

Farmer und Hantzsch haben nun »durch sehr vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung (des Nitrosoorcins) mit Schwefelsäure« die labile Modification in reinerem Zustande erhalten als ich, sodass dieselbe sich scharf bei 128° in die gelbe Modification umwandelte. Diese Beobachtung stimmt sehr gut mit derjenigen überein, welche ich bei der grünen Modification des Aethyläthers des Mononitrosoresorcins, von der oben die Rede war, gemacht habe. Auch diese wandelt sich bei 120° fast momentan in die gelbe um. Da ich seinerzeit die rothe Modification sehr häufig durch Ansäuern der alkalischen Nitrosoorcinslösung mit verdünnter Schwefelsäure unter den verschiedensten Bedingungen darstellte, ohne dass es gelang, ein Product von den Eigenschaften, die Farmer und Hantzsch beschreiben, zu erhalten, so wäre es sehr interessant, wenn die beiden Forscher Angaben über die Temperatur- und Concentrations-Verhältnisse ihrer Versuche machen wollten. — Wenn Farmer und Hantzsch die stark saure Natur des Nitrosoorcins betonen, so wiederholen sie schon von mir ausdrücklich gekennzeichnete Thatsachen. Die Titration des Nitrosoorcins ist in den Monatsheften bereits durch experimentelle Daten belegt. Ein schon damals ausführlich besprochener Beweis für die stark saure Natur ist die Thatsache, dass es sich wie eine Carbonsäure durch Kochen mit 3-proc. alkoholischer Salzsäure esterificiren lässt. Ferner recapitulire ich die auffallende Beständigkeit des Nitrosoorcins im Vergleich zum Nitrosoresorcin (und ähnlichen Verbindungen), welches oft zum Theil verschmiert, wenn man seine alkalische Lösung bei nur mässig erhöhter Temperatur ansäuert. Ueber alle diese Fragen ist eine ausführliche Experimentaluntersuchung im Gange, und ich möchte bitten, mir dies Gebiet noch einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

506. Arthur Rosenheim und Herrmann Itzig:
Ueber einige complexe Salze der Weinsäure und Aepfelsäure
und ihr spezifisches Drehungsvermögen¹⁾.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. November.)

Durch die Untersuchung von H. Hädrich²⁾ wurde nachgewiesen, dass das ungewöhnlich hohe molekulare Drehungsvermögen der Lösungen gewisser weinsaurer Salze, nämlich der Boryl-, Arsenyl- und Antimonyl-Tartrate mit den Forderungen der elektrolytischen Dissociationstheorie vollständig im Einklange steht und durch die in

¹⁾ Vergl. H. Itzig, Inaug.-Dissert. Erlangen 1899.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 476,

der Lösung vorhandenen, mehr oder minder beständigen, complexen Anionen bedingt ist. Auf dieselbe Ursache ist der drehungssteigernde Einfluss der Borsäure auf Aepfelsäure¹⁾, der wolfram- und molybdän-sauren Salze²⁾ auf Tartrate, Malate und manche Zucker, sowie die neuerdings von P. Walden³⁾ beobachtete analoge Wirkungsweise von Uranyl nitrat zurückzuführen.

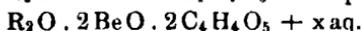
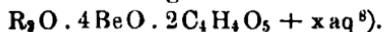
Abgesehen von den Arsenyl- und Antimonyl-Tartraten sind die hierbei in Lösung entstandenen complexen Verbindungen in festem Zustande noch nicht isolirt; doch beweisen zahlreiche andere, besonders analytische Beobachtungen, dass hydroxylreiche organische Verbindungen, wie Zucker, Glycerin und viele Oxysäuren, eine sehr ausgesprochene Neigung haben, Metalloxyde sehr wahrscheinlich an den Alkoholhydroxylgruppen complex zu binden. Verwiesen sei in dieser Beziehung noch auf die Versuche von Kahlenberg über Kupfer- und Blei-Alkalitartrate⁴⁾.

Neuerdings ist es dann auch thatsächlich F. Bullheimer⁵⁾ gelungen, Kupferalkaliverbindungen des Glycerins in schön charakterisirter Form zu isoliren, wodurch diese Annahme weiter gestützt wird, und in allerletzter Zeit, lange nach Vollendung des in Folgendem beschriebenen Versuchs, haben F. Bullheimer und C. Seitz⁶⁾ über krystallisirende Kupferalkalitartrate berichtet, in denen Metall den Wasserstoff der Alkoholhydroxylgruppen ersetzt.

Schon früher hatten A. Rosenheim und P. Woge⁷⁾ ähnlich zusammengesetzte, gut krystallisirende Alkaliberylliumtartrate erhalten; der genaueren Untersuchung dieser letzteren Verbindungen, besonders in Beziehung auf ihr optisches Drehungsvermögen, waren die folgenden Versuche gewidmet. Es wurden entsprechende Verbindungen der Aepfelsäure neu dargestellt, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen, und es wurde nachgewiesen, dass man ganz allgemein in den Berylliumsalzen ein ausgezeichnetes Mittel zur Erhöhung der Drehung mancher optisch activen Körper hat

I. Berylliumweinsäure Salze.

In der oben citirten Untersuchung sind zwei Reihen von berylliumweinsäuren Alkalisalzen beschrieben worden, deren Zusammensetzung durch die folgenden Formeln — der Uebersichtlichkeit halber seien sie dualistisch geschrieben — ausgedrückt wird.



¹⁾ Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 59, 243.

²⁾ Gernez, Compt. rend. 104 u. ff.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 577.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 1453. ⁶⁾ Diese Berichte 32, 2347.

⁷⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 283.

³⁾ Diese Berichte 30, 2889. ⁸⁾ R = K, Na, NH₄.

Die ersteren Verbindungen — sie seien als Diberylliumtartrate bezeichnet — werden als schön krystallisierende Salze bei vollständiger Absättigung siedender wässriger Lösungen von Alkalibitartraten mit frisch gefälltem Berylliumoxydhydrat erhalten; die letztere Reihe der Monoberylliumtartrate dagegen ist etwas weniger gut charakterisirt.

Diberylliumtartrate.

Das Kalium-Natrium- und Ammonium-Salz dieser Reihe wurden dargestellt, durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt und analysirt. Die folgenden Analysen beweisen die Reinheit der erhaltenen Körper.

Kaliumdiberylliumtartrat, $\text{KBe}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Ber. K 14.23, Be 6.57, C 17.52.
Gef. » 14.07, 13.97, » 6.75, 6.74, » 17.14, 17.46.

Natriumdiberylliumtartrat, $\text{NaBe}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Na 8.07, Be 6.32, C 16.84.
Gef. » 8.01, 7.85, » 6.18, 6.24, » 17.18, 17.02.

Ammoniumdiberylliumtartrat, $(\text{NH}_4)\text{Be}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ber. NH_4 6.43, Be 6.43, C 17.14.
Gef. » 6.59, 6.54, » 6.27, 6.32, » 17.02, 16.91.

Die Bestimmung der specifischen Drehung der wässrigen Lösungen dieser drei Salze ergab die folgenden Resultate. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Laurent'schen Halbschattenapparates, dessen Nonius die Ablesung von halben Minuten gestattete, bei Natriumlicht ausgeführt. Die specifische Drehung wurde berechnet auf die wasserfreien Verbindungen, $\text{RBe}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7$. In den folgenden Tabellen sind in der ersten Columne unter c die in 100 ccm der Lösungen enthaltenen Gewichtsmengen wasserfreier Substanz, in der zweiten Columne der im 200 mm-Rohr abgelesene Drehungswinkel verzeichnet, die dritte und vierte Columne enthalten die daraus berechnete, specifische bezw. molekulare Drehung.

I. $\text{KBe}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Angewendet: 2.5482 g = 1.887 $\text{KBe}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7$.
t = 20°.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1.887	+ 3° 44'	+ 98.83°	+ 217.4
0.9435	+ 1° 52'	+ 98.83°	+ 217.4
0.4718	+ 0° 57'	+ 100.7°	+ 221.5
0.2359	+ 0° 29'	+ 102.4°	+ 225.3

II. $\text{NaBe}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Erste Beobachtungsreihe.

Angewendet: 7.176 g = 4.6899 $\text{NaBe}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7$.
t = 20°.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
4.6899	+ 10° 6'	+ 107.7	+ 219.7
2.3449	+ 5° 3'	+ 107.7	+ 222.1
1.1725	+ 2° 34'	+ 109.4	+ 226.2
0.58625	+ 1° 18'	+ 110.9	+ 226.2
0.29315	+ 0° 39'	+ 110.9	+ 226.2
0.14658	+ 0° 19.5'	+ 110.9	+ 226.2

Zweite Beobachtungsreihe.

Angewendet: 5.470 g = 3.5847 $\text{NaBe}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7$.
t = 20°.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
3.5847	+ 7° 46'	+ 108.3	+ 220.9
1.79265	+ 3° 53'	+ 108.3	+ 220.9
0.8962	+ 1° 57.5'	+ 109.4	+ 223.2
0.4481	+ 0° 59'	+ 109.8	+ 224.0
0.22405	+ 0° 29.5'	+ 109.8	+ 224.0

III. $(\text{NH}_4)\text{Be}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.Angewendet: 7.1003 g = 4.6095 $(\text{NH}_4)\text{Be}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7$.
t = 20°.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
4.6095	+ 10° 56'	+ 118.6	+ 236.0
2.3048	+ 5° 28'	+ 118.6	+ 236.0
1.1524	+ 2° 44'	+ 118.6	+ 236.0
0.5762	+ 1° 24'	+ 121.5	+ 241.7
0.2881	+ 0° 42'	+ 121.5	+ 241.7

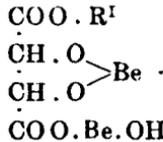
Die Molekulardrehung dieser drei Alkalisalze ist also innerhalb geringer Schwankungen gleich, wie aus folgender Nebeneinanderstellung ersichtlich ist.

	Kaliumsalz	Natriumsalz	Ammoniumsalz
$[M]_D$:	225.3°	225.1°	241.7°

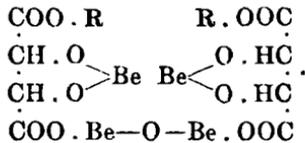
Die Salze enthalten, wie weiterhin hieraus zu folgern ist, ein complexes Anion, und zwar ist die Dissociation schon in verhältnissmässig concentrirten Lösungen eine fast vollständige, da die Werthe

für $[M]_D$ bei steigender Verdünnung nur sehr wenig wachsen. Das complexe Anion ist offenbar ausserordentlich beständig und keiner stärkeren hydrolytischen Spaltung unterworfen; denn zum Unterschied von den bei den Boryl- und Arsenyl-Tartraten¹⁾ erhaltenen Werthen bleibt hier die molekulare Drehung, ähnlich wie bei den Antimonyl-tartraten, bei starker Verdünnung vollständig constant.

Die obigen Werthe sind unter der Annahme berechnet, dass den Salzen die folgende Constitution zukommt:



Nach der Beweisführung von Kahlenberg²⁾ für die Kupfer- und Blei-Tartrate ist es nun nicht unwahrscheinlich, dass auch den Berylliumtartraten die verdoppelte Formel zukommt³⁾:



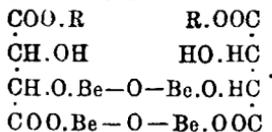
Es würden alsdann die Werthe für die molekulare Drehung sich etwas ändern, da die Umrechnung auf krystallwasserfreie Substanzen statt auf die Formel $\text{RBe}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7$ auf die Formel $\frac{1}{2}(\text{R}_2\text{Be}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{13})$ ausgeführt werden müsste; doch sind die hierdurch verursachten Abweichungen geringfügig und für die aus den Beobachtungen zu ziehenden Schlüsse irrelevant.

Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeiten des Kalium- und Natrium-Salzes spricht allerdings dafür, dass wahrscheinlich, der Auffassung Kahlenberg's entsprechend, auch diesen Verbindungen die verdoppelte Formel zukommt. In der folgenden Tabelle sind

¹⁾ Vergl. Hädrich, l. c.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Aus der Zusammensetzung der Salze ergibt sich für ihre Constitution die nothwendige Folgerung, dass ausser den Wasserstoffatomen der beiden Carboxylgruppen der Weinsäure auch die Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzt sind. Ausser der oben angenommenen symmetrischen Structurformel ist noch das folgende Formelbild denkbar:



Eine experimentelle Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ist jedoch kaum möglich.

unter I die Werthe der molekularen Leitfähigkeit von $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{Be}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{13} + 7\text{H}_2\text{O})$, unter II zwei verschiedene Bestimmungen von $\frac{1}{2}(\text{Na}_2\text{Be}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{13} + 10\text{H}_2\text{O})$ verzeichnet.

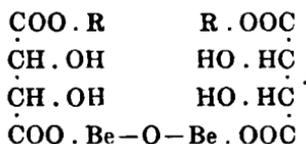
v	I	II		
32	43.6	38.6	38.3	Für das Kaliumsalz ist $J = \mu_{1024} - \mu_{32} = 20.3$, für das Natriumsalz = 20.7
64	46.8	40.7	40.3	
128	50.2	43.6	42.9	
256	52.5	45.9	45.3	
512	57.1	53.4	52.1	
1024	63.9	59.3		

Aus diesen Werthen ist zu folgern, dass die gemessenen Verbindungen Neutralsalze eines complexen Anions $\text{Be}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{13}^-$ sind.

Monoberylliumtartrate.

Die Salze dieser Reihe werden erhalten, wenn Berylliumoxydhydrat mit einer wässrigen Lösung der auf 2–3 Moleküle berechneten Menge der Alkalibitartrate in der Siedehitze behandelt wird. Beim Einengen scheidet sich der angewendete Ueberschuss des weinsauren Salzes quantitativ aus und hinterbleibt ein Syrup, der zu einer glasigen, zerspringenden Masse von constanter Zusammensetzung erstarrt.

Die Salze sind ebenfalls Verbindungen eines complexen Anions, wie die Bestimmung der molekularen Drehung zeigte; sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung der in der Fehling'schen Lösung enthaltenen Kupferverbindung und haben demgemäss wohl die Constitution:



Die Analysen dieser Verbindungen führten zu den folgenden Ergebnissen.

Kaliummonoberylliumtartrat, $\text{K}_2\text{Be}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{13} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. K 17.43, Be 4.05.

Gef. » 17.37, » 4.12.

Ammoniummonoberylliumtartrat, $(\text{NH}_4)_2\text{Be}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{13} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. NH_4 8.96, Be 4.48.

Gef. » 8.91, 9.00, » 4.46, 4.46.

Natriummonoberylliumtartrat, $\text{Na}_2\text{Be}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{13} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Na 10.70, Be 4.19.

Gef. » 10.40, 10.59, » 4.11, 4.08.

Die Bestimmung der molekularen Drehung des Kalium- und Ammonium-Salzes — die Natriumverbindung konnte nicht in grösseren Mengen rein erhalten werden, sondern enthielt stets Beimengungen von Bitartrat — führte zu den folgenden Ergebnissen.

$t = 20^\circ$. $l = 200$ mm.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I. $K_2Be_2C_8H_8O_{13}$.			
1.9826	$+20^\circ 26'$	$+61.39^0$	$+ 125.2^0$
0.9913	$10^\circ 13'$	61.39^0	125.2^0
0.4956	$0^\circ 36.5'$	61.39^0	125.2^0
0.2473	$0^\circ 18'$	61.39^0	125.2^0
3.744	$4^\circ 33'$	60.9^0	124.2^0
1.872	$2^\circ 16.5'$	60.9^0	124.2^0
0.936	$1^\circ 8'$	60.9^0	124.2^0
0.468	$0^\circ 34'$	60.9^0	124.2^0
0.234	$0^\circ 17'$	60.9^0	124.2^0
II. $(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{13}$.			
1.9124	$+20^\circ 36'$	$+67.97^0$	$+125.8^0$
0.9562	$10^\circ 18'$	67.97^0	125.8^0
0.4781	$0^\circ 39'$	67.97^0	125.8^0
0.23905	$0^\circ 19.5'$	67.97^0	125.8^0

Auch hier zeigt sich also, dass die molekulare Drehung der beiden gemessenen Salze gleich ist, dass sie mithin beide dasselbe complexe Anion, $Be_2C_8H_8O_{13}^{=}$, enthalten, welches selbst in stark verdünnten Lösungen nicht hydrolytisch gespalten wird.

Die Aenderung der molekularen Drehung des Weinsäureions mit Eintritt des Berylliums geht sehr deutlich aus der folgenden Nebeneinanderstellung hervor.

Molekulare Drehung $[M]_D$ von

	Bitartrat ¹⁾	Tartrat ¹⁾	Monoberylliumtartrat	Diberylliumtartrat
Ammonium	$+ 42.8^0$	$+ 63.0^0$	$+ 125.8^0$	$+ 241.7^0$
Kalium	42.5^0	64.4^0	124.7^0	225.3^0
Natrium	41.2^0	59.9^0	—	225.1^0

Weinsaures Beryllium.

Löst man die auf ein Molekül berechnete Menge Berylliumoxydhydrat in siedender Weinsäurelösung auf, so erhält man ein schon von Atterberg ²⁾ beschriebenes krystallisirendes Berylliumtartrat der Zusammensetzung $BeC_4H_4O_6 + 3H_2O$.

¹⁾ Landolt, »Das optische Drehungsvermögen«, 2. Aufl., S. 196.

²⁾ Bull. soc. chim. 21, 162.

Sättigt man jedoch eine wässrige Weinsäurelösung mit frisch gefälltem Berylliumoxydhydrat in der Siedehitze vollständig ab, so erstarrt die eingedampfte Lauge zu einer nicht krystallisierenden, glasigen Masse, deren Analyse zu der Formel führt:



Ber. Be 8.57, C 15.27.

Gef. » 8.54, 8.53, 8.49, » 15.29.

Auch diese Verbindung hat eine sehr hohe spezifische Drehung, wie die folgende Tabelle zeigt.

$l = 200 \text{ mm. } t = 20^\circ.$

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
3.2605	+ 50 54'	+ 90.46 ⁰	+ 171 ⁰
1.63025	2 ⁰ 59'	91.49 ⁰	171.9 ⁰
1.81512	1 ⁰ 34'	93.53 ⁰	176.8 ⁰
0.4076	0 ⁰ 47'	93.53 ⁰	176.8 ⁰

Die spezifische Drehung nimmt hier mit wachsender Verdünnung bedeutend zu, und es ist wahrscheinlich, dass sich die molekulare Drehung bei noch grösseren Verdünnungen, die jedoch mit den zur Verfügung stehenden Apparaten nicht gemessen werden konnten, der Molekulardrehung der Diberylliumtartrate noch mehr nähert. Diese Verbindung ist wahrscheinlich als das Berylliumsalz der Diberylliumweinsäure anzusprechen; eine derartige Verbindung einer sehr schwachen Basis und einer sehr schwachen Säure muss in wässriger Lösung starke Hydrolyse erleiden und kann demgemäss natürlich auch nicht die molekulare Drehung des Anions rein zu Tage treten lassen.

Berylliumtraubensäure Salze.

Um festzustellen, ob Berylliumhydroxyd ebenso auf *l*-Weinsäure wie auf *d*-Weinsäure einwirkt, wurde saures traubensaures Ammonium mit Berylliumoxydhydrat behandelt und die Lösungen der entstehenden Verbindungen auf ihr optisches Verhalten hin untersucht.

Das Ammoniumdiberylliumracemat krystallisierte ganz ebenso wie das entsprechende *d*-weinsäure Salz und hatte die gleiche Zusammensetzung.



Ber. NH₄ 6.43, Be 6.43.

Gef. » 6.50, » 6.73, 6.81.

Auch das Ammoniummonoberylliumracemat hatte die gleiche Zusammensetzung wie das analoge *d*-weinsäure Salz.



Ber. NH₄ 8.96, Be 4.48.

Gef. » 9.05, » 4.47, 4.39.

Die Lösungen beider Verbindungen erwiesen sich, wie zu erwarten war, als optisch vollständig inactiv; mithin wird die Drehungsvergrößerung *l*-weinsaurer Salze durch Einführung von Beryllium in das Molekül vollständig der bei den *d*-weinsaurer Salzen gemessenen entsprechen.

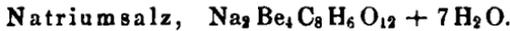
II. Berylliumäpfelsäure Salze.

Durch Absättigung der siedenden wässrigen Lösungen von sauren Alkalisalzen der *l*-Äpfelsäure mit frisch gefälltem Berylliumoxydhydrat wurden schön krystallisirende Salze einer Diberylliumäpfelsäure erhalten, die, wesentlich schwerer löslich als die entsprechenden Tartrate, schon aus ziemlich verdünnten Lösungen in kleinen prismatischen Krystallen sich ausschieden.

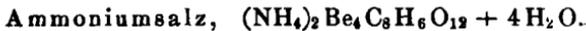
Diberylliummalate.



Ber. K 15.66, Be 7.23, C 19.28.
Gef. » 15.61, 15.53, 15.73, » 7.49, 7.47, 7.28, » 19.28.



Ber. Na 9.16, Be 7.17, C 19.11.
Gef. » 9.10, 9.53, » 7.12, 7.23, 7.13, » 19.25.



Ber. NH_4 8.22, Be 8.22,
Gef. » 7.97, 8.32, » 8.17, 8.13, 8.12.

Versetzt man die verdünnten wässrigen Lösungen dieser drei Alkalisalze mit verdünnter Baryumchloridlösung, so scheidet sich sofort ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes, fast unlösliches Baryumsalz aus, ein Beweis dafür, dass die beschriebenen Verbindungen Salze einer complexen Diberylliumäpfelsäure sind.

Die mehrfach dargestellte Verbindung zeigte einen verschiedenen Krystallwassergehalt von 6 bzw. 12 Mol. Wasser. Die Analyse der lufttrocknen Präparate führten zu den folgenden Ergebnissen.



Ber. Ba 23.83, Be 6.25, C 16.28.
Gef. » 23.90, 24.18, » 6.32, 6.42, » 16.29.



Ber. Ba 20.05, Be 5.29,
Gef. » 20.32, 20.15, » 5.14, 5.21.

Auch durch Umsetzung der gelösten Alkalidiberylliummalate mit Quecksilber-, Blei- und Silber-Salzen erhält man die entsprechenden Verbindungen, amorphe Niederschläge, die weniger gut charakterisirt sind und deshalb analytisch nicht untersucht wurden.

Die Bestimmung der spezifischen Drehung der drei Alkalisalze ergab die folgenden Resultate:

I. $\frac{1}{2}$ ($K_2Be_4C_8H_8O_{12}$).

$t = 16^\circ$ $l = 200$ mm.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2.050	-4°	-97.54°	-199°
1.025	-2°	»	»
0.5125	-1°	»	»
0.25625	$-30'$	»	»

Zweite Beobachtungsreihe.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1.480	$-2^\circ 25'$	-97.5°	-198.85°
1.740	$-1^\circ 12'$	-97.4°	-198.8°
0.370	$-0^\circ 36'$	-97.4°	-198.8°

II. $\frac{1}{2}$ ($Na_2Be_4C_8H_8O_{12}$).

$t = 16^\circ$ $l = 200$ mm.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2.773	$-5^\circ 58'$	-107.55°	-202.2°
1.3865	$-2^\circ 59'$	-107.55°	-202.2°
0.6932	$-1^\circ 30'$	-107.58°	-202.3°
0.3466	$-0^\circ 45'$	-107.58°	-202.3°
0.1733	$-0^\circ 29.5'$	-107.58°	-202.3°

Zweite Beobachtungsreihe.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2.5903	$-5^\circ 34'$	-107.54°	-202.1°
1.2952	$-2^\circ 47'$	-107.54°	-202.1°
0.6475	$-1^\circ 24'$	-107.56°	-202.2°
0.3237	$-0^\circ 42'$	-107.57°	-202.2°

III. $\frac{1}{2}$ [$(NH_4)_2Be_4C_8H_8O_{12}$].

$t = 13^\circ$ $l = 200$ mm.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1.5738	$-3^\circ 28'$	-110.1°	-201.5°
0.7869	$-1^\circ 44'$	-110.1°	-201.5°
0.3934	$-0^\circ 52'$	-110.1°	-201.5°

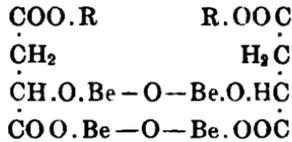
Zweite Beobachtungsreihe.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2.2838	— 5°	— 109.5°	— 200.3°
1.1419	— 2° 30'	— 109.5°	— 200.3°
0.5709	— 1° 15'	— 109.5°	— 200.3°
0.2855	— 0° 37.5'	— 109.5°	— 200.3°

Auch hier ist, wie bei den entsprechenden Tartraten, die molekulare Drehung innerhalb sehr geringer Schwankungen gleich:

	Kaliumsalz	Natriumsalz	Ammoniumsalz
$[M]_D$	198.9°	202.2°	200.9°

Die Salze sind demgemäss Verbindungen eines complexen, sehr beständigen Anions, $\text{Be}_4\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{12}^{--}$, und ihre Constitution wird durch das folgende Schema ausgedrückt:



Diese Formel findet ganz ebenso, wie bei den entsprechenden Tartraten, ihre weitere Bestätigung durch die für die äquivalente Leitfähigkeit gemessenen Werthe. In der folgenden Tabelle sind unter I. die für das Kaliumsalz $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{Be}_4\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{12})$, unter II. für das Natriumsalz $\frac{1}{2}(\text{Na}_2\text{Be}_4\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{12})$ beobachteten Messungen verzeichnet.

v	I	II	
32	45.5	36.1	36.3
64	48.2	38.1	38.4
128	50.4	41.2	41.3
256	53.0	43.1	43.3
512	59.2	48.3	48.8
1024	63.8	55.1	55.8
J_{25}	18.3	19.3	

Monoberylliummalate.

Diese Verbindungen wurden ebenso wie entsprechenden Tartrate dargestellt und als glasige, nicht krystallisirende Massen erhalten. Nur das Ammoniumsalz war ganz analysenrein; das Kalium- und Natrium-Salz enthielten stets noch Beimengungen von Bimalat.

Ammoniummonoberylliummalat $(\text{NH}_4)_2\text{Be}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$.

Ber. NH_4 10.29, Be 5.14.

Gef. » 10.36, 10.23, » 5.09, 5.14.

Die Bestimmung der specifischen Drehung dieses Salzes ergab die folgenden Werthe:

$$\frac{1}{2} [(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{11}] \quad t = 20^\circ \quad l = 200 \text{ mm}$$

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2.1174	— 2° 42'	— 63.75°	— 106.3°
1.0587	— 1° 21'	„	— 106.3°
0.52935	— 41'	„	— 106.3°
0.2642	— 20.5'	„	— 106.3°

Den starken Einfluss des in das Aepfelsäureanion eintretenden Berylliums auf die optische Activität der Verbindungen veranschaulicht die folgende Zusammenstellung.

Molekulare Drehung der:

	Bimalate	Neutrale Malate	Mono-beryllium-	Diberyllium-Malate
Ammonium	— 9.89°	—13.27°	—106.3°	—200.9°
Kalium	— 9.68°	—14.26°	—	—198.9°
Natrium	—10.02°	—14.31°	—	—202.2°

III. Drehungsänderung wässriger Lösungen optisch activer Körper bei Zusatz von Berylliumsalzlösungen.

Nachdem durch die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Versuche und Messungen die Existenz und die Beständigkeit complexer berylliumweinsaurer bzw. berylliumäpfelsaurer Salze erwiesen war, mussten die folgenden beiden Fragen experimentell geprüft werden:

1. Wirken die wässrigen Lösungen von Berylliumsalzen drehungsvergrößernd auf Weinsäure- und Äpfelsäure-Lösungen und sind die Maxima der erhaltenen specifischen Drehungen identisch mit den beobachteten Drehungen der beschriebenen, in festem Zustande isolirten Salze?

2. Auf welche optisch activen Körper wirken Berylliumsalzlösungen drehungssteigernd?

Es wurde zu diesem Zwecke, dem Beispiele P. Walden's¹⁾ folgend, von titrirten Lösungen der optisch-activen Körper je 1 ccm unter Zusatz gemessener Mengen von Aetzkali- und Berylliumsulfat-Lösungen von bekanntem Gehalt auf 20 ccm verdünnt und diese Lösungen alsdann im Halbschattenapparat bei Natriumlicht polarisirt.

In den folgenden Tabellen ist unter I. das angewendete Volumen des gelösten optisch activen Körpers in ccm, unter II. das Volumen der Aetzkallilösung, unter III. das der Berylliumsulfatlösung ver-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2889.

zeichnet. α_D giebt den direct abgelesenen Winkel, $[\alpha]_D$ die hieraus berechnete spezifische Drehung an, c bezeichnet den Gehalt an optisch activer Substanz in 100 ccm der verdünnten Lösung.

Tabelle I: Weinsäure.

I. 100 ccm = 15.0260 g $C_4H_6O_6$. II. 100 ccm = 6.17 g NaOH.
 III. 100 ccm = 8.827 g $BeSO_4 + 4H_2O$. c = 0.7513 g $C_4H_6O_6$. t = 20°. l = 200 mm.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1			13'	14.4°
1	2		57'	63.2°
1	1	2	59'	65.5°
1	1	4	59'	65.5°
1	1	8	59'	65.5°
1	1.5	1	1° 3'	69.9°
1	1.5	2	1° 9'	76.5°
1	1.5	4	1° 13'	81.2°
1	1.5	8	1° 13'	81.2°
1	2	3	1° 43'	116.5°
1	2	4	1° 43'	116.5°
1	2.7	7.5	2°	136.2°

I. 100 ccm = 15.0260 g $C_4H_6O_6$. II. 100 ccm = 8.2388 g NaOH.
 III. 100 ccm = 17.9129 g $BeSO_4 + 4H_2O$.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1	1	2	1° 7'	74.3°
1	1.5	2	1° 38'	108.7°
1	2	2	2° 0'	136.2°
1	2.5	2.5	2° 9'	143.1°
1	3	4	2° 3'	136.4°

I. 100 ccm = 5.0260 g $C_4H_6O_6$. II. 100 ccm = 9.4334 g KOH.
 III. 100 ccm = 17.912 g $BeSO_4 + 4H_2O$.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1	1	2	47'	51.9°
1	2	2	1° 46'	117.6°
1	2.5	2	1° 54'	126.5°
1	3	2	2° 8'	140.6°
1	3	2	2° 6'	139.8°

Die Maxima in diesen drei Beobachtungsreihen liegen bei $[\alpha]_D = 143.1^\circ$, bezw. 140.6° und entsprechen einem Molekularverhältniss der angewendeten Substanzen, das in folgender Gleichung zum Ausdruck kommt:



Es bildet sich, wie zu erwarten war, in der Lösung das complexe Diberylliumweinsäureanion, dessen Alkalisalze oben beschrieben und gemessen sind. Rechnet man die dort an den Lösungen der reinen Salze beobachteten Winkel statt auf die angewendeten Salze auf die in ihnen enthaltene Weinsäure um, so erhält man $[\alpha]_D = 138^\circ$, einen Werth, der mit dem hier beobachteten Maximum innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt.

Tabelle II: Aepfelsäure.

I. 100 ccm = 12.47 g $C_4H_6O_5$. II. 100 ccm = 9.40 g KOH.
 III. 100 ccm = 4.4258 g $BeSO_4 + 4H_2O$. $c = 0.6235$ g $C_4H_6O_5$. $t = 20^\circ$.
 $l = 200$ mm.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1		2	— 3'	— 4°
1	1	1	— 15'	— 19.9°
1	1	2	— 24'	— 32.1°
1	1	4	— 29'	— 38.6°
1	1	8	— 29'	— 38.6°
1	1.1	4	— 34'	— 45.7°
1	1.3	4	— 45'	— 60°
1	1.4	4	— 51'	— 68.2°
1	1.5	4	— 1°	— 80.2°
1	1.5	8	— 1°	— 80.2°

I. 100 ccm = 13.22 g $C_4H_6O_5$. II. 100 ccm = 9.433 g KOH.
 III. 100 ccm = 17.912 g $BeSO_4 + 4H_2O$. $c = 0.6610$ g $C_4H_6O_5$.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1	1	2	— 0° 31'	— 39°
1	1.5	2	— 0° 55'	— 69.4°
1	2	2	— 1° 11'	— 89.5°
1	2.5	2	— 1° 31'	— 113.6°
1	3	3	— 1° 53'	— 142.4°
1	3	8	— 1° 50'	— 138.7°

I. 100 ccm = 13.22 g $C_4H_6O_5$. II. 100 ccm = 6.860 g NaOH.
 III. 100 ccm = 8.623 g $BeSO_4 + 4H_2O$.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1	1	4	— 0° 33'	— 41.6°
1	1.5	4	— 0° 45'	— 56.7°
1	2	4	— 1° 7'	— 89.6°
1	2.5	4	— 1° 25'	— 107.3°
1	3	6	— 1° 43'	— 130°
1	3.5	6	— 1° 55'	— 145.1°
1	4	8	— 1° 50'	— 137.9°

Die Maxima dieser Beobachtungsreihen liegen bei $[\alpha]_D = -142.4^\circ$, bezw. -145.1° , und das Molekularverhältniss der angewendeten Substanzen findet in der Gleichung:

$C_4H_6O_5 + 2BeSO_4 + 5NaOH = NaB_2C_4H_3O_5 + 2Na_2SO_4 + 4H_2O$
 seinen Ausdruck. Es entspricht also auch hier das Maximum einem complexen Diberylliumäpfelsäureanion.

Die mit den krystallisirten Salzen gemessenen Winkel geben auf Aepfelsäure berechnet

$$[\alpha]_D = -134.7^\circ.$$

einen Werth, der mit dem oben beobachteten Maximum genügend übereinstimmt.

Nachdem diese Versuche die drehungssteigernde Wirkung von Berylliumsalzen auf Weinsäure und Aepfelsäure erwiesen hatten, war festzustellen, inwieweit diese Reaction von der Constitution des optisch activen Körpers abhängig ist. Es wurden zu diesem Zwecke folgende Versuchsreihen angestellt:

Tabelle III: Weinsäuremonomethylester.

I. 100 ccm = 20.35 g COOH.(CH.OH)₂.COOC₂H₅. II. 100 ccm = 10.245 g KOH.
 III. 100 ccm = 10.001 g BeSO₄ + 4H₂O. c = 1.0175 g C₆H₁₀O₆. t = 15°. l = 200 mm.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1			+ 22'	+ 18"
1		2	+ 40'	+ 32.7°
1	5		+ 25'	+ 20.5°
1	5	1	+ 45'	+ 36.8°
1	5	2	+ 1° 26'	+ 70.4°
1	10	2	+ 1° 24'	+ 68.8°
1	5	2	+ 1° 50'	+ 90.9°
1	5	3	+ 1° 54'	+ 93.3°
1	10	3	+ 1° 45'	+ 86°

Das Maximum $[\alpha]_D = 93.3^\circ$ entspricht dem Molekularverhältniss:
 1 Mol. COOC₂H₅.(CHOH)₂.COOH 2 Mol. BeSO₄ 4 Mol. KOH.

Tabelle IV. Chinasäure.

I. 100 ccm = 22.00 g C₇H₁₂O₆. II. 100 ccm = 10.245 g KOH.
 III. 100 ccm = 10.001 g BeSO₄ + 4H₂O c = 1.100 g C₇H₁₂O₆.
 t = 17° l = 200 ccm.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1			- 54'	- 40.9°
1	2		- 54'	- 40.9°
1	1	2.5	- 54'	- 40.9°
1	1	5	- 54'	- 40.9°
1	2	5	- 54'	- 40.9°

Tabelle V. *d*-Chlorbersteinsäure¹⁾.

I. 100 ccm = 26.392 g $C_4H_5ClO_4$. II. 100 ccm = 10.245 g KOH.
 III. 100 ccm = 10.001 g $BeSO_4$ c = 1.3246 g $C_4H_5ClO_4$ t = 12° l = 200 ccm.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
10			33'	+ 20.8°
10		5	33'	+ 20.8°
10	1	5	33'	+ 20.8°
10	1.5	5	33'	+ 20.8°

Bei diesen beiden Versuchereihen war also eine drehungssteigernde Wirkung des Berylliumsalzes nicht zu beobachten; ebenso ergaben Versuche, Berylliumsulfat auf Traubenzucker²⁾ einwirken zu lassen, ein negatives Resultat: Berylliumsulfat allein brachte keine Veränderung hervor und bei Zusatz von Alkali fiel sofort Beryllerdehydrat aus.

Nach diesen Beobachtungen bildet das Beryllium also nur mit mehrbasischen Oxyssäuren und ihren Salzen und Estern complexe Verbindungen, deren Entstehung bei optisch activen Körpern mit einem starken Anwachsen des specifischen Drehungsvermögens verbunden ist.

Die entstandenen complexen Anionen sind zum Unterschiede von den meisten anderen, verwandten Verbindungen, z. B. den Boryl- und Arsenyl-Tartraten sehr beständig und erleiden in wässriger Lösung nur sehr geringe Hydrolyse; es liegt dies wahrscheinlich an dem Ersatz der Hydroxylwasserstoffatome durch das complex gebundene Metall³⁾.

Einige weitere Versuchereihen wurden angestellt, um nachzuweisen, ob die dem Beryllium im periodischen System nahestehenden Elemente die Eigenthümlichkeit desselben, mit Tartraten und Malaten unter Drehungsänderung complexe Verbindungen zu bilden, theilten. Sie verliefen durchgängig negativ; Magnesium, Zink und Cadmium bildeten mit den angegebenen Säuren und Alkalisalzen theils nur einfache Salze, theils unbeständige Doppelsalze. Irgend welche Anomalien in der optischen Drehung bei Zusatz der Salzlösungen dieser

¹⁾ Dargestellt nach Walden (diese Berichte 26, 215), Schmp. 172° uncorr.

²⁾ Vergl. Einwirkung von Borax und molybdänsauren Salzen auf verschiedene Zuckerarten (Landolt, »Das optische Drehungsvermögen« II. Auflage, S. 227 u. ff.)

³⁾ Es wurden noch Versuchereihen über die Einwirkung von Berylliumhydroxyd und Berylliumsalzen auf schwache Oxydicarbonsäuren, wie Zuckersäure, Iosozuckersäure etc., angestellt und dabei auch geringe Drehungssteigerungen beobachtet; doch sind die bisher erhaltenen Resultate noch nicht eindeutig (vergl. H. Itzig, Inaug.-Diss. 47—59).

Metalle zu Lösungen von Weinsäure und Aepfelsäure waren nicht zu beobachten.

F. Bullnheimer und C. Seitz ¹⁾ haben aus ausserordentlich concentrirter, stark alkalischer Lösung neuerdings einige Kupferalkalitartrate der Zusammensetzung $R_6CuC_8H_4O_{12}$ erhalten, die unzweifelhaft complex gebundenes Kupfer enthalten, und ebenso wie eine zweite Reihe der Zusammensetzung $R_2CuC_4H_2O_6$, den oben beschriebenen Berylliumsalzen sehr nahe zu stehen scheinen. Optische Untersuchungen mit diesen stark gefärbten, in Wasser zersetzlichen Verbindungen sind naturgemäss nicht möglich.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

Berlin N. 23. November 1899.

507. K. Auwers: Ueber Oxydationsproducte von Phenolen und Phenolbromiden und die Constitution des isomeren Pseudocoumenolbromids.

(Eingegangen am 28. November.)

An anderer Stelle ²⁾ habe ich gemeinsam mit F. Rapp über die alkaliumlöslichen Oxydationsproducte einer Anzahl von Phenolen berichtet. Diese Verbindungen entstehen durch Umwandlung gleichfalls in Alkalien unlöslicher Nitroderivate und unterscheiden sich von den zu Grunde liegenden Phenolen durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom.

Analoge Oxykörper kann man, wie Zincke ³⁾ gezeigt hat, aus den von mir entdeckten alkaliumlöslichen Phenolbromiden darstellen, wenn man diese Substanzen mit Salpetersäure erhitzt. Die Isolirung von nitrohaltigen Zwischenproducten scheint in diesem Falle noch nicht gelungen zu sein.

Beide Reihen von Oxydationsproducten lassen sich leicht in Monoacetylverbindungen überführen, weswegen Zincke in ihnen eine Hydroxylgruppe annimmt. Besonders interessant ist das Verhalten der aus Phenolbromiden entstehenden Oxykörper gegen Alkali. Wie Zincke fand, wird ihnen von diesem Reagens ein Molekül Bromwasserstoff entzogen, und es bilden sich Substanzen, die nach Zincke als Derivate des Aethylenoxyds aufzufassen sind. Behandelt man diese Oxyde mit Acetylbromid, so addiren sie ein Molekül davon und liefern Acetate, die isomer mit den durch directe Acetylirung der Oxyverbindungen erhaltenen sind.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2347.

²⁾ Ann. d. Chem. 302, 153. ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 164.