

74. Walter Wahl: Über optisch aktive Aluminiumverbindungen.

(Eingegangen am 23. Dezember 1926.)

Unter den Aluminiumverbindungen sind es nur wenige, wie z. B. $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, die sich von einem einfachen, dreiwertigen Aluminium-Atom ableiten lassen. Die weitaus überwiegende Mehrzahl der Aluminiumverbindungen sind zusammengesetzte Stoffe, die als „Doppelsalze“ aufgefaßt worden sind, und wohl auch jetzt noch meist zu dieser Klasse von Verbindungen gerechnet werden. Hierher gehören die am besten krystallisierenden Verbindungen, wie die Alaune, die aluminium-oxalsauren Salze, der Kryolith und die Alumosilicate. Diese Verbindungen können aber auch als „komplexe Salze“ geschrieben werden, und werden wohl auch zum Teil als solche angesehen. So z. B. läßt sich Kryolith als Doppelsalz 3 NaF , AlF_3 oder als Natriumsalz der komplexen Aluminium-fluorwasserstoffsäure $[\text{AlF}_6]\text{Na}_3$ schreiben, und die Salze der Aluminium-dioxalsäure kann man als $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2 n \text{ aq}$ oder als $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + n \text{ aq}$ formulieren. Das wasser-haltige Aluminiumchlorid wiederum ist als $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{ H}_2\text{O}$ oder als $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ aufzufassen.

Nach der letztgenannten Anschauungsweise würde das Aluminium im Kryolith das Zentralatom eines sechszähligen, komplexen, dreiwertigen Anions und in der Aluminium-dioxalsäure das Zentralatom eines vierzähligen, einwertigen Anions bilden, wogegen es im „Hexa-aquo-aluminiumchlorid“ Zentralatom eines sechszähligen, dreiwertigen Kations wäre.

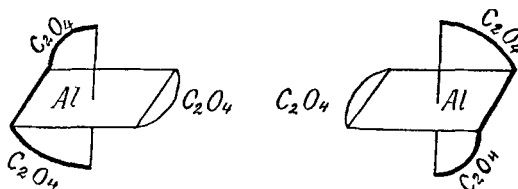
In der folgenden Zusammenstellung sind die beiden Auffassungsweisen über die Konstitution einiger zusammengesetzter Aluminiumverbindungen erläutert:

Als Doppelsalze:	Als Komplex-Ionen:
Alaune: K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24 \text{ H}_2\text{O}$	
Doppeloxalate: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2 n \text{ H}_2\text{O}$	koordinativ vierzählige Anionen $\left\{ \begin{array}{l} [\text{Al}(\text{SO}_4)_2]\text{K} + 12 \text{ H}_2\text{O} \\ [\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + n \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right.$
Kryolith: 3 NaF , AlF_3	
Doppeloxalate: $3 \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2 n \text{ H}_2\text{O}$	koordinativ sechszählige Anionen $\left\{ \begin{array}{l} [\text{AlF}_6]\text{Na}_3 \\ [\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + n \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right.$
Aluminiumchlorid: $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{ H}_2\text{O}$	koordinativ sechszähliges Kation $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$

Als gewissermaßen vermittelnd zwischen diesen beiden Anschauungsweisen kann die Schreibweise $\text{Al}[\text{O}.\text{OC}.\text{CO}.\text{O}.\text{K}]_3$, die bisweilen für Verbindungen, die mehrbasisale Säure-Reste enthalten, benutzt wird, angesehen werden.

Nach der Auffassungsweise der Aluminiumsalze als Doppelsalze ist das Aluminium stets dreiwertig, wie in den Alkylverbindungen; die drei Valenzrichtungen liegen hierbei in einer Ebene, und eine räumliche Konfiguration der Moleküle besteht nicht. Dasselbe gilt auch für die zuletzt erwähnte Schreibweise des Aluminiumtrioxalats als Mischsalz. Nach der „Komplex-

Ion“-Auffassungsweise wiederum müßte, wenigstens bei den koordinativ sechszähligen Verbindungen, eine räumliche Verteilung der „Chelat-Gruppen“ um das Aluminium-Atom vorhanden sein. Diese Verbindungen wären wohl dann, ähnlich den schweren Metallen der achten Gruppe des periodischen Systems, nach dem Oktaeder-Schema aufgebaut und müßten in Spiegelbild-Isomere gespalten werden können:



Eine Entscheidung zugunsten der Komplex-Ion-Anschauungsweise läßt sich also herbeiführen, wenn es gelingt, die räumliche Konfiguration einer Verbindung dieser Gruppe durch die Darstellung optisch aktiver Verbindungen darzutun.

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, lassen sich nun auch tatsächlich die Trialkali-aluminium-oxalate (= Salze der Aluminium-trioxalatosäure) in optisch aktiven Formen darstellen. Aluminium gliedert sich hierdurch dem Chrom und den Schwermetallen der achten Gruppe des Periodischen Systems an, bei denen von Werner zuerst optische Aktivität nachgewiesen wurde. Das „optisch aktive Aluminium“ nimmt jedoch dadurch eine besondere Stellung ein, daß es das erste Leichtmetall ist, bei dem eine optische Aktivität nachgewiesen worden ist.

Die Aluminium-oxalsäure und deren Salze sind zuerst von Torbern Bergman dargestellt worden. Ein Natriumsalz wurde von Bussy¹⁾ gewonnen und analysiert, und eine große Anzahl von Alkali- und Erdalkalisalzen ist von Souhay und Lenssen²⁾, von Collin³⁾, sowie von Kehrmann und Pickersgill⁴⁾ hergestellt und untersucht worden. Später haben dann Rosenheim⁵⁾ und seine Schüler die Alkali- und Erdalkali-aluminium-oxalate einer näheren Untersuchung unterzogen. Die beständigsten Verbindungen sind solche, die auf 1 Atom Aluminium 3 Oxalsäure-Reste und 3 Alkaliatome enthalten, also die Salze vom Typus $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{R}_3 + n\text{H}_2\text{O}$. Außerdem hat Rosenheim noch Verbindungen vom Typus $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{R} + n\text{H}_2\text{O}$, sowie Verbindungen, die als basische Salze aufgefaßt werden können, dargestellt. Für die hier zu verfolgenden Zwecke sind vor allem die Trioxalatosalze von Interesse. Die Konstitution der vielen übrigen dargestellten Verbindungen wird in einer späteren Arbeit erläutert werden.

¹⁾ Bussy, A. **29**, 312 [1839].

²⁾ Souhay und Lenssen, laut Angabe von Rosenheim, Ztschr. anorgan. Chem. **11**, 177 [1896].

³⁾ A. Z. Collin: „Om några lerbjordssalter“, Akad. Avhandl. Lund 1858; Referat von Blomstrand in B. **3**, 317 [1870].

⁴⁾ F. Kehrmann und N. Pickersgill, Ztschr. anorgan. Chem. **4**, 134 [1893].

⁵⁾ A. Rosenheim, Ztschr. anorgan. Chem. **11**, 175, 225 [1896], **20**, 281 [1898], **21**, 1 [1899].

Da über den Wasser-Gehalt der Alkali-aluminium-trioxalato-Salze eine gewisse Unklarheit herrscht, habe ich einige derselben, die für den vorliegenden Zweck eine besondere Bedeutung besaßen, einer erneuten Untersuchung unterzogen. Es zeigte sich, daß sowohl das Ammoniumsalz wie das Kaliumsalz, die leicht in gut ausgebildeten, bis 2 cm langen, säulenförmigen Krystallen erhalten werden können, sehr leicht, nicht nur im Exsiccator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium, sondern auch beim Liegen an der Luft, verwittern. Es ist deshalb nicht möglich, bei den Wasser-Bestimmungen konstante Werte zu erhalten. Mikroskopische Beobachtungen zeigten ferner, daß das Verwittern in recht tückischer Art einsetzt, denn manche Krystalle werden bald ganz matt und undurchsichtig, andere werden nur an bestimmten Stellen, fleckweise, matt, und dabei können in derselben Probe Krystalle vorkommen, die ganz durchsichtig und dem Aussehen nach unverwittert sind. Aus diesem Grunde ist analytisch wohl nie die von der Formel verlangte Wasser-Menge zu erreichen; dementsprechend wird in dieser Arbeit davon abgesehen, den Wasser-Gehalt in halben oder viertel Molekeln anzugeben, und vorgezogen, die Analyse nach der Formel mit dem am nächstliegenden höheren Wasser-Gehalt, in ganzen Wasser-Molekeln ausgedrückt, anzugeben. Bei der Größe des Molekulargewichtes dieser Verbindungen verändert übrigens ein Unterschied von einer halben Molekel Wasser die berechnete Menge der übrigen Bestandteile nur wenig, und zwar auch nur innerhalb der Fehlergrenzen der analytischen Methoden. Da ich gefunden habe, daß das Ammoniumsalz geeigneter als das Kaliumsalz ist, wurde hauptsächlich das Ammoniumsalz als Ausgangsmaterial benutzt.

Wenn man eine kalt gesättigte Lösung eines Strychnin-Salzes (z. B. das saure Sulfat oder das Nitrat) mit einer kalt gesättigten Lösung des leicht löslichen Ammoniumsalzes der Aluminium-trioxalatosäure versetzt, fängt binnen kurzem ein schön krystallisiertes, blättriges Salz an, sich in großer Menge abzusetzen. Aus kalt gesättigten Lösungen erhält man von dem neuen Salz etwa 50% der angewandten Mengen der Ausgangsmaterialien. Das Salz läßt sich leicht abfiltrieren, und ist eins der am besten krystallisierten, in Wasser löslichen Aluminiumsalze. In kaltem Wasser ist es, wie aus der Darstellungsmethode hervorgeht, ziemlich schwer löslich; in warmem Wasser und in Alkohol ist es bedeutend leichter löslich. Die Analyse zeigt, daß das Salz die Zusammensetzung $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{H}, \text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$ hat. Aber auch dieses Salz verwittert, ähnlich den Alkalisalzen, und genaue Wasser-Bestimmungen lassen sich deshalb nicht ausführen.

Das in kalt gesättigten Lösungen bereitete Strychnin-Salz ist optisch aktiv und linksdrehend: $[\text{M}] = -281^\circ$. Versuche, das Salz durch fraktionierte Krystallisation, nach dem Auflösen in heißem Wasser, in Fraktionen von verschieden großem Drehungsvermögen zu zerlegen, scheiterten aber daran, daß die Verbindung sich beim Lösen in heißem Wasser racemisiert; demgemäß erwies sich bereits die erste, schwerlösliche Fraktion als inaktiv. Um das Strychnin-Salz in seine Komponenten zu zerlegen, mußte man deshalb in diesem Falle zu einer anderen Methode als der üblichen einer fraktionierten Krystallisation greifen. Falls in den erhaltenen aktiven Präparaten zwei verschiedene Verbindungen, z. B. $d\text{-}[\text{Al}(\text{ox})_3](l\text{-Strychnin})_3$ und $l\text{-}[\text{Al}(\text{ox})_3](l\text{-Strychnin})_3$ vorlagen und diese Verbindungen nicht einen zu geringen Löslichkeits-Unterschied besaßen, mußte ein fraktioniertes Auslaugen mit Wasser eine Anreicherung der schwerer löslichen Form im Rückstand herbeiführen. Es ist deshalb in dieser Untersuchung, anstatt nach dem üblichen Verfahren der fraktionierten Krystallisation, nach dem Verfahren einer fraktionierten Extraktion gearbeitet worden. In der Tabelle I ist das Resultat einer Extraktion wiedergegeben.

Tabelle I.

				Rückstand
Präparat V	20.1 g	...	$[M]_D = -281.2^0$
Extraktions-Rückstand Va	mit 100 ccm H_2O geschüttelt	Va		
„	Vb „ 300 ccm „ „	Vb	= 13.5 g	... „ = -176.9 ⁰
„	Vc „ 100 ccm „ „	Vc	= 11.5 g	... „ = -67.3 ⁰
„	Vd „ 100 ccm „ „	Vd	= 10.3 g	... „ = +173.1 ⁰

Die Linksdrehung der Extraktions-Rückstände nimmt also nach jeder Extraktion ab, und schließlich bleibt ein rechtsdrehender Extraktions-Rückstand zurück. Es ist folglich das durch Fällung des Ammoniums Salzes der Aluminium-trioxalatosäure erhaltene linksdrehende Präparat tatsächlich ein Gemisch zweier verschiedener Verbindungen von entgegengesetztem Drehungsvermögen. Und zwar muß die rechtsdrehende Verbindung außer den linksdrehenden Strychnin-Ionen ein Ion enthalten, das stärker nach rechts dreht als die drei linksdrehenden Strychnin-Ionen zusammen. Es bildet also das *l*-Strychnin mit der *d*-Aluminium-trioxalatosäure ein schwerer lösliches Salz als mit der *l*-Aluminium-trioxalatosäure.

Wegen der Ausführung einiger vorbereitender Versuche über die Möglichkeit, die Alkalisalze aus dem Strychnin-Salz zurückzugewinnen, wurde die fraktionierte Extraktion des Präparates nicht sogleich weitergeführt, sondern der Extraktions-Rückstand Vd nochmals mit 100 ccm H_2O ausgeschüttelt und der Rückstand etwa 2 Tage auf dem Filter gelassen. Die Drehung dieses Rückstandes Ve wurde deshalb erst 2 Tage später ermittelt. Dieselbe betrug aber jetzt nur noch $[M]_D = +9.8^0$. Das Präparat hatte sich also beim Stehen im festen, allerdings halbfeuchten, Zustande zum Teil racemisiert. Ve wurde nun wieder mit 100 ccm H_2O ausgeschüttelt. Es hinterblieb ein Rückstand von 7.5 g, welcher jetzt wiederum die höhere Drehung von $[M]_D = +142.1^0$ aufwies. Mit diesem Rest wurde dann der Versuch gemacht, zu einem strychnin-freien Salz der *d*-Aluminium-trioxalatosäure zu gelangen.

Vorbereitende Versuche hatten gezeigt, daß das Strychnin-*d*-Salz das am schwersten lösliche, wohldefinierte Salz der Säure ist, welches durch doppelten Umsatz zu erhalten ist. Es wurde deshalb der Weg eingeschlagen, das Strychnin selbst als schwerlösliches Salz zu entfernen. Weitere Versuche zeigten, daß, wenn man das Strychnin-Salz mit K_2SO_4 und etwas Wasser in der Reibschale verreibt, ein Wasser-Extrakt erhalten wird, aus dem Kalium-aluminium-trioxalat durch Alkohol gefällt wird, und da die in der Wasser-Lösung vorhandenen Anteile der Strychnin-Salze in Alkohol viel löslicher sind als in Wasser, so werden sie nicht mitgefällt. Indessen erwies sich dieses Verfahren doch nicht als geeignet, denn das Kaliumsalz wurde durch Alkohol in einem halb gallert-artiger Zustand gefällt und ließ sich deshalb nicht gut filtrieren und rein darstellen. Auch Versuche, ein schwerlösliches Silbersalz aus der Kaliumsalz-Lösung auszufällen, führten nicht zum Ziel.

Schließlich wurde folgendes Verfahren zur Abscheidung des *d*-Ammonium-Salzes aus dem Strychnin-Salz eingeschlagen: Das Strychnin-Salz wurde in der Reibschale mit der berechneten Menge NH_4J und etwas Wasser verrieben, die Lösung von dem schwerlöslichen Strychnin-Hydrojodid abfiltriert und durch Eintropfen in etwa 1 l absol. Alkohol gefällt. Hierbei schied sich das Ammoniumsalz in Form kleiner Krystallblättchen aus, die leicht abfiltriert werden konnten. In wäßriger Lösung erwies sich dieses Ammoniumsalz als rechtsdrehend: $[M]_D = +72^0$. Das Drehungsvermögen nimmt aber mit der Zeit stark ab, wie aus der Tabelle II hervorgeht; es tritt

also eine Autoracemisation ein. Infolge hiervon, und da auch einige Zeit bis zum Trocknen des Präparates und zur Bereitung der Lösung vergangen war, hatte sich ein Teil des Präparates zur Zeit der Messung wohl schon racemisiert, und der wahre Anfangswert der Drehung des *d*-Salzes wird wohl ein erheblich höherer sein. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist das aktive Aluminiumsalz in wäßriger Lösung nach etwa 3-mal 24 Stdn. fast inaktiv geworden.

Tabelle II.

$-\text{[Al(ox)}_3\text{]}(\text{NH}_4)_3$	nach n	Std., $[\text{M}]_D = +72.02^\circ$
„	n + 1	„ „ = +61.65°
„	n + 18	„ „ = +53.27°
„	n + 46	„ „ = +29.33°
„	n + 70	„ „ = +8.76°
„	n + 91	„ „ = +3.19°

Zwecks Darstellung eines *d*-Salzes mit möglichst hohem Drehungswert wurde eine weitere Menge des linksdrehenden Strychnin-Salzes der fraktionierten Extraktion unterzogen, ohne daß die einzelnen Extraktions-Rückstände getrocknet und näher untersucht wurden. Der letzte Extraktions-Rückstand wurde dann sofort in das Ammoniumsalz übergeführt. Hierbei wurde ein *d*-Salz mit einer Anfangsdrehung von $[\text{M}]_D = +81.2^\circ$ erhalten. Dieses Präparat racemisierte sich aber anfangs noch schneller als das erste; es scheint also, daß die Autoracemisation der optisch aktiven Formen der Aluminium-trioxalato-säure in Lösung stark von katalytischen Agenzien beeinflusst wird.

Wasserlösliche Salze des Brucins geben mit den Lösungen der Salze der Aluminium-trioxalato-säure ein ganz ähnliches, gut krystallisiertes Salz wie das Strychnin-Salz. In diesem Falle dauert es aber noch bedeutend länger, bis die erste Abscheidung des Salzes stattfindet. Auch scheint das Brucin-Salz in Wasser leichter löslich zu sein als das Strychnin-Salz. Das zuerst abgeschiedene Salz ist linksdrehend, aber schwächer linksdrehend als das Strychnin-Salz. Eine fraktionierte Extraktion dieses Brucin-Salzes führte nur langsam zu Produkten mit geringerem Drehungsvermögen; von einer näheren Bearbeitung der Brucin-Salze der Aluminium-trioxalato-säure wurde deshalb abgesehen. Immerhin wurde eine der Rest-Fractionen in das Ammonium-Salz übergeführt, wobei ein Salz mit einer Rechtsdrehung: $[\alpha]_D = +2.7^\circ$ erhalten wurde. Auch das schwerer lösliche Brucin-Salz ist also ein *l*-Brucin-*d*-aluminium-oxalato-Salz.

Aus den im experimentellen Teil mitgeteilten Zahlenwerten geht hervor, daß das Drehungsvermögen des Ammoniumsalzes der Aluminium-trioxalato-säure im blauen Teil des Spektrums etwas größer als im roten ist, daß die Dispersionskurve aber einen durchaus normalen Verlauf nimmt. Durch die Isolierung der Rechtsform des Ammoniumsalzes der Aluminium-trioxalato-säure und durch die beobachteten Racemisierungs-Erscheinungen erweist sich die Aluminium-trioxalato-säure als zur selben Klasse von Oxalato-Komplex-säuren gehörend, wie die von Werner untersuchten Trioxalato-säuren des Chroms, Kobalts und Rhodiums, sowie die entsprechenden Iridium- und Eisenverbindungen. Die Aluminiumverbindung ist in Bezug auf die Rotationsdispersion den Iridium- und Rhodiumverbindungen am ähnlichsten, die gefärbten Verbindungen des Kobalts und Chroms zeigen dagegen eine stark anomale Dispersion. In Bezug auf die Beständigkeit und den Autoracemisations-Verlauf steht die Aluminiumverbindung zwischen der Chrom- und der Rhodiumverbindung.

Versuche, die Linksform der Aluminium-trioxalatosäure zu isolieren, sind bis auf weiteres erfolglos gewesen. Das Cinchonin-Salz der Säure scheint in Wasser sehr leicht löslich zu sein und läßt sich wohl deshalb nicht ähnlich wie das Strychnin-Salz gewinnen. Versuche mit anderen rechtsdrehenden Alkaloiden sind bis jetzt nicht ausgeführt worden.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung und Analyse von Salzen der Aluminium-trioxalato-säure.

(Experimentell mitbearbeitet von cand. chem. Frl. M. Andersin.)

a) NH_4 -Salz: Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd wurde mit einer Lösung von gleichen mol. Mengen Ammoniumoxalat und Oxalsäure in der Wärme digeriert; dann wurde filtriert und auf dem Wasserbade eingengt. Das beim Erkalten der Lösung sich ausscheidende Salz wurde aus warmem Wasser umkrystallisiert. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Alkohol. Beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung können bis 2 cm lange und 3—5 mm dicke Prismen erhalten werden. Unter dem Polarisations-Mikroskop erweisen sich die Krystalle als triklin. Größere Krystalle sind zuweilen nur von den drei Endflächen-Paaren begrenzt. Die Lösungen in Wasser sind recht beständig.

1000 mg Sbst.: 129.8 mg Al_2O_3 . — 1000 mg Sbst.: 121.5 mg Al_2O_3 . — 200 mg Sbst.: 139.5 mg CO_2 , 77.5 mg H_2O . — 300 mg Sbst.: 27.9 ccm N (17° , 751 mm). — 1085.5 mg Sbst.: 134 mg H_2O . — 837 mg Sbst.: 104 mg H_2O .

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{NH}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Al 6.76, N 10.53, C 18.03, H 4.54, H_2O 13.62,

Gef. „ 6.88, 6.47, „ 10.81, „ 17.94, „ 4.24, „ 12.34, 12.42.

Rosenheim fand im Mittel: „ 6.97, „ 10.58, „ 18.17.

b) K-Salz: Ähnlich wie das Ammoniumsalz dargestellt. Krystallisiert in dicken, säulenförmigen Krystallen. Monoklin. Verwittert ähnlich wie das NH_4 -Salz und gleicht diesem auch in der Löslichkeit.

400 mg Sbst.: 43.0 mg Al_2O_3 . — 1266.5 mg Sbst.: 138.5 mg H_2O .

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Al 5.83, C 15.54, K 25.37, H_2O 11.69.

Gef. „ 5.67, „ —, „ —, „ 10.90.

Rosenheim fand im Mittel: „ 5.91, „ 15.88, „ 25.80.

c) Strychnin-Salz: Zu einer kalt gesättigten, wäßrigen Lösung von Strychnin-Sulfat oder -Nitrat wird eine wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes der Aluminium-trioxalatosäure zugegeben. Nach einigen Minuten beginnen Krystallfitter, sich aus der Lösung abzusetzen. Nach dem Umrühren haben sich in wenigen Minuten etwa 50% der berechneten Menge des Strychnin-Salzes in Form von feinen Krystallblättchen aus der Lösung abgeschieden; diese werden abgesaugt und zwischen Filterpapier getrocknet. Weißes, sehr schön krystallisierendes Salz. Schwerlöslich in kaltem Wasser (ca. 12 g pro Liter bei Zimmer-Temperatur), leichter löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Rhombische Tafeln. Beim Stehen einer gesättigten Lösung scheiden sich Krystallbüschel, die aus säulen- oder nadelförmigen, ebenfalls rhombischen Krystallen bestehen, ab. Auch das Strychnin-Salz verwittert sowohl im Exsiccator, als auch an der Luft.

1674.2 mg Sbst.: 45.7 mg Al_2O_3 . — 975 mg Sbst.: 34 mg Al_2O_3 . — 195.4 mg Sbst.: 392.5 mg CO_2 , 112.3 mg H_2O . — 199.6 mg Sbst.: 401.1 mg CO_2 , 113.5 mg H_2O . — 287 mg Sbst.: 19.9 ccm N (19.5° , 743.6 mm). — 300 mg Sbst.: 14.3 ccm N (27.8° , 748.6 mm). — 650 mg Sbst.: 86.8 mg H_2O . — 945 mg Sbst.: 129.5 mg H_2O . — 387 mg Sbst.: 58 mg H_2O .

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{H}_2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Al 1.79, C 54.76, H 6.15, N 5.56, H_2O 14.28,

Gef. „ 1.45, 1.83, „ 54.78, 54.80, „ 6.38, 6.32, „ 5.14, 5.51, „ 13.35, 13.69, 14.85.

II. Untersuchungen über das Drehungsvermögen des Tri-strychnin-Salzes der Aluminium-trioxalatosäure und die Zerlegung desselben.

Wie oben angegeben erhaltene Fällungen des Strychnin-Salzes, die nicht weiter ausgewaschen, sondern nur abfiltriert und zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden, zeigten eine Linksdrehung von annähernd gleicher Größe: die Zahlen schwankten um $[\alpha]_D = -18^\circ$. Eine Fällung, die gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen worden war, zeigte dagegen nur eine Drehung von $[\alpha]_D = \text{ca. } -10^\circ$.

Nach dem Einengen des Filtrats auf dem Wasserbade schieden sich beim Erkalten noch weitere Mengen des Strychnin-Salzes ab. Mehrere Fraktionen konnten so erhalten werden, die zusammen fast ebensoviel ausmachten, wie die zuerst in der Kälte ausgefallene Menge. Diese durch Einengen auf dem Wasserbade erhaltenen Fraktionen waren aber nur schwach linksdrehend; es hatte also während des Erwärmens auf dem Wasserbade eine nahezu vollständige Racemisation stattgefunden.

Ein Versuch, das Strychnin-Salz durch fraktionierte Krystallisation in Anteile von verschiedenem Drehungsvermögen zu zerlegen, scheiterte ebenfalls an der leichten Racemisation des Salzes. Beim Auflösen von 35 g des ursprünglichen linksdrehenden Salzes in heißem Wasser wurde beim Erkalten der Lösung eine erste Fraktion von 9.5 g getrennt aufgesammelt. Dieselbe erwies sich als innerhalb der Messungsfehler inaktiv. Da Versuche zeigten, daß die Drehungswerte des Strychnin-Salzes sich mit der Zeit nicht unbedeutend änderten, wurde von Versuchen einer Spaltung durch langwierige fraktionierte Krystallisation im Vakuum-Exsiccator abgesehen und statt dessen versucht, durch fraktionierte Extraktion eine Spaltung herbeizuführen. Zur Extraktion wurde das gepulverte Salz einfach im Rundkolben mit destilliertem Wasser geschüttelt, das ungelöst Gebliebene abfiltriert und zwischen Filterpapier getrocknet. Die späteren, kleineren Extraktions-Rückstände wurden dann noch vor dem Abfiltrieren im Porzellanmörser mit der Lösung verrieben.

Präparat V. 1-proz. Lösung gleicher Teile Wasser und absol. Alkohol im 2-dm-Rohr.

		α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Präparat V 20.1 g -0.372° -18.6° -281.2°
Extraktions-Rückstand	Vb 13.5 g -0.234° -11.7° -176.9°
„	Vc 11.5 g -0.089° -4.45° -67.3°
„	Vd 10.3 g $+0.229^\circ$ $+11.45^\circ$ $+173.1^\circ$
„	Ve 7.9 g $+0.013^\circ$ $+0.65^\circ$ $+9.0^\circ$
„	Vf 7.5 g $+0.188^\circ$ $+9.4^\circ$ $+142.1^\circ$

Vb war durch einmaliges Schütteln von V mit 100 ccm H_2O und darauffolgende nochmalige Extraktion mit 300 ccm H_2O erhalten worden. Die folgenden Extraktions-Rückstände sind sämtlich durch Extraktion des vorhergehenden Extraktions-Restes mit 100 ccm H_2O erhalten worden.

Dispersions-Messung am Präparat III⁶⁾:

	λ	α	$[\alpha]$	$[M]$
Rot, Schwerp.	666	-0.293°	-14.65°	-221.5°
Gelb, „	589	-0.371°	-18.55°	-280.5°
Dunkelblau, „	448	-0.423°	-21.65°	-327.3°

⁶⁾ Bei den Messungen in Rot, Grün und Dunkelblau wurden nach Landolt (Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 388) hergestellte absorbierende Flüssigkeiten benutzt. Als Lichtquelle diente eine Nernst-Lampe.

III. Das Ammoniumsalz der *d*-Reihe: $d\text{-[Al(C}_2\text{O}_4)_3\text{](NH}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Aus den rechtsdrehenden Extraktions-Rückständen des Strychnin-Salzes wurde das *d*-Ammoniumsalz durch Verreiben mit etwas Wasser und der berechneten Menge NH_4J , sowie Fällen der wäßrigen Lösung mit einem großen (etwa 50-fachen) Überschuß von absol. Alkohol, wie vorhin beschrieben, gewonnen.

$d\text{-[Al(C}_2\text{O}_4)_3\text{](NH}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. 185.6 mg Subst.: 24 mg Al_2O_3 . — Ber. Al 6.76. Gef. Al 6.84.

Präparat V aus Extrakt.-Rückstand VI; 1-proz. Lösung in H_2O ; 2-dcm-Rohr.

Zeit in Stdn.	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
n	+0.361°	+18.5°	+72.02°
n + 1	+0.309°	+15.45°	+61.65°
n + 18	+0.269°	+13.35°	+53.27°
n + 46	+0.147°	+7.35°	+29.33°
n + 70	+0.049°	+2.45°	+8.76°
n + 90	+0.016°	+0.80°	+3.19°.

Dispersions-Messung nach n + 18 Stdn.

	λ	α	$[\alpha]$	$[M]$
Rot,	Schwerp. 666	+0.263°	+13.25°	+52.87°
Gelb,	„ 589	+0.269°	+13.35°	+53.27°
Grün,	„ 533	+0.375°	+18.75°	+74.81°
Dunkelblau,	„ 448	+0.386°	+19.30°	+77.01°.

Ein zweites Präparat wurde wegen der am Präparat V beobachteten Selbst-racemisation in der Weise dargestellt, daß die verschiedenen Extraktions-Rückstände des Strychnin-Salzes nicht einzeln untersucht, sondern sofort weiter extrahiert wurden; das Schlußprodukt der Extraktion wurde ebenfalls sofort in das *d*- NH_4 -Salz übergeführt. Immerhin dauerte es etwa 1 Stde., bis das mit Alkohol ausgefällte Salz abfiltriert worden war, für eine Wägung genügend getrocknet erschien und die Lösung sich im Polarimeter befand. Die Drehung dieses Präparates VIII war nur wenig höher als die des Präparates V. Das Präp. VIII racemisierte sich aber viel schneller als das Präp. V; wahrscheinlich machen sich katalytische Einflüsse bei der Racemisation sehr stark geltend.

Präparat VIII. 1-proz. Lösung in H_2O ; 2-dm-Rohr.

n-Stdn., Salz in H_2O aufgelöst:

	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]$
n Stdn. + 14 Min.	+0.407°	+20.35°	+81.2°
„ + 19 „	+0.301°	+15.05°	+60.0°
„ + 29 „	+0.235°	+11.57°	+46.2°
„ + 44 „	+0.190°	+9.50°	+37.9°
„ + 2 Stdn.	+0.182°	+9.01°	+35.9°
„ + 3 „	+0.167°	+8.35°	+33.3°
„ + 5½ „	+0.102°	+5.10°	+20.3°.

Chem. Institut d. Universität Helsingfors.