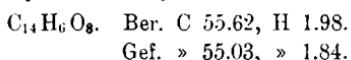
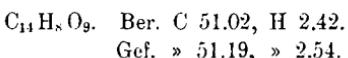


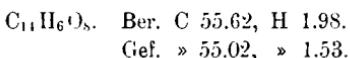
Filtrat mit 300 ccm Wasser gefällt und scharf aufgekocht, bis alles in Lösung geht. Nach ungefähr 30 Stunden scheidet sich ein rötliches Pulver ab, das aus Pyridin Ellagsäure liefert.



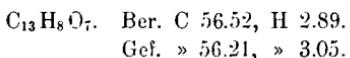
Die Mutterlauge setzt stark eingeengt die Luteosäure in rötlichen Nadelchen ab, die aus Pyridin und Eisessig in Rosetten krystallisieren, sich bei 338—341° unter Gasentwicklung zersetzen und in jeder Hinsicht mit der aus Tannin synthetisch erhaltenen Luteosäure übereinstimmen.



Wie diese, geht sie beim Erwärmen einer 10-proz. Sodalösung in Ellagsäure über.



So bildet sie auch bei der Behandlung mit Pyridin und Jodwasserstoffsäure in der Kälte Pentaoxy-biphenylmethylolid.



Liverpool. Runcorn Research Laboratories School of Tropical Medicine.

## 50. H. Ley: Beiträge zur Theorie der inneren Komplexsalze.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 9. Januar 1909.)

Die Cuprisalze der  $\alpha$ -Aminosäuren haben für die Theorie der inneren Komplexsalze aus dem Grunde eine besondere Bedeutung, weil bei ihnen die Art der Bindung des Metalls durch Hauptvalenzen (Sauerstoffbindung) exakt bewiesen<sup>1)</sup> und durch Vergleich mit den gewöhnlichen Komplexsalzen (Glycinkupfer mit Kupferacetat-ammoniak) der Nachweis erbracht werden konnte, daß außer der primären Bindung (Bindung durch Hauptvalenzen) noch eine Bindung des Metalls und der Aminogruppe durch Nebenvalenzen in Betracht zu ziehen ist, wodurch die Eigenschaften dieser Salze, besonders die Dissoziationsverhältnisse und Farbe, von denen gewöhnlicher Salze in vielen Beziehungen abweichen.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 1904, 954.

Vorliegende Untersuchung hat den Zweck, unsere Kenntnisse über die Salzbildung der Aminosäuren zu erweitern; außer Cuprisalzen wurden noch andere Verbindungen zweiwertiger Metalle untersucht, sowie das Verhalten einiger  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aminosäuren bei der Salzbildung studiert. Schließlich wird der Versuch gemacht, eine Theorie dieser Verbindungen zu entwickeln.

### I. Abnorme Dissoziationsverhältnisse einiger Metallsalze der Aminosäuren.

1. Die Cu-Ionenkonzentration in den Lösungen des Glycin- und  $\alpha$ -Alaninkupfers ist zwar äußerst gering, hat jedoch noch einen meßbaren Wert: so werden die Lösungen von Glycinkupfer (ca.  $1/32$ -äq.) durch Natronlauge teilweise gefällt, ferner werden die Lösungen des Salzes durch Ammoniak zersetzt unter Bildung eines Kupferammoniakkations, eine Reaktion, auf die noch zurückzukommen sein wird. Neben der elektrolytischen ist bei diesen Salzen auch die hydrolytische Dissoziation äußerst gering: die wäßrigen Lösungen können bis zum Kochen erhitzt werden, ohne daß Ausscheidung von Cuprihydroxyd erfolgt.

Die Beständigkeit der eben genannten Salze ist jedoch nicht allen Cupriverbindungen der  $\alpha$ -Aminosäuren eigen; so zeigen die Cuprisalze der zweifach substituierten  $\alpha$ -Aminosäuren,  $R_2N.CH_2.CO_2H$ , z. B. Piperidoessigsäure (und wahrscheinlich auch Diäthylamino-essigsäure) neben geringer elektrolytischer Dissoziation beträchtliche Hydrolyse, so zeigt schon eine  $1/32$ -äq. Lösung von Cupripiperidoacetat deutliche Trübung, die bei einer 0.01-äq. Lösung beträchtlich wird; daß es sich hier um eine typische hydrolytische Dissoziation handelt, geht besonders daraus hervor, daß Zusatz der Säure, d. h. Piperidoessigsäure zum Salze, die Hydrolyse völlig zurückdrängt. Wie vorläufige Versuche ergaben, scheint das Nickelsalz der Piperidoessigsäure infolge äußerst starker Hydrolyse überhaupt nicht darstellbar zu sein.

Das Cuprisalz der  $\beta$ -Aminopropionsäure, das ebenfalls ein typisches inneres Komplexsalz darstellt<sup>1)</sup>, ist auch beträchtlich hydrolysiert, so daß verdünntere Lösungen dieses Salzes ohne Abscheidung von Cuprihydroxyd nicht darstellbar sind und wodurch das Salz der  $\beta$ -Verbindung in bemerkenswertem Gegensatz zu dem der  $\alpha$ -Säure steht.

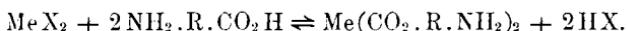
Von der  $\gamma$ -Aminobuttersäure konnte in Übereinstimmung mit Tschugaeff<sup>2)</sup> überhaupt kein festes Cuprisalz erhalten werden, den-

<sup>1)</sup> Im Gegensatz zu der unrichtigen Angabe von Callegari, Gazz. chim. Ital. **36**, II 63, der angibt, daß sich das Cuprisalz des  $\beta$ -Alauns normal verhält.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **75**, 153.

noch scheint unter gewissen Bedingungen bis zu einem geringen Umfang Salzbildung einzutreten.

2. Infolge der äußerst geringen Dissoziation gewisser Salze der Aminosäuren (Cu, Co, Ni, Zn) erklärt sich auch ein eigenartiges Gleichgewicht, das sich in den Lösungen eines dissozierten Salzes des betreffenden Metalls bei Gegenwart einer Aminosäure,  $\text{NH}_2\cdot\text{R}\cdot\text{COOH}$ , einstellt und das im wesentlichen durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:



Je geringer die Dissoziation des Salzes  $\text{Me}(\text{CO}_2\cdot\text{R}\cdot\text{NH}_2)_2$  ist, um so mehr muß das Gleichgewicht unter sonst gleichen Umständen im Sinne des oberen Pfeiles verschoben werden. Interessant ist hierbei, daß eine so überaus schwache Säure wie Glykokoll die ca. 100000-mal stärkere Essigsäure aus ihren Salzen weitgehend zu verdrängen vermag. Es liegen hier also analoge Verhältnisse vor, wie bei der Zerlegung von Mercurisalzen z. B. Mercurichlorid durch Säureimide, z. B. Succinimid, wo letzteres, ebenfalls eine sehr schwache Säure, die stärkste Säure aus ihrem Mercurisalz austreibt<sup>1)</sup>. Obige Gleichung<sup>2)</sup> stellt aber die in der Lösung sich abspielenden Vorgänge nur zum Teil dar: es tritt noch in gewissem Grade Salzbildung zwischen der Aminosäure und der aus dem Metallsalz verdrängten Säure ein. Um diese Salzbildung möglichst gering zu machen, haben wir das Verhalten der Aminosäuren zu den Metallacetaten untersucht, denn der Umfang der Salzbildung ist bei der Essigsäure, wie eine Rechnung ergibt, gering. Wird diese Nebenreaktion vernachlässigt, so läßt sich auf Grund einer Leitfähigkeitsmessung des obigen Systems ein ungefährer Schluß auf den Umfang der Umsetzung ziehen. Ist das Salz  $\text{Me}(\text{CO}_2\cdot\text{R}\cdot\text{NH}_2)_2$  wenig dissoziiert (typisches inneres Metallkomplexsalz), so wird sich die Leitfähigkeit des obigen Systems vorwiegend aus der des vorhandenen Metallacetats  $\text{MeX}_2$  und der frei gewordenen Essigsäure zusammensetzen. Je nachdem das Salz  $\text{Me}(\text{CO}_2\cdot\text{R}\cdot\text{NH}_2)_2$  zu 0% oder 100% gebildet ist, wird die Leitfähigkeit annähernd zwischen der des Acetats oder derjenigen von Essigsäure liegen. Die Differenz

<sup>1)</sup> H. Ley und K. Schaefer, Ztschr. f. physikal. Chem. **42**, 690.

<sup>2)</sup> Die Reaktion zwischen Cuprisalzen und Glycin ist kürzlich auch auf elektrometrischem Wege von J. T. Barker, Chem. News **97**, 31–80 (vergl. Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1162) untersucht. Außer der Umsetzung, die oben formuliert wurde, nimmt dieser Autor noch eine Addition von Glycin an das Salz, z. B.  $\text{CuSO}_4 \cdot 4$  Glycin an, eine Reaktion, die bei der Schwäche der Glycinbase in erheblichem Umfange nicht sehr wahrscheinlich ist. Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Versuche waren schon vor 3 Jahren angestellt. Vergl. Dissertation von Thomas, Leipzig 1906.

$\Delta$  der Leitfähigkeiten des reinen Metallacetats =  $A_1$ , sowie der Leitfähigkeit  $A_2$ , die sich nach Hinzufügen von Aminosäure zum Metallacetat ergibt, wird somit einen ungefähren Schluß über den Umfang der Bildung des Salzes  $Me(CO_2 \cdot R \cdot NH_2)_2$  gestatten. Es kamen die Acetate von Ba, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Cu zur Untersuchung.

a) Salze der  $\alpha$ -Aminosäuren. Wie zu erwarten, ist beim Bariumacetat der Umfang der Salzbildung sehr klein, da die Bariumsalze der Aminosäuren wie deren Alkalosalze stark elektrolytisch und hydrolytisch dissoziiert sind, auch dem Mangansalz scheinen ähnliche Eigenschaften zuzukommen; auch hier sind die oben definierten  $\Delta$ -Werte von ähnlicher Größe wie bei Bariumacetat. Das auch im festen Zustande isolierte Glykokollzink ist wenig elektrolytisch, dagegen weitgehend hydrolytisch gespalten. Die Leitfähigkeit der mit überschüssigem Glycin versetzten Lösung von Glycinzink, die völlig klar, d. h. nicht mehr hydrolysiert ist, ist sehr gering; wahrscheinlich liegt im Glykokollzink schon ein typisches inneres Komplexsalz vor.

Ziemlich gering scheint auch der Umsatz zwischen Cadmiumacetat und Glycin zu sein.

Glycinnickel ist, worauf schon Bruni<sup>1)</sup> hinwies, wenig dissoziiert und von blauer Farbe, somit ein typisches »inneres Komplexsalz«. Wie die folgende kleine Tabelle zeigt, in der die  $\Delta$ -Werte ( $\Delta = A_1 - A_2$ ) bei dem Umsatz zwischen Glykokoll und den Metallacetaten zusammengestellt sind, ist der Umsatz mit Kobaltacetat weit geringer als mit Nickelacetat, was wohl damit zusammenhängen dürfte, daß die Tendenz zur Komplexxsalzbildung beim zweiwertigen Kobalt geringer ist als bei Nickel. Am weitgehendsten ist die Zersetzung durch Kupferacetat.

Tabelle 1.

v	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$Mn(C_2H_3O_2)_2$	$Zn(C_2H_3O_2)_2$	$Cd(C_2H_3O_2)_2$
32	0.4	0.8	6.4	1.7
64	0.5	0.4	4.5	2.2
v	$Ni(C_2H_3O_2)_2$	$Co(C_2H_3O_2)_2$	$Cu(C_2H_3O_2)_2$	
32	13.6	5.3	19.7	
64	13.9	5.3	24.3	

b) Was die Zersetzung der Metallacetate durch verschiedene Aminosäuren betrifft, so ist diese am größten bei den nicht substi-

<sup>1)</sup> Bruni und Fornara, Atti R. Accad. Lineei Roma [5] **13**, II 26, Zentralbf. 1904. II. 824.

tuierten  $\alpha$ -Aminosäuren weit geringer ist die Wirkung durch  $\beta$ -Aminopropionsäure, die etwa derjenigen durch Piperidoessigsäure; gleichkommt, wie Tabelle 2 zur Darstellung bringt, die die  $\varDelta$ -Werte bei der Reaktion zwischen Nickelacetat und den Aminosäuren enthält<sup>1)</sup>.

Tabelle 2.

v	Glycin	$\alpha$ -Amino- propionsäure	$\beta$ -Amino- propionsäure	Piperido- essigsäure
32	13.6	9.6	2.3	1.5
64	13.9	9.7	2.6	1.4

Bei  $\gamma$ -Aminobuttersäure wurden sogar negative  $\varDelta$ -Werte erhalten, d.h. es wurde bei der Mischung von Kupferacetat und  $\gamma$ -Aminobuttersäure eine Erhöhung der Leitfähigkeit beobachtet. Danach findet überhaupt kein Umsatz im Sinne der oben diskutierten Gleichung statt. Dennoch scheint es, als ob in alkoholisch-wäßriger Lösung, wo die Hydrolyse wesentlich kleiner ist, bis zu einem geringen Umfang Bildung des Cuprisalzes eintritt: Wird eine alkoholisch-wäßrige Lösung von Kupferacetat mit einem großen Überschuß von Aminosäure erwärmt, so tritt eine beträchtliche Farbvertiefung ein, die wahrscheinlich auf teilweise Salzbildung hinweist.

## II. Beziehungen zur elektrochemischen Natur der Aminosäuren.

Die Basis- und Säurekonstanten  $k_b$  und  $k_s$  der untersuchten amphoteren Elektrolyte sind in der folgenden Tabelle 3 verzeichnet.

Tabelle 3.

	$k_s$	$k_b$
Glykokoll . . . . .	$1.8 \times 10^{-10}$ <sup>2)</sup>	$2.7 \times 10^{-12}$ <sup>2)</sup>
$\alpha$ -Aminopropionsäure . . .	$2.3 \times 10^{-10}$	$3.1 \times 10^{-12}$
$\beta$ -Aminopropionsäure . . .	$7.1 \times 10^{-11}$	$5.1 \times 10^{-11}$
$\gamma$ -Aminobuttersäure . . .	$3.7 \times 10^{-11}$	$1.7 \times 10^{-10}$
Piperidoessigsäure . . .	$8.2 \times 10^{-11}$	$1.1 \times 10^{-12}$

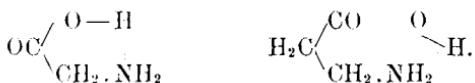
Die Abnahme der Acidität in der Reihe:  $\alpha$ -Aminopropionsäure,  $\beta$ -Aminopropionsäure und  $\gamma$ -Aminobuttersäure, also mit zunehmender Entfernung der Aminogruppe vom Carboxyl, ist sehr bemerkenswert

<sup>1)</sup> Es soll noch besonders hervorgehoben werden, daß auch wegen der Unterschiede in den basischen Eigenschaften der Aminosäuren die  $\varDelta$ -Werte nur in erster Annäherung vergleichbar sind.

<sup>2)</sup> Die Zahlen sind der Arbeit von Winkelblech entnommen, vergl. experimenteller Teil.

und auch unter der Annahme einer cyclischen Konfiguration für die Säuren zunächst schwer zu deuten.

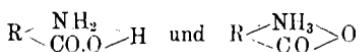
Faßt man die Ammoniumsalze als Ammoniakkomplexe der Wasserstoffverbindungen auf, so wären die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren Gebilde mit 5- resp. 6-Ringen:



Bei der  $\gamma$ -Aminobuttersäure ist hingegen eine cyclische Struktur wegen des spannungsreichereren 7-Ringes unwahrscheinlich; man sollte deshalb erwarten, daß diese Säure vorwiegend als Verbindung mit offener Kette vorhanden wäre, womit im Vergleich zur  $\beta$ -Aminopropionsäure eine Verstärkung der sauren Eigenschaften verbunden sein sollte, da die Aminogruppe möglichst weit von der Carboxylgruppe entfernt wäre<sup>1)</sup>). Daß tatsächlich das Gegenteil der Fall ist, beweist, daß auf amphoter Elektrolyse die sonst gültigen Anschauungen über positivierende und negatierende Radikale nicht ohne weiteres anwendbar sind<sup>2)</sup>). Die basischen Funktionen nehmen von der  $\alpha$ - bis zur  $\gamma$ -Säure, also wie zu erwarten, mit wachsender Entfernung des Carboxyls von der Aminogruppe ab. Die Piperidoessigsäure, die als Säure von ähnlicher Stärke ist wie die  $\beta$ -Aminopropionsäure, ist als Base sehr schwach, obwohl der basische Bestandteil des amphoteren Elektrolyten, Piperidin, eine beträchtlich starke Base ist.

Bemerkenswert ist nun, daß die Eigenschaften der Schwermetallsalze, speziell der genauer untersuchten Cuprisalze mit dem elektrochemischen Charakter der Säuren in Übereinstimmung sind: Glycin- und Alaninkupfer sind den verhältnismäßig großen Säurekonstanten entsprechend nicht oder wenig hydrolysiert, mit abnehmendem  $k_s$  tritt wie bei  $\beta$ -aminopropionsaurem und piperidoessigaurem Kupfer Hydrolyse auf, die bei dem Salz der  $\gamma$ -Aminobuttersäure einen äußerst hohen Wert erreicht. Der negative  $\lambda$ -Wert bei  $\gamma$ -Aminobuttersäure und Kupferacetat ist jedenfalls so zu erklären, daß infolge des großen  $k_b$ -Wertes teilweise Bildung von basischem Kupferacetat eintritt.

<sup>1)</sup> Es wäre möglich, daß die Lösungen gewisser Aminosäuren zwei Formen etwa:

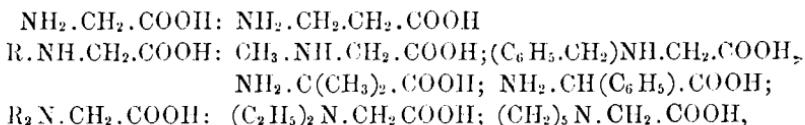


enthielten, die im Gleichgewicht miteinander und mit der Verbindung mit offener Kette zu denken sind, und bei denen die Salzbildung teils durch Neben-, teils durch Hauptvalenzen zustande kommt.

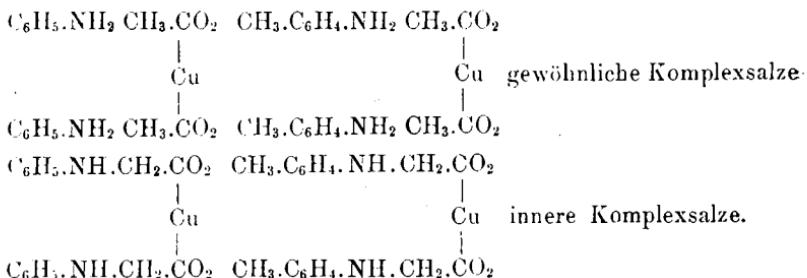
<sup>2)</sup> Vergl. Walker, Ztschr. f. physikal. Chem. **57**, 600.

### III. Lichtabsorption der inneren Komplexsalze.

In den meisten Fällen geht mit der Bildung des inneren Komplexsalzes eine durchgreifende Veränderung der Lichtabsorption des farbigen Metallatoms resp. Ions Hand in Hand, wie zuerst an dem Beispiel der Cuprisalze aliphatischer  $\alpha$ -Aminosäuren gezeigt wurde. Die Kupfersalze der aliphatischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren, sowohl die am Stickstoff substituierten als auch nicht substituierten Verbindungen haben mit dem Glykokollkupfer hinsichtlich der Farbe die größte Ähnlichkeit; die in folgender Tabelle genannten Aminosäuren:



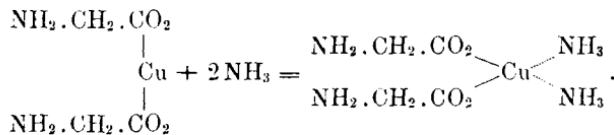
bilden sämtlich Cuprisalze, die im festen Zustande blau und deren Lösungen tief violett blau sind<sup>1)</sup>; die Substitution von Wasserstoffatomen der Methylengruppen durch Phényle scheint keine wesentliche Veränderung der Farbe zu bewirken; die Aminophenylessigsäure bildet wie Glycin ein im festen Zustande blaues Kupfersalz. Die Substitution eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe durch aromatische Reste bewirkt hingegen eine wesentliche Änderung der Lichtabsorption: Die Cuprisalze der Anilinoessigsäure:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ , sowie der Homologen sind im festen wie gelösten Zustande intensiv grün; ihnen entsprechen als gewöhnliche Komplexsalze die ebenfalls intensiv grünen Verbindungen des Kupferacetats mit Anilin und den Homologen der Base, so daß wir folgende Parallelen haben:



<sup>1)</sup> Den Salzen dieser Säuren verhalten sich analog bestimmte Salze von Pyridin- und Chinolin-carbonsäuren:  $\alpha$ -Picolinsäure bildet ein tiefblaues Cuprisalz, ferner ein blaues Nickelsalz; beide sind unzweifelhaft innere Komplexsalze. Auch die Cuprisalze gewisser Piperidin- sowie Pyrrolidin-carbonsäuren sind ihrer Farbe nach innere Komplexsalze, zu deren Beständigkeit zweifellos auch im Sinne Tschugaeffs und Werners ihre cyclische Konstitution (vergl. Kap. IV) beiträgt.

Die Phenylgruppe beeinflußt die Farbe dieser Komplexe somit in ganz ähnlicher Weise wie die der Kupferalkalikomplexe der Oxy-säuren<sup>1)</sup>.

Wie früher<sup>2)</sup> auf Grund von Verteilungsversuchen dargetan wurde, addiert Glycinkupfer in wäßriger Lösung zwei Mole Ammoniak, auch gelang die Darstellung des festen Ammoniakats, Cu(CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2NH<sub>3</sub><sup>3)</sup>. Die Ammoniakaddition beruht offenbar auf dem Übergange des »inneren« Komplexsalzes in das »gewöhnliche« (in dem der Glycinrest (CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>) Anion ist), was man durch folgende schematische Formel zum Ausdruck bringen kann<sup>4)</sup>:



Es ist bemerkenswert, daß hierbei eine wesentliche Änderung der Farbe nicht auftritt, was gerade, wie früher begründet wurde<sup>5)</sup>, u. a. die Aufstellung der Theorie der inneren Metallkomplexsalze veranlaßte. Auch das Cuprisalz der Anilinoessigsäure wird durch Ammoniak in analoger Weise zerlegt; hier ist die Aufspaltung des inneren Komplexsalzes von einer Farbänderung (von Grün nach Blau) begleitet.

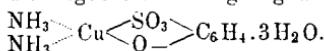
Auch bei der Zerlegung der Metallacetate durch die Aminosäuren treten natürlich die charakteristischen Farben der inneren Komplexsalze auf; so wird z. B. Nickelacetat auf Zusatz von Glycin oder  $\beta$ - und  $\alpha$ -Aminopropionsäure deutlich blau. Erwähnenswert ist, daß Kobaltacetat auf Zusatz von Glykokoll keine wesentliche Veränderung seiner rötlichen Farbe erleidet; auch das im festen Zustande isolierte

<sup>1)</sup> Vergl. H. Ley und O. Erler, Ztschr. f. anorgan. Chem. **56**, 401.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Elektrochemie **1904**, 954.

<sup>3)</sup> H. Ley und G. Wiegner, Ztschr. f. Elektrochemie **1905**, 584.

<sup>4)</sup> Im Sinne Werners dürfte die Addition von Ammoniak an die festen Salze CuX<sub>2</sub> zunächst zur Bildung der undissoziierbaren Komplexe X<sub>2</sub>Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> führen, deren Farbe natürlich nicht mit der der eigentlichen kationischen Komplexe X<sub>2</sub>Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> übereinzustimmen braucht. Auf den vorletzten Typus sind höchst wahrscheinlich auch die festen grünen Ammoniakkomplexe des basischen Kupfer-phenolsulfonats (Ztschr. f. anorgan. Chem. **56**, 406) zurückzuführen, für die dann die folgende Formel gültig wäre:



s. Werner, neuere Ansichten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (1905) S. 156.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. Elektrochemie **1904**, 955.

Kobaltosalz der Anilinoessigsäure ist rot und von ähnlicher Farbe wie die normalen Salze des zweiwertigen Kobalts.

Wird eine negative Acetylgruppe in die Aminogruppe des Glycins eingeführt, so erleiden dessen Säureeigenschaften bekanntlich eine enorme Stärkung. Acetursäure ist beträchtlich stärker als Essigsäure. Die Schwermetallsalze der Acylglycine sind stark dissoziert und scheinen durchweg nicht mehr den Charakter innerer Komplexsalze zu besitzen; so ist das Cuprisalz der Acetursäure ähnlich dissoziert wie Kupferacetat und zeigt in Lösung die Farbe normal dissoziierter Cuprisalze; Gleiches gilt von dem nur beiläufig untersuchten Nickelsalz der Acetursäure, das in festem und gelöstem Zustande grün ist.

Diese Beobachtungen bestimmten uns, die Absorptionsspektren verschiedener der hier genannten Komplexsalze genauer zu untersuchen. Stark dissozierte Cuprisalze, wie  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CuSO}_4$ , zeigen in verdünnten Lösungen bekanntlich nur schwache Absorption, die dem Cupriion zukommt; durch Addition von Ammoniak wird die Absorption wesentlich verstärkt, doch handelt es sich im sichtbaren Teile des Spektrums stets um einseitige Absorption im weniger brechbaren Teile des Spektrums, die nach Violett zu ziemlich verwaschen erscheint, so daß die mitzuteilenden Zahlen nicht auf große Genauigkeit Anspruch machen können. In der folgenden Tab. 4 sind die Grenzen der Absorption in Wellenlängen verzeichnet.

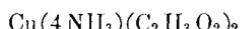
Tabelle 4.

	Konzentration in Äquivalenten	Wellenlängen bei Schichtdicken			Konzentration in Äquivalenten	Wellenlänge bei Schichtdicke	
		100 mm	75 mm			100 mm	75 nm
Glycinkupfer	0.05	520	534	Alaninkupfer	0.031	520	53
»	0.031	538	559	»	0.031 +		
»	0.031 +				0.46 n.-NH <sub>3</sub>	522	53
	0.23 n.-NH <sub>3</sub>	533	552	Kupferacetat	0.031 +		
»	0.031 +				n.-NH <sub>3</sub>	512	52
	0.46 n.-NH <sub>3</sub>	530	551				

Alaninkupfer unterscheidet sich von der Glycinverbindung nur dadurch, daß bei ersterem die Absorptionsgrenze um einen geringen Betrag nach Blau verschoben ist. Zusatz von Ammoniak hat in beiden Fällen im Sichtbaren nur geringen Effekt; es scheint auch eine kleine Verschiebung nach dem brechbareren Ende des Spektrums hin zu erfolgen. Diese Tatsache ist jedenfalls so zu erklären, daß Glycin- resp. Alaninkupfer und die durch Aufspaltung des inneren Komplexsalzes durch Ammoniak erzeugten Komplexsalze:  $\text{Cu}(2\text{NH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$  resp.  $\text{Cu}(2\text{NH}_3)[\text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2]_2$  ungefähr gleiche Farbe besitzen.

Bei Kupferacetat-ammoniak ist eine etwas größere Verschiebung der Absorption zu konstatieren, wie übrigens schon der Augenschein lehrt, und was unzweifelhaft damit zusammenhängt, daß Kupferacetat ein anderes Ammoniakat bildet. Wie schon vor mehreren Jahren mit Hilfe von Verteilungsversuchen von Ammoniak zwischen Chloroform und Wasser bei Gegenwart von Kupferacetat gefunden wurde, addiert Kupferacetat weit mehr Ammoniak als Glycinkupfer; diese Messungen machen für das Ammoniakat die Formel  $\text{Cu}(4\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  sehr wahrscheinlich. Durch die neuen spektrophotometrischen Messungen von Hantzsch und Robertson<sup>1)</sup> ist diese Formel sicher gestellt.

Wesentlich interessanter sind die Absorptionsverhältnisse im Ultravioletten. Kupferacetat absorbiert in  $\frac{1}{32}$ -äq. Lösung und bei größeren Schichtdicken etwa von der Wellenlänge 308 an. Bei Gegenwart von ca. 5.3 Molen Ammoniak beginnt die Absorption schon bei weit längeren Wellen, außerdem zeigt sich bei einer Schichtdicke von ungefähr 17 mm ein sehr flaches Band. Weiterer Zusatz von Ammoniak [ $\frac{1}{32}$ -äq. Cu  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 0.41-n.\text{NH}_3$ ] lässt das Band schon bei größerer Schichtdicke entstehen, gleichzeitig tritt eine wesentliche Verschiebung der kontinuierlichen Absorption nach Ultravioletten ein. Bei noch weiterer Vergrößerung der Ammoniak-Konzentration verschwindet bei der untersuchten Verdünnung des Salzes die selektive Absorption; die Lösung erweist sich jetzt durchlässiger als die des Kupferacetats. In der Tab. 5 auf S. 364 sind die zu den in mm ausgedrückten Schichtdicken gehörigen Schwingungszahlen ( $1/\lambda$ ) verzeichnet. Diese Verhältnisse lassen sich wohl nur so deuten, daß die Lösung bei niedrigen Ammoniak-Konzentrationen das komplexe Salz  $\text{Cu}(2\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  enthält, das bei Vergrößerung der Ammoniak-Konzentration weitere zwei Moleküle Ammoniak addiert. Die Existenz der Zwischenstufe  $\text{Cu}(2\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  oder  $\text{Cu}(2\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  scheint damit auf spektroskopischem Wege exakt nachgewiesen zu sein. Zu ähnlichen Resultaten gelangt man übrigens auf Grund der schon früher berührten Verteilungsverteilungsversuche, die erkennen ließen, daß das Komplexsalz



in der Lösung bei Gegenwart von Ammoniak im Dissoziationszustande befindlich ist.

Es verdient noch besonders hervorgehoben zu werden, daß der ammoniakreichere Komplex  $\text{Cu}(4\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  besonders in dickeren Schichten durchlässiger ist als der ammoniakärmere. Daß in allen diesen Fällen der optische Effekt der Komplexsalzbildung zum Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 4328 [1908].

druck kommt, geht daraus hervor, daß Ammoniak in Lösung sehr durchlässig ist<sup>1)</sup>.

Die Cuprisalze der ebenfalls sehr durchlässigen Aminosäuren Glycin und  $\alpha$ -Aminopropionsäure zeigten, wie die Tabelle 6 auf S. 365 lehrt, etwa gleiche Absorption und erwiesen sich weniger durchlässig als Kupferacetat<sup>2)</sup>, wie besonders die graphische Darstellung erkennen läßt:

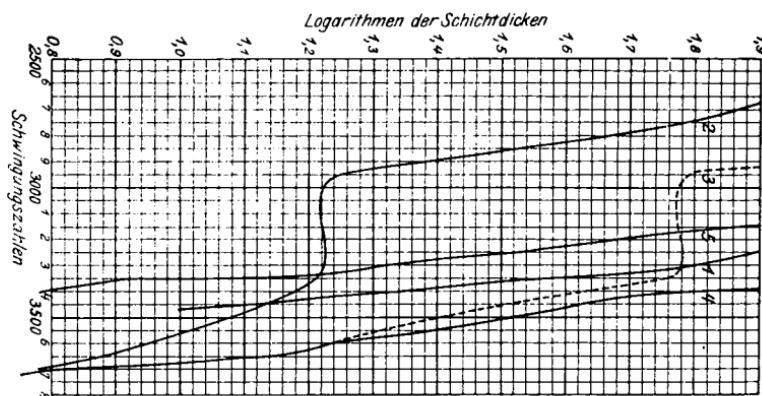


Tabelle 5.

Schicht-dicken mm	$\frac{1}{32}$ -äq. $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$\frac{1}{32}$ -äq. $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + 0.16-n. $\text{NH}_3$	$\frac{1}{32}$ -äq. $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + 0.41-n. $\text{NH}_3$	$\frac{1}{32}$ -äq. $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + 0.83-n. $\text{NH}_3$
80	—	2687	2922	3395
60	3309	2753	2951, 3225 3326	3413
50	3326	2803	3370	3433
40	3349	2823	3413	3453
35	—	2843	3431	—
30	3366	2884	3453	3518
25	—	2907	3518	3559
20	3411	2951	3559	3570
17	—	2960, 3309 3366	—	—
15	—	—	3648	3650
12	—	3518	—	—
10	3451	3534	3667	3685
8	3518	3655	3685	3690
6	3559	3701	3701	3710
5	—	3710	3752	3782
Kurve	1	2	3	4

<sup>1)</sup> Das zu den Versuchen benutzte Ammoniak absorbierte bei einer Konzentration von 1.65-norm. und bei 80 mm Schichtdicke von der Schwingungszahl 4300 an.

<sup>2)</sup> Vergl. Byk, Ztschr. für physikal. Chem. **61**, 1.

Tabelle 6.  
Glycinkupfer  $\frac{1}{32}$ -äq.       $\alpha$ -Alaninkupfer  $\frac{1}{32}$ -äq.

Schicht-dicken mm	$\frac{1}{\lambda}$	Schicht-dicken mm	$\frac{1}{\lambda}$	Schicht-dicken mm	$\frac{1}{\lambda}$
80	3142	20	3309	60	3125
60	3163	17	3309	40	3142
50	3163	15	3341	20	3272
40	3225	12	3352	10	3341
35	3240	10	3366	8	3352
20	3260	8	3380	6	3391
25	3272	5	3404		

Vergl. Kurve 5 der Tafel auf S. 364.

Auch die durch Ammoniak erfolgende Aufspaltung des inneren Metallkomplexsalzes läßt sich spektroskopisch scharf nachweisen. In der folgenden Tabelle 6a sind die Absorptionsdaten einer  $\frac{1}{32}$ -äq. Lösung von Glycinkupfer bei Gegenwart von 0.82-n. Ammoniak enthalten.

Tabelle 6a.

Schicht-dicke mm	60	50	40	30	20	15	10	5
$\frac{1}{\lambda}$	3251	3272	3309	3326	3370	3391	3433	3533

Der größeren Durchlässigkeit der Ammoniakate  $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  besonders in größeren Schichtdicken entsprechend, hat eine wesentliche Verschiebung der Absorptionsgrenze nach kürzeren Wellen hin stattgefunden. Hier erweist sich somit die Spektroskopie im Ultraviolet als sehr empfindlich zum Nachweis von feinen Veränderungen innerhalb der Lösung.

#### IV. Zur Konstitution der inneren Komplexsalze.

Die Unfähigkeit der  $\gamma$ -Aminobuttersäure, im Gegensatz zu den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säuren, beständige feste Cuprisalze bilden zu können, hat neuerdings Tschugaeff<sup>1)</sup> durch die Annahme plausibel zu machen versucht, daß sich nur im Falle der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren beständige 5- bzw. 6-Ringsysteme bilden können. Zweifellos wird die Möglichkeit der Bildung spannungsfreier Ringsysteme bei den inneren Kom-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 75, 153.

plexsalzen in vielen Fällen deren Beständigkeit erklären lassen, wie besonders Werner<sup>1)</sup> kürzlich bei Aufstellung seiner Theorie der Beizenfarbstoffe auf der Grundlage der Theorie der inneren Komplexsalze darlegte. Nun zeigt aber u. a. das S. 355 erwähnte verschiedene Verhalten der  $\alpha$ -Aminosäuren unter sich hinsichtlich der Bildung beständiger Schwermetallsalze, daß hier auch noch andere Momente zu berücksichtigen sind. Legen wir folgendes allgemeine Schema für die inneren Komplexsalze zngrunde:



so wird abgesehen von der Fähigkeit zur Bildung spannungsfreier Ring-systeme die Beständigkeit des inneren Komplexsalzes noch abhängen von der Atomaffinität, die zwischen dem Schwermetall und dem an dieses gebundenen Atom resp. Atomkomplex A tätig ist und die u. a. von dem elektrochemischen Charakter der Bestandteile des Salzes mitbestimmt wird<sup>2)</sup>. Ferner wird auch die Stärke der Anziehung: Me . . . X von ausschlaggebender Bedeutung sein. Letztere Größe entspricht etwa bei gewöhnlichen Komplexsalzen dem reziproken Werte der Zerfallskonstanten. Bekanntlich weisen gewisse Atomgruppierungen, z. B. mit Eisen-Sauerstoff-, Quecksilber-Stickstoff-, Quecksilber-Kohlenstoff-, ferner Metall-Schwefel-Bindung, häufig sehr beträchtliche Beständigkeit auf, wie das wenig dissozierte Ferriacetat, ferner die Mercurihaloide, Mercuricyanid, sowie gewisse Metallrhodanide beweisen. Alle diese meist sehr wenig dissozierten und teilweise auch abnorm farbigen Salze verdanken ihre Eigenschaften, durch die sie häufig an die typischen inneren Komplexsalze erinnern, einer bestimmten Atom- resp. Radikalaffinität (Me—A), und dadurch wird es äußerst wahrscheinlich, daß diese letztere auch mitbestimmend ist für das Verhalten der inneren Komplexsalze.

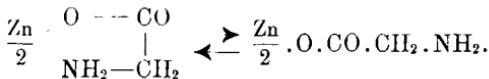
So erklärt sich die größere Beständigkeit des Cupriglycins gegenüber dem Nickel- und Zinksalze wohl teilweise durch den Umstand, daß die Atomaffinität zwischen Kupfer und Sauerstoff beträchtlich ist, was u. a. daraus hervorgeht, daß das zweiwertige Kupfer zur Bildung sehr wenig dissoziierter Metall-Sauerstoff-Verbindungen, so der alkalibeständigen Kupfer-Oxysäuresalze, befähigt ist.

Die durch Messung der Reaktion zwischen den Metallacetaten und den Aminosäuren erschlossene geringere Beständigkeit der Kobalt- und Zinksalze im Gegensatz z. B. zur Kupferverbindung wird ferner plausibel durch die geringere Stärke der Bindung: Zn . . . NH<sub>2</sub>—, Co . . . NH<sub>2</sub>— im Gegensatz zu Cu . . . NH<sub>2</sub>—.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1062 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. u. a. H. Ley und K. Schaefer, Ztschr. f. physik. Chem. **42**, 690.

Das leicht hydrolysierbare Zinksalz des Glycins gleicht schon mehr den normalen Salzen sehr schwacher Säuren; vielleicht liegt in der Lösung folgender Gleichgewichtszustand vor:



Schließlich dürfte auch die Bemerkung am Platze sein, daß es nach dem Vorigen stetige Übergänge zwischen normalen Salzen und inneren Komplexsalzen geben muß, und daß unter Umständen die Frage, ob ein inneres Komplexsalz vorliegt, nicht so leicht zu entscheiden sein wird<sup>1)</sup>.

Eine eingehendere Theorie dieser Verbindungen soll später gegeben werden.

#### V. Experimentelles.

(Teilweise gemeinschaftlich mit Dr. F. Thomas und Dr. G. Kornagel.)

Die Daten der Absorptions-Untersuchung sind der Einfachheit halber im Teil III der Arbeit vollständig gegeben. Die Ausführung dieser Untersuchungen geschah wie früher (diese Berichte 41, 1637 [1908]) angegeben.

Die Darstellung der Cuprisalze der aliphatischen Aminosäuren wurde entweder nach der gewöhnlich benutzten Methode durch Kochen der wäßrigen Lösungen der Säuren mit hydratischem Kupferoxyd oder derartig vorgenommen, daß die Säuren mit Barytlauge in äquivalenten Mengen versetzt und die Lösung mit der entsprechenden Menge Kupfersulfat behandelt wurde; letztere Methode verdient bei den leicht hydrolysierbaren Salzen den Vorzug.  $\beta$ -Aminopropionsäure wurde von Mulder<sup>2)</sup> dargestellt,  $\gamma$ -Aminobuttersäure wurde nach Gabriels Vorschrift<sup>3)</sup> erhalten; der Schmelzpunkt der reinen, wiederholt aus wäßrigem Alkohol umkristallisierten Säure liegt höher als angegeben, bei etwa 193°. Auch der Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Aminopropionsäure wird meist zu niedrig angegeben: er liegt bei 284°. Piperidoessigsäure wurde aus ihrem Äthylester<sup>4)</sup> durch Verseifen mittels Baryt bereitet. Die Verseifung gelingt am besten durch ca. 10-stündiges Erhitzen des Esters mit Barytkristallen (ca. 1 Mol.  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol. Ester) im Einschlußrohr bei 100°.

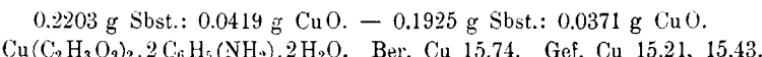
<sup>1)</sup> Diese Bemerkung gilt u. a. für die interessanten Schwermetallsalze der Dithiocarbaminsäuren  $\text{R}_2\text{N.CS.SH}$ , die M. Delépine als innere Komplexsalze betrachtet (Bull. soc. chim. 1908, 648).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1903 [1876]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1772 [1890].

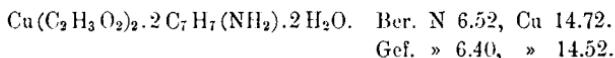
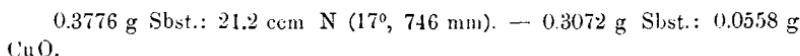
<sup>4)</sup> Bischoff, diese Berichte 30, 2307 [1898].

### Komplexsalze.

**Kupferacetat-Anilin.** Das dem Phenylglycinkupfer entsprechende Komplexsalz läßt sich folgendermaßen gewinnen: eine kalt gesättigte Lösung von Kupferacetat wird mit frisch destilliertem, möglichst farblosem Anilin versetzt, wobei sich unter Grünfärbung das feste Salz in der Regel sofort abscheidet. Das Produkt muß sofort abfiltriert werden, da sonst unter Dunkelfärbung völlige Zersetzung eintritt. Das Salz krystallisiert in grünen Blättchen und löst sich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe.

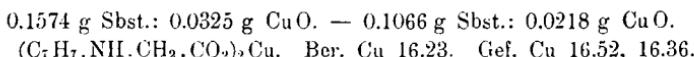


**Kupferacetat-*p*-Toluidin** wurde in ähnlicher Weise dargestellt und krystallisiert in grasgrünen Blättchen und Nadelchen, die in Wasser schwer löslich sind.



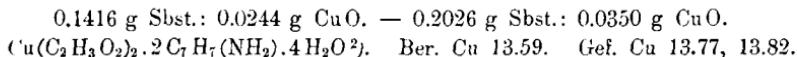
#### Das innere Komplexsalz:

Kupfer-*p*-tolylglycin krystallisiert in schönen, grünen, in Wasser schwer löslichen Nadeln; es löst sich in konzentriertem Ammoniak mit blauer Farbe und scheidet sich beim Verdunsten desselben wieder in grünen Nadeln aus; durch Natronlauge wird es zersetzt.



Ein analoges Verhalten zeigt das von Cosack<sup>1)</sup> erhaltene *o*-Tolylglycinkupfer:  $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{NH.C}_7\text{H}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dem als gewöhnliches Komplexsalz:

Kupferacet-*o*-toluidin entspricht; dunkelgrüne Nadeln.



$\beta$ -Alanin-Kupfer und piperidoessigsaurer Kupfer lösen sich in Alkohol mit tiefblauer Farbe, durch Natronlauge tritt Zersetzung ein; die wäßrigen Lösungen zeigen beträchtliche Hydrolyse.

Acetursaures Kupfer krystallisiert mit 4 Molen Krystallwasser<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 1091 [1880].

<sup>2)</sup> Möglicherweise existieren die Komplexsalze auch noch in Form anderer Hydrate.

<sup>3)</sup> Curtius gibt  $4\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser an; s. diese Berichte 17, 1668 [1884].

0.5658 g Sbst.: 0.1236 g CuO. — 0.6790 g Sbst.: 0.1468 g CuO.

$(C_4H_6O_3N)_2Cu \cdot 4H_2O$ . Ber. Cu 17.30. Gef. Cu 17.47, 17.28.

Die äquivalente Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung des Salzes ist in der folgenden Tabelle aufgeführt; es kamen zwei verschiedene Präparate in Anwendung.

Tabelle 8.

v	32	64	128	256	512
$\Lambda_1$	42.8	51.3	59.8	67.3	73.7
$\Lambda_2$	42.6	—	59.4	—	—. $l = 1.4 \times 10^{-6}$

Die zu den folgenden Versuchen benutzten Schwermetallacetate wurden als feste (meist krystallwasserhaltige) Salze verwendet, auf deren Reinigung möglichste Sorgfalt gelegt und deren Zusammensetzung durch Analyse bestätigt wurde.

Die äquivalenten Leitfähigkeiten der Salze, die in den folgenden Tabellen enthalten sind, stimmen mit den früher angegebenen<sup>1)</sup> überein; eine etwas größere Abweichung wurde bei Kupferacetat konstatiert. Die in dieser Mitteilung gegebenen Zahlen sind jedoch bei Präparaten verschiedenster Darstellung erhalten, so daß ihre Richtigkeit feststeht. Die Temperatur war stets 25°,  $\Lambda$  ist in rec.  $\Omega$  ausgedrückt; l bedeutet die Leitfähigkeit des zur Lösung benutzten Wassers; diese Werte sind von den  $\Lambda$ -Werten nicht in Abzug gebracht worden.

Tabelle 8a.

a)  $Ba(C_2H_3O_2)_2$ , wasserfreies Präparat.

v	32	64	128	256	512
$\Lambda$	80.9	86.2	90.8	94.3	97.0. $l = 1.2 \times 10^{-6}$

Bei 18° wurde für die Lösung v = 32 (Liter) 69.35 gefunden, während Kohlrausch<sup>2)</sup> für v = 33.3  $\Lambda = 69.5$  angibt.

b)  $Mn(C_2H_3O_2)_2$ , zwei unabhängig von einander dargestellte Präparate:

$Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ ; schwach rötlich gefärbte Krystalle.

v	32	64	128	256	512
$\Lambda_1$	67.1	73.3	78.8	—	86.2. $l = 1.6 \times 10^{-6}$
$\Lambda_2$	66.7	73.3	—	83.4	—. $l = 1.0 \times 10^{-6}$

c)  $Zn(C_2H_3O_2)_2$  neigt zu geringer Hydrolyse unter Abscheidung eines schwer löslichen basischen Salzes; es kamen zwei Präparate der genauen Zusammensetzung  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$  zur Untersuchung.

v	32	64	128	256
$\Lambda_1$	63.0	70.3	77.1	82.6. $l = 1.2 \times 10^{-6}$
$\Lambda_2$	63.3	70.6	—	82.2. $l = 1.4 \times 10^{-6}$

<sup>1)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **30**, 193.

<sup>2)</sup> Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen.

d)  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Untersucht wurde das Hydrat  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

v	32	64	128	256	512	
$A_1$	54.7	64.0	72.3	79.0	84.0.	$l = 1.2 \times 10^{-6}$
$A_2$	54.8	—	—	78.6	—.	$l = 1.2 \times 10^{-6}$

e)  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Es wurde ein dreimal umkristallisiertes und aus kobalfreiem Carbonat erhaltenes Präparat von der Zusammensetzung  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  verwendet.

v	32	64	128	256	512	
$A$	64.9	72.1	77.7	82.4	85.6.	$l = 1.2 \times 10^{-6}$

f)  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Einnickelfreies, wiederholt umkristallisiertes Präparat des Tetrahydrats gab folgendes Resultat:

v	32	64	124	256	512	
$A$	66.6	73.8	79.0	83.4	87.1.	$l = 1.2 \times 10^{-6}$

g)  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Es kamen drei verschiedene Präparate  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zur Untersuchung, die teils aus Wasser unter Zusatz von Essigsäure, teils aus Alkohol umkristallisiert waren.

v	32	64	128	256	512	
$A_1$	40.5	49.6	59.2	—	76.5	
$A_2$	40.6	—	—	68.2	—	
$A_3$	40.6	—	59.4	—	—.	$l = 1.1 \times 10^{-6}$

Die Leitfähigkeiten der Gemische der Metallacetate und Aminosäuren sind in den folgenden Tabellen 9 bis 11 wiedergegeben. In der Regel wurden die Versuche doppelt angestellt und verschiedene Präparate verwendet. Bei den Versuchen (Temperatur 25°) ist die Leitfähigkeit des Wassers, die durchschnittlich  $1.2 \times 10^{-6}$  betrug, nicht abgezogen worden<sup>1)</sup>.

Tabelle 9.

v	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Glykokoll}$		$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \alpha\text{-Aminopropionsäure}$		$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \beta\text{-Aminopropionsäure}$	
	$A$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A$
32	20.8	19.7	21.6	18.9	36.6	3.9
64	25.3	23.3	26.4	23.2	43.2	6.4
128	30.4	29.0	31.7	27.5	50.3	9.0

<sup>1)</sup> Die v-Werte beziehen sich auf äquivalente Verdünnungen; so wurden bei dem ersten Versuche 0.2344 g Glycin und 0.3118 g  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zusammen in 100 ccm Wasser gelöst.

Tabelle 9 (Fortsetzung).

v	Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Piperidoessigsäure		Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + $\gamma$ -Aminobuttersäure	
	<i>A</i>		<i>A</i>	
	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>A</i>
32	36.1	4.4	42.4	- 1.8
64	-	-	50.9	- 1.3
128	54.0	5.3	-	-
256	70.8	-	-	-

Die im letzten Falle erhaltenen negativen *A*-Werte werden nicht durch die Eigenleitfähigkeit der  $\gamma$ -Aminobuttersäure bedingt. Eine Probe der Säure ergab bei 25° und v = 32 *A* ca. 0.2.

Die Lösungen der Aminosäuren mit Kupferacetat scheinen durch das fein verteilte Platin der Elektroden in geringer Weise zersetzt zu werden.

Tabelle 10.

v	Ni(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Glykokoll		Ni(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + $\alpha$ -Amino- propionsäure		Ni(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + $\rho$ -Amino- propionsäure		Ni(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Piperidoessig- säure	
	<i>A</i>		<i>A</i>		<i>A</i>		<i>A</i>	
	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>A</i>
32	51.3	13.6	55.3	9.6	62.5	2.4	63.3	1.6
64	58.2	13.9	62.4	9.7	69.5	2.6	70.7	1.4
128	65.2	12.5	68.7	9.0	75.2	2.5	76.3	1.4
256	71.3	11.1	74.7	7.7	-	-	-	-

Schließlich registriert Tabelle 11 die Versuche mit den übrigen Metallacetaten unter Zusatz von Glykokoll; die Bedeutung der Zahlen ist dieselbe wie früher.

Tabelle 11.

v	Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Mn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Zn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Cd(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Co(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
	<i>A</i>	<i>A</i>								
32	80.5	0.4	66.1	0.8	56.9	6.4	53.0	1.7	61.3	5.3
64	85.7	0.5	72.9	0.4	66.0	4.6	61.8	2.3	68.0	5.3
128	90.5	0.3	78.5	0.3	-	-	69.9	2.5	74.3	4.7
256	-	-	82.8	-	-	-	-	-	79.6	4.1

Die Dissoziationskonstanten k<sub>b</sub> und k<sub>s</sub> der amphoteren Aminosäuren wurden durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt.

$\mathcal{A}_\infty$  für die Natriumsalze der  $\gamma$ -Aminobuttersäure und Piperidoessigsäure wurden zu 84 bzw. 80 geschätzt. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions der  $\beta$ -Aminopropionsäure wurde dem der  $\alpha$ -Verbindung gleich gesetzt<sup>1)</sup>. Die Konstanten wurden nach der Formel  $k_s = \frac{(1-x)v}{x^2}$ , der Hydrolysegrad x nach der Formel von Walker-Bredig  $A = (1-x) A_0 + x A_{NaOH}$  berechnet, wo  $A_0$  die in bekannter Weise berechneten Leitfähigkeiten der nicht hydrolysierten Salze bedeuten.  $A_{NaOH}$  wurde zu 227 angenommen. Die Beobachtungen wurden wiederholt sowohl mit verschiedener Natronlauge als auch mit verschiedenen Proben von Aminosäuren ausgeführt.

Tabelle 12.  
 $\alpha$ -Alanin-natrium 25°.  $A_\infty = 86$ .

	v	A	$A_0$	x	$k_s$
1	64	84.6	76	0.057	$2.2 \times 10^{-10}$
2	64	84.3	76	0.055	$2.4 \times 10^{-10}$
	512	104.7	82.5	0.149	$2.4 \times 10^{-10}$
Mittel					$2.3 \times 10^{-10}$

Winkelblech erhielt höhere und mit der Verdünnung wesentlich abnehmende  $k_s$ -Werte.

Tabelle 13.  
 $\beta$ -Alanin-natrium 25°.  $A_\infty = 86$ .

	v	A	$A_0$	x	$k_s$
1	64	90.8	76	0.098	$7.2 \times 10^{-11}$
	128	98.2	78	0.135	$7.3 \times 10^{-11}$
2	64	90.5	76	0.096	$7.5 \times 10^{-11}$
	128	97.5	78	0.131	$7.8 \times 10^{-11}$
3	64	91.1	76	0.099	$7.1 \times 10^{-11}$
	256	108.5	80	0.194	$6.6 \times 10^{-11}$
	512	121.4	82	0.271	$6.1 \times 10^{-11}$
4	256	107	80	0.184	$7.4 \times 10^{-11}$
Mittel					$7.1 \times 10^{-11}$

<sup>1)</sup> Ob das berechtigt ist, muß erst eine eingehendere Untersuchung lehren; etwaige Verschiedenheiten dürften das Resultat nicht sehr wesentlich beeinflussen.

Tabelle 14.  
 $\gamma$ -Aminobuttersaures Natrium.  $25^\circ$ ,  $A_\infty = 84$ .

	v	$A$	$A_0$	x	$k_s$
1	64	94.8	74	0.136	$3.6 \times 10^{-11}$
	128	102.5	76	0.175	$4.1 \times 10^{-11}$
2	64	94.9	74	0.137	$3.5 \times 10^{-11}$
	256	114	78	0.241	$4.0 \times 10^{-11}$
3	64	95	74	0.137	$3.5 \times 10^{-11}$
	256	115.5	78	0.252	$3.6 \times 10^{-11}$
4	256	116	78	0.255	$3.5 \times 10^{-11}$
				Mittel	$3.7 \times 10^{-11}$

Tabelle 15.  
Piperidoessigsaurer Natrium.  $25^\circ$ ,  $A_\infty = 80$ .

	v	$A$	$A_0$	x	$k_s$
1	64	84.4	70	0.092	$8.2 \times 10^{-11}$
	256	102.2	74	0.184	$7.4 \times 10^{-11}$
2	64	84.0	70	0.089	$8.7 \times 10^{-11}$
	128	91.2	72	0.124	$8.7 \times 10^{-11}$
	512	112.7	76	0.243	$7.9 \times 10^{-11}$
				Mittel	$8.2 \times 10^{-11}$

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{R.NH}_3^+$  wurden denen der einfachen Kationen  $\text{R.NH}_3^+$  von gleicher Atomzahl gleich gesetzt, die aus Bredigs Messungen<sup>1)</sup> entnommen wurden; daraus wurden die  $A_0$ -Werte in bekannter Weise<sup>2)</sup> berechnet. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zu finden.

Tabelle 16.  
 $\alpha$ -Alanin-Chlorhydrat.  $25^\circ$ ,  $A_\infty = 118$ .

	v	$A$	$A_0$	x	$k_b$
1	64	225	108	0.389	$3.1 \times 10^{-12}$
	126	263.1	110	0.507	$3.0 \times 10^{-12}$
	256	300	112	0.619	$3.1 \times 10^{-12}$
2	64	223	108	0.382	$3.3 \times 10^{-12}$
	256	302.5	112	0.626	$2.9 \times 10^{-12}$
	512	337.6	114	0.735	$3.0 \times 10^{-12}$
				Mittel	$3.1 \times 10^{-12}$

<sup>1)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 208.

<sup>2)</sup> Vergl. Ostwald-Luther, Handbuch, S. 415.

Winkelblechs  $\alpha$ -Werte sind etwas niedriger, außerdem nimmt er für das  $\alpha$ -Alaninkation ungefähr die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit an, wie für das Glycinkation, was nicht wahrscheinlich ist (s. den Schluß dieser Abhandlung).

Tabelle 17.  
 $\beta$ -Alanin-Chlorhydrat.  $25^\circ$ ,  $\alpha_\infty = 118$ .

	v	$\alpha$	$\alpha_0$	x	$k_b$
1	64	142.0	108	0.113	$5.3 \times 10^{-11}$
	256	180.3	112	0.224	$4.8 \times 10^{-11}$
	512	206.0	114	0.303	$4.6 \times 10^{-11}$
2	64	141.5	108	0.111	$5.5 \times 10^{-11}$
	512	205.4	114	0.301	$4.7 \times 10^{-11}$
3	64	141	108	0.110	$5.6 \times 10^{-11}$
	128	158.3	110	0.160	$5.0 \times 10^{-11}$
Mittel					$5.1 \times 10^{-11}$

Tabelle 18.  
 $\gamma$ -Aminobuttersäure-Chlorhydrat<sup>1)</sup>.  $25^\circ$ ,  $\alpha_\infty = 116$ .

	v	$\alpha$	$\alpha_0$	x	$k_b$
1	64	122	104	0.059	$2.0 \times 10^{-10}$
	128	133.2	106	0.089	$1.7 \times 10^{-10}$
2	64	122.9	104	0.062	$1.9 \times 10^{-10}$
	128	136	106	0.098	$1.4 \times 10^{-10}$
3	64	123.1	104	0.063	$1.8 \times 10^{-10}$
	128	133.5	106	0.090	$1.7 \times 10^{-10}$
	256	149.5	108	0.185	$1.5 \times 10^{-10}$
Mittel					$1.7 \times 10^{-10}$

Tabelle 19.  
Piperidoessigsäure-Chlorhydrat.  $25^\circ$ ,  $\alpha_\infty = 112$ .

	v	$\alpha$	$\alpha_0$	x	$k_b$
1	64	272.2	102	0.554	$1.1 \times 10^{-12}$
	128	313.2	104	0.679	$1.1 \times 10^{-12}$
2	64	269.5	102	0.546	$1.2 \times 10^{-12}$
	256	346.2	106	0.775	$1.2 \times 10^{-12}$
3	64	271.6	102	0.552	$1.1 \times 10^{-12}$
	128	312	104	0.675	$1.1 \times 10^{-12}$
	256	350	106	0.787	$1.1 \times 10^{-12}$
Mittel					$1.1 \times 10^{-12}$

<sup>1)</sup> Für die Messungen stand nur verhältnismäßig wenig Material zur Verfügung.

Zum Schluß seien noch einige Bemerkungen über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen  $\text{CO}_2\text{H.R.NH}_3^+$  angeführt. Winkelblech<sup>1)</sup> hat versucht, diese nach Bredigs Methode<sup>2)</sup> mit Hilfe der Leitfähigkeit der Chlorhydrate  $\text{CO}_2\text{H.R.NH}_3\text{Cl}$  zu bestimmen, deren Hydrolyse durch Zusatz überschüssiger Base  $\text{CO}_2\text{H.R.NH}_2$  zurückgedrängt wurde. Winkelblech gibt an, daß zur Zurückdrängung der Hydrolyse des Leucin-Chlorhydrats ca.  $\frac{1}{8}\text{-}n.$  Leucinlösung nötig sei; ähnliche Verhältnisse sind wahrscheinlich auch bei Glycin-Chlorhydrat in Anwendung gekommen. Nehmen wir an, daß durch Zusatz von  $c$  Molen Base zum Chlorhydrat desselben der Hydrolysegrad von  $x$  auf  $x'$  vermindert ist, so ergibt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Hydrolyse-Gleichgewicht:

$$\frac{\frac{1-x'}{v}}{\left(\frac{x'}{v} + c\right) \frac{x'}{v}} = k, \quad k = \frac{k_s}{k_w}$$

Da bei kleinen  $x'$ -Werten  $\frac{x'}{v}$  im Nenner vernachlässigt werden kann, folgt die Näherungsformel:

$$x' = \frac{1}{k \cdot c + 1},$$

nach der sich z. B. berechnet, daß für  $\frac{1}{64}\text{-}n.$  Glycin-Chlorhydrat, dem nach Winkelblech eine Hydrolyse von 39 % zukommt, auf Zusatz von  $\frac{1}{8}\text{-}n.$  Glycin, die Hydrolyse den noch beträchtlich hohen Wert von 3.5 % aufweist.

Ein direkter Versuch bestätigte dieses Resultat; in der folgenden Tabelle sind die molekularen Leitfähigkeiten von  $\frac{1}{128}\text{-}n.$  Salzsäure bei Gegenwart von Glycin variabler Konzentration  $= C$  verzeichnet.

$C = \frac{1}{128}$	$C = \frac{1}{20}$	$C = \frac{1}{10}$	$C = \frac{1}{4}$	$C = \frac{1}{4}$
266	135.7	120.4	111.3	105.6

Nimmt man an, daß die Hydrolyse bei Gegenwart von ca.  $\frac{1}{2}\text{-}n.$  Glycin für den vorliegenden Zweck zu vernachlässigen sei, so würde  $A_{128} = 105$  die Leitfähigkeit des nicht hydrolysierten Chlorhydrats bei Gegenwart von überschüssigem Glycin darstellen. Letzteres beeinflußt jedoch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen; um diese Größe annähernd festzustellen<sup>3)</sup>, haben wir die Leitfähigkeit von  $\text{KCl}$  ( $v = 128$ ) bei Gegenwart von überschüssigem Glycin ermittelt:

<sup>1)</sup> l. e.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 213.

<sup>3)</sup> Arrhenius, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 487.

K Cl (v = 128)	= $\mathcal{A}_0$	K Cl (v = 128)	+ $\frac{1}{2} \cdot n$ . Glycin = $\mathcal{A}$
142.7			137.6

Unter Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit des Glycins berechnet sich  $\mathcal{A}/\mathcal{A}_0$  zu ungefähr 0.95 und daraus  $\mathcal{A}_{128}$  für Glycin-Chlorhydrat ungefähr 111. Der hieraus schätzungsweise abgeleitete Wert für  $\mathcal{A}_\infty$  ist 119 und wesentlich kleiner als der von Winkelblech angenommene (128), sowie der aus der Anzahl der Atome im Kation berechnete (125). Auf die Ursachen dieser Unstimmigkeiten soll später eingegangen werden.

## 51. Ernst Deußén: Untersuchungen in der Sesquiterpen-Reihe.

[Mitteilung a. d. Laborat. f. Angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]  
(Eingegangen am 12. Januar 1909.)

### A. Über den Abbau von »Caryophyllen«<sup>1)</sup>.

(Experimenteller Teil mitbearbeitet von A. Loesche.)

#### I. Oxydation in wäßriger Lösung mittels Kaliumpermanganat.

An anderer Stelle<sup>2)</sup> hatte ich mitgeteilt, daß durch Einwirkung von stark verdünnter, wäßriger Kaliumpermanganatlösung auf »Caryophyllen« ( $\alpha = -14^\circ$ ) bei  $0^\circ$  ein bei  $120.5^\circ$  schmelzendes Oxydationsprodukt  $C_{15}H_{22}O_4$  isoliert wurde. Da dasselbe in wäßriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure eine Trübung gibt, so kann es wohl als eine glykolartige Verbindung angesprochen werden. — Die bei der Oxydation nach Abscheidung des Glykols zurückbleibenden ölichen Kaliumsalze wurden bei  $0^\circ$  mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt, die freien Säuren, welche aus einem schwarzbraunen,

<sup>1)</sup> Wie ich zusammen mit A. Lewinsohn nachgewiesen habe (vergl. Ann. d. Chem. 359, 246), besteht das Caryophyllen der Literatur aus 2, vielleicht auch aus 3 isomeren Kohlenwasserstoffen, die sich durch fraktionierte Destillation nur unvollkommen trennen lassen. Welchem Kohlenwasserstoff die in vorliegender Abhandlung mitgeteilten Abbauprodukte zugrunde liegen, müssen erst weitere Untersuchungen zeigen, deswegen ist das Wort Caryophyllen mit Anführungsstrichelchen versehen.

<sup>2)</sup> l. c. S. 258.