreichen Versuchen hat sich ergeben, daß die ersten Krystallisationen des *d*-Brom-camphersulfonats meist linksdrehend sind, und daß nachher fast inaktive oder auch rechtsdrehende Fraktionen erhalten werden. Doch ist hervorzuheben, daß dies nicht immer der Fall war. Manchmal wurde zuerst fast inaktives Salz oder auch rechtsdrehendes Salz erhalten. Die Löslichkeitsunterschiede des linksdrehenden Salzes, des partiellen Racemats und des rechtsdrehenden Salzes scheinen so gering zu sein, daß es von den Bedingungen der Temperatur und andren Faktoren abhängt, welches Salz zuerst in der Hauptsache abgeschieden wird. Immer ist das abgeschiedene aktive Salz mit partiellem Racemat gemischt. Aus den zahlreichen Versuchen hat sich ergeben, daß die Spaltung mit kleinen Salzmenge (3 g) besser gelingt als mit großen. Die höchste Drehung bei einem in schönen Nadeln ausgeschiedenen *d*-Brom-camphersulfonat betrug $[\alpha]_{560} = -620^{\circ}$. Eine Reinigung der Brom-camphersulfonate durch Umkrystallisieren aus Wasser ist nicht möglich, weil dabei Racemisierung der aktiven Kobaltiak-Komponente erfolgt. Bei den mit *l*-brom-camphersulfonsaurem Salz durchgeführten Spaltungen wurde in der Regel zuerst rechtsdrehendes *l*-Brom-camphersulfonat der *d*-Hexolreihe erhalten.

3. Darstellung der aktiven Hexolbromide.

Zur Darstellung der aktiven Bromide wurden die in gleichem Sinne drehenden Brom-camphersulfonate vereinigt und in folgender Weise verarbeitet.

Das Brom-camphersulfonat wurde in möglichst wenig wäßrigem Aceton (1 : 1) aufgelöst und die abfiltrierte, fast schwarze Lösung mit

wenig Bromnatrium versetzt. Das Bromnatrium löste sich auf und schied dabei Hexolbromid als feinkrystallinischen grauen Niederschlag aus, der abfiltriert und auf seine Drehung untersucht wurde. In der Regel war die erste Ausscheidung vollständig inaktiv. Die wäßrig-acetonige Lauge gab auf erneuten Zusatz von wenig Bromnatrium eine weitere Fraktion von Hexolbromid. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis das ausgefällte Hexolbromid Aktivität zeigte. War diese nicht groß, so wurde aus der Lösung noch einmal durch etwas Bromnatrium Hexolbromid abgeschieden und das in der Mutterlauge enthaltene aktive Bromid dann durch Zusatz von absolutem Alkohol ausgefällt. Der höchste Drehungswert eines nach dieser Methode dargestellten Präparates betrug:

$$[\alpha]_{560} = -4500^{\circ}, \quad [M]_{560} = -47610^{\circ}.$$

Die Bromide werden in Form rötlichgrauer, feinkrystallinischer Pulver erhalten.

4. Analysen und Drehungsvermögen der gewonnenen Salze.

Um zunächst festzustellen, daß bei den Spaltungsversuchen, bei denen stets in essigsäurehaltiger Lösung gearbeitet werden mußte, kein Eintritt von Essigsäure in das Molekül der Hexolsalze stattgefunden hatte, wurden spezielle Versuche ausgeführt. Inaktives Hexolbromid wurde aus stark essigsäurehaltigem Wasser umkristallisiert und das mit Alkohol und Äther gewaschene und an der Luft getrocknete Salz analysiert.

0.0961 g Sbst.: 0.0518 g CoSO_4 . — 0.1228 g Sbst.: 0.1189 g AgBr.

$[\text{Co}(\text{OH})_6[\text{Co}(\text{NH}_2)_4]_3]\text{Br}_6 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 20.24, Br 41.16.

Gef. » 20.51, » 41.20.

Kohlenstoff konnte in der umkristallisierten Verbindung nicht nachgewiesen werden. Um sicher zu sein, daß das Salz beim Umkristallisieren auch keine sonstige Veränderung erfahren hatte, wurde es durch Füllen mit Natriumsulfat in Sulfat übergeführt. Das gewonnene Sulfat zeigte die charakteristischen, schwarzen, blättrigen Kristalle und war in Wasser unlöslich.

0.0836 g Sbst.: 0.0519 g CoSO_4 .

$[\text{Co}(\text{OH})_6[\text{Co}(\text{NH}_2)_4]_3](\text{SO}_4)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 23.79. Gef. Co 23.62.

Da der Kobaltgehalt mit dem von S. M. Jørgensen für das Sulfat angegebene übereinstimmt, so war beim Umkristallisieren somit keine Veränderung eingetreten.

d-Hexolbromid.

Bei der Analyse eines aktiven Hexolbromids, welches ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_{560} = +4000^{\circ}$ aufwies, und durch Füllen

der wäßrig-acetonigen Lösung des Brom-campfersulfonats mit Bromnatrium erhalten worden war, wurde zunächst etwas Kohlenstoff gefunden.

0.1047 g Sbst.: 0.0060 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1183 g Sbst.: 0.0076 g CO₂, 0.0407 g H₂O.

Dieses entspricht: 1.56 % C und 4.2 % H, 1.59 % C und 3.85 % H.

Die Untersuchung ergab dann, daß der Kohlenstoffgehalt auf eine Beimischung von etwas Brom-campfersulfonat zurückzuführen war, denn beim nochmaligen raschen Umfällen aus wäßriger Lösung mit Natriumbromid wurde ein vollkommen kohlenstoffreies aktives Bromid erhalten.

0.1152 g Sbst.: 0.0 g CO₂, 0.0453 g H₂O.

[Co(OH)₆[Co(NH₂)₄]₃]Br₆ + 2 H₂O. Ber. H 4.38. Gef. H 4.39.

Das analysierte Bromid zeigte folgendes Drehungsvermögen.

Wellenlänge 560, ¹/₂₀-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm.

$\alpha = +0.525^\circ$, $[\alpha] = +1050^\circ$, $[M] = +11109^\circ$.

l-Hexolbromid.

Das Salz wurde in gleicher Weise dargestellt, wie das *d*-Hexolbromid und aus konzentrierter wäßriger Lösung rasch mit Bromnatrium umgefällt.

0.1269 g Sbst.: 0.0748 g CoSO₄. — 0.1401 g Sbst.: 0.1482 g AgBr.

[Co(OH)₆[Co(NH₂)₄]₃]Br₆ + 2 H₂O. Ber. Co 22.29, Br 45.32, H 4.38.

Gef. » 22.42, » 45.11, » 4.39.

Drehungsvermögen. ¹/₂₀-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm. Wellenlänge 560.

$\alpha = -2.027^\circ$, $[\alpha] = -4054^\circ$, $[M] = -42891^\circ$.

Das höchste Drehungsvermögen, das bei einem reinen Bromid konstatiert wurde, war das folgende:

¹/₂₀-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm.

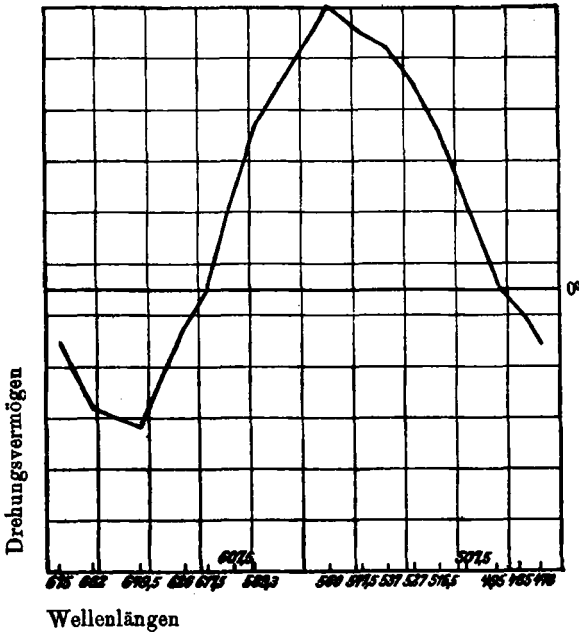
$\alpha_{560} = -2.25^\circ$, $[\alpha]_{560} = -4500^\circ$, $[M]_{560} = 47475^\circ$.

Das Drehungsvermögen ist in hohem Maße von der Wellenlänge abhängig, und zwar zeigt das Salz ausgesprochene anomale Rotationsdispersion. Hierauf wird später zurückzukommen sein. Es möge im Folgenden nur eine mit einem *d*-Hexolbromid aufgenommene Beobachtungsreihe mitgeteilt werden. Die Bestimmungen wurden in 50-prozentigem Aceton möglichst rasch durchgeführt, weil auch in diesen Lösungen Autoracemisation erfolgt. Um letztere möglichst zurückzudrängen, erwies es sich von Vorteil, der Lösung etwas Bromnatrium zuzusetzen.

$\frac{1}{20}$ -prozentige Lösung in 50-prozentigem Aceton, Schichtlänge 10 cm.

| Wellenlänge | α | $[\alpha]$ | $[M]$ |
|-------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| 675 | - 0.335 ^o | - 670 ^o | - 7 088 ^o |
| 662 | - 0.973 ^o | - 1946 ^o | - 20 588 ^o |
| 643.5 | - 1.050 ^o | - 2100 ^o | - 22 218 ^o |
| 626 | - 0.280 ^o | - 560 ^o | - 59 242 ^o |
| 617.5 | 0 ^o | 0 ^o | 0 ^o |
| 607.5 | + 0.642 ^o | + 1284 ^o | + 13 585 ^o |
| 589.3 | + 1.310 ^o | + 2620 ^o | + 27 713 ^o |
| 560 | + 2.223 ^o | + 4446 ^o | + 47 038 ^o |
| 547.5 | + 2 ^o | + 4000 ^o | + 42 320 ^o |
| 537 | + 1.905 ^o | + 3810 ^o | + 40 309 ^o |
| 527 | + 1.606 ^o | + 3212 ^o | + 33 982 ^o |
| 516.5 | + 1.231 ^o | + 2462 ^o | + 26 047 ^o |
| 507.5 | + 0.726 ^o | + 1452 ^o | + 15 362 ^o |
| 499 | + 0.350 ^o | + 700 ^o | + 7 406 ^o |
| 495 | 0 ^o | 0 ^o | 0 ^o |
| 485 | - 0.261 ^o | - 522 ^o | - 5 522 ^o |
| 478 | - 0.429 ^o | - 858 ^o | - 9 077 ^o |

Wird das Drehungsvermögen in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge graphisch aufgetragen, so erhält man folgendes Bild:



Die graphische Darstellung kann natürlich, infolge der Autoracemisation, nur über den allgemeinen Verlauf des Drehungsvermögens Aufschluß geben.

Frl. Dr. Soph. Matissen, die mich bei vorliegender Arbeit eifrig unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1914.

486. Edmund O. von Lippmann: Organische Säuren aus dem Saft des Zucker-Ahorns.

(Eingegangen am 13. November 1914.)

Vor einer Reihe von Jahren überschickte mir ein Fachgenosse, Hr. W. Skife, damals in Montreal (Canada), eine Büchse mit kalkhaltigen Niederschlägen, die sich bei der Zuckerdarstellung aus Ahornsaft an den Wänden der Verdampfpfannen abgeschieden hatten, mit der Bitte, zu ermitteln, ob sie wirklich, wie ihm ein Sachverständiger versichere, in der Hauptsache »Malonsäure« enthielten? Obwohl nun Malonsäure als Bestandteil pflanzlicher Säfte in einigen Fällen nachgewiesen ist, schien es mir doch von vornherein wahrscheinlich, daß es sich diesmal nicht um sie handeln sollte, sondern um Äpfelsäure, deren Namen »malic acid« und »acide malique« Anlaß zu häufigen, besonders in der referierenden Literatur immer wiederkehrenden Verwechslungen bieten. Die Aufarbeitung der weißen, harten Niederschläge, die aus einem zu Blättern und Stückchen verkitteten, feinkrystallinischen Grieße zu bestehen schienen, bestätigte diese Annahme, zeigte aber, daß außer der Äpfelsäure, deren schon seit langem behauptetes Vorkommen seither von verschiedenen Seiten sichergestellt worden ist, wenigstens im vorliegenden Falle auch noch andere Säuren gegenwärtig waren; von diesen gelang es Weinsäure in merklicher und Tricarallylsäure in geringer Ausbeute rein zu gewinnen, und zwar nach dem nämlichen wohlbekanntem Verfahren, das ich bereits 1878 bei der ersten Darstellung der Tricarallylsäure aus Niederschlägen der Rübensaft-Verdampfkörper¹⁾, und später noch bei verschiedenen gleichartigen Untersuchungen zur Anwendung brachte; seine Einfachheit macht es empfehlenswert, sofern genügende Mengen Rohmaterial zur Verfügung stehen, so daß die unvermeidlichen größeren Verluste keine Rolle spielen.

Die Tricarallylsäure, die angesichts ihrer verhältnismäßig leichten Löslichkeit in Äther unschwer abgeschieden und gereinigt

¹⁾ B 11, 707 [1878]; 12, 1649 [1879].