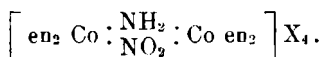


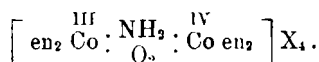
468. A. Werner. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. IX.

(Eingegangen am 3. November 1913.)

Im Folgenden wird eine Verbindungsreihe beschrieben, welche zwei strukturell gleich gebaute asymmetrische Kobaltatome enthält und deshalb ähnliche Isomerieverhältnisse aufweist wie organische Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen, z. B. die Weinsäure. Sie tritt in zwei isomeren Formen auf, also von denen die eine sich in aktive Spiegelbildisomere spalten läßt, während die zweite durch intramolekulare Kompensation inaktiv und deshalb nicht spaltbar ist. Es ist dies die Tetraäthylendiamin- μ -amino-nitro-dikobalti-Reihe, deren Salze folgender Konstitutionsformel entsprechen:



Die Salze dieser Verbindungsreihe entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-Salze:



Bei den Spaltungsversuchen wurde das Bromid der Tetraäthylendiamin- μ -amino-nitro-dikobalti-Reihe mit *d*-bromcamphersulfonsaurem Silber umgesetzt und das Reaktionsprodukt der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Hierbei wurden drei verschiedene *d*-Bromcamphersulfonate erhalten, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser von einander getrennt werden konnten.

Das leichtest lösliche *d*-Bromcamphersulfonat (A) krystallisiert mit 8 Mol. Wasser und zeigt in $\frac{1}{4}$ -prozentiger Lösung $[\alpha] = 0^\circ$. Das in Bezug auf Löslichkeit in der Mitte stehende *d*-Bromcamphersulfonat (B) krystallisiert mit 7 Mol. Wasser und zeigt in $\frac{1}{4}$ -prozent. Lösung $[\alpha] = +72^\circ$, $[M] = +1285^\circ$. Das schwerst lösliche Bromcamphersulfonat (C) krystallisiert mit 6 Mol. Wasser und seine Drehung in $\frac{1}{4}$ -prozentiger Lösung beträgt $[\alpha] = +160^\circ$, $[M] = +2828^\circ$. Sämtliche Bromcamphersulfonate wurden in möglichst wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure aufgenommen und die zugehörigen Bromide durch Zusatz von Alkohol zu diesen Lösungen ausgeschieden. Dabei wurde aus dem leichtest löslichen Bromcamphersulfonat (A) ein linksdrehendes, aus dem Bromcamphersulfonat (B) ein inaktives, und aus (C) ein rechtsdrehendes Bromid erhalten. Das linksdrehende und das rechtsdrehende Bromid zeigen quantitativ gleich großes, qualitativ aber entgegen-

gesetztes Drehungsvermögen. Das Drehungsvermögen für weißes Licht beträgt $[\alpha] = \pm 164^\circ$, $[M] = \pm 1360^\circ$. Die aktiven Bromide krystallisieren mit 5 Mol. Wasser und die aktiven Rhodanate mit 3 Mol. Wasser, während die Jodide wasserfrei sind. Das inaktive Bromid enthält 6 Mol. Wasser, das inaktive Rhodanat 1 Mol. und das Jodid 1 Mol. Wasser.

Sämtliche Versuche, das Bromcamphersulfonat der inaktiven Reihe in aktive Komponenten zu zerlegen, waren ohne Erfolg. Wir haben es hier somit mit einer nicht spaltbaren Reihe zu tun, was im Folgenden noch einwandfreier bewiesen wird.

Durch Vermischen der Salze der *d*-Reihe und der *l*-Reihe werden racemische Salze erhalten, die vollständig verschieden sind von den erwähnten inaktiven Salzen. Das racemische Bromid krystallisiert mit 5 Mol. Wasser, das Jodid ist wasserfrei, und das Rhodanat enthält 3 Mol. Wasser. Die Salze der racemischen Reihe zeigen somit die gleiche Zusammensetzung wie die aktiven Salze. Löslichkeitsversuche haben gezeigt, daß die Racemate in Wasser leichter löslich sind als die Salze der nicht spaltbaren Reihe. 100 ccm Wasser lösen z. B. 2.31 g Bromid und 3.57 g Jodid der racemischen Reihe, dagegen nur 1.95 g Bromid und 2.44 g Jodid der nicht spaltbaren Reihe. Mit Hilfe der Bromcamphersulfonate läßt sich die racemische Reihe wieder in die aktiven Salze zerlegen.

Bei den Spaltungsversuchen wurde die zunächst unverständliche Beobachtung gemacht, daß vom *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Reihe viel weniger erhalten wurde als vom *d*-Bromcamphersulfonat der *l*-Reihe, während unter der Voraussetzung, daß im ursprünglichen Salz die racemische Verbindung enthalten war, gleiche Mengen von *d*- und *l*-Salz hätten gewonnen werden sollten. Eine Erklärung für diese auffallende Erscheinung ergab sich dann aus der Beobachtung, daß sich die aktiven Salze beim längeren Kochen ihrer wäßrigen Lösungen in die intramolekular inaktiven Salze umwandeln. Da nun das *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Reihe am schwersten löslich ist, so muß bei der fraktionierten Krystallisation, um es in Lösung zu bringen, am längsten erhitzt werden. Die Folge davon ist, daß ein Teil dieses Salzes in die nicht spaltbare Form übergeführt wird, was die Ausbeute an aktivem Salz verkleinert.

Das Auftreten von zwei aktiven Reihen, die sich zu einer racemischen vereinigen, und einer nicht spaltbaren Verbindungsreihe läßt sich theoretisch nur erklären, wenn die beiden asymmetrischen Kobaltatome in den μ -Amino-nitro-Verbindungen strukturell gleich sind. Die nicht spaltbare Reihe entspricht somit dem intramolekular inaktiven Typus, der bei Kohlenstoffverbindungen auftritt, wenn das Molekül

zwei gleiche asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Wir können sie deshalb auch als *meso*- oder *anti*-Form bezeichnen. Die racemische Form entspricht den sogenannten *para*-Formen.

Betrachten wir die Konstitutionsformel der Tetraäthylendiamin- μ -amino-nitro-dikobaltisalze: $\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_4$, so ist ersichtlich, daß die beiden Kobaltatome vom rein valenzchemischen Standpunkt aus nicht vollständig gleich gekettet sind, denn das eine Kobaltatom ist durch eine Hauptvalenz an die Amino-Gruppe und durch eine Nebenvalenz an die Nitro-Gruppe, das zweite Kobaltatom durch eine Hauptvalenz an die Nitro-Gruppe und durch eine Nebenvalenz an die Amino-Gruppe gebunden. Nimmt man einen Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen an, so dürfen die beiden Kobaltatome somit nicht als struktur-identisch bezeichnet werden. Da aber ein Unterschied im Verhalten der beiden Kobaltatome selbst in ihrer Wirkung auf die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nicht zum Ausdruck kommt, so liegt kein experimenteller Grund vor, an der vollkommenen Strukturidentität der beiden Molekülhälften zu zweifeln. Daraus folgt, daß ein Unterschied zwischen den Haupt- und Nebenvalenzbindungen nicht bestehen kann; beide Kobaltatome müssen in gleicher Weise an die beiden mittelständigen Gruppen NO_2 und NH_2 gekettet sein. Es muß also ein Ausgleich der Affinitätsabsättigungen der Haupt- und Nebenvalenzbindungen in dem Sinne stattgefunden haben, daß beide Kobaltatome durch gleiche Affinitätsbeträge mit der Aminogruppe und auch durch gleiche Affinitätsbeträge mit der Nitrogruppe verbunden sind. Hieraus ergibt sich aber die wichtige Folgerung, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen bestehen kann.

Man wird deshalb in Zukunft noch mehr als bisher hervorheben müssen, daß für den strukturellen Bau der Moleküle den durch Haupt- und Nebenvalenzen erzeugten Bindungen die gleiche Bedeutung zukommt.

Beim Übergang der μ -Amino-peroxo-Reihe¹⁾ in die μ -Amino-nitro-Reihe erfolgt ein Wechsel in der Drehungsrichtung, wie durch Überführung der aktiven Peroxo-Reihe in die aktive μ -Nitro-Reihe bewiesen worden ist. Ausgehend vom Bromid der aktiven Peroxo-Reihe, dessen Drehungsvermögen in 1% -prozent. Lösung $[\alpha] = -824^\circ$, $[M] = -6723^\circ$ war, wurde durch Einwirkung von Natriumnitrit und Bromwasserstoffsäure das Bromid der aktiven *d*- μ -Amino-nitro-Reihe

¹⁾ Die Salze dieser Reihe werden in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

erhalten, dessen Drehung in $\frac{1}{2}$ -prozentiger Lösung $[\alpha] = +158^\circ$, $[M] = +1311^\circ$ betrug.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung und Spaltung der Tetraäthylendiamin-

μ -amino-nitro-dikobalti-Salze, $\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} : \text{Co en}_2 \right] \text{X}_4$.

a) Darstellung. 5 g Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-nitrat werden in 100 ccm Wasser aufgelöst und die filtrierte Lösung mit 3 g Natriumnitrit, in 12 ccm Wasser gelöst, versetzt. Hierauf gibt man tropfenweise 20 ccm konzentrierte Salpetersäure zu, wobei die Lösung zunächst braun, dann dunkelbraunrot wird und einen orangeroten Niederschlag des gesuchten Nitrates ausscheidet. Ausbeute = 4 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird das Nitrat in schönen, braunroten Nadeln erhalten.

4 g des Nitrates werden in möglichst wenig warmem Wasser aufgenommen und die Lösung mit festem Bromammonium versetzt. Das Bromid fällt nach kurzer Zeit als krystallinischer, braunroter Niederschlag aus. Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch etwas von dem Salz in dunkelbraunroten, würfelförmigen Krystallen. Ausbeute = 3 g.

b) Spaltung. 26.5 g des racemischen Bromids wurden in einem Erlenmeyer-Kolben auf dem Wasserbade in 300 ccm Wasser aufgelöst, mit der berechneten Menge (4 Mol.) *d*-bromcamphersulfonsaurem Silber versetzt, während $\frac{1}{4}$ Stunde kräftig durchgeschüttelt und dann, um den Umsatz vollständig zu gestalten, auf freier Flamme fast bis zum Sieden erhitzt. Neben Bromsilber schied sich ein schwer lösliches Bromcamphersulfonat aus, von dem heiß abfiltriert wurde. Aus der heißen Lösung krystallisierten nach kurzer Zeit schöne, große, orangerote Krystalle aus.

Das Gemenge von Bromsilber und schwer löslichem Bromcamphersulfonat wurde mit 300 ccm Wasser überschichtet, auf freier Flamme fast bis zum Sieden erhitzt und die orange gefärbte Lösung heiß filtriert. Nach kurzem Stehen schieden sich orangefarbige, glänzende Nadeln aus. Ausbeute = 7 g. Beim nochmaligen Ausziehen des ungelösten Rückstandes mit 200 ccm schied die abfiltrierte Lösung wieder orangefarbene Nadeln aus, die aber nicht mehr so groß ausgebildet waren, wie die aus den beiden ersten Auszügen. Ausbeute = 3.5 g.

Die Krystalle aus den ersten Lösungen wurden gemeinschaftlich aus heißem Wasser umkrystallisiert und dabei in schön ausgebildeten Nadeln erhalten. Sie stellen das leichtest lösliche *d*-Bromcamphersulfonat, welches sich von der *l*-Reihe ableitet, dar. Die Lösung des Salzes in Wasser ist inaktiv.

Der ungelöste Rückstand vom letzten Auszug wurde noch einmal in ganz gleicher Weise mit 200 ccm Wasser ausgezogen. Die entstandene Lösung schied ebenfalls nadelige Krystalle ab, die aber in der Farbe viel lichter waren als die früheren und ein verfilztes Aussehen hatten. Ausbeute = 4 g.

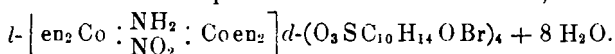
Beim Umkrystallisieren dieses Salzes aus heißem Wasser wurden kleine, verfilzte Nadeln von hellorangeroter Farbe erhalten. Sie bestehen aus dem Bromcamphersulfonat der inaktiven Reihe.

Der Bromsilber-Rückstand enthält ein noch weniger lösliches Bromcamphersulfonat. Man kann es in der Weise isolieren, daß man den Rückstand zweimal mit je 200 ccm Wasser während einiger Minuten auskocht. Die heiß filtrierten Lösungen scheiden sofort kleine Krystalle von rotoranger Farbe aus. Ausbeute = 3 g.

Diese Krystalle vom vierten oder fünften Auszug wurden aus siedendem Wasser umkrystallisiert und dabei in prachtvoll schimmernden, rechteckigen Blättchen von rotoranger Farbe erhalten. Es ist das *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Reihe. Dampft man sämtliche Bromcamphersulfonat-Laugen ein, so krystallisiert ein Salz aus, welches in der Krystallgestalt zunächst keinem der beschriebenen Bromcamphersulfonate gleicht, sondern sich in orangegelben Kügelchen ausscheidet. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden aber die für das Bromcamphersulfonat der inaktiven Reihe charakteristischen kleinen, orangegelben Nadelchen erhalten.

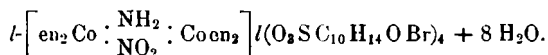
II. Salze der aktiven Reihen.

d-Bromcamphersulfonat der *l*-Reihe,



Dieses Salz ist das löslichste der drei beschriebenen Bromcamphersäuresulfonate und scheidet sich deshalb aus den ersten Auszügen des Gemisches von Bromsilber und Bromcamphersulfonaten aus. Es erscheint in schön ausgebildeten, glänzenden Nadeln von orangeroter Farbe. Ein Drehungsvermögen ist nicht wahrzunehmen, weil sich die Wirkung des aktiven komplexen Radikals und diejenige des Bromcamphersulfonates kompensieren; dagegen sind die aus dem Bromcamphersulfonat dargestellten Salze mit inaktiven Säureresten stark links drehend.

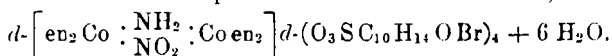
0.1248 g Sbst.: 0.0212 g CoSO₄. — 0.3362 g Sbst.: 0.0260 g H₂O bei 110°.



Ber. Co 6.54, H₂O 7.97.

Gef. » 6.45, » 7.73.

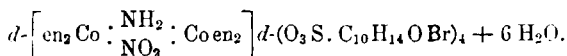
d-Bromcamphersulfonat der *d*-Reihe,



Dieses Bromcamphersulfonat ist das am schwersten lösliche und wird deshalb beim Auskochen des Bromsilbers aus den letzten Aus-

zügen erhalten. Es scheidet sich aus heißer, wäßriger Lösung in prachtvoll schimmernden, rechteckigen Blättchen aus.

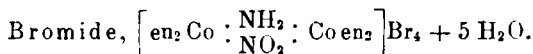
0.1388 g Sbst.: 0.024 g CoSO_4 . — 0.2562 g Sbst.: 0.0152 g H_2O bei 110° .



Ber. Co 6.67, H_2O 6.11.

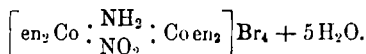
Gef. » 6.57, » 5.93.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{4}$ -prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 17° , $\alpha = +0.40^\circ$, $[\alpha] = +160^\circ$, $[\text{M}] = +2828.8^\circ$.



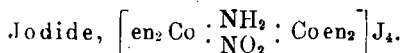
6 g Bromcamphersulfonat (vom leichtest löslichen für die *l*-Reihe, vom schwerst löslichen für die *d*-Reihe) werden in der nötigen Menge kalter, konzentrierter Bromwasserstoffsäure aufgelöst, tropfenweise mit 3 ccm Alkohol versetzt und solange mit dem Spatel verrieben, bis sich das Bromid als orangefarbenes Krystallpulver ausgeschieden hat. Das Salz wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es stellt lanzettförmige, rotorange Krystalle dar, die an der Luft verwittern.

d-Salz: 0.1226 g Sbst.: 0.0462 g CoSO_4 . — *l*-Salz: 0.1086 g Sbst.: 0.0412 g CoSO_4 .



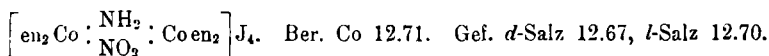
Ber. Co 14.21. Gef. *d*-Salz 14.33, *l*-Salz 14.42.

Bestimmung des Drehungsvermögens. *d*-Salz: $\frac{1}{2}$ -prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, $\alpha = 0.82^\circ$, $[\alpha]^{16} = +164^\circ$, $[\text{M}] = 1361.20^\circ$. — *l*-Salz: $\frac{1}{2}$ -prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.81^\circ$, $[\alpha]^{17} = -162^\circ$, $[\text{M}] = -1344.6^\circ$.



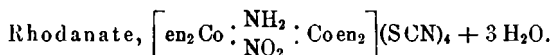
Zur Darstellung der Jodide löst man die aktiven Bromide in möglichst wenig Wasser auf und versetzt die filtrierten Lösungen mit Natriumjodid. Die Jodide scheiden sich sofort als scharlachrote Krystallpulver aus, und durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man dunkelrote Oktaeder.

d-Salz: 0.1014 g Sbst.: 0.0338 g CoSO_4 . — *l*-Salz: 0.1012 g Sbst.: 0.0338 g CoSO_4 .



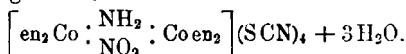
Bestimmung des Drehungsvermögens. *d*-Salz: $\frac{1}{2}$ -prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.69^\circ$, $[\alpha]^{17} = +138^\circ$, $[\text{M}] = +1280.64^\circ$. —

l-Salz: $\frac{1}{2}$ -prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.68^\circ$, $[\alpha]^{17} = +136^\circ$, $[M] = 1262.08^\circ$.



Die Rhodanate scheiden sich ab, wenn man konzentrierte Lösungen der aktiven Bromide mit Rhodankalium versetzt. Aus Wasser umkrystallisiert werden sie in Form monokliner Säulen von rotoranger Farbe erhalten.

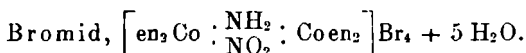
d-Salz: 0.1054 g Stbst.: 0.0464 g CoSO_4 . — *l*-Salz: 0.1094 g Stbst.: 0.0480 g CoSO_4 .



Ber. Co 16.71. Gef. *d*-Salz 16.74, *l*-Salz 16.68.

Bestimmung des Drehungsvermögens. *d*-Salz: $\frac{1}{2}$ -prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.91^\circ$, $[\alpha]^{18} = +182^\circ$, $[M] = +1284.9^\circ$. — *l*-Salz: $\frac{1}{2}$ -prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.92^\circ$, $[\alpha]^{17} = -184^\circ$, $[M] = -1299.04^\circ$.

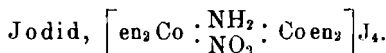
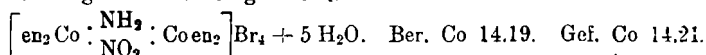
III. Salze der racemischen Reihe.



Gleiche Mengen *d*- und *l*-Bromid wurden in möglichst wenig warmem Wasser aufgelöst und die Lösung zur Krystallisation gestellt. Es schieden sich nach einigem Stehen dunkelrote, würfelförmige Krystalle aus, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Sie wurden lufttrocken analysiert.

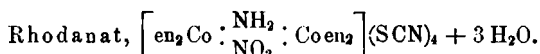
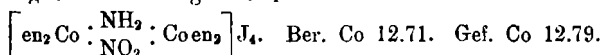
Die wäßrige Lösung des Salzes zeigt kein Drehungsvermögen.

0.1018 g Stbst.: 0.0380 g CoSO_4 .



Das racemische Jodid wurde durch Auflösen gleicher Mengen des *d*- und des *l*-Jodids in warmem Wasser dargestellt. Um gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, muß man ziemlich verdünnte Lösungen herstellen. Das Jodid krystallisiert in schönen Prismen. Die Lösung des Salzes in Wasser zeigt kein Drehungsvermögen.

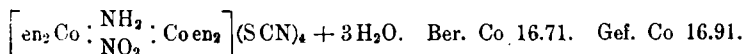
0.1103 g Stbst.: 0.0371 g CoSO_4 .



Das Rhodanat wird nach derselben Methode wie das Bromid und das Jodid dargestellt. Es stellt dunkelrote, prismatische Krystalle dar; in Wasser

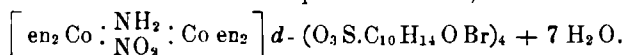
ist es leichter löslich als das Jodid. Die wäßrige Lösung des Salzes ist inaktiv.

0.1003 g Sbst.: 0.0446 g CoSO_4 .



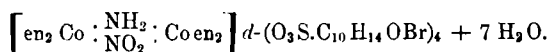
IV. Salze der *meso*-Reihe.

d-Bromcamphersulfonat,



Das *d*-Bromcamphersulfonat der *meso*-Reihe steht in seiner Löslichkeit zwischen demjenigen der *l*-Reihe und demjenigen der *d*-Reihe. Es wird deshalb bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus den mittleren wäßrigen Auszügen erhalten. Aus heißem Wasser kristallisiert es in verfilzten, hellorangeroten Nadelchen.

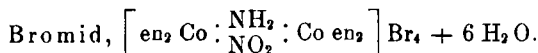
0.1386 g Sbst.: 0.0240 g CoSO_4 . — 0.3332 g Sbst.: 0.0232 g H_2O bei 100° .



Ber. Co 6.60, H_2O 7.04.

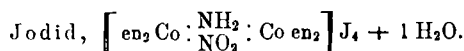
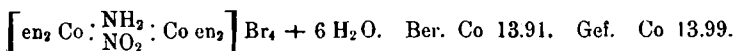
Gef. » 6.58, » 6.96.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{4}$ -prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 17° . $\alpha = +0.18^\circ$, $[\alpha] = +72^\circ$, $[\text{M}] = +1285.92^\circ$.



Zur Darstellung des Bromids wird das Bromcamphersulfonat in konzentrierter Bromwasserstoffsäure aufgenommen und aus der Lösung das Bromid durch Zusatz von Alkohol ausgefällt. Bei der Kristallisation aus Wasser erhält man dicke, prismatische, vielfach verwachsene, gelbrote Krystalle.

0.1114 g Sbst.: 0.0410 g CoSO_4 .



Das Jodid wurde aus dem Bromid durch Versetzen der wäßrigen Lösung des letzteren mit festem Ammoniumjodid dargestellt. Es scheidet sich in Form eines dichten, feinkristallinischen, orangefarbenen Niederschlages aus, der in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

0.1106 g Sbst.: 0.0365 g CoSO_4 .

$\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} : \text{Co en}_2 \right] \text{J}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 12.47. Gef. Co 12.55.

Rhodanat, $\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} : \text{Co en}_2 \right] (\text{SCN})_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$.

Das Rhodanat ist in ähnlicher Weise dargestellt worden wie das Jodid d. h. durch Fällung der wäßrigen Lösung des Bromids mit Rhodankalium. Es wurde als feinkristallinisches, orangefarbiges Pulver erhalten.

0.1020 g Sbst.: 0.0468 g CoSO_4 .

$\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} : \text{Co en}_2 \right] (\text{SCN})_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 17.60. Gef. Co 17.45.

Löslichkeitsbestimmungen der Bromide und Jodide der racemischen und *meso*-Reihe.

Salz	g Substanz gelöst in 100 ccm Wasser	Temperatur
<i>ms</i> -Bromid	1.95	18°
<i>rac</i> . Bromid	2.31	20°
<i>ms</i> -Jodid	2.44	19°
<i>rac</i> . Jodid	3.75	19°

V. Umwandlung der aktiven Reihen in die *meso*-Reihe.

1 g *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Reihe wurde in 50 ccm Wasser aufgenommen und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf freier Flamme erhitzt. Beim Abkühlen wurde ein Bromcamphersulfonat erhalten, welches zu einem inaktiven Bromid führte. Ganz dasselbe wurde beobachtet, als die wäßrige Lösung des Bromcamphersulfonates der *l*-Reihe während $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht wurde. Die auskristallisierten Bromcamphersulfonate stellten zunächst kugelige Krusten von helloranger Farbe dar. Beim Umkristallisieren aus Wasser wurden Nadeln erhalten, deren Aussehen mit demjenigen des Bromcamphersulfonats der *meso*-Reihe nicht ganz übereinstimmte. Die Analyse und die Löslichkeitsbestimmungen zeigten aber, daß sowohl aus dem *d*-Bromcamphersulfonat der *d*- als auch demjenigen der *l*-Reihe das Bromcamphersulfonat der *meso*-Reihe entstanden war. Auch im Drehungsvermögen stimmten die so gewonnenen Präparate mit dem Bromcamphersulfonat der *meso*-Reihe überein.

0.1234 g Sbst.: 0.0210 g CoSO_4 . — 0.2796 g Sbst.: 0.0193 g Wasser bei 100°.

$\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} : \text{Co en}_2 \right] (\text{O}_3\text{S.C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr})_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Co 6.60. Gef. Co 6.47.

Löslichkeitsbestimmungen.

Salz	g Substanz, gelöst in 100 ccm Wasser	Temperatur
1. Bromcamphersulfonat der <i>ms</i> -Reihe aus Bromcamphersulfonat der <i>d</i> - Reihe dargestellt	0.51	17°
2. aus <i>l</i> -Reihe	0.52	17°
3. <i>meso</i> -Bromid aus <i>d</i> -Reihe darge- stellt	1.95	18°
4. <i>meso</i> -Bromid aus <i>l</i> -Reihe darge- stellt	1.83	18°

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{4}$ -prozentige Lösung, 10 cm. Schichtlänge, Temperatur 17°. $\alpha = +0.18^\circ$, $[\alpha] = +72^\circ$, $[M] = 1285.9^\circ$.

Frl. Dr. H. Kuh spreche ich für ihre vorzügliche Mitarbeit bei obiger Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1913.

469. Leonor Michaelis: Die Säure-Dissoziationskonstanten der Alkohole und Zucker, insbesondere der Methyl-glucoside.

[Aus dem Biologischen Laboratorium des Krankenhauses Am Urban in Berlin.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1913.)

Der theoretisch einfachste Weg, um die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Basen zu bestimmen, ist, ihr Bindungsvermögen gegenüber NaOH bzw. HCl zu messen. Dies kann entweder dadurch geschehen, daß man die reinen Natriumsalze bzw. Chloride in wäßriger Lösung auf den Grad ihrer Hydrolyse untersucht, oder indem man eine beliebige, bekannte Menge des fraglichen Körpers mit einer beliebigen bekannten Menge NaOH bzw. HCl versetzt und bestimmt, wieviel NaOH bzw. HCl gebunden ist. Der beste Weg, der den Grad der Hydrolyse bzw. der Bindung bestimmt, ist die Messung der H^+ - bzw. der OH^- -Konzentrationen dieser Lösung. Dies geschah bis vor kurzem so gut wie ausschließlich durch die Messung der Verseifungs-Geschwindigkeit eines Esters oder der Inversions-Geschwindigkeit von Saccharose, oder einer ähnlichen Reaktion, deren Geschwindigkeit von der H^+ - bzw. OH^- -Konzentration der Lösung abhängig ist. Diesen Methoden haften gewisse Unsicherheiten an, insofern, als die Geschwindigkeit der Inversion bekanntlich nicht ausschließlich durch die H^+ -Ionen-Konzentration bestimmt, sondern in einem, wenn auch geringeren Grade, durch die gleichzeitige Gegenwart von Salzen mitbeeinflusst wird. Auch andre Umstände setzen der hiermit zu erreichenden Genauigkeit schließlich eine Grenze.