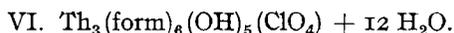


bei ganz verschiedenwertigen Elementen so oft auf, daß man die Koordinationszahl fünf wohl nicht als ausgeschlossen wird ansehen dürfen. H. Remy⁸⁾ schreibt sie z. B. dem Eisenatom bei den Pentachloro-ferriaten zu.

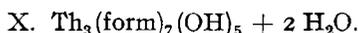
Bei der Darstellung dieser Salze muß das betreffende Metallformiat in großem Überschuß vorhanden sein. So bekommt man das Kalium- und Ammoniumsalz nur aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Thoriumformiat mindestens 10 Mol. Metallformiat enthalten. Einen solchen Überschuß an Alkaliformiat verlangen auch andere Formiato-Anionen, das obenerwähnte blaßgrüne Natrium-hexaformiato-ferriat scheidet sich z. B. nur aus einer Lösung aus, die an Natriumformiat gesättigt ist. Die einmal gebildeten Thorium-formiato-Anionen sind aber ganz beständig; denn die obigen Salze lassen sich alle aus Wasser umkrystallisieren. Sie reagieren sämtlich neutral, mit Ausnahme des Pyridinsalzes mit schwachsaurer Reaktion. Die wäßrige Lösung der Salze wird beim Erwärmen sauer, aber beim Verdampfen der Lösung krystallisieren die Salze unverändert wieder aus. Indessen ist das Anion doch nicht so beständig, daß die Salze durch Ammoniak oder Alkali-hydroxyde nicht zersetzt würden.

Von der oben angeführten Verbindungsklasse, welche durch mehrkernige Kationen charakterisiert ist, die aus Metallatomen und Resten von Carbonsäuren bestehen, war bis jetzt kein Fall eines vierwertigen Metalls beobachtet worden. Wir fanden einen solchen beim Thorium verwirklicht. Fügt man zu einer Lösung von Thoriumformiat Natriumperchlorat im reichlichen Überschuß (siehe die Einzelheiten der Darstellung im Versuchsteil), so scheidet sich beim Verdunsten der Lösung ein sehr schön krystallisiertes Salz (VI) aus, das auf drei Thoriumatome sechs Ameisensäure-Reste, einen Überchlorsäure-Rest und fünf Hydroxylgruppen enthält.



Nimmt man an Stelle von Natriumperchlorat Natriumnitrat oder -chlorat, bzw. -rhodanid, so erhält man ein analoges Nitrat (VII), Chlorat (VIII) und Rhodanid (IX), siehe die Formeln weiter unten.

Endlich konnte durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zur Lösung von Thoriumformiat ein schön krystallisiertes basisches Formiat (X) gewonnen werden.



Alle Verbindungen mit Ausnahme von X enthalten auf drei Thoriumatome sechs Ameisensäure-Reste und den Rest einer einbasischen, meistens anorganischen Säure. Andererseits enthält das basische Formiat X auf drei Thoriumatome sieben Ameisensäure-Reste. Schon aus dieser Zusammensetzung der Salze darf man den Schluß ziehen, daß sie zu der genannten Klasse mehrkerniger Verbindungen gehören. Ersetzt man im basischen Formiat X einen Ameisensäure-Rest durch den Überchlorsäure-Rest usw., so gelangt man zu den Salzen VI bis IX. Hiernach leiten sie sich alle von einem Kation ab, das aus drei Thoriumatomen, sechs Ameisensäure-Resten und fünf Hydroxylgruppen besteht:

⁸⁾ B. 58, 1565 [1925].

bekanntlich weder ein- noch austreten kann, ohne daß Säure-Reste in Mitleidenschaft gezogen werden.

Indessen könnten sich die Wassermoleküle doch teilweise in dem mehrkernigen Kation befinden, nur nicht mit derselben Funktion wie die eben genannten. Daß Moleküle wie Wasser oder Ammoniak in diese Kationen ohne Wirkung auf die Säure-Reste eintreten können, geht daraus hervor, daß in das Hexaacetato-trichromi-Kation drei Moleküle Ammoniak¹⁴⁾ bzw. Pyridin¹⁴⁾ und auch Säureamide¹⁴⁾ aufgenommen werden können, ohne daß die sechs Säure-Reste davon beeinflußt werden. Bei diesen mehrkernigen Kationen, die nur aus Metallatomen und Säure-Resten bestehen, gelten für den Ein- und Austritt von Wasser- bzw. Ammoniakmolekülen die Gesetze nicht, die bei den einfachen Metallammoniak-Verbindungen beobachtet wurden.

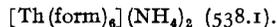
Beschreibung der Versuche.

I¹⁵⁾. Ammonium-hexaformiato-thorat.

Man löst zunächst 4.5 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Thoriumformiat in 30 ccm Wasser unter Erwärmen auf etwa 50° und sodann in dieser Lösung 6.3 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Ammoniumformiat auf. Läßt man diese Lösung an der Luft verdunsten, so scheidet sich das in Rede stehende Salz im Laufe einiger Tage aus. Man wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Wasser aus und läßt sie an der Luft trocknen. Ausbeute schlecht.

Farblose, wasserhelle, kleine, gut ausgebildete Krystalle von oktaedrischem bzw. kubischem Habitus. Leicht löslich in Wasser, daraus mit und ohne Zusatz von Ammoniumformiat umkrystallisierbar.

o.1345, o.1425, o.1369, o.1270 g Sbst.: 0.0662, 0.0702, 0.0672, 0.0622 g ThO₂, 0.7082, 0.7527, 0.7168, 0.6639 g Hg₂Cl₂¹⁶⁾. — 0.1925, 0.2512 g Sbst.: 6.72, 9.40 ccm $n_{D,16}$ -HCl.



Ber. Th 43.18,	H.CO ₂ 50.18,	NH ₄ 6.69.
Gef. „ 43.26, 43.30, 43.14, 43.04,	„ 50.20, 50.36, 49.92, 49.84,	„ 6.30, 6.70.

II. Barium-hexaformiato-thorat.

Man fügt zu einer Lösung von 4.5 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Thoriumformiat in 30 ccm Wasser eine solche von 15.8 g ($\frac{6}{100}$ Mol) Bariumformiat in 20 ccm Wasser und läßt an der Luft verdunsten. Man wartet nicht zu lange mit der Trennung der Krystalle von der Mutterlauge, da mit der Zeit Bariumformiat sich gleichzeitig ausscheiden kann.

Weißes, grob krystallinisches Pulver, verliert über Schwefelsäure im Vakuum von den zwei Molekülen Wasser keines. Ist in Wasser ziemlich leicht löslich und läßt sich daraus umkrystallisieren.

Bei der Fällung des Thoriums mit Ammoniak nimmt man von diesem nur einen ganz kleinen Überschuß, damit nicht Bariumcarbonat mitgefällt wird.

¹⁴⁾ Z. a. Ch. **75**, 296 [1912]; ebenda **67**, 167 [1910]; ebenda **126**, 285 [1923].

¹⁵⁾ Die Nummern im Versuchsteil sind dieselben wie im allgemeinen Teil.

¹⁶⁾ Ameisensäure-Bestimmung nach Franzen und Egger, J. pr. [2] **83**, 323 [1911]. Man fällt zuerst das Thorium mit reiner Natronlauge aus, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und erhitzt dann mit der Mercurichlorid-Lösung, wie die genannten Autoren angeben. So verfährt man bei allen Thoriumverbindungen.

0.2433, 0.3279, 0.1332 g Sbst.: 0.0857, 0.1126, 0.0461 g BaSO₄. — 0.2897, 0.4052, 0.1386 g Sbst.: 0.1137, 0.1570, 0.0545 g ThO₂. — 0.2101, 0.2090 g Sbst.: 0.8762, 0.8744 g Hg₂Cl₂.

[Th(form)₆] Ba + 2H₂O (675.5).

Ber. Ba 20.33, Th 34.35, H.CO₂ 39.98.
Gef. „ 20.10, 20.21, 20.36, „ 34.44, 34.41, 34.55, „ 39.75, 39.89.

III. Strontium hexaformiato-thoeat.

Man fügt zu einer Lösung von 5.4 g (³/₁₀₀ Mole) Strontiumformiat in möglichst wenig Wasser eine solche von 4.5 g (¹/₁₀₀ Mol) Thoriumformiat in 35 ccm Wasser und läßt an der Luft verdunsten. Isolierung wie bei I. Ausbeute schlecht.

Weißes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop unregelmäßig verwachsene, kleine, gerade abgeschnittene, durchsichtige Säulchen. Verliert über Schwefelsäure im Vakuum kein Wasser. Läßt sich aus Wasser umkrystallisieren.

Nach der Fällung des Thoriums mit Ammoniak in ganz knappem Überschuß wird das Filtrat nach Zusatz von wenig verd. Schwefelsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand mäßig geglüht (SrSO₄).

0.1802, 0.2109, 0.2001 g Sbst.: 0.0767, 0.0889, 0.0841 g ThO₂, 0.0537, 0.0609, 0.0593 g SrSO₄. 0.2196, 0.2016 g Sbst.: 0.9987, 0.9118 g Hg₂Cl₂.

[Th(form)₆] Sr + 2H₂O (625.8).

Ber. Th 37.09, Sr 14.00, H.CO₂ 43.15.
Gef. „ 37.41, 37.10, 36.94, „ 14.2, 13.8, 14.1, „ 43.36, 43.12.

IV. Kalium-pentaformiato-thoeat.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 4.5 g (¹/₁₀₀ Mol) Thoriumformiat in 30 ccm Wasser von 50° und gibt dazu eine solche von 8.4 g (¹/₁₀ Mol) Kaliumformiat in 10 ccm Wasser. Beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft scheidet sich das Kaliumsalz im Laufe einiger Stunden in schlechter Ausbeute aus. Behandlung wie bei Salz I angegeben.

Weißes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop kugelig-strahlige Aggregate. Ist aus Wasser und aus einer wäßrigen Lösung von Kaliumformiat unzersetzt umkrystallisierbar.

0.2538, 0.2614 g Sbst.: 0.1352, 0.1395 g ThO₂, 0.0466, 0.0466 g K₂SO₄. 0.1342, 0.1428 g Sbst.: 0.6417, 0.6786 g Hg₂Cl₂.

[Th(form)₆] K (496.3).

Ber. Th 46.78, K 7.83, H.CO₂ 45.35.
Gef. „ 46.82, 46.89, „ 8.2, 8.0, „ 45.59, 45.31.

V. Pyridin-hexaformiato-thoeat.

Zu einer Lösung von 4.5 g (¹/₁₀₀ Mol) Thoriumformiat fügt man eine Mischung von 19 g Pyridin mit 9.5 g 90-proz. Ameisensäure (0.17 Mole) und läßt an der Luft verdunsten. Im Laufe einiger Tage scheidet sich das Pyridinsalz aus. Man wäscht mit kaltem Wasser und läßt an der Luft trocknen. Ausbeute schlecht.

Krystallinisches Pulver, mitunter schöne Tafeln. Ist aus Wasser umkrystallisierbar.

0.2201, 0.1645 g Sbst.: 0.1085, 0.0806 g ThO₂, 0.0661, 0.7250 g Hg₂Cl₂. — 0.2205, 0.2220 g Sbst.: 4.1, 4.06 ccm n₁₀-HCl¹⁷⁾.

[Th (form)₅] H₂C₆H₅N (537.1).

Ber. Th 43.19, Pyr. 14.73, H. COO 41.97.
Gef. „ 43.32, 43.07, „ 14.62, 14.45, „ 41.85, 42.92.

VI. Hexaformiato-pentahydroxo-trithore-perchlorat.

Dieses Salz erhält man, wenn man eine Lösung von 4.5 g (¹/₁₀₀ Mol) Thoriumformiat in 35 ccm Wasser, in der man 10.1 g festes Natriumperchlorat gelöst hat, an der Luft verdunsten läßt. Im Laufe einer Woche scheidet sich das Salz aus. Man wäscht mit wenig kaltem Wasser und läßt an der Luft trocknen. Dies muß unter Beobachtung geschehen, da das Salz an der Luft verwittert. Ausbeute klein.

Körnig krystallinisch, unter dem Mikroskop bemerkt man einzelne sechsseitige, gerade abgeschnittene Pyramiden. Verliert über Schwefelsäure im Vakuum das gesamte Wasser. Läßt sich aus Wasser mit sehr schlechter Ausbeute umkrystallisieren. Verpufft nicht beim Erhitzen.

0.1819, 0.1835 g Sbst.: 0.1064, 0.1067 g ThO₂, 0.3690, 0.3774 g Hg₂Cl₂. 0.1798, 0.2165 g Sbst.: 0.1049, 0.1238 g ThO₂, 0.0522, 0.0640 g Nitronperchlorat¹⁸⁾. — 0.5722 g Sbst. verloren über Schwefelsäure im Vakuum 0.0735 g Wasser = 12.85 %.

[Th₃ (form)₆]
(OH)₅] ClO₄ + 12 H₂O (1366.8).

Ber. Th 50.94, H. COO 19.75, ClO₄ 7.28, H₂O 13.18.
Gef. „ 51.41, 51.10, 51.27, 51.25, „ 19.34, 19.61, „ 7.00, 7.09, „ 12.85

VII. Hexaformiato-pentahydroxo-trithore-nitrat.

Gibt man zu einer Lösung von 4.5 g (¹/₁₀₀ Mol) Thoriumformiat in 35 ccm Wasser 4.2 g (¹/₂₀ Mol) Natriumnitrat und läßt die Lösung an der Luft verdunsten, so krystallisiert im Laufe weniger Stunden das Nitrat in guter Ausbeute aus. Man verfährt mit ihm wie beim vorhergehenden Salz.

Vielflächige, sehr gut ausgebildete Krystalle, an denen man zuweilen vierseitige Pyramiden bemerkt. Verwittert an der Luft. Verliert das gesamte Wasser im Vakuum über Schwefelsäure. Ist in Wasser leicht löslich und läßt sich daraus umkrystallisieren.

0.4278, 0.1538 g Sbst.: 0.9258, 0.3304 g Hg₂Cl₂. — 0.2887, 0.2931 g Sbst.: 0.1772, 0.1782 g ThO₂. 2.1155 g Sbst.: 0.5446 g Nitronnitrat. 0.6128 g Sbst. verloren über Schwefelsäure 0.0817 g H₂O.

[Th₃ (form)₆]
(OH)₅] NO₃ + 10 H₂O (1293.3).

Ber. Th 53.85, H. COO 20.88, NO₃ 4.79, H₂O 13.93.
Gef. „ 53.94, 53.43, „ 20.63, 20.48, „ 4.25, „ 13.33.

Analyse eines aus einer Lösung von 2 g Rhodanid IX in 20 ccm Wasser nach Zusatz von 4.5 g Natriumnitrat erhaltenen Präparates:

0.2374 g Sbst.: 0.1443 g ThO₂. — 2.3473 g Sbst.: 0.6561 g Nitronnitrat.
Gef. Th 53.42, NO₃ 4.62.

¹⁷⁾ Pyridin-Bestimmung nach Z. a. Ch. 80, 428 [1913].

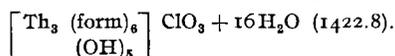
¹⁸⁾ Die Überchlorsäure läßt sich mit Nitron wie die Salpetersäure bestimmen; siehe O. Loebich, Fr. (im Druck).

VIII. Hexaformiato-pentahydroxo-trithore-chlorat.

Gibt man zu einer Lösung von 4.5 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Thoriumformiat in 35 ccm Wasser 8.8 g ($\frac{8}{100}$ Mole) Natriumchlorat und läßt verdunsten, so scheidet sich innerhalb eines halben Tages das Chlorat in guter Ausbeute aus. Man verfährt mit ihm wie mit Salz VI.

Farblose, sehr gut ausgebildete Krystalle, teils gleich-, teils ungleichseitige, sechseckige, kurze Säulen, teils auch Krystalle von plattiger Ausbildung. Verwittert an der Luft, verliert über Schwefelsäure im Vakuum das gesamte Wasser. Läßt sich aus Wasser umkrystallisieren.

0.2278 g Sbst.: 0.1279 g ThO_2 , 0.4424 g Hg_2Cl_2 . — 0.1870 g Sbst.: 0.1045 g ThO_2 .
0.2758 g Sbst.: 0.5390 g Hg_2Cl_2 . — 0.4402, 0.4911 g Sbst.: 3.03, 3.32 ccm n_{10} - AgNO_3 .
— 0.6523 g Sbst. verloren über Schwefelsäure 0.1298 g H_2O .



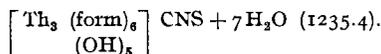
Ber. Th 48.93,	H.COÖ 18.97,	ClO ₃ 5.86,	H ₂ O 20.2.
Gef. „ 49.34, 49.11,	„ 18.50, 18.63,	„ 5.74, 5.64,	„ 19.90.

IX. Hexaformiato-pentahydroxo-trithore-rhodanid.

4.5 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Thoriumformiat werden in 35 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und dann 3.6 g Kaliumrhodanid ($\frac{4}{100}$ Mole) dazugegeben. Diese Lösung läßt man an der Luft oder besser über Schwefelsäure verdunsten. Im Laufe einer Woche scheidet sich das Rhodanid aus. Man verfährt mit ihm wie mit dem Perchlorat VI. Ausbeute befriedigend.

Krystallinische Krusten, unter dem Mikroskop rechtwinklige Täfelchen oder Stäbchen, die büschelförmig aggregiert sind. Verwittert an der Luft und verliert über Schwefelsäure sein gesamtes Wasser. Läßt sich aus warmem Wasser unersetzt umkrystallisieren.

0.1371, 0.2335 g Sbst.: 0.0879, 0.1508 g ThO_2 , 0.3094, 0.5297 g Hg_2Cl_2 . — 0.1856, 0.2742 g Sbst.: 1.50, 2.38 ccm n_{10} - AgNO_3 . — 0.5170 g Sbst. verloren über Schwefelsäure 0.0512 g Wasser.



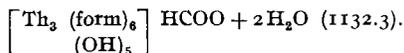
Ber. Th 56.38,	H.COÖ 21.86,	CNS 4.7,	H ₂ O 10.2.
Gef. „ 56.34, 56.76,	„ 21.52, 21.63,	„ 4.7, 4.8,	„ 9.9.

X. Hexaformiato-pentahydroxo-trithore-formiat.

Gibt man sehr langsam zu einer 50–60° warmen Lösung von Thoriumformiat in Wasser 5-proz. Ammoniaklösung, so löst sich der zunächst entstehende Niederschlag immer wieder auf. Hat man eine bestimmte Menge Ammoniak hinzugefügt, so löst sich die entstandene Fällung nicht mehr. Man filtriert alsdann, worauf sich aus dem Filtrat je nach der Verdünnung mehr oder weniger rasch das in Rede stehende basische Formiat ausscheidet. Hat man eine konz. Lösung von Thoriumformiat benutzt, so erhält man sogleich eine krystallinische Ausscheidung des obigen Formiats.

Kleine, farblose, durchsichtige Krystalle, unter dem Mikroskop dicke Tafeln von rhombischem Umriß. Verwittert nicht an der Luft. Verliert über Schwefelsäure im Vakuum sein Wasser.

0.2136, 0.3021, 0.1894 g Sbst.: 0.1508, 0.2128, 0.1328 g ThO₂, 0.6230, 0.8707, 0.5467 g Hg₂Cl₂. 0.4828 g Sbst. verloren über Schwefelsäure 0.0145 g Wasser.



Ber. Th 61.51, H.CO.O 27.87, H₂O 3.18.
Gef. „ 62.05, 61.89, 61.63, „ 27.81, 27.48, 27.52, „ 3.01.

Anhang.

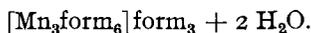
XI. Manganiformiat.

Man übergießt 6 g Mangandioxyd, welches aus Permanganat mit Alkohol dargestellt, ausgewaschen und bei 110° mehrere Stunden lang getrocknet wurde, mit 50 ccm 90-proz. Ameisensäure, ohne zu erwärmen. Das Mangandioxyd löst sich unter Erwärmung und Kohlensäure-Entwicklung. Wenn diese aufgehört hat, wird von dem wenigen Ungelösten abgenutscht. Aus dem Filtrat scheidet sich schon im Laufe einer Stunde das Manganiformiat aus. Man saugt die rote Mutterlauge sogleich ab, wäscht mit 90-proz. Ameisensäure, streicht auf Ton und trocknet kurze Zeit über Schwefelsäure.

Schief abgeschnittene, rotbraune Stäbchen. Wird von Wasser unter Abscheidung von Mn₂O₃ + xH₂O, desgleichen von Alkohol, zersetzt. Löst sich dagegen in Essigsäure mit tiefdunkelroter Farbe.

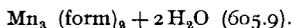
Da sich das Manganiformiat auch in höchst konzentrierter Alkaliformiat-Lösung unter Abscheidung von Mn₂O₃ + xH₂O zersetzt, können keine Verbindungen mit Formiato-Anionen dargestellt werden. Auch Verbindungen mit einem etwaigen Formiato-Kation ließen sich, so wie beim Thoriumformiat, mittels Natriumperchlorats usw. nicht erhalten, da in dieser Lösung das Manganiformiat ebenfalls hydrolytisch gespalten wird.

Das von Christensen zuerst dargestellte Manganiacetat ist ebenfalls rötlich. Da dieses nach einer früheren Untersuchung¹⁹⁾ wahrscheinlich einen Trimangani-acetato-Komplex enthält (wie die Ferriacetate), halten wir es für möglich, daß auch das Manganiformiat so konstituiert ist, zumal sein Wassergehalt für eine solche Formel stimmt:



Zur Bestimmung der Ameisensäure erhitzt man die Verbindung mindestens 1 Stde. mit Natriumcarbonat-Lösung auf dem Wasserbade und schließlich auf freiem Feuer, filtriert und macht in dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat die Ameisensäure-Bestimmung wie immer (siehe Anm. 16).

0.1688, 0.1867 g Sbst.: 0.1181, 0.1313 g Mn₂P₂O₇, 0.2843, 0.1421 g Sbst.: 0.2011, 0.0982 g Mn₂P₂O₇. 0.1823, 0.1526, 0.1197, 0.1398 g Sbst.: 1.2805, 1.0743, 0.8373, 0.9771 g Hg₂Cl₂.



Ber. Mn 27.20, H.CO.O 66.90.
Gef. „ 27.08, 27.37, 27.25, 27.30, „ 66.97, 67.12, 66.69, 66.73.

XII. Basisches Aluminiumformiat.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd in heißer 90-proz. Ameisensäure und dampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut ein. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das basische Formiat aus. Man saugt ab, streicht auf Ton und trocknet über Schwefelsäure.

¹⁹⁾ Weinland und G. Fischer, Z. a. Ch. 120, 166 [1921].

Höchst feines, weißes Pulver, unter dem Mikroskop Körnchen von Stärkeform. Verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

Bei wiederholter Darstellung wurde immer dasselbe Formiat erhalten, so daß man es zweifellos mit einer einheitlichen Verbindung zu tun hat. Sie löst sich in kaltem Wasser mit schwacher Trübung. Versuche, Salze eines vermeintlichen Aluminium-formiato-Kations wie beim Thoriumformiat darzustellen, führten nicht zum Ziel.

Zur Bestimmung der Ameisensäure löst man in reiner verdünnter Natronlauge, macht essigsauer und verfährt wie immer (s. Anm. 16).

0.2845, 0.2875, 0.3355 g Sbst.: 0.0968, 0.0968, 0.1122 g Al_2O_3 . — 0.2351, 0.2423, 0.1987 g Sbst.: 1.4600, 1.4960, 1.2300 g Hg_2Cl_2 .

$\text{Al}(\text{form})_2(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$ (152.1).

Ber. Al 17.82,

H.COÖ 59.17.

Gef. „ 18.04, 17.85, 17.73, „ 59.20, 58.89, 59.02.

Bei dieser Untersuchung erfreuten wir uns der Unterstützung durch den Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

78. Richard Kuhn und Fritz Zumstein:

Über die Konfiguration der Diamino-bernsteinsäuren (II). (Zur Stereochemie des tetraedrischen Kohlenstoffatoms, III.¹)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 7. Januar 1926.)

Durch Spaltung der Dibenzoylverbindung in optisch aktive Antipoden haben wir die leichter lösliche der beiden bekannten α , β -Diamino-bernsteinsäuren als Racemform erwiesen¹). Wie schon erwähnt, liefert die *meso*-Diamino-bernsteinsäure mit überschüssiger konz. Salzsäure glatt ein schwer lösliches Di-chlorhydrat, während die *d*, *l*-Säure unter gleichen Bedingungen in Lösung bleibt und auf Zusatz von Alkohol das Mono-chlorhydrat ausfallen läßt. Das gleiche unterschiedliche Verhalten zeigt sich auch bei der Salzbildung mit Bromwasserstoffsäure. Die *meso*-Säure gibt ein schön krystallisiertes Di-bromhydrat, die *d*, *l*-Säure erst auf Zusatz von Alkohol zur bromwasserstoffsäuren Lösung das Mono-bromhydrat. Es gelingt zwar unter energischen Bedingungen, nämlich beim Einleiten von Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff unter Eiskühlung, auch das Di-chlorhydrat und das Di-bromhydrat der *d*, *l*-Diamino-bernsteinsäure darzustellen. Diese Verbindungen sind jedoch leicht zersetzlich. Frisch bereitet, entspricht die Zusammensetzung des *d*, *l*-Di-chlorhydrats der Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2$, 2 HCl. Beim Aufbewahren im Exsiccator über Natronkalk nimmt jedoch der Chlorgehalt ständig ab. Nach etwa 2 Wochen wurden nur noch 28.02% Cl (statt ber. 32.11%) gefunden, nach etwa 2 Monaten nur noch 25.49%. Das Di-chlorhydrat der *meso*-Säure ist unter gleichen Bedingungen vollkommen beständig. Noch zersetzlicher als das Di-chlorhydrat ist das Di-bromhydrat der *d*, *l*-Säure. Ein Mono-chlorhydrat oder Mono-bromhydrat der *meso*-Säure darzustellen, ist uns trotz zahlreicher Versuche noch nicht gelungen.

¹) I.: B. 58, 919 [1925]; II.: B. 58, 1429 [1925].