

0.1437 g Sbst.: 0.3712 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

C₂₉H₁₂O₄S₂ (476). Ber. C 70.59, H 2.52.

Gef. » 70.45, » 2.69.

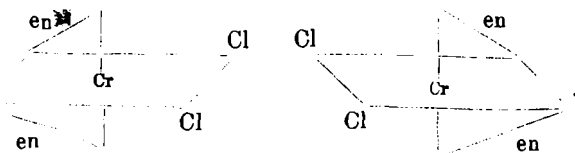
Das Anthrachinon-*bis*-thioxanthon bildet bordeauxrote, glänzende Nadeln. Es ist unlöslich in der Siedehitze in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Amylalkohol, wird von Anilin und Nitrobenzol gut gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure wird violettrot gefärbt. Aus der blauen Küpe wird Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen in ein blaustichiges Rot übergehen.

415. A. Werner:

Über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen. I.

(Eingegangen am 18. Oktober 1911.)

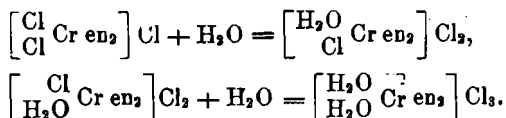
Da die Koordinationsverbindungen des Chroms große Analogie mit denjenigen des Kobalts zeigen, so lag es nach Auffindung der optisch aktiven Kobaltverbindungen nahe, auch die Spaltung von Chromverbindungen in Spiegelbildisomere zu versuchen. Die beim Chrom untersuchten Verbindungsreihen, welche Spiegelbildisomerie zeigen können, sind allerdings noch nicht zahlreich, und die Zahl der Reihen, welche sich für diese Versuche eignen, ist deshalb vorderhand eine recht beschränkte. Eine dieser Verbindungsreihen hat sich aber doch in die optischen Antipoden zerlegen lassen, nämlich die zuerst von P. Pfeiffer dargestellte 1,2-Dichlor-diäthylendiamin-chromi-Reihe: [Cl₂Cren₂]_X. Den komplexen Radikalen der beiden optisch entgegengesetzt aktiven Reihen kommen folgende Konfigurationsformeln zu:



Es liegt theoretisch somit derselbe Fall vor, wie bei den vor kurzem beschriebenen¹⁾ 1,2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-Salzen, d. h. Molekülasymmetrie I. Für die Spaltungsversuche mußte berücksichtigt werden, daß die 1,2-Dichlor-diäthylendiamin-chromi-Salze in wäßriger Lösung recht unbeständig sind, weil sie sehr

¹⁾ B. 44, 2445 [1911].

leicht Wasser aufnehmen und dabei in Chloro-aquo- und Diaquo-diäthylendiamin-chromi-Salze übergehen:



Die Spaltung der Dichloro-diäthylendiamin-chromi-Reihe durch Umsatz ihres Chlorids mit Silber-bromcampfersulfonat zu versuchen, versprach deshalb wenig Erfolg. Es wurde deshalb nach einer anderen Methode gesucht und dann, auf Grund der bei Vorversuchen gemachten Beobachtung, daß die Bromcampfersulfonate der optischen Antipoden sehr große Löslichkeitsunterschiede zeigen, in der Tat eine recht einfache Trennungsmethode aufgefunden. Versetzt man nämlich eine frisch bereitete, gesättigte Lösung des Dichloro-diäthylendiamin-chromichlorids mit *d*- α -bromcampfersulfonsaurem Ammonium, so scheidet sich sehr bald *d*- α -bromcampfersulfonsaures *l*-Dichloro-diäthylendiamin-chrom in schönen, violetten Krystallblättchen und in vollkommen reinem Zustande aus. Aus der Lösung kann man, nachdem durch Natriumdithionat etwas racemisches Dithionat ausgefällt ist, durch Zusatz von Kalium-chloroplatat: K_2PtCl_4 , die *d*-Form als Chloroplatat ausfällen, welches sich mit Silbernitrat leicht in das *d*-Nitrat überführen läßt. Es liegt auf der Hand, daß man in gleicher Weise mit *l*- α -bromcampfersulfonsaurem Ammonium zuerst das schwerlösliche *l*- α -bromcampfersulfonsaure *d*-Dichloro-diäthylendiamin-chrom ausfällen kann, dann mit Natriumdithionat racemisches Dithionat und zum Schluß mit Kaliumchloroplatat das Chloroplatat der *l*-Reihe. Man hat es somit in der Hand, nach Wunsch die beiden spiegelbildisomeren Verbindungsreihen zu gewinnen. Aus den α -Bromcampfersulfonaten und den Chloroplataten lassen sich die Salze der aktiven Reihen nach den im experimentellen Teil beschriebenen Methoden ohne Schwierigkeiten darstellen. Wir haben die Chloride, Bromide und Nitrate der optisch isomeren Reihen dargestellt.

Als erstes interessantes Ergebnis dieser Spaltungen ist zunächst hervorzuheben, daß die *l*-Dichlororeihe mit der *d*-Bromcampfersulfonsäure und die *d*-Dichlororeihe mit der *l*-Bromcampfersulfonsäure schwer lösliche Salze gibt, während bei den früher beschriebenen Spaltungen immer das Gegenteil beobachtet wurde.

In der Farbe unterscheiden sich die aktiven Salze nicht von den racemischen; sie haben alle rotviolette Farbe. In der Löslichkeit sind aber Unterschiede vorhanden. Dies ergibt sich schon daraus, daß aus einer Lösung, die neben racemischem Salz eine der aktiven Kompo-

nenten im Überschuß enthält, durch Natriumdithionat nur racemisches Dithionat ausgeschieden wird, während die aktive Verbindung in Lösung bleibt. Auch das aktive Chlorid ist in Wasser leichter löslich als das racemische.

Für das optische Drehungsvermögen sind folgende Werte erhalten worden.

Chlorid		Bromid		Nitrat	
$[\alpha]$	$[\alpha]_M$	$[\alpha]$	$[\alpha]_M$	$[\alpha]$	$[\alpha]_M$
- 140°	- 415.10°	- 130°	- 419.9°	- 120°	- 366°
+ 140°	+ 415.10°	+ 124°	+ 400.52°	+ 122°	+ 372°

Bei den entsprechenden Salzen der optisch-aktiven Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Reihen¹⁾ sind folgende Drehungswerte festgestellt worden:

Chlorid		Bromid		Nitrat	
$[\alpha]$	$[\alpha]_M$	$[\alpha]$	$[\alpha]_M$	$[\alpha]$	$[\alpha]_M$
- 182°	- 552.4°	- 176°	- 571°	- 164°	- 511°
+ 184°	+ 558°	+ 168°	+ 554°	+ 164°	+ 511°

Die Differenzen in den molekularen Drehungen betragen somit:

Chlorid (*l*) 137.3°, Bromid (*l*) 151.1°, Nitrat (*l*) 145°,
 » (*d*) 142.9°, » (*d*) 153.5°, » (*d*) 139°,

d. h. etwa 140—150°. Die Werte können nicht sehr genau sein, weil sich diese Chrom- und Kobaltverbindungen in wäßriger Lösung, infolge von Aquosalzbildung, außerordentlich rasch racemisieren. Aus den Daten ist somit nur zu entnehmen, daß die Chromverbindungen in Bezug auf die Kobaltverbindungen ein um etwa 150° geringeres molekulares Drehungsvermögen zeigen, wodurch bewiesen wird, daß das Drehungsvermögen nicht nur von der Natur der mit den Zentralatomen verbundenen Gruppen, sondern auch von der Natur der Zentralatome selbst abhängig ist.

Die Racemisierung der aktiven Dichloro-diäthylendiamin-chromsalze erfolgt in wäßriger Lösung sehr rasch, wie sich aus folgenden beim *l*-Bromid gemachten Beobachtungen ergibt. Bei einer 0.5-pro-

¹⁾ Diese Verbindungsreihen werden in einer nächsten Mitteilung über optisch-aktive Kobaltverbindungen beschrieben werden.

zentigen Lösung wurden bei einer Schichtlänge von 10 cm folgende Werte erhalten:

$$\begin{array}{ll} \alpha = -0.65^\circ \text{ Anfangswert,} & \alpha = -0.25^\circ \text{ nach 1 Stunde,} \\ & \alpha = 0^\circ \text{ nach 3 Stunden.} \end{array}$$

Lösungen des Chlorids in halbverdünnter Salzsäure racemisieren sich langsamer. Bei einer 1-prozentigen Lösung in halbverdünnter Salzsäure wurden folgende Werte festgestellt:

$$\begin{array}{ll} \alpha = -0.65^\circ \text{ Anfangswert,} & \alpha = -0.70^\circ \text{ Anfangswert,} \\ \alpha = -0.50^\circ \text{ nach 1 Stunde,} & \alpha = -0.65^\circ \text{ nach } \frac{1}{2} \text{ Stunde,} \\ \alpha = -0.25^\circ \text{ » 14 Stunden,} & \alpha = -0.30^\circ \text{ » 3 Stunden,} \\ \alpha = -0.08^\circ \text{ » 2 Tagen,} & \alpha = -0.25^\circ \text{ » 14 »} \\ & \alpha = 0^\circ \text{ nach 3 Tagen.} \end{array}$$

Die soeben mitgeteilten Bestimmungen zeigen ferner, daß das Drehungsvermögen in halbverdünnter Salzsäure viel kleiner ist als in Wasser, was jedenfalls hauptsächlich auf der Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation des Chlorids durch Salzsäure beruht. Einen ähnlichen Einfluß der elektrolytischen Dissoziation auf die Größe des Drehungsvermögens haben wir auch bei anderen Verbindungsreihen festgestellt. Allgemein scheint das nichtdissoziierte Salz eine wesentlich kleinere Drehung zu haben als das freie komplexe Ion. In welcher Weise sich der Vorgang der Autoracemisation bei den Dichloro-diäthylendiamin-chromsalzen vollzieht, ist vorderhand noch ganz unklar und wird Gegenstand einer besonderen Untersuchung sein.

Als wichtigstes Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist der Nachweis zu bezeichnen, daß auch bei den Chromverbindungen die von der Koordinationstheorie vorhergesehene Spiegelbildisomerie bei asymmetrischem Bau des Moleküls besteht, und daß die aktiven Chromverbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Kobaltverbindungen ein um etwa 150° kleineres molekulares Drehvermögen zeigen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von
racemischem 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-chromchlorid.

1. 100 g blaues, oxalsaures Chromkalium¹⁾, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2$, werden pulverisiert und mit 320 cem 10-prozentiger Äthylendiamin Lösung in einer Porzellanschale auf freier Flamme und unter fortwährendem Rühren so lange erhitzt, bis sich aus der dunkelvioletten Lösung ein rotes Salz abzuscheiden beginnt, was gewöhnlich bei beginnendem Sieden der Fall ist. Nun läßt man erkalten, filtriert das abgeschiedene

¹⁾ J. pr. [1] 27, 431 [1842].

Salz ab und wäscht es, da es in kaltem Wasser unlöslich ist, gut mit Wasser aus. Dem so gewonnenen Salz kommt folgende Konstitution zu: $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2][(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr en}]$; Ausbeute 45 g.

2. Je 30 g dieses Salzes werden mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und zu einem Brei verrieben, den man so lange stehen läßt, bis eine Probe, auf der Tonplatte abgepreßt, ein gelbes Salz zurückläßt. Ist dies nach längerem Stehen nicht der Fall, so zieht man das rötlich gefärbte Salz ab, wäscht es mit Alkohol und Äther und versetzt es neuerdings mit 20 ccm Salzsäure, worauf sich das gelbe Salz innerhalb weniger Minuten bildet. Dieses gelbe Salz ist Oxalato-diäthylendiamin-chromchlorid: $[\text{C}_2\text{C}_4\text{Cr en}_2]\text{Cl}$. Ausbeute 8 g.

3. Je 20 g Oxalatochlorid werden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure in einem Erlenmeyer-Kolben unter Umschütteln so lange vorsichtig erhitzt, bis alles Oxalatosalz gelöst ist und die Lösung eine kirschrote Farbe angenommen hat, wozu etwa 3 Minuten nötig sind. Nun gibt man die Lösung in eine Krystallisierschale, versetzt sie unter kräftigem Verreiben mit dem Spatel so lange tropfenweise mit Alkohol, bis sich ein violettes Salz abzuschcheiden beginnt. Nach einigem Stehen erstarrt dann die Lösung zu einem dicken, violetten Brei, den man scharf absaugt und gut mit Alkohol und Äther wäscht, um etwa beigemengte Oxalsäure zu entfernen. Das so gewonnene violette Salz ist 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-chromichlorid. Ausbeute 8 g.

Zu den Spaltungsversuchen kann dieses Salz direkt Verwendung finden. Will man ganz reines Dichlorosalz darstellen, so verfährt man folgendermaßen:

Je 5 g des Rohproduktes werden in 20 ccm Wasser aufgeschlämmt, rasch ein wenig erwärmt und die Lösung in einen etwas Salzsäure enthaltenden Kolben filtriert. Nach Zusatz von etwa 5 ccm Salzsäure und Einstellen in eine Eiskochsalzmischung scheidet diese Lösung reines Violeochlorid in kleinen, rotvioletten Nadeln ab. (Durch Kratzen der Gefäßwände mit dem Spatel kann man die Abscheidung beschleunigen.) Ausbeute 2.5 g.

Spaltung von 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-chromichlorid mittels *d*-bromcamphersulfonsaurem Ammonium.

10 g $[\text{Cr}^{\text{en}_2}_{\text{Cl}_2}]\text{Cl}$ (Violeochlorid) werden in 200 ccm Wasser (19°) gelöst und von einer kleinen Menge ungelösten Rückstandes rasch abfiltriert. Die violette Lösung wird dann in einem Erlenmeyer-Kolben mit 18 g *d*-bromcamphersaurem Ammonium versetzt und etwa 5 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Das Bromcamphersulfonat scheidet

sich in kleinen, glänzenden Krystalschüppchen ab, die man abfiltriert und gut mit Alkohol und Äther auswäscht. Ausbeute 6.5—7 g.

Versetzt man das violett gefärbte Filtrat mit Natriumdithionat und schüttelt kräftig durch, so scheidet sich racemisches Dithionat aus, welches abfiltriert wird. Das Filtrat vom Dithionat gibt mit Kaliumchloroplatat (K_2PtCl_4) versetzt, etwa 2.5 g eines violettrot gefärbten Platinsalzes, welches aus fast reinem *l*-Dichloro-diäthylendiamin-chromi-chloroplatat besteht.

d-Bromcamphersulfonsaures *l*-Dichloro-diäthylendiamin-chrom.

Das nach der oben beschriebenen Methode dargestellte *d*-Bromcamphersulfonat ist rein. Dies wurde dadurch festgestellt, daß eine Probe desselben in Chlorid umgewandelt und dieses in Bromcamphersulfonat zurückverwandelt wurde. Das aus der umgefällten Probe dargestellte Chlorid zeigte das gleiche Drehungsvermögen wie das aus dem nicht umgefällten Bromcamphersulfonat erhaltene.

0.1074 g Sbst.: 0.0150 g Cr_2O_3 .

$[Cl_2Cr en_2]SO_3 \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Ber. Cr 9.40. Gef. Cr 9.55.

In Wasser ist das *d*-Bromcamphersulfonat ziemlich gut löslich. Die frisch bereitete Lösung hat rotviolette Farbe. Beim Stehen ändert sich die Farbe und wird schließlich gelbstichig rot.

Bestimmung des optischen Drehvermögens.

1-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge.

$\alpha = -0.35^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = -0.25^\circ$ nach 2 Minuten,

$\alpha = -0.15^\circ$ » 5 Minuten, $\alpha = +0.10^\circ$ » 15 » ,

$\alpha = +0.25^\circ$ » 45 » , $\alpha = +0.40^\circ$ » 14 Stunden.

Der zuerst beobachtete Drehwert ergibt:

$[\alpha] = -35^\circ$, $[M] = -193.55^\circ$.

l-Bromcamphersulfonsaures *d*-Dichloro-diäthylendiamin-chrom.

Dieses Salz wurde aus dem racemischen Chlorid unter Verwendung von *l*-bromcamphersulfonsaurem Ammonium in der gleichen Weise dargestellt wie das *d*-Bromcamphersulfonat der *l*-Reihe. Im Aussehen und in der Krystallgestalt stimmt es mit letzterem vollkommen überein.

0.1009 g Sbst.: 0.0140 g Cr_2O_3 .

$[Cl_2Cren_2]SO_3 \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Ber. Cr 9.40. Gef. Cr 9.49.

Bestimmung des optischen Drehvermögens.

1. für weißes Licht: $\alpha = +0.34^\circ$, $[\alpha] = +34^\circ$, $[M] = +188.02^\circ$,

2. für Natriumlicht: $\alpha_D = +0.32^\circ$, $[\alpha]_D = +32^\circ$, $[M]_D = +176.9^\circ$.

Chloride, $\left[Cr \begin{smallmatrix} en_2 \\ Cl_2 \end{smallmatrix}\right]Cl + H_2O$.

Zur Darstellung der Chloride werden 3.5 g der Bromcampher-sulfonate in 4 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und die rasch filtrierte Lösungen mit wenig Alkohol versetzt. Beim Verreiben der Lösungen mit dem Spatel scheiden sich die Chloride krystallinisch ab. Man filtriert sie rasch ab und wäscht sie gut mit Alkohol und Äther aus. Zur Reinigung löst man sie in möglichst wenig kaltem Wasser auf und versetzt die Lösungen mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, worauf die reinen Chloride sehr bald in kleinen, violetten Nadelchen auskrystallisieren. Sie werden rasch abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. In Wasser sind sie sehr leicht löslich. Ausbeute 0.8 g.

Analyse des *l*-Chlorids. 0.1062 g Sbst.: 0.0276 g Cr_2O_3 . — 0.1021 g Sbst.: 0.1482 g AgCl. — 0.1371 g Sbst.: 0.0058 g H_2O (bei 100° getrocknet). — 0.1520 g Sbst.: 0.0071 g H_2O (bei 120° getrocknet).

$[Cl_2Cren_2]Cl + 1H_2O$. Ber. Cr 17.53, Cl 35.91, H_2O 6.04.

Gef. » 17.78, » 35.86, » 4.2, 4.66.

Bestimmung des Drehungswertes von *l*-Chlorid
in halbverdünnter Salzsäure.

1-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, $\alpha = -0.65^\circ$, $[\alpha] = -65^\circ$; $[M] = -192.72^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -0.65^\circ$ sofort nach Auflösung, $\alpha = -0.50^\circ$ nach 1 Stunde,

$\alpha = -0.25^\circ$ nach 14 Stunden, $\alpha = -0.08^\circ$ » 2 Tagen,

$\alpha = 0^\circ$ nach 3 Tagen.

1-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, $\alpha = -0.70^\circ$, $[\alpha] = -70^\circ$, $[M] = -207.55^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -0.70^\circ$ sofort nach Auflösung, $\alpha = -0.65^\circ$ nach $\frac{1}{3}$ Stunde,

$\alpha = -0.30^\circ$ nach 3 Stunden, $\alpha = -0.25^\circ$ » 14 Stunden.

Bestimmung des Drehungswertes in Wasser.

1-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temperatur 20°, $\alpha = -1.15^\circ$, $[\alpha] = -115^\circ$, $[M] = -340.97^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -1.15^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = -1.10^\circ$ nach 2 Minuten.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 21°, $\alpha = -0.70^\circ$, $[\alpha] = -140^\circ$, $[M] = -415.10^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -0.70^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = -0.65^\circ$ nach 2 Minuten,

$\alpha = -0.50^\circ$ » 10 Minuten, Nach 14 Stunden inaktiv.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 20°, $\alpha = -0.70^\circ$,
 $[\alpha] = -140^\circ$, $[M] = -415.10^\circ$.

$$\alpha_C = -0.65^\circ, [\alpha]_C = -130^\circ.$$

Analyse des *d*-Chlorids. 0.1009 g Sbst.: 0.0260 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{Cl} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 17.53. Gef. Cr 17.63.

Bestimmung des Drehungswertes des *d*-Chlorids (in Wasser).

0.5-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temperatur 19°, $\alpha = +0.70^\circ$,
 $[\alpha] = +140^\circ$, $[M] = +415.10^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$$\alpha = +0.70^\circ \text{ nach 1 Minute, } \alpha = +0.68^\circ \text{ nach 2 Minuten,}$$

$$\alpha_D = +0.60^\circ \text{ nach 3 Minuten.}$$

Bromide, $[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{Br}$.

Zur Darstellung der Bromide geht man von den Chloriden aus. 1 g Chlorid wird in 6 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und tropfenweise mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt. Das Bromid beginnt sich sofort in kleinen, rotvioletten Nadeln abzuscheiden. Man filtriert es ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. In Wasser ist es leicht löslich. Zur Reinigung löst man das Salz in ganz wenig Wasser auf und versetzt die Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure, worauf es in schönen, glänzenden, kleinen, rotvioletten Nadeln ausfällt.

Analyse des *l*-Bromids. 0.0933 g Sbst.: 0.0216 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{Br}$. Ber. Cr 16.09. Gef. Cr 15.85.

Bestimmung des Drehungswertes des *l*-Bromids.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 21°, $\alpha = -0.65^\circ$,
 $[\alpha] = -130^\circ$, $[M] = -419.90^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$$\alpha = -0.65^\circ \text{ nach 1 Minute, } \alpha = -0.60^\circ \text{ nach 2 Minuten,}$$

$$\alpha = -0.25^\circ \text{ » 1 Stunde, } \alpha = 0^\circ \text{ » 14 Stunden.}$$

Analyse des *d*-Bromids. 0.1134 g Sbst.: 0.0264 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{Br}$. Ber. Cr 16.04. Gef. Cr 15.91.

Bestimmung des Drehungswertes.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 20°, $\alpha = +0.62^\circ$,
 $[\alpha] = +124^\circ$, $[M] = +400.52^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$$\alpha = +0.62^\circ \text{ nach 1 Minute, } \alpha = +0.25^\circ \text{ nach 10 Minuten,}$$

$$\alpha = +0.40^\circ \text{ » 10 Minuten, } \alpha_C = +0.25^\circ \text{ » 10 » }$$

Nitrate, $[\text{Cr}^{\text{en}_2}\text{Cl}_2]\text{NO}_3$.

a) *l*-Nitrat. 1 g *l*-Chlorid wird in 3 ccm konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung unter Verreiben mit dem Platin-

spatel und guter Kühlung tropfenweise mit wenig Alkohol versetzt. Das Nitrat scheidet sich als violettes, krystallinisches Pulver ab, welches scharf abgesaugt und gut mit Alkohol und Äther gewaschen wird. In Wasser ist das Nitrat leicht löslich.

Analyse des *l*-Nitrats. 0.1012 g Subst.: 0.0252 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{NO}_3$. Ber. Cr 17.04. Gef. Cr 17.00.

Bestimmung des Drehungswertes des *l*-Nitrats.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 22°, $\alpha = -0.60^\circ$, $[\alpha] = -120^\circ$, $[\text{M}] = -366^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -0.60^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = -0.55^\circ$ nach 2 Minuten,

$\alpha = 0^\circ$ nach 3 Stunden.

d-Nitrat. Das *d*-Nitrat wurde in gleicher Weise wie das Nitrat der *l*-Reihe aus dem *d*-Chlorid dargestellt.

Analyse des *d*-Nitrats. 0.1246 g Subst.: 0.0308 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{NO}_3$. Ber. Cr 17.04. Gef. Cr 16.91.

Bestimmung des Drehungswertes des *d*-Nitrats.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 20°, $\alpha = +0.61^\circ$, $[\alpha] = +122^\circ$, $[\alpha]_{\text{M}} = +372^\circ$. Das *d*-Nitrat ist ferner, wenn auch nicht ganz rein, aus dem Chloroplatat, dessen Gewinnung bei der Darstellung des *d*-Bromcamphersulfonats beschrieben wurde, erhalten worden. 3g $[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]_2\text{PtCl}_4$ wurden mit ganz wenig Wasser angeteigt, mit einer konzentrierten Lösung der berechneten Menge (2 Mol.) Silbernitrat versetzt und das Gemenge gut verrieben. Die entstandene, vom abgeschiedenen Ag_2PtCl_4 scharf abgesaugte, violette Lösung des Nitrats wurde dann mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt und hierauf mit 20 ccm Alkohol vermischt. Beim Kratzen der Gefäßwände mit dem Spatel schied sich das Nitrat als violettes, krystallinisches Pulver ab. Ausbeute 0.2 g.

Analyse dieses *d*-Nitrats. 0.0962 g Subst.: 0.0238 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{NO}_3$. Ber. Cr 17.04. Gef. Cr 16.94.

Bestimmung des Drehungswertes dieses Salzes.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 20°, $\alpha = +0.54^\circ$, $[\alpha] = +108^\circ$, $[\text{M}] = +329.40^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = +0.54^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = +0.50^\circ$ nach 2 Minuten,

$\alpha = 0^\circ$ nach 3 Stunden.

Das geringere Drehungsvermögen dieses Salzes im Vergleich zu demjenigen des aus Chlorid dargestellten Nitrats zeigt, daß ihm geringe Mengen von racemischem Nitrat beigemischt waren.

Frl. Hedw. Kuh, die mich bei vorliegender Untersuchung eifrig unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Okt. 1911.