

0.2842 g Sbst.: 0.1617 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.2899 g Sbst.: 0.1254 g Au.
 C₆H₁₆ONCl₄Au. Ber. C 15.75, H 3.50, Au 43.13.
 Gef. » 15.52, » 3.33, » 43.26.

Methyl-diäthyl-oxäthyl-ammoniumhydroxyd.

Das Jodid dieser Verbindung wurde, wie das obige, aus [Methyl-äthyl-amino]-alkohol und Jodäthyl hergestellt und dann in die freie Base verwandelt.

Das Goldsalz hat die gleichen Eigenschaften, wie das vorige. Schmelzpunkt unter Zersetzung 246—247°.

0.4046 g Sbst.: 0.1698 g Au.
 C₇H₁₈ONCl₄Au. Ber. Au 41.85. Gef. Au 41.97.

Methyl-äthyl-propyl-oxäthyl-ammoniumhydroxyd.

Die Herstellung und Eigenschaften waren den vorausgehenden Verbindungen entsprechend. Merkwürdigerweise schied sich aber das Goldsalz stets als flüssige Schicht ab und war nicht krystallinisch zu erhalten. Zur Identifizierung wurde deshalb aus alkoholischer Lösung das Platinsalz gefällt. Dieses krystallisiert aus Wasser, in welchem es in der Hitze leicht, in der Kälte nicht sehr schwer löslich ist, in oktaedrischer Form wasserfrei.

0.3050 g Sbst.: 0.3023 g CO₂, 0.1507 g H₂O. — 0.4055 g Sbst.: 0.1117 g Pt.
 C₁₆H₄₀O₂N₂Cl₆Pt. Ber. C 27.42, H 5.71, Pt 27.87.
 Gef. » 27.03, » 5.49, » 27.55.

57. A. Werner: Über Spiegelbild-Isomerie bei Eisenverbindungen.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 8. Februar 1912.)

Für die Beantwortung der Frage, welchen Einfluß die Zentralatome asymmetrisch gebauter Moleküle auf die optische Aktivität ausüben, mußte versucht werden, von möglichst vielen Elementen spiegelbildisomere Verbindungen darzustellen. Andererseits erschien es wichtig, das Äthylendiamin, welches in allen bis jetzt untersuchten spiegelbildisomeren Metallverbindungen als Komponente enthalten ist, durch andere koordinativ zweiwertige Gruppen zu ersetzen, um zu beweisen, daß die spezielle Natur des Äthylendiamins kein ausschlaggebender Faktor für das Auftreten der optischen Aktivität ist. Zu Versuchen in der angedeuteten Richtung schienen sich die Tri- α -dipyridyl-

ferro-Verbindungen: $[(\text{Dipyr})_3\text{Fe}]X_2$, zu eignen, welche vor längerer Zeit von F. Blau¹⁾ beschrieben worden sind. Diese Verbindungen verdienen bekanntlich auch darum ein spezielles Interesse, weil sie durch ihre intensiv rote Farbe und die feste Bindung des Eisens an den Blutfarbstoff erinnern. Wir haben deshalb versucht, die Tri- α -dipyridyleisen-Salze in ihre Spiegelbildisomeren zu spalten. Eine ganze Reihe von Spaltungsversuchen mit verschiedenen aktiven Säuren waren ohne Erfolg; zum Schluß gelang es jedoch, mit Hilfe von Ammoniumtartrat das Tartrat der *l*-Form abzuscheiden und aus diesem Tartrat andere optisch-aktive Salze des *l*-Tri- α -dipyridyleisens darzustellen. Das Drehungsvermögen dieser Verbindungen ist sehr groß, man beobachtet spezifische Drehungsvermögen von über 500°. Die aktiven Tridipyridylferro-Verbindungen racemisieren aber sehr rasch in wäßriger Lösung. Nach einer halben Stunde ist das Drehungsvermögen schon unter die Hälfte gefallen. Worauf diese Racemisierung zurückzuführen ist, läßt sich noch nicht definitiv entscheiden. Wahrscheinlich ist es, daß die Salze in wäßriger Lösung in geringem Betrage α -Dipyridyl abgeben und mit diesem dann im dynamischen Gleichgewicht stehen:



Ich hoffe, daß es gelingen wird, beständigere Verbindungen dieser Art darzustellen, um feststellen zu können, ob der Racemisierungsvorgang in der angegebenen Weise zu erklären ist.

Durch unsere bisherigen Versuche wird bewiesen, daß auch beim Eisen optisch-aktive Spiegelbildisomere, die auf Molekülasymmetrie II zurückzuführen sind, bestehen. Ferner zeigen sie, daß das Auftreten der Spiegelbildisomerie nicht an das in den bis jetzt beschriebenen Kobalt- und Chromverbindungen als Komponente enthaltene Äthylendiamin gebunden ist. Da in den untersuchten Eisenverbindungen das Eisen zweiwertig ist, so wird gleichzeitig bewiesen, daß die Spiegelbildisomerie auch bei Koordinationsverbindungen zweiwertiger Elemente auftritt.

Experimenteller Teil.

Für die Darstellung von α -Dipyridyl folgten wir der Vorschrift von F. Blau²⁾ und ebenso für die Gewinnung der Tri- α -dipyridyleisen-Verbindungen. Zu den Spaltungsversuchen verwendeten wir das Bromid.

Spaltung des Bromids mit weinsaurem Ammonium.

Die im folgenden beschriebenen Versuchsbedingungen sind genau einzuhalten, wenn die Spaltungsversuche zum Ziel führen sollen.

¹⁾ M. 19, 647 [1898].

²⁾ M. 10, 372 [1889].

2.5 g Tripyridylferrobromid werden in 112 ccm Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit 60 g *d*-weinsaurem Ammonium versetzt. Wenn sich letzteres vollständig gelöst hat, kühlt man die Lösung durch Einstellen in ein Kältegemisch auf -4° ab. Stärkeres Abkühlen ist von Nachteil, weil dann weinsaures Ammonium auskrystallisiert. Unter häufigem Umschütteln hält man die Lösung bei der angegebenen Temperatur während $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden. Es scheiden sich dabei intensiv rote, kleine Flitterchen des Tri- α -dipyridyl-ferrotartrats aus, die, wenn sich ihre Menge nicht mehr vermehrt, abgesaugt werden.

Das so gewonnene Tartrat besteht aus schönen, bronzeglänzenden, dunkelroten, flachen Kryställchen, die in Wasser leicht löslich sind. Aus der wäßrigen Lösung kann das Salz durch Zusatz von Ammoniumtartrat umgefällt werden. Dabei erleidet man aber, da beträchtliche Mengen in Lösung bleiben, erhebliche Verluste, und das umgefällte Salz ist kaum reiner als das zuerst gewonnene, wie durch Bestimmung des Drehungsvermögens festgestellt wurde.

Bestimmung des Drehungsvermögens des Tartrats.

$\frac{1}{8}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 15° .

Anfangswert $\alpha = -0.35^{\circ}$	nach 55 Min. $\alpha = -0.16^{\circ}$
nach 10 Min. $\alpha = -0.35^{\circ}$	» 70 » $\alpha = -0.10^{\circ}$
» 25 » $\alpha = -0.30^{\circ}$	» $1\frac{1}{2}$ Stdn. $\alpha = -0.04^{\circ}$
» 35 » $\alpha = -0.25^{\circ}$	» $3\frac{1}{2}$ » $\alpha = 0^{\circ}$
» 45 » $\alpha = -0.23^{\circ}$	

Eine Rechtsdrehung konnte am Schluß infolge der großen Verdünnung der Lösung und des geringen Drehvermögens der Weinsäure nicht beobachtet werden.

Bromid, $[\text{FeDipyr}_3]\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung des Bromids überschichtet man das Tartrat mit einer konzentrierten Lösung von Bromkalium. Das Tartrat verwandelt sich dabei sofort in das Bromid. Zur Reinigung wird es scharf abgesaugt, in möglichst wenig kaltem Wasser aufgenommen und durch Zusatz von etwas gesättigter Bromkaliumlösung zur filtrierte Lösung sofort wieder ausgefällt. Es scheidet sich in flimmernenden, cantharidenglänzenden, dunkelroten, flachen Kryställchen ab, die sofort scharf abzusaugen sind. Mit Alkohol kann man das Salz nicht waschen, da es sich darin leicht löst. Umkrystallisieren darf man es ebenfalls nicht, weil es sich in wäßriger Lösung sehr rasch racemisiert. Um es von etwas anhaftender Mutterlauge zu befreien, preßt man es deshalb auf einer Tonplatte scharf ab.

0.0752 g Sbst.: 0.0362 g AgBr.

$[\text{FeDipyr}_3]\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Br 20.20. Gef. Br 20.48.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

$\frac{1}{8}$ -proz. Lösung, 10cm Schichtlänge, Temperatur 19°, Lichtquelle: Nernst-Lampe, $\alpha = -0.65^\circ$, $[\alpha] = -520^\circ$ und $[M] = -4117.8^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

Anfangswert $\alpha = -0.65^\circ$	nach 40 Min. $\alpha = -0.29^\circ$
nach 10 Min. $\alpha = -0.54^\circ$	» 50 » $\alpha = -0.26^\circ$
» 20 » $\alpha = -0.39^\circ$	» $1\frac{1}{2}$ Stdn. $\alpha = -0.04^\circ$
» 30 » $\alpha = -0.30^\circ$	» 36 » $\alpha = 0^\circ$.

Zu bemerken ist, daß unsere Anfangswerte jedenfalls schon zu niedrig sind, weil die Racemisierung am Anfang eine sehr rasche ist. Dasselbe gilt für das Jodid.

Jodid, $[\text{FeDipyr}_3]\text{J}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Zur Darstellung des Jodids löst man das Tartrat in möglichst wenig eiskaltem Wasser auf, saugt die Lösung möglichst rasch ab und versetzt sie mit etwas Jodnatrium. Das Jodid scheidet sich sofort in glänzenden, bronzeglänzenden, dunkelroten, flachen Blättchen aus, die möglichst rasch abfiltriert und zur Entfernung der Mutterlauge auf eine Tonplatte aufgepreßt werden. In Wasser ist das Jodid leicht löslich, immerhin viel weniger als das Bromid.

0.1008 g Sbst.: 0.0540 g AgJ.

$[\text{FeDipyr}_3]\text{J}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. J 29.26. Gef. J 28.95.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

$\frac{1}{8}$ -proz. Lösung, 10cm Schichtlänge, Temperatur 17°, Lichtquelle: Nernst-Lampe, $\alpha = -0.55^\circ$, somit $[\alpha] = -440^\circ$ und $[M] = -3818.7^\circ$.

Das Drehungsvermögen nimmt mit der Zeit sehr rasch ab, wie aus folgenden Bestimmungen zu ersehen ist.

Anfangswert $\alpha = -0.55^\circ$	nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. $\alpha = -0.08^\circ$
nach 10 Min. $\alpha = -0.50^\circ$	» $3\frac{1}{2}$ » $\alpha = -0.04^\circ$
» 20 » $\alpha = -0.42^\circ$	» $4\frac{1}{2}$ » $\alpha = -0^\circ$.
» $1\frac{1}{2}$ Stdn. $\alpha = -0.19^\circ$.	

Frl. Dr. Hedw. Kuh spreche ich für ihre eifrige Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Februar 1912.