

20.15 mg Sbst.: 47.395 mg CO₂, 11.3 mg H₂O. — 20.33 mg Sbst.: 13.00 mg AgCl.

C₁₂H₁₄ONCl. Ber. C 64.42, H 6.31, N 15.86.
Gef. » 64.17, » 6.63, » 15.82.

Aus der Analyse ergibt sich mit Sicherheit, daß bei der Verseifung des Urethans mit konzentrierter Salzsäure auch die Methoxygruppe abgespalten worden ist. Hiermit stimmt überein, daß der Stoff mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung liefert. Auch gibt er mit Benzoylchlorid und mit Essigsäureanhydrid Diacylverbindungen.

Dibenzoat: 1 g salzsaures Amin wurde mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt und das abgeschiedene Benzoat, das nach kurzem Stehen fest wurde, abgesaugt und aus heißem Alkohol durch Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Das Umkrystallisieren muß in der Weise geschehen, daß das Ausfallen des Benzoats in der Siedehitze erfolgt, weil nur dann das Material einheitlich und frei von Krystallwasser erhalten wird.

Es bildet sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 203–204°, die in den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Essigäther schwer löslich, in Äther sehr wenig und in Wasser unlöslich sind.

20.195 mg Sbst.: 58.320 mg CO₂, 10.570 mg H₂O. — 35.185 mg Sbst.: 1.2 ccm N (16.5°, 700 mm).

C₂₆H₂₁O₃N. Ber. C 78.96, H 5.36, N 3.54.
Gef. » 78.78, » 5.86, » 3.74.

Diacetylderivat: 1 g salzsaures Amin wurde mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. entwässertem Natriumacetat 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das gebildete Diacetylderivat mit Wasser ausgefällt und wiederholt aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Es bildet schöne, weiße Prismen, die bei 139–140° schmelzen.

5.993 mg Sbst.: 0.25 ccm N (13.5°, 716 mm).

C₁₆H₁₇O₃N. Ber. N 5.17. Gef. N 4.68.

153. H. Ley und K. Ficken: Isomerie und Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen. (Über innere Komplexsalze. XV.)

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 26. Mai 1917.)

I.

Die Isomerieverhältnisse innerer Komplexsalze der Form $\overset{\ddot{X}}{\text{Me}}''(\overset{\ddot{X}}{\text{R}}\overset{\ddot{X}}{\text{X}})_3$ wurden schon früher¹⁾ kurz dargelegt. Nach der Wernerschen Theorie sind zwei geometrisch isomere Formen möglich, die als *cis*- und *cis-trans*-Formen zu bezeichnen sind. Derartige Isomeren (violette und rote Salze) sind bei Glycin¹⁾ und α -Alanin²⁾-kobalt tatsächlich auf-

¹⁾ B. 42, 3894 [1909]. ²⁾ B. 45, 372 [1912].

gefunden, und in der vorliegenden Arbeit wird in den Kobaltisalzen der α -Picolinsäure ein weiterer Isomeriefall mitgeteilt, der insofern von Interesse ist, als ein Vergleich mit dem ebenfalls darstellbaren Kobaltosalz dieser Säure und damit eine Behandlung der Umwandlung beider Formen in energetischer Beziehung möglich ist¹⁾. Bei den dreiwertigen Metallen kommt nun als neues Moment die verschiedene räumliche Gruppierung der drei Ringebenen binzu, die durch die

Gruppen $\overset{|}{\text{N}}\text{R}\overset{|}{\text{COO}}$ (oder ähnliche) mit dem Kobaltatom gebildet werden, und wodurch letzteres sowohl bei der *cis*- als auch *trans*-Form asymmetrisch wird, wie man sich am Modell leicht überzeugen kann. Es sind bei diesen inneren Komplexsalzen der dreiwertigen Metalle somit ähnliche Verhältnisse vorauszusehen wie bei Werners asymmetrischen gewöhnlichen Komplexsalzen bestimmter Konstitution. Danach ist zu erwarten, daß sowohl die violetten als auch die roten Salzreihen Gemenge bzw. Racemate der *d*- und *l*-Formen sein müssen. Eine direkte Spaltung dieser Salze ist bisher noch nicht gelungen, da die üblichen Methoden wegen der außerordentlich großen Indifferenz der Verbindungen versagen. Jedoch dürfte eine Prüfung dieser Verhältnisse auf dem Umwege über die optisch-aktiven Aminosäuren möglich sein. Ist der Rest der Aminosäure etwa + R, so ist die Möglichkeit zur Bildung folgender Formen gegeben: 1. + R + Co, 2. + R — Co, die sich u. a. durch verschiedenes Drehungsvermögen unterscheiden müssen. Vorläufige Versuche in dieser Richtung wurden mit rechtsdrehendem Alanin angestellt, von dem auch ein violettes und rotes Kobaltisalz erhalten wurde. Eine Isolierung je zweier optisch-aktiver Formen gelang vorläufig nicht; die Versuche sollen mit größeren Materialmengen wiederholt werden.

Bemerkenswert sind die beträchtlichen Werte für die Molrotationen:



die ebenfalls für eine ringförmige Anordnung der Säurereste am Kobaltatom sprechen²⁾. Zwei Jahre alte Lösungen der Salze in 50-prozentiger Schwefelsäure hatten ihr Drehungsvermögen völlig eingebüßt, nicht aber ihre spezifische Farbe. Somit geht der Vorgang der Auto-

¹⁾ Vergl. S. 1126 (Anmerkung).

²⁾ Möglicherweise entsteht praktisch auch nur eine Form + R + Co oder + R — Co mit sehr großen, dem asymmetrischen Co-Atom zukommenden Drehungsvermögen. Auch die aus racemischen Aminosäuren gebildeten *cis*- und *trans*-Kobaltisalze sollten unter Umständen in zwei verschiedenen Formen auftreten können; eine eingehende Prüfung dieser Forderung steht noch aus.

racemisierung schneller als der Molekülzerfall des Innerkomplexsalzes vor sich¹⁾.

II.

Reaktionen der isomeren Kobaltisalze, Kobaltosalz der Picolinsäure.

Die neuen isomeren Kobaltisalze zeigen mit denen des Alanins und Glycins die größte Ähnlichkeit, sie sind durch ihre Indifferenz und Beständigkeit äußerst typische Beispiele innerer Komplexverbindungen; selbst wenn die Salze einige Zeit mit heißer konzentrierter Salpetersäure behandelt werden, tritt eine weitgehende Zersetzung nicht ein. Sehr eigenartig ist das Verhalten der beiden Verbindungen gegenüber Alkalien, was übrigens noch besser bei den Isomeren der Glycin- und Alaninreihe zu beobachten ist: werden die Salze mit verdünnten Alkalien behandelt, so entsteht bei beiden Isomeren durch Hydrolyse Kobaltihydroxyd; gleiches Verhalten ist bei den violetten Salzen festzustellen, falls man konzentriertes Alkali ($\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$) verwendet. Diesem Reagens gegenüber verhalten sich die roten Salze anders: beim Amino-acetat und -propionat entstehen tiefblaue Lösungen, als ob man es mit einem Kobaltosalz zu tun hätte; beim roten Picolat bildet sich neben der blauen Lösung braunschwarzes Kobaltihydroxyd. Dieses verschiedene Verhalten der Isomeren, das früher nicht beachtet wurde, hängt zweifellos mit dem wesentlich größeren Oxydationspotential der roten Kobaltisalze zusammen, die nach der Darstellungsweise (siehe die Beobachtungen beim Picolat im experimentellen Teil) auch als die primären Produkte der Reaktion zwischen Kobaltihydroxyd und der Säure anzusehen sind.

Die Untersuchung der Salze hat ferner ergeben, daß auch die Oxydulverbindung leicht darstellbar ist, was bei den bisher untersuchten Kobaltisalzen der Aminosäuren nicht der Fall war. Die Beständigkeitsverhältnisse der Salze des zwei- und dreiwertigen Kobalts werden²⁾ durch die Stärke der Säure HX, sowie durch die Tendenz zur Innerkomplexbildung bestimmt. Gehört HX zu den starken oder mittelstarken Säuren und ist die Tendenz zur Komplexbildung gering, so ist die Kobaltstufe beständiger, während die Kobaltisalze die Tendenz haben, bis zur Ausbildung einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration³⁾ in Kobaltosalze überzugehen. Ist hingegen die Möglichkeit zur Komplexbildung gegeben (ist etwa die Säure HRX, wo X

¹⁾ Bei den Chromsalzen dürften die Verhältnisse umgekehrt sein.

²⁾ Dabei wird von dem Faktor der verschiedenen Löslichkeit, sowie einer besonderen Atom- bzw. Radikal-Affinität zwischen Co und R abgesehen.

³⁾ Siehe Oberer, Dissert., Basel 1903; Jahn, Z. a. Ch. 60, 292 [1908].

die vom Kobalt durch Nebenvalezen gebundene Gruppe darstellt), so werden durchwegs die Oxydulverbindungen unbeständiger und mit der Neigung zur Umwandlung in Kobaltisalze begabt sein¹⁾, da die Tendenz zur Komplexbildung bei der höheren Oxydation stärker entwickelt ist als bei der niederen. Schließlich war es bei den Picolaten möglich, die primäre rote Form in die violette umzuwandeln.

Versuche, stereoisomere Chromi- und Platosalze der Picolinsäure darzustellen, führten ebensowenig zum Ziel wie die früheren beim Glycin und Alanin; durch die jetzt mitzuteilenden Versuche werden unsere früheren Beobachtungen lediglich ergänzt. Außer dem Chromipicolat, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$, wurde noch eine chromreichere Verbindung aufgefunden, die entweder als Hydroxo-aquo-Salz oder als mehrkerniges, inneres Komplexsalz aufzufassen ist. Die Chromisalze sind wesentlich weniger beständig als die Kobaltverbindungen; während sich die Lösungen der letzteren in 50-prozentiger Schwefelsäure scheinend jahrelang ohne wesentliche Veränderung aufbewahren lassen, werden die Chromisalze unter gleichen Versuchsbedingungen nach einigen Tagen völlig zersetzt unter Bildung grüner Lösungen von Chromisulfat; die Zersetzungsgeschwindigkeit ist vom Säurerest des Salzes abhängig.

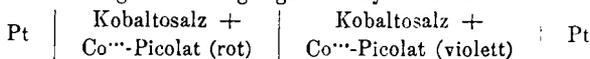
Da durch die Farbe die Zugehörigkeit einer Verbindung zu der Klasse der inneren Komplexsalze am genauesten bestimmt werden kann, wurde

III.

die Lichtabsorption der Kobalti- und Kobalto-picolate etwas eingehender untersucht.

a) Zur Charakterisierung der Farbe der isomeren Kobaltisalze wurde die Lichtabsorption im Sichtbaren und Ultravioletten bestimmt; als Lösungsmittel diente 50-prozentige Schwefelsäure. Das für die Picolinsäure charakteristische Band bei $1/\lambda : 3800$ (s. Figur 3) ist in den Spektren der Kobaltisalze wohl z. T. infolge der Eigenabsorption des dreiwertigen Metalls nicht mehr vorhanden; im Gebiete kurzer Wellen weisen beide Salze ein Band: $1/\lambda = 2700$ (rec. Å) auf; im sichtbaren Spektrum liegt das Band in beiden Fällen bei etwa 1950 (rec. Å), die

¹⁾ Durch Messung der E. K. geeigneter Oxydations-Reduktionsketten, z. B.



wird es möglich sein, die freie Energie der Umwandlung der beiden Isomeren zu bestimmen und damit die Beständigkeit der beiden Formen zu definieren. Derartige Messungen sind in Angriff genommen.

Absorption des violetten Salzes erstreckt sich weiter nach dem roten Ende zu, jedoch ist die Extinktion dieser Form schwächer als die des roten Isomeren, was auch für die Salze des (Glycins und Alanins¹⁾)

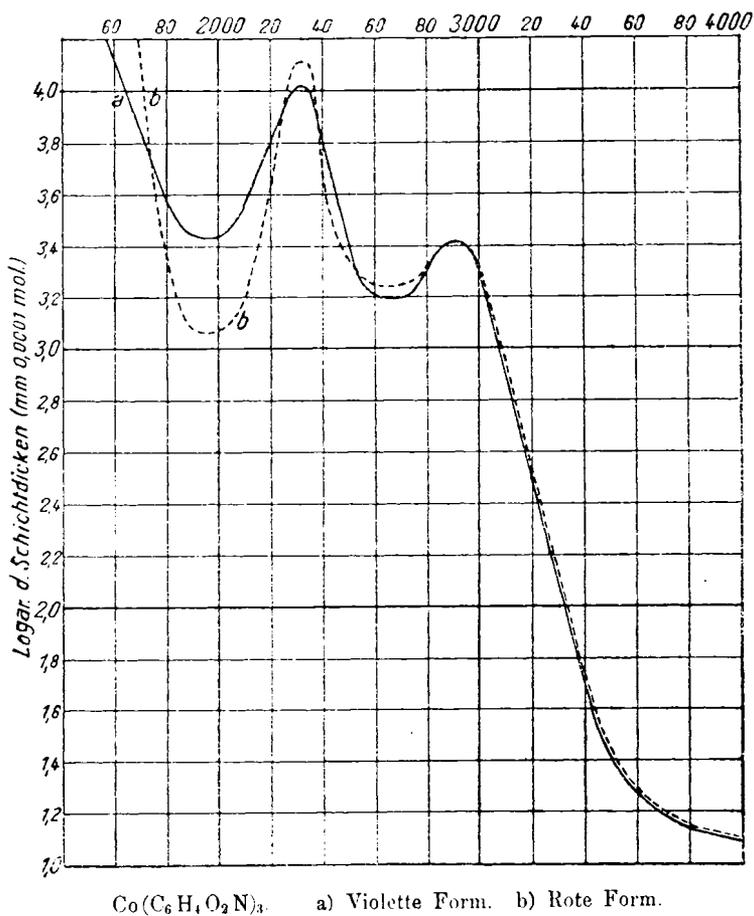
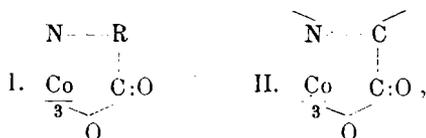


Fig. 1.

gefunden wurde, deren Absorptionskurven mit der des picolinsäuren Salzes die größte Ähnlichkeit aufweisen; im wesentlichen wird die Lichtabsorption somit bedingt durch die Anordnung der drei Ring-

¹⁾ B. 45, 372 [1912].

systeme I; der bei den Picolaten in Form der cyclisch gebundenen Azomethingruppe vorhandene Stickstoff II,



stellt somit dem Kobalt (und Chrom) ähnliche Affinitätsbeträge zur Verfügung wie das Stickstoffatom der Aminogruppe; diese Bemerkung ist wesentlich zur Charakterisierung der Nebervalenzäußerungen zwischen Metallatomen und Stickstoff-baltigen Gruppen, denn, wie in einer späteren Mitteilung zu zeigen ist, wird bei einigen Metallen die Fähigkeit zur Bildung innerer Komplexsalze bestimmt durch die Art der Bindung des Stickstoffatoms (einfache oder doppelte Bindung mit Kohlenstoff).

Beim Kobaltosalz der Picolinsäure ist der innerkomplexe Charakter weit weniger ausgebildet; zum Vergleich der Spektren des Kobaltoions und des Kobaltopicolats im Sichtbaren wurden die Extinktionskoeffizienten¹⁾ des Kobaltoacetats und -picolats mit Hilfe des König-Martensschen Spektralphotometers an meist 0.01-molaren wäßrigen Lösungen untersucht; die bei 6—8 verschiedenen Wellenlängen ermittelten Extinktionskoeffizienten genügten, um den ungefähren Verlauf der Absorptionskurven der Salze festzulegen.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der Molar-Extinktionen $k = \epsilon \cdot v$ verzeichnet, die bei den verschiedenen Schwingungszahlen erhalten wurden (ϵ = Extinktionskoeffizient, v = Anzahl Liter, in denen 1 Mol. des Salzes gelöst ist). Das Acetat wurde in 0.01- und 0.02-molarer, das Picolat in 0.01 molarer Lösung untersucht. Wie besonders die graphische Darstellung der Resultate (Figur 2) zeigt, liegt

Farbe	λ	Co-Acetat		Co-Picolat
		$v = 0.02$	$v = 0.01$	$v = 0.01$
rot	1553			ca. 0.7
gelb	1733		0.66	1.85
grün	1831	2.73	2.55	5.32
grün	1890	4.36		
grün	1966	5.17		12.7
grünblau	2071	4.25	4.10	14.6
blau	2184			12.4
blau	2294	1.80		7.80

¹⁾ Wegen der Definitionen siehe die vorige Mitteilung: B. 48, 70 [1915].

beim Acetat das Maximum der Absorption bei etwa 1960 ($1/\lambda$). Ähnliche Werte für die Mol.-Extinktionen fanden R. A. Houstoun und A. R. Brown¹⁾ für das Chlorid, Bromid, Sulfat und Nitrat des zwei-

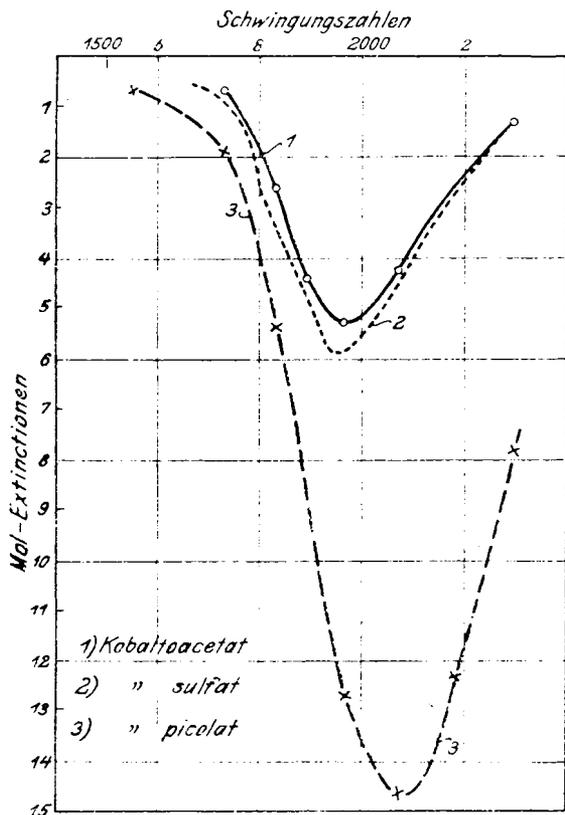


Fig. 2.

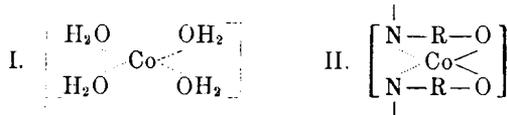
wertigen Kobalts; zum Vergleich ist die Kurve des Sulfats gezeichnet, die für eine 0.306 molare, also wesentlich konzentriertere Lösung von CoSO_4 gilt. Der ähnliche Verlauf der Absorptionskurven beim Acetat,

¹⁾ Nach den Angaben von Houstoun und Brown (Proc. Royal Soc. of Edinburgh 31, 530 [1910/1911]) weichen besonders im kurzwelligen Gebiet die k-Werte beim Kobaltojodid von denen der genannten Salze ab; z. B.

$1/\lambda$	CoSO_4	CoJ_2	Diese Differenz ist auffällig und legt die Vermutung nahe, daß das Salz freies Jod enthalten hatte.
2252	1.82	27.6	
2207	2.55	20.2	
2160	3.43	15.6	

Chlorid, Bromid, Nitrat und Sulfat hängt damit zusammen, daß in allen Fällen die Absorption des Komplexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]^{II}$ wahrscheinlich $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]$ oder $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ gemessen wird; Analoges findet bei den Nickelsalzen statt, während Kupferacetat eine wesentlich andere Absorptionskurve besitzt als die Salze der stärkeren anorganischen Säuren.

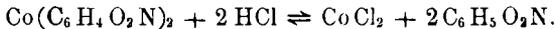
Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse zeigt deutlich, daß beim Übergang des Hydrats I in das innere Komplexsalz II, in dem an Stelle des Sauerstoffs des Wassers stickstoffhaltige Reste in Nebervalenzbeziehung zum Metall getreten sind, eine Verschiebung



der maximalen Absorption nach kürzeren Wellen stattfindet: die Lösung des Hydrats, Acetats, Sulfats usw. besitzt rote, die des Picolats rotgelbe Farbe; gleichzeitig mit diesem hypsochromen Effekt ist eine beträchtliche Verstärkung der Absorption eingetreten:

	k_{max}	Schwingungszahl
Acetat	5.3	1960
Picolat	14.6	2080

Der wesentlich schwächere innerkomplexe Charakter des Kobaltsalzes im Vergleich zum Salze der höheren Wertigkeitsstufe kommt besonders deutlich im Verhalten gegenüber starken Säuren zum Ausdruck. Während die Kobaltsalze selbst konzentrierten Säuren gegenüber beständig sind, wird Kobaltopicolat durch äquivalente Mengen von Salzsäure sehr merklich zersetzt:



Diese Tatsache wurde durch Messung des mol. Extinktionskoeffizienten einer 0.01-mol. Lösung von Kobaltopicolat in Wasser festgestellt, die gleichzeitig 0.02-mol. HCl enthält:

$1/\lambda$	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2$	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{HCl}$
1831 (grünes Hg.-Licht)	5.32	3.90

Analoge Verhältnisse fand Hr. Dr. H. Hegge bei einer Untersuchung innerer Komplexsalze (Aminoacetate) des Nickels, die demnächst ausführlich mitgeteilt wird. Der Vergleich von Nickelsulfat, Glycinnickel und Nickelsulfat-Ammoniak, in denen folgende Komplexe als

	I.	II.	III.
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ni} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{R}-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ni} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{R}-\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ni} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \end{array}$
maximale Absorption (k)	2.0	4.8	5.7
Schwingungszahl	1430	1550	1740

Absorptionszentren¹⁾ angenommen werden müssen, ergab Folgendes: das im Sulfat, d. h. im Hydratkomplex I., vorhandene Band bei etwa $\frac{1}{\lambda}$ 1400 erleidet im inneren Komplexsalz II (Glycinnickel) eine Verschiebung bis etwa $\frac{1}{\lambda}$ 1500. Noch größer ist dieselbe beim Übergang in dem Ammoniakat-Komplex III (maximale Absorption etwa bei $\frac{1}{\lambda}$ 1740), falls somit die Metall-Sauerstoff-Bindung $\text{Ni} \dots \text{OH}_2$ teilweise (in den Salzen der Aminoacetate) oder vollständig (in den Ammoniakaten) durch die Metall-Stickstoff-Bindung $\text{Ni} \dots \text{N}$ ersetzt wird. Daß der Ersatz von Wasser durch Ammoniak in den gewöhnlichen Komplexsalzen ebenfalls hypsochrom wirkt, ist exakt von Luther und Nikolopoulos²⁾ bewiesen. Zugleich mit der Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen tritt im Innerkomplexsalz eine Verstärkung der Absorption ein, wie aus der obigen kleinen Zusammenstellung ersichtlich ist. Bei den erwähnten Nickel-

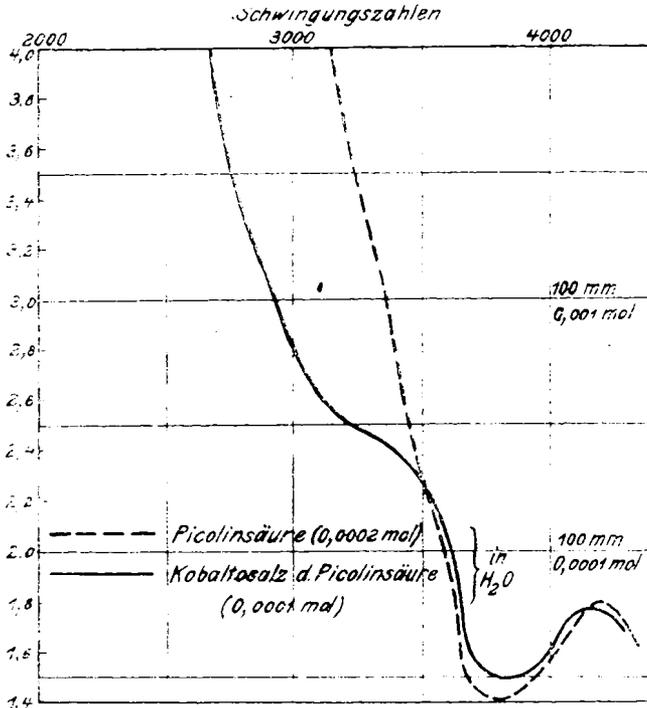


Fig. 3.

¹⁾ Ob beim Hydrat die Koordinationszahl 4 oder 6 in Frage kommt, möge hier nicht berührt werden.

²⁾ Ph. Ch. 82, 366.

salzen existiert übrigens noch eine zweite kurzwellige Bande, die bei den einzelnen Verbindungen eine analoge Verschiebung erleidet, wie die Bande im sichtbaren Spektrum.

Durch eine derartige Analyse auf optischem Wege dürfte somit in der größten Mehrzahl der Fälle die Frage zu entscheiden sein, ob im Salz der Aminosäure zwischen Metall und dem stickstoffhaltigen Rest Nebervalenzäußerungen anzunehmen sind, die Verbindung somit als inneres Komplexsalz anzusprechen ist.

b) Im Ultraviolett wurde Kobaltopicolat nach der Methode der Absorptionsgrenzkurven gemessen und mit Picolinsäure verglichen; letztere besitzt in 0.0001-molekular wäßriger Lösung ein wenig tiefes Band bei etwa 3800 ($1/\lambda$); das gleiche Band zeigt sich in ungefähr gleicher Konzentration und Schichtdicke beim Kobaltosalz (s. Fig. 3).

Wie beim Cuprisalz der Picolinsäure, mit dem das Kobaltosalz auch hinsichtlich der Dissoziationsverhältnisse große Ähnlichkeit aufweist, wird somit im kurzwelligen Spektralgebiet die Absorption durch Innerkomplexbildung nicht wesentlich geändert. Die Tatsache scheint für eine geringe Festigkeit der Co...N-Bindung in den genannten Salzen zu sprechen¹⁾.

Experimentelles.

Die Darstellung der Picolinsäure geschah durch Oxydation des käuflichen α -Picolins im wesentlichen nach der Methode von Weidel²⁾ mit einigen Abänderungen, die kurz beschrieben werden mögen.

Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins wurde das Filtrat auf offener Flamme ohne Einleiten von Kohlendioxyd bis auf etwa 31 pro 200 g Picolin eingedampft und hierauf mit Schwefelsäure genau neutralisiert. Unter diesen Umständen wird das Ausfällen des Kaliumsulfats vermieden und das äußerst zeitraubende Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol umgangen. Alsdann wurde die Picolinsäure durch Kupfersulfat als Cuprisalz gefällt. Das Chlorhydrat der Säure, das für manche Versuche brauchbar ist, wird leicht erhalten, wenn das in verdünnter Salzsäure suspendierte Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Zur Darstellung der freien Picolinsäure wurde das in reinem Wasser suspendierte Cuprisalz in heißer Lösung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Tierkohle behandelt, wodurch die Bildung lästiger Kolloide des Kupfersulfids ziemlich vollständig vermieden wird.

Zur Identifizierung der Säure wurde aus einem reinen Präparat das Cuprisalz dargestellt, das je nach den noch nicht zu präzisierenden Versuchsbedingungen in Form von Blättchen oder Nadeln auskrystallisiert; beide enthalten 2 Moleküle Krystallwasser³⁾; sie unter-

¹⁾ Vergl. B. 48, 82 [1915].

²⁾ B. 12, 1992 [1879].

³⁾ Vergl. E. Fischer, Heß und Stahlschmidt, B. 45, 2425 [1912].

scheiden sich etwas durch die Farbe, die Nadeln sind tiefblau, die Blättchen mehr blauviolett, auch scheinen beide Formen das Krystallwasser mit verschiedener Geschwindigkeit abzugeben. Es dürften hier ähnliche Dimorphie-Verhältnisse vorliegen, wie beim Glycinkupfer.

Das violette Kobaltipicolat entsteht in guter Ausbeute, wenn eine konzentrierte Lösung von Kobaltonitrat mit überschüssigem Picolinsäure-Chlorhydrat gekocht wird. Auch durch Umsetzen äquivalenter Mengen von Chlor-pentammin-kobaltichlorid oder von Carbonato-tetrammin-kobaltinitrat¹⁾ mit Picolinsäure-Chlorhydrat in wäßriger Lösung bei Siedehitze wird vorwiegend das violette Salz gewonnen.

0.1578 g Subst.: 0.0212 g Co. — 0.1876 g Subst.: 0.0253 g Co.

$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 13.31. Gef. Co 13.43, 13.49.

Das violette Monohydrat krystallisiert in kleinen, charakteristischen Krystallen, die unter dem Mikroskop als sechsseitige, längliche Tafeln erscheinen und zerrieben ein blauviolettes Pulver bilden; die Löslichkeit in kaltem und heißem Wasser ist gering, in verdünnten und konzentrierten Mineralsäuren ist das Salz leichter löslich.

Die Reaktion zwischen Kobaltihydroxyd und dem Chlorhydrat der Aminosäure führt verhältnismäßig leicht zu beiden Isomeren:

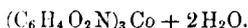
3 Mol.-Gew. Picolinsäure-Chlorhydrat werden in konzentrierter, wäßriger Lösung mit 1 Mol.-Gew. frisch bereitetem Kobaltihydroxyd (aus nickelfreiem Kobaltsulfat und Natriumhypochlorit) vorsichtig erwärmt. Sobald sich ein voluminöser Niederschlag gebildet hat, wird er durch Filtration von der kirschroten Lösung getrennt, die beim Eindampfen ziemlich reines, violettes Picolat liefert. Der noch unverändertes Kobaltihydroxyd enthaltende Niederschlag von bräunlicher Farbe wird in wenig Wasser suspendiert, mit schwefliger Säure erwärmt, bis das Kobaltihydroxyd gelöst und der Niederschlag rot und seidenglänzend geworden ist. Ist dem roten Salze noch das violette Isomere beigemischt, so läßt es sich davon durch Schlämmen befreien. Durch Umkrystallisieren aus heißer, verdünnter Schwefelsäure wird das rote Salz in äußerst dünnen, verfilzten, hellroten Nadeln erhalten, die besonders unter dem Mikroskop leicht von den violetten Tafeln zu unterscheiden sind. Bei einem Versuche wurden aus 10 g Picolinsäure-Chlorhydrat und 5 g Kobaltsulfat 4.3 g rotes und 2.5 g violettes Salz erhalten.

¹⁾ Von diesem Salze aus sind übrigens auch die isomeren Kobaltsalze des Glycins und Alanins durch einfache Umsetzung mit den Aminosäuren in wäßriger Lösung bei Siedehitze ziemlich leicht erhältlich.

Nach neueren Beobachtungen entsteht fast vorwiegend rotes Salz, wenn die Umsetzung mit möglichst reaktionsfähigem Kobaltihydroxyd bei wenig erhöhter Temperatur vorgenommen wird. Eine Lösung von 5.8 g krystallisiertem Kobaltsulfat wird mit einer aus 2.8 g Natriumhydroxyd und 50 ccm bei Zimmertemperatur gesättigtem Bromwasser dargestellten Lösung von Hypobromid bei etwa 40° gefällt und nach einigem Stehen das ausgeschiedene Hydroxyd durch Dekantieren mit warmem Wasser gewaschen, bis nur noch schwache Bromreaktion zu beobachten ist. Zu dem in etwa 80 ccm Wasser suspendierten Kobaltihydroxyd werden 9 g Picolinsäure-Chlorhydrat gegeben, die Umsetzung beginnt schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch zweistündiges Stehen bei etwa 30–40° unter zeitweiligem Umschütteln vervollständigt. Die weitere Verarbeitung geschah wie früher und lieferte etwa $\frac{1}{5}$ der Gesamtausbeute an rotem Salz.

Das rote Isomere krystallisiert in blaßroten, äußerst feinen Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind; die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0.2292 g Sbst.: 0.0294 g Co. — 0.1408 g Sbst.: 0.0185 g Co. — 0.2942 g Sbst.: 22.5 ccm N (16°, 765 mm). — 0.1710 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.2049 g Sbst.: 0.0153 g H₂O (beim Erhitzen auf 175°).

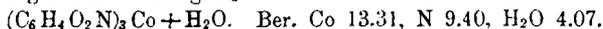


Ber. Co 12.79, N 9.11, C 46.84, H 3.50, H₂O 7.81.

Gef. » 12.83, 13.14, » 9.09, » 46.67, » 3.57, » 7.54.

Die Analyse des aus Kobaltihydroxyd gewonnenen violetten Salzes bestätigte die Formel eines Monohydrats:

0.2083 g Sbst.: 0.0277 g Co. — 0.2006 g Sbst.: 16.0 ccm N (16°, 756 mm). — 0.2083 g Sbst.: 0.0090 g H₂O.



Ber. Co 13.31, N 9.40, H₂O 4.07.

Gef. » 13.30, » 9.37, » 4.32.

Die Umlagerung des roten Isomeren, das der Bildungsweise zufolge die labile Form darstellt, in das violette Salz, ist verhältnismäßig schwierig durchzuführen. Durch bloßes Erhitzen ist die Umwandlung nicht zu erreichen, sie gelingt aber durch Erhitzen mit Wasser unter Druck; als Proben des roten Salzes im Einschmelzrohr nach einander auf 140°, 160° und 180° mehrere Stunden erhitzt wurden, war in allen Fällen eine teilweise Umwandlung in die violette Form zu beobachten, daneben waren besonders bei der höchsten Temperatur Zersetzungsprodukte entstanden, denn das Reaktionsprodukt roch deutlich nach Pyridin¹⁾.

Eine glatte Isomerisierung erfolgt durch 25-prozentige Essigsäure; als 0.2 g des Salzes mit ca. 15 ccm dieser Säure während 8 Stdn. auf 170–180° erhitzt wurden, öffnete sich das Rohr ohne Druck, und aus der entstandenen tiefroten, übersättigten Lösung krystallisierten beim Einengen größtenteils die charakteristischen violetten Täfelchen aus.

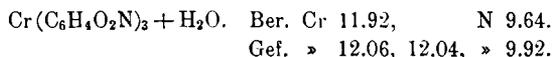
¹⁾ Über Umwandlungen dieser Salze durch Licht wird später berichtet..

Chromisalze der Picolinsäure. Wird 1 Mol.-Gew. des grünen oder graublauen Chromchlorids mit 3 Mol.-Gew. Picolinsäure-Chlorhydrat in wäßriger Lösung unter allmählichem Zusatz von 6 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd gekocht, so entsteht eine rote Lösung, aus der sich neben einer geringen Menge blauen Salzes schöne, rote Krystalle abscheiden. Die Lösung, in der das blaue Salz schwebt, wird von den schweren, roten Krystallen abgegossen. Durch Schlämmen mit Alkohol werden von den roten Krystallen die geringen Beimengungen blauen Salzes entfernt. Die abgegossene Lösung wird nochmals gekocht, wobei etwa dem blauen Salze beigemengte kleinere rote Krystalle in Lösung gehen; das vollständig unlösliche blaue Salz wird auf diese Weise rein erhalten.

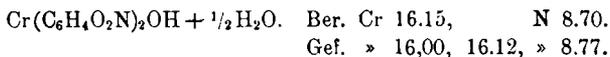
Auch aus Chloro-pentammin-chromchlorid und Picolinsäure sind diese Salze erhältlich, und zwar erfolgt der Umsatz in konzentrierter Lösung in der Regel so, daß sich zuerst das blaue Salz ausscheidet.

Zur Analyse wurden die lufttrocknen Salze verwendet.

Rotes Salz. 0.1594 g Sbst.: 0.0281 g Cr_2O_3 . — 0.2460 g Sbst.: 21.0 ccm N (20°, 758 mm) (aus Chromchlorid); 0.1330 g Sbst.: 0.0234 g Cr_2O_3 (aus Chrompentamminsalz).



Blaues Salz. 0.1796 g Sbst.: 0.0420 g Cr_2O_3 . — 0.1988 g Sbst.: 15.0 ccm N (20°, 758 mm) (aus Chromchlorid); 0.1762 g Sbst.: 0.0416 g Cr_2O_3 (aus Chrompentamminsalz).



In Wasser ist das rote Salz schwer, das blaue unlöslich; auch bei längerem Kochen geht das rote Salz im Gegensatz zu dem entsprechenden Chromglycin¹⁾ nicht in die blaue Verbindung über. Einmal wurde das rote Salz in helleren Nadeln erhalten, die aber beim Kochen in wäßriger Lösung in die anderen Krystalle übergangen.

Platosalze der Picolinsäure. Wird eine Lösung von Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) mit Picolinsäure (2 Mol.) gekocht, so scheidet sich das Platinsalz in gelblichen, nadelförmigen Krystallen ab; durch Einengen werden weitere Mengen des Salzes gewonnen.

0.2429 g Sbst.: 0.1062 g Pt. — 0.2392 g Sbst.: 0.1052 g Pt.
($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$)₂Pt. Ber. Pt 44.44. Gef. Pt 43.72, 43.98.

¹⁾ B. 45, 381 [1912].

Das Salz ist äußerst beständig und schwer löslich. Auch ein dem Kalium-platin-chloro-alanin¹⁾ analoges gelbes Salz der Picolinsäure kann unter geeigneten Bedingungen erhalten werden.

Kobaltisalze des optisch-aktiven Alanins.

(Nach Versuchen des Hrn. Dr. Hegge.)

Die zu den Versuchen benutzte *d*- α -Aminopropionsäure war aus Mailänder Grège nach dem Verfahren von E. Fischer²⁾ dargestellt und besaß als Chlorhydrat die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{19} = +10.10^\circ$ (Prozentgehalt an $C_3H_7O_2N, HCl = 9.36$, spez. Gewicht der wäßrigen Lösung: 1.0259, $\alpha = 0.97^\circ$ bei 10 ccm Schichtdicke), während E. Fischer für das reinste Präparat bei annähernd gleichem Prozentgehalt $[\alpha]_D^{20} = +10.3^\circ$ fand.

a) Darstellung aus Carbonato-tetrammin-kobaltinitrat. Kocht man dieses Salz mit der berechneten Menge *d*-Alanin in nicht zu konzentrierter Lösung (ca. 150 ccm Wasser auf 5 g Alanin) bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung, so bildet sich ein aus einem Gemisch von rotem und violetter Salz bestehender Niederschlag. Zur Trennung werden 2 g mit 180 ccm etwa 9-prozentiger Schwefelsäure 10 Minuten lang gekocht, wobei das violette Salz größtenteils in Lösung geht, aus der es durch Neutralisieren mit Ammoniak und Einengen erhalten wird. Das zurückgebliebene rote Salz wird durch Lösen in warmer 50-prozentiger Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser umkrystallisiert. Die rote Verbindung bildet mikroskopische, dünne Nadeln, während das violette Salz in anscheinend rhombischen Täfelchen auftritt.

b) Darstellung aus Kobaltihydroxyd. Das gleiche Salzmischungs wird gewonnen beim Kochen von *d*-Alanin mit frisch bereitetem Kobaltihydroxyd. Bei dieser Bereitungsweise entstand noch ein spezifisch schwereres Salz, jedoch in so geringen Mengen, daß eine Entscheidung darüber, ob das Salz etwa ein Isomeres darstellt, nicht möglich war. Zu erwähnen ist noch, daß das rote Salz in bedeutend größerer Menge auftritt als das violette, das nur etwa ein Viertel des Gemisches ausmacht. Beide Salze krystallisieren anscheinend nur wasserfrei.

0.1480 g rotes Salz: 0.0271 g Co. — 0.0808 g violettes Salz: 0.0147 g Co (aus Carbonatosalz dargestellt). — 0.1463 g rotes Salz: 0.0266 g Co. — 0.1993 g violettes Salz: 0.0359 g Co (aus Kobaltihydroxyd dargestellt).

$Co(C_3H_5O_2N)_2$. Ber. Co 18.27. Gef. Co 18.31, 18.19, 18.18, 18.02.

¹⁾ B. 45, 380 [1912].

²⁾ B. 39, 462 [1906].

Die Eigenschaften der Salze stimmen im großen und ganzen mit denen der Kobaltisalze des inaktiven Alanins¹⁾ überein; eine Umlagerung der roten Form durch längeres Erhitzen bei 120—150° gelang nicht. Das Drehungsvermögen wurde bei dem roten Licht des Landolt'schen Filters²⁾ beobachtet, dessen optischer Schwerpunkt bei etwa 666 μ liegt. Die Lösungen in 50-prozentiger Schwefelsäure waren 0.01 mol. (auf 100 ccm 0.323 g); die im Dezimeterrohr beobachteten Drehungswinkel betragen für rotes Salz: — 0.472°, für violettes Salz: + 1.325°; daraus berechnen sich die obigen Molrotationen.

154. H. Simonis: Über Perjodide in der Cumarin-Reihe.

(Eingegangen am 28. Juni 1917.)

Im Januarhefte dieses Jahrganges des Journals der Amerik. Chem. Ges.³⁾ machen Arthur W. Dox und W. G. Gaessler eine Mitteilung über »Ein Jodadditionsprodukt des Cumarins«, deren Inhalt in mancher Beziehung irreführend bzw. ergänzungsbedürftig ist.

Die in Rede stehende Reaktion — Einwirkung von wäßriger Jodjodkaliumlösung auf wäßrige Lösungen von Cumarinen — habe ich s. Z. in Gemeinschaft mit H. Lüer eingehend durchforscht⁴⁾ und die Zusammensetzung der entstehenden Produkte durch restlose Analysen festgelegt. Nach den letzteren ist — entgegen den Angaben von Dox und Gaessler, welche Forscher für das Reaktionsprodukt die Formel $(C_9H_6O_2)_2J$ annehmen —, Jodkalium ein Bestandteil der Formel des Perjodids, und hiermit findet die von Dox und Gaessler beobachtete Tatsache eine Erklärung, daß »die Anwesenheit von Jodkalium nötig zu sein scheint zur Erhaltung der Stabilität der Substanz«, und daß die bei den Analysen ermittelten Werte des Gesamtjods höher sind als diejenigen für das adsorbierte Jod. Wenn nach den Genannten aber »das Jodidsalz in so kleiner Menge zugegen ist, daß es kaum in die Formel hineinbezogen werden kann«, gleichsam also nur als Verunreinigung fungiert, für deren Entfernung die

¹⁾ B. 45, 377 [1912]. ²⁾ Drehungsvermögen, S. 389 (2. Aufl.).

³⁾ Am. Soc. 39, 114 [1917]. Referiert im C. 1917, I, S. 954 (30. Mai). Das Referat weist übrigens zwei wesentliche Irrtümer auf: in der 4. Zeile v. u. lies statt Jodsubstitutionsprodukt »Jodadditionsprodukt«, und die Formeln sind im Original anders, nämlich als $(C_9H_6O_2)_2J$ und $(C_9H_6O_2)_4J_2$ angegeben.

⁴⁾ Hans Lüer, Dissertat., Berlin (Univ.) 1916. Simonis, »Die Cumarine«, S. 53 und 73.