

man ein unreines Produkt und eine schlechte Ausbeute erhält. Im günstigsten Falle ist die Ausbeute an Hexanitrostilben nicht höher als 40 % der Theorie. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird abfiltriert und mit Alkohol und dann mit Wasser tüchtig nachgewaschen. Nach dem Trocknen krystallisiert man aus Nitrobenzol um. Man erhält so schöne gelbe Nadelchen, welche bei 211° unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Bereits einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes fängt die Substanz sich zu schwärzen an.

0.1062 g Subst.: 0.1461 g CO₂, 0.0135 g H₂O.

C₁₄H₆O₁₂N₆. Ber. C 37.33, H 1.33.

Gef. » 37.60, » 1.41.

Das Hexanitrostilben ist in Aceton bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich. Fügt man zu dieser Lösung Wasser hinzu, so fällt das Hexanitrostilben in Form sehr schöner Nadelchen aus. Es ist ferner in der Wärme leicht löslich in Nitrobenzol und weniger löslich in Eisessig und Benzol. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es sehr wenig löslich und in Alkohol, Äther und Ligroin unlöslich.

Genf, Anorganisches und organisches Laboratorium der Universität.

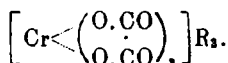
397. A. Werner: Über Spiegelbild-Isomerie bei Chromverbindungen. III.

(Eingegangen am 9. Oktober 1912.)

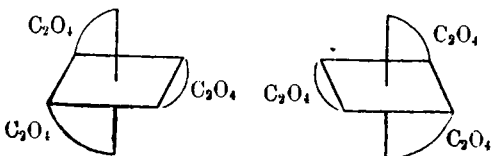
Die bis jetzt dargestellten optisch-aktiven Kobalt-, Chrom-, Eisen- und Rhodiumverbindungen stimmen alle darin überein, daß die als Träger der optischen Aktivität wirkenden komplexen Radikale Kationen sind. Es mußte deshalb versucht werden, auch Verbindungen mit aktiven Anionen zu gewinnen. Gleichzeitig sollte die Frage beantwortet werden, ob dem Stickstoff für die Erzeugung der optischen Aktivität eine ausschlaggebende Bedeutung zukommt. Da nämlich sämtliche in aktiven Formen gewonnenen komplexen Metallsalze stickstoffhaltige Gruppen im komplexen Radikal enthalten, so war dies nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht wahrscheinlich. Wir haben deshalb versucht, komplexe Metallverbindungen mit stickstofffreien Anionen in Spiegelbildisomere zu zerlegen. Dieses Ziel haben wir erreicht und damit die erste, nicht zur Klasse der Metallammoniake gehörige Metallverbindung in optisch-aktiver Form erhalten. Dabei sind so merkwürdige Erscheinungen beobachtet worden, daß

man zur Überzeugung gelangen muß, daß die Erforschung der anorganischen Isomeren noch manche Überraschung bringen wird.

Als Versuchsobjekt diente die Chromoxalsäure: $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{H}_3$. Diese Verbindung gehört bekanntlich zur großen Gruppe von komplexen Oxalsäuren, welche der allgemeinen Formel $[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{H}_3$ entsprechen. Die meisten Salze der Chromoxalsäure sind wasserhaltig; daß das Wasser aber nicht zur Konstitution des komplexen Chromoxalsäure-Radikals gehört, ergibt sich daraus, daß es ohne tiefgehende Veränderung der Eigenschaften der Salze entfernt werden kann¹⁾. Da ferner das dreiwertige Chrom nur selten koordinativ ungesättigte Verbindungen bildet, so lag es nahe, die Salze der blauen Chromoxalsäure konstitutionell im Sinne von folgender Formel aufzufassen:



Hiernach würden sie, da jeder Oxalsäurerest durch eine Haupt- und eine Nebenvalenz mit dem zentralen Chromatom verbunden ist, zur Klasse der inneren Komplexsalze gehören. Bei Zugrundelegung dieser Konstitutionsformel ergibt sich aber für die Konfigurationsformel des komplexen Radikals der Trioxalochromiate ein Schema, welches Molekülasymmetrie II aufweist, wie aus folgenden Figuren ersichtlich ist:



Es lag somit die Möglichkeit vor, daß sich die blauen Trioxalochromiate in optisch entgegengesetzt aktive Formen spalten lassen.

Versuche, die schon vor längerer Zeit durchgeführt wurden, durch fraktionierte Krystallisation des Cinchoninsalzes diese Spaltung herbeizuführen, hatten jedoch keinen Erfolg. Ähnliche Spaltungsversuche sind nun in letzter Zeit mit anderen Alkaloidsalzen wieder aufgenommen worden und haben in den Strychninsalzen Verbindungen kennen gelehrt, die zur Spaltung geeignet sind. Die Art, wie die Spaltung erfolgt, ist aber so verschieden von allen beobachteten, daß wir näher darauf eingehen müssen.

Wir haben zunächst gefunden, daß sich für die Gewinnung der *d*-Form das Kalium-di-Strychnin-Salz eignet. Um dieses

¹⁾ siehe auch P. Pfeiffer, A. 346, 28 [1905].

darzustellen, wird durch Umsatz des Kalium-Barium-Salzes: $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{BaK}$, mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure eine Lösung des sauren Kalium-Salzes: $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{KH}_2$, bereitet und diese Lösung dann mit der berechneten Menge Strychninlösung abgesättigt. Da Strychnin in Wasser sehr schwer löslich ist, so verwendet man eine heiße alkoholische Lösung. Nach relativ kurzer Zeit scheidet sich ein hellgrauviolettcs Salz aus, dessen Menge sich beim längeren Stehen der Lösung noch wesentlich vermehrt. Die wäßrige Lösung dieses Salzes zeigt eine ausgesprochene Rotationsdispersion, die sich bei der optischen Untersuchung mit weißem Licht dadurch bemerkbar macht, daß bei dreiteiligem Gesichtsfeld die Mitte graulila, die Außenfelder blaßorange sind. Das Kalium-di-Strychnin-Salz läßt sich aus 80-prozentigem Alkohol gut umkrystallisieren und wird auf diesem Wege ohne Schwierigkeiten rein erhalten. Die Bestimmung der Drehungsgröße ist, infolge der Farbenverschiedenheit der Felder, mit weißem Licht nicht möglich. Wir haben deshalb die Bestimmungen für die G-Linie mit Hilfe eines Kupfersulfat- und Methylviolett-Filters vorgenommen. Die Lösung des Methylvioletts mußten wir um die Hälfte verdünnter nehmen, als vorgeschrieben ist, weil sonst zu wenig Licht hindurchging. Für die G-Linie ergab sich $[\alpha]_G = +430^\circ$.

Die Bestimmungen des Drehungsvermögens müssen möglichst rasch durchgeführt werden, denn das Salz zeigt in wäßriger Lösung eine sehr schnell verlaufende Autoracemisation; schon nach $\frac{3}{4}$ Stdn. sind die Lösungen in Bezug auf die Chromoxalsäure-Komponenten inaktiv geworden und zeigen keine Rotationsdispersion mehr. Das Gesichtsfeld erscheint dann bei weißem Licht gleichmäßig rosa. Später wurde gefunden, daß das Kalium-di-Strychnin-Salz auch in wasserhaltigem Aceton löslich ist und daß das Drehungsvermögen in dieser Acetonlösung viel langsamer zurückgeht als in der rein wäßrigen, wodurch die Bestimmungen sehr erleichtert wurden. In Acetonlösung wurde gefunden: $[\alpha]_G = +450^\circ$.

Beim Umkrystallisieren des Kalium-di-Strychninsalzes aus heißem Wasser erhält man aus der verdünnten heißen Lösung große, grauviolette bis schiefergraue, blättrige Krystalle, die im Habitus vollkommen verschieden sind von dem aus verdünntem Alkohol erhaltenen Salz. Die Untersuchung der wäßrigen Lösung dieses in Wasser wesentlich weniger löslichen Salzes im Polarisationsapparat führte zum überraschenden Ergebnis, daß das dreiteilige Gesichtsfeld eine zur ursprünglichen entgegengesetzte Farbenverteilung aufwies, indem die Randfelder grauviolett und das Mittelfeld orangefarbig waren. Das durch Krystallisation aus Wasser gewonnene Salz mußte somit

in Bezug auf die Chromoxalsäure-Komponente der optische Antipode des aus verdünntem Alkohol gewonnenen Salzes sein. Die Analyse zeigte ferner, daß ein Tri-Strychnin-Salz vorlag. Das Drehungsvermögen wurde in wäßriger Lösung zu $[\alpha]_D = -300^\circ$, in Acetonlösung zu $[\alpha]_D = -320^\circ$ bestimmt. Zunächst dachten wir an die Möglichkeit, daß das zuerst erhaltene Salz ein Gemisch sein konnte, mit einem Überschuß an Salz der *d*-Form. Wir zerlegten deshalb das Salz durch Ausziehen mit kaltem Wasser in verschiedene Fraktionen. Dabei ergab sich aber, daß sämtliche wäßrigen Auszüge dasselbe Bild der Rotationsdispersion zeigten. Die Annahme, daß ein Gemisch vorlag, war somit nicht aufrecht zu erhalten. Wir untersuchten dann die Mutterlaugen der alkoholischen und der wäßrigen Krystallisationen auf ihr optisches Verhalten, in der Erwartung, daß sie das entgegengesetzte Farbenbild zeigen würden, als die aus ihnen abgetrennten Salze. Aber auch dies war nicht der Fall. In der Regel zeigten die Felder des dreiteiligen Gesichtsfeldes überhaupt keine Farbenverschiedenheit, oder aber eine so schwache, daß der Farbenunterschied im Verhältnis zu der noch in Lösung befindlichen Substanzmenge kaum in Betracht kommen konnte. Wurden aber diese Mutterlaugen auf dem Wasserbade weiter konzentriert, so schieden sie wieder aktive Salze ab, bei genügendem Zusatz von Alkohol das rechtsdrehende Kalium-di-Strychninsalz, ohne Zusatz von Alkohol das linksdrehende Tri-Strychninsalz, und diese beiden Salze zeigten bei der optischen Untersuchung wieder den charakteristischen Farbenunterschied der einzelnen Teile des Gesichtsfeldes. Diese Beobachtungen lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß die aktiven Salze erst beim Krystallisationsprozeß entstehen, wobei sich aus alkoholischen und wäßrigen Lösungen Salze mit entgegengesetzt asymmetrischen Anionen abscheiden. Daß die Anionen in der Tat optisch-aktiv sind, läßt sich leicht zeigen. Übergießt man nämlich die Strychninsalze mit wenig Wasser und verreibt sie mit festem Jodkalium, so scheidet sich Strychninjodid ab, das sehr schwer löslich ist, und man erhält blauviolette Lösungen, aus denen man durch Zusatz von Alkohol die Kaliumsalze ausfällen kann. Die wäßrigen Lösungen dieser in Wasser sehr leicht löslichen Kaliumsalze zeigen im Polarisationsapparat dieselben verschiedenfarbigen Gesichtsfelder, wie die Strychninsalze, aus denen sie dargestellt wurden.

Es wirft sich nun die Frage auf, in welcher Weise die eigentümliche Aktivierung des Chromoxalsäure-Komplexes zustande kommt. Folgende Beobachtungen sind geeignet, diese Frage zu beantworten. Es wurde schon erwähnt, daß die wäßrigen Lösungen der aktiven Salze in Bezug auf das Drehungsvermögen sehr unbe-

ständig sind. Die Verschiedenheit der Farben des Gesichtsfeldes nimmt sehr rasch ab und nach etwas mehr als einer Stunde ist sie vollkommen verschwunden; das Gesichtsfeld zeigt dann eine gleichmäßige rosa Farbe. Noch viel schneller verschwindet der Farbenunterschied, wenn man die Lösungen erwärmt. In den Lösungen tritt somit eine sehr rasch verlaufende Autoracemisation ein, so daß in erwärmten oder einige Zeit aufbewahrten Lösungen des Kalium-Strychnin-Salzes stets [(*d*-Säure) (Kalium-Strychnin)]- und [(*l*-Säure) (Kalium-Strychnin)]-Salz in gleicher Menge enthalten sind. Da aber das erste Salz in Alkohol schwer löslich ist und unter den eingehaltenen Bedingungen der Krystallisation mit dem zweiten kein schwer lösliches, partielles Racemat bildet, so krystallisiert es beim Abkühlen der alkoholischen Lösungen aus. Infolge des Autoracemisierungsvorganges bildet aber das in der Lösung zurückgebliebene entgegengesetzt aktive Salz immer wieder neue Mengen vom auskrystallisierten, welches sich deshalb in immer größerer Menge abscheidet, bis zum Schluß die ganze Salzmenge in dieser aktiven Form ausgeschieden ist. Ganz Ähnliches gilt für die wäßrigen Lösungen des Strychninsalzes. In Wasser ist das Strychninsalz der *l*-Säure schwer löslich, und da unter den Bedingungen der Krystallisation (verdünnte Lösungen) kein partielles Racemat entsteht, so scheidet sich beim Abkühlen das reine Strychninsalz der *l*-Säure ab. Infolge der raschen Autoracemisation des in Lösung zurückgebliebenen entgegengesetzt aktiven Salzes wird aber vom ausgeschiedenen Salz immer wieder neues gebildet, und deshalb erhält man bei fortgesetztem Eindampfen der Lösung die Hauptmenge des Salzes in dieser linksdrehenden Form. Zum Schluß krystallisiert natürlich inaktives Kaliumsalz aus, da vom Strychnin-Kaliumsalz ausgegangen wurde. Durch das Mitgeteilte erhält somit die eigenartige Tatsache, daß durch einen einfachen Krystallisationsvorgang eine vollständige Inversion der aktiven Säurekomponenten der Strychninsalze erreicht werden kann, eine einfache und befriedigende Erklärung.

Noch bleibt nun die Frage zu diskutieren, in welcher Weise sich die rasche Autoracemisation des komplexen Chromoxalsäureradikals vollziehen kann. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die blauen Chromoxalsäure-Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen einen Oxalsäurerest ziemlich leicht abgeben, erscheint es naheliegend, anzunehmen, daß wenigstens eine Bindung eines Oxalsäurerestes an Chrom so locker ist, daß sie in den Lösungen der Salze zeitweise aufgehoben wird. Dadurch entsteht eine freie Koordinationsstelle am Chrom, wodurch die intramolekularen Verschiebungen, die zur Racemisation führen, einsetzen können. Daß dem Wasser bei diesen Vorgängen eine wichtige Rolle zukommt, ergibt sich aus

der Beobachtung, daß die Autoracemisierung in wäßriger Acetonlösung langsamer erfolgt als in rein wäßriger.

Die für die Strychninsalze mitgeteilten Drehwerte lassen schon erkennen, daß das Drehungsvermögen des Chromoxalsäure-Ions sehr groß ist, und die Untersuchung der Kaliumsalze hat dies bestätigt. Für das wasserfreie, rechtsdrehende Kaliumsalz wurde z. B. gefunden:

$^{1/2}$ -proz. Lösung, 5 cm Schichtlänge, für dunkelblaues Licht:

$$\alpha_G = + 3.25^\circ, [\alpha]_G = + 1300^\circ.$$

Dieser Wert stellt die höchste spezifische Drehung dar, die bis jetzt bei einer in festem Zustand isolierten Verbindung beobachtet worden ist, und die Größe dieser Drehung muß um so mehr überraschen, als der Chromoxalsäure-Komplex durch eine besonders einfache Konstitution ausgezeichnet ist.

Durch die in dieser Abhandlung mitgeteilten Ergebnisse wird bewiesen, daß die optische Isomerie nicht nur bei Verbindungen mit komplexen Kationen, sondern auch bei solchen mit komplexen Anionen auftritt, ferner daß nicht nur Metallammoniate, sondern auch andere anorganische Verbindungen in optischen Isomeren bestehen. Damit gewinnt die Erscheinung der optischen Isomerie bei anorganischen Verbindungen eine noch viel weitertragende Bedeutung als bisher, im besonderen auch, weil sie zu einem wichtigen Hilfsmittel für die Bestimmung der Konstitution solcher Verbindungen wird.

Wir werden nun versuchen, diese Isomerie bei anderen komplexen Metalloxalsäuren und anderen anorganischen Verbindungen nachzuweisen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Kalium-Barium-Trioxalochromiat.

20 g blaues chromoxalsaures Kalium werden in 100 ccm kaltem Wasser aufgelöst und die Lösung hierauf unter kräftigem Umrühren mit 15 g feingepulvertem Bariumchlorid versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein graulilafarbener Niederschlag ab, der durch scharfes Absaugen von der fast farblosen Mutterlauge getrennt wird. Er wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und dann aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Das in dieser Weise dargestellte Salz besteht aus graulilafarbigem Nadeln, die starken Dichroismus zeigen. Ausbeute = 20 g. Die Zusammensetzung ist etwas schwankend, nähert sich aber der Formel $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

II. Saures trioxalochromisaures Kalium, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{KH}_2$.

20 g des nach vorstehender Vorschrift gewonnenen Barium-Kalium-Salzes werden mit 80 ccm normaler Schwefelsäure übergossen

und einige Stunden stehen gelassen. Dann saugt man das ausgeschiedene Bariumsulfat ab, wäscht mit Wasser nach und prüft die Lösung, ob sämtliches Barium entfernt ist. Ist dies nicht der Fall, so fällt man den Rest durch weiteren Zusatz von 2—3 ccm normaler Schwefelsäure aus. Zur Bestimmung der für die Neutralisation notwendigen Menge Strychnin werden 2 ccm der gewonnenen Lösung von saurem Kaliumsalz mit Wasser stark verdünnt und unter Zusatz von Methylorange titriert. Sie verbrauchten in unserem Fall 13.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

III. Darstellung des Kalium-di-Strychnin-Salzes der *d*-Reihe, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}(\text{H}, \text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

30 ccm der Lösung vom sauren Kaliumsalz werden mit der berechneten Menge Strychnin in heißer alkoholischer Lösung versetzt. Im vorliegenden Fall wurden 6.8 g Strychnin in 650 ccm siedendem Alkohol verwendet. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Lösung ein graues Krystallmehl ab, dessen Menge sich beim längeren Stehen sehr vermehrt. Nach 24 Stunden wird es abgezogen und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das so dargestellte Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser auf, und die wäßrige Lösung zeigt im Polarisationsapparat eine sehr starke Farbenverschiedenheit des dreiteiligen Gesichtsfeldes. Das Mittelfeld ist grauviolett und die Seitenfelder sind orangefarbig. Zur Reinigung wird das Salz aus wäßrigem Alkohol (8 Tle. Alkohol und 2 Tle. Wasser) umkrystallisiert, indem man in 100 ccm des verdünnten Alkohols $1\frac{1}{2}$ g Salz auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein perlmutterglänzendes, lilagraues Salz in schönen kleinen Blättchen ab. Schon einmaliges Umkrystallisieren genügt zur vollständigen Reinigung desselben. Es wurde lufttrocken analysiert.

Zur Analyse wurde eine gewogene Menge des Salzes im Platintiegel geglüht, bis alle Substanz verbrannt war. Es blieb dann eine gelbe Schmelze zurück, die in heißem Wasser aufgenommen wurde. Durch Zusatz von etwas Schwefelsäure und Alkohol wurde die Lösung reduziert, das Chrom dann mit Ammoniak ausgefällt und das Filtrat zur Bestimmung des Kalium eingedampft und der Rückstand geglüht.

0.2210 g Sbst.: 0.0150 g Cr_2O_3 . — 0.2210 g Sbst.: 0.0181 g K_2SO_4 . — 0.3024 g Sbst. (bei 105° getr.): 0.0196 g H_2O .

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}(\text{H}, \text{Stry})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 4.7, K 8.65, H_2O 6.5.
 Gef. » 4.64, » 3.67, » 6.48.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

I. In wäßriger Lösung: 0.1-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 9° .

$\alpha_G = +0.43^\circ$, $[\alpha]_G = +430^\circ$, $[\text{M}]_G = +4719.25^\circ$.

II. In wäßrigem Aceton (Gemisch von 7 Tln. Aceton und 3 Tln. Wasser): 0.1-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 16°:

$$\alpha_G = +0.45^\circ, [\alpha]_G = +450^\circ, [M]_G = +4937.75^\circ.$$

Beim Umkrystallisieren des Kalium-di-Strychnin-Salzes aus wäßrigem Alkohol darf die Konzentration der Lösung nicht größer als angegeben sein, weil sich sonst racemisches Salz beimischt, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

I. Versuch: 1 g Kalium-Strychnin-Salz wurde in 100 ccm 80-prozentigem Alkohol in der Siedehitze gelöst.

II. Versuch: 1.5 g Kalium-Strychnin-Salz wurden in 100 ccm 80-prozentigem Alkohol gelöst.

III. Versuch: 2 g Kalium-Strychnin-Salz wurden in 100 ccm 80-prozentigem Alkohol gelöst.

Aus allen drei Lösungen schieden sich beim Abkühlen Krystalle ab. Sie zeigten in 0.1-prozentiger Lösung bei 10 cm Schichtlänge für die G-Linie folgende Drehungswerte:

$$\text{I. } \alpha = +0.43^\circ, \text{ II. } \alpha = +0.42^\circ, \text{ III. } \alpha = +0.34^\circ.$$

Veränderung des Drehungsvermögens mit der Zeit.

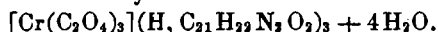
Für die Lösungen der soeben erwähnten Salze wurden die Drehwerte bestimmt, bis die Lösungen nahezu inaktiv waren. Dabei wurden folgende Drehungswerte festgestellt:

Zeit	I.	II.	III.
Anfangswert	0.43°	0.42°	0.34°
Nach 1/4 Stde. . . .	0.40°	0.36°	0.25°
» 1/2 »	0.25°	0.25°	0.10°
» 3/4 »	0.16°	0.13°	0.10°
» 1 »	0.10°	0.09°	0.01°
» 1 1/4 »	0.02°	0.01°	0.01°

Dampft man die Mutterlauge von der Darstellung des Kalium-Strychnin-Salzes auf 1/4 des Volumens ein, so erhält man aus der nun stark wäßrigen Lösung ein Tri-Strychnin-Salz, welches der *l*-Reihe angehört und im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

Wird dagegen die auf 1/4 ihres Volumens eingeeengte Mutterlauge durch Zusatz von Alkohol auf ihr ursprüngliches Volumen gebracht, so scheidet sich nach kurzer Zeit inaktives Salz (Racemat) ab. Entfernt man dieses, so gibt die Lauge bei weiterem Stehen einen flockigen Niederschlag, welcher die gleiche Dispersion wie das Kalium-Strychnin-Salz der *d*-Reihe zeigt.

IV. Tri-Strychnin-Salz der *l*-Reihe,



5 g des soeben beschriebenen Kalium-di-Strychnin-Salzes der *l*-Reihe werden in 500 ccm kochendem Wasser aufgelöst und die filtrierte

Lösung zur Krystallisation gestellt. Nach längerem Stehen scheidet sich das neue Salz in langgestreckten, stark glasglänzenden, blättrigen Krystallen ab. Die Farbe des trocknen Salzes ist recht schwer zu beschreiben. Am besten wird man sie als stahlgrau bis graphitgrau bezeichnen. Die Krystalle zeigen aber immer noch einen graulila-farbigem Schimmer. Die wäßrige Lösung des Salzes zeigt im Polarisationsapparat, bei weißem Licht beobachtet, ein orangerotes Mittelfeld und lilafarbige Seitenfelder.

In Wasser ist dieses Strychninsalz viel weniger löslich als das Kalium-di-Strychnin-Salz.

0.1438 g Sbst. (durch Glühen bestimmt): 0.0070 g Cr_2O_3 . — 0.2620 g Sbst.: 12.2 ccm Stickgas (16°, 721 mm). — 0.2348 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0292 g H_2O .

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{H, Stry})_3 + 11 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 3.42, N 5.53, H_2O 12.88.
Gef. » 3.33, » 5.23, » 12.43.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

I. In wäßriger Lösung: 0.1-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 9°.

$$\alpha_G = -0.33^\circ, [\alpha]_G = -330^\circ, [M]_G = -5016^\circ.$$

II. In wäßrigem Aceton: 0.1-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 16°.

$$\alpha_G = -0.33, [\alpha]_G = -330^\circ, [M]_G = -5016^\circ.$$

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man inaktives Salz, sehr wahrscheinlich das racemische Tri-Strychnin-Salz.

V. Kaliumsalze, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$.

a) *d*-Salz. 10 g Kalium-di-Strychnin-Salz werden unter Zusatz von 70 ccm kaltem Wasser in einer Reibschale mit 50 g Kaliumjodid verrieben. Man verreibt solange, bis alles Kaliumjodid in Lösung gegangen ist, und filtriert dann die entstandene violette Lösung durch ein trocknes Filter in 200 ccm Alkohol. Das Kaliumsalz scheidet sich sofort vollständig ab, während auf dem Filter das schwer lösliche Strychninjodid zurückbleibt. Das Kaliumsalz wird hierauf abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung löst man 1 g des Kaliumsalzes in 4 ccm eiskaltem Wasser und gibt zu dieser Lösung 13 ccm absoluten Alkohol. Beim Umrühren mit dem Platinspatel scheidet sich das Salz als blaugrüner, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wird. Beim Trocknen nimmt es eine mehr bläulichrote Farbe an.

0.1763 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0305 g Cr_2O_3 . — 0.1763 g Sbst.: 0.1042 g K_2SO_4 .

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$. Ber. Cr 27.08, K 12.02.
Gef. » 26.85, » 11.98.

0.2000 g wasserhaltiges Salz gaben bei 110°: 0.0078 g H₂O.
 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H₂O 3.90. Gef. H₂O 3.9.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

I. In wäßriger Lösung (wasserfreies Salz): 0.5-proz. Lösung, 5 cm Schichtlänge, Temperatur 9°.

$$\alpha_G = +3.25^\circ, [\alpha]_G = +1300^\circ, [\text{M}]_G = +5637^\circ.$$

II. In wäßrigem Aceton: 1/10-proz. Lösung, 5 cm Schichtlänge, Temperatur 16°.

$$\alpha_G = +0.68, [\alpha]_G = +1360^\circ, [\text{M}]_G = 5897^\circ$$

Beim Trocknen des Salzes bei 110° tritt keine Abnahme des Drehungsvermögens ein.

b) *l*-Salz, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$. Die Umwandlung des Tri-strychninsalzes in das *l*-Kaliumsalz erfolgte nach derselben Methode wie die Darstellung des *d*-Kaliumsalzes aus dem Kalium-di-strychninsalz. Das ausgeschiedene Kaliumsalz enthielt 1 Mol. Krystallisationswasser. Beim Trocknen veränderte es seine ursprüngliche graue Farbe und wurde rötlich.

0.1724 g Sbst.: 0.0292 g Cr₂O₃. — 0.1724 g Sbst.: 0.1007 g K₂SO₄. — 0.1746 g Sbst. verloren 0.0070 g H₂O (bei 110°).

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. K 26.04, Cr 11.55, H₂O 3.90.
 Gef. » 26.23, » 11.60, » 4.00.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

I. In wäßriger Lösung (wasserfreies Salz): 0.25-proz. Lösung, 5 cm Schichtlänge, Temperatur 9°.

$$\alpha_G = +0.25^\circ, [\alpha]_G = -900^\circ, [\text{M}]_G = -4336^\circ.$$

II. In wäßrigem Aceton: 1/10-proz. Lösung, 5 cm Schichtlänge, Temperatur 16°.

$$\alpha_G = -1.45^\circ, [\alpha]_G = -1000^\circ, [\text{M}]_G = -3903^\circ.$$

Das Drehungsvermögen des *l*-Kaliumsalzes ist kleiner als dasjenige des *d*-Kaliumsalzes. Die Differenz ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß sich das Tri-strychnin-Salz, aus dem es gewonnen wird mit Jodkalium nicht so rasch umsetzt, als das Kalium-di-strychnin-Salz. Das *l*-Kaliumsalz bleibt deshalb bei der Darstellung länger in wäßriger Lösung als das *d*-Kaliumsalz, und infolge der raschen Autoracemisierung mischt sich dann dem *l*-Kaliumsalz etwas mehr vom racemischen Kaliumsalz bei.

Hrn. Dr. F. Klaus, der mich bei vorliegender Untersuchung in vorzüglicher Weise unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1912.