

Einwirkung von Kupfer auf 2-Phenyl-4-chlor-chinolin.

1 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin (Schmp. 64<sup>0</sup>) wird, in 6 ccm Nitrobenzol gelöst, mit 1 g Kupferbronze 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des Nitrobenzols und einer Spur unveränderten 2-Phenyl-4-chlor-chinolins durch Wasserdampf wird der Rückstand im Destillationskolben mit verd. Salpetersäure versetzt, von einer harzigen Masse abfiltriert und dem Filtrat konz. Ammoniak im Überschuß zugefügt. Nach 12-stdg. Stehen im Kühlschrank wird der entstandene weiße, flockige Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gut gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Menge dieses dann bei 70<sup>0</sup> schmelzenden, in absol. Alkohol ohne Rückstand löslichen Produktes beträgt 0.3 g. 2-malige Umkrystallisation aus 70-proz. Alkohol liefert 2-Phenyl-chinolin vom Schmp. 83<sup>0</sup>.

Destillation des 2-Phenyl-4-chlor-chinolins über Zinkstaub.

1 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin wird mit 3 g Zinkstaub verrieben, in eine Glasretorte von 30 ccm Fassungsraum eingefüllt, diese Mischung mit 15 g Zinkstaub überschichtet und erhitzt. Das braungefärbte, bald krystallinisch erstarrende, bei 69–70<sup>0</sup> schmelzende Destillat wird mit 10 ccm absol. Alkohol aufgeköcht, das in Alkohol Unlösliche abfiltriert und mit heißem absol. Alkohol gewaschen. Umkrystallisation dieses dann bei 296<sup>0</sup> schmelzenden Produktes (0.04 g) aus 5 ccm Chloroform erhöht den Schmp. auf 303<sup>0</sup>. Eine Probe davon mit der bei der Destillation von 2-phenyl-chinolin-4-carbonsaurem Barium erhaltenen Substanz gemischt, schmilzt bei 303<sup>0</sup>. Aus dem alkohol. Filtrat lassen sich 0.64 g 2-Phenyl-chinolin gewinnen.

Der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh., sei auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Überlassung von für diese und für die vorher mitgeteilte Untersuchung benötigtem Ausgangsmaterial ergebenst gedankt.

#### 487. H. Ley und Th. Temme: Über optisch-aktive Innerkomplexsalze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1926.)

I. Bei Salzen einfacher Amino-säuren mit zweiwertigen Metallen (Cu, Ni, Co) ist man trotz der großen Zahl der dargestellten Verbindungen keinem Isomeriefall geometrischer Art begegnet, der durch plane Anordnung des Moleküls erklärt werden könnte; auf diese Tatsache ist später in anderem Zusammenhange zurückzukommen. Isomeren dieser Art sind aber bei Salzen eines dreiwertigen Metalls, nämlich Kobalt, im Kobaltisalz des Glycins,  $\alpha$ -Alanins und der Picolinsäure als *cis*- und *trans*-Verbindungen aufgefunden<sup>1)</sup>. Bei diesen Innerkomplexsalzen kommt noch ein neues Moment hinzu: Durch die verschiedene Anordnung des Anions . . . . NH<sub>2</sub>.R. CO<sub>2</sub>— um das Zentralatom wird letzteres asymmetrisch; sowohl die *cis*- als

<sup>1)</sup> Die Arbeit gibt den wesentlichen Inhalt einer bei der Phil. Fakultät in Münster eingereichten Dissertation: „Über optisch-aktives N-Methyl-alanin und seine Salze“, (1925).

<sup>2)</sup> Ley und Mitarbeiter, B. 42, 3894 [1909], 45, 372 [1911], 50, 1123 [1917].

auch *trans*-Formen sollten in zwei Spiegelbild-Isomeren möglich sein. Infolge des höchst gesättigten Charakters dieser Komplexe ist ihre direkte Spaltung nach den gewöhnlichen Methoden nicht möglich, die Forderung der Theorie läßt sich aber auf einem Umwege über die Salze optisch-aktiver Aminosäuren prüfen<sup>3)</sup>. Ist der Rest der Aminosäure +R, so sind zwei Salze +Me<sup>III</sup>+R und -Me<sup>III</sup>+R möglich. Die Untersuchung des *d*- $\alpha$ -Alanins in dieser Richtung ergab die Existenz zweier geometrisch-isomerer Kobalt- $\alpha$ -alanine, einer violetten  $\alpha$ - und roten  $\beta$ -Form, an denen die sehr großen Molrotationen bemerkenswert waren, so wurden beobachtet:

$$\alpha\text{-Form } [M]_{\text{rot}} : +1330^{\circ}; \beta\text{-Form } [M]_{\text{rot}} - 472^{\circ}.$$

Auf Grund dieser großen Rotationen wurde schon früher die Ansicht ausgesprochen<sup>3)</sup>, daß sich von den beiden möglichen Formen nur die eine, etwa [+Co + R], gebildet haben könnte, und daß die abnorm hohe Drehung der Asymmetrie des Kobaltatoms zuzuschreiben sei.

Platinkomplexe von hoher Molrotation hat später Smirnow<sup>4)</sup> auf einem dem vorigen ähnlichen Wege erhalten, u. a. durch Einwirkung von *d*-Propylendiamin auf Platin(IV)-chlorid-chlorwasserstoffsäure, wobei ein stark drehender Komplex [Pt(*d*-pn)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> entstand; die Asymmetrie des Platinatoms wird durch Vergleich der Drehungen dieses Komplexes mit anderen Platinkomplexen des Propylendiamins geschlossen, die kein asymmetrisches Zentralatom enthalten können.

Die früheren Versuche wurden später durch einen Befund von Hrn. O. Münnich<sup>5)</sup> vervollständigt, nach dem auch *l*-Alanin zwei isomere Kobaltsalze, ein violettes und ein rotes, bildet, die im Vergleich mit den *d*-Salzen spiegelbild-isomer sind; wir fanden:

$$\begin{array}{ll} \text{für violettes } l\text{-Alanin-kobalt } [M]_{\text{rot}} : & -1315^{\circ}, \\ \text{„ rotes „ „ } [M]_{\text{rot}} : & +475^{\circ}. \end{array}$$

Die geringen Unterschiede zwischen der *d*- und *l*-Verbindung sind zweifellos auf Versuchsfehler zurückzuführen.

Inzwischen hat sich auch Lifschitz<sup>6)</sup> gelegentlich seiner interessanten Untersuchungen über den Cotton-Effekt bei farbigen Komplexverbindungen mit optisch-aktiven Innerkomplexen beschäftigt und ist zu ähnlichen Resultaten wie Smirnow gelangt<sup>7)</sup>. Bemerkenswert ist der Befund, daß bei der Einwirkung von Kobalt(III)-hydroxyd auf *d*-Alanin die beiden theoretisch möglichen Salze [+Co + R] = A und [-Co + R] = A' entstehen; es wurden seinerzeit die Versuche nur mit bescheidenen Quantitäten *d*-Alanins ausgeführt; der Versuch soll in Anbetracht der Wichtigkeit dieser Synthese mit größeren Materialmengen wiederholt werden. Aus der Rotationsdispersion für das Salz (A + A') folgt nach Lifschitz weiter, daß auch für diesen „komponentenaktiven“ Komplex (A + A') der Cotton-Effekt eigentümlich ist, und damit tritt das Innerkomplex-System in einen vorläufig theoretisch schwer erklärbaren Gegensatz zu dem der gewöhnlichen Komplexsalze.

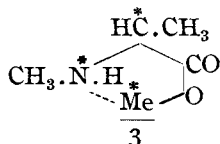
II. In Anbetracht der beim Kobalt-*l*-alanin aufgefundenen Isomeriefälle hatte es für uns ein Interesse, die Versuche auf das optisch-aktive

<sup>3)</sup> Ley und Ficken, B. 50, 1123 [1917].    <sup>4)</sup> Helv. 3, 177 [1920].

<sup>5)</sup> Dissertation, Münster 1919.    <sup>6)</sup> Ph. Ch. 105, 27 [1823], 114, 485 [1925].

<sup>7)</sup> Hr. Lifschitz hat offenbar völlig übersehen, daß ich mich mit den optisch-aktiven Alanin-kobaltverbindungen beschäftigt und die hohen Rotationen mit der Asymmetrie des Metalls in Beziehung gesetzt hatte.    Ley.

*N*-Methyl-alanin auszudehnen, insbesondere die Frage zu untersuchen, ob auch hier den Salzen die hohen Molrotationen eigen sind. Im Molekül der Salze ist durch den Eintritt des Methyls noch ein weiteres Asymmetrie-Element, nämlich der Stickstoff, hinzugetreten, wie aus der Formel:



ersichtlich ist; dabei wird auch bei dem dritten Asymmetrie-Element die tetraedrische Anordnung der vier Valenzen angenommen und die Komplex-Valenz N...Me<sub>3</sub> mit den drei Hauptvalenzen als gleichwertig betrachtet<sup>8)</sup>. Bei der Bildung des Salzes, d. h. dem Aufbau des Oktaeders, konnte das vorhandene asymmetrische Kohlenstoffatom sowohl auf das Metall- als auch das Stickstoffatom orientierend einwirken. Die Zahl der hier möglichen Isomeren ist groß, wenn man bedenkt, daß allein 2<sup>3</sup> = 8 „vollständig aktive“<sup>6)</sup> Formen auftreten können, deren jede in einer *cis*- und *trans*-Konfiguration möglich ist.

Wider Erwarten stellten sich der Reindarstellung des Kobaltisalzes des *N*-Methyl-alanins bei der Umsetzung der Säure mit reaktionsfähigem Kobalt-hydroxyd und Carbonato-tetrammin-salz große Schwierigkeiten entgegen, es wurde nur in Form einer roten, lackartigen Masse erhalten, die in Wasser leicht löslich ist. Wegen dieser Eigenschaften wurde auch von einer Analyse Abstand genommen; es konnte aber festgestellt werden, daß die Lösungen beträchtliches Drehungsvermögen aufweisen. Ähnliche Beobachtungen wurden schon vor längerer Zeit bei der *d*-Asparaginsäure gemacht, deren Kobaltisalz niemals in krystalliner Form, sondern stets als lackartige, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Masse erhalten wurde; das Drehungsvermögen der Lösung ist bedeutend und von ähnlicher Größenordnung wie das des Alanin-kobalts<sup>9)</sup>.

III. Das wertvolle Material haben wir ferner noch für einige Versuche mit Cupri- und Platosalzen des aktiven *N*-Methyl-alanins verwendet mit Rücksicht auf die Frage, ob auch bei Salzen zweiwertiger Metalle extrem hohe Molrotationen auftreten können, die auf eine mit dem Metallatom zusammenhängende Molekül-Asymmetrie schließen lassen.

Die Frage, ob den Komplexen vierzähliger Metalle und damit auch deren Innerkomplexen plane oder tetraedrische Konfiguration zukommt, ist neuerdings wiederholt erörtert. Auf Grund des Fehlens geometrisch-isomerer Formen bei den Cuprisalzen der Amino-säuren ist schon vor längerer Zeit<sup>10)</sup> auf die Möglichkeit hingewiesen, daß den Salzen ein tetraedrischer

<sup>8)</sup> Meisenheimer, A. **438**, 217.

<sup>9)</sup> Dissertation Hegge, Münster 1914; vergl. B. **48**, 70 [1915]. Die Beobachtung wurde nicht besonders veröffentlicht. Neuerdings ist die gleiche Beobachtung von Lifschitz, Ph. Ch. **114**, 485, publiziert, der für das Salz auch eine Formel aufstellte.

<sup>10)</sup> Dissertation O. Münnich, Münster 1919; es heißt dort: „in allen anderen Fällen (nämlich der Innerkomplexsalze zweiwertiger Metalle) scheint nur eine Form existenzfähig zu sein. Möglicherweise sind deshalb gewisse Innerkomplexsalze zweiwertiger Metalle nicht plan, sondern tetraedrisch konstituiert (folgt Figur), so daß auch hier wie bei den Kobaltisalzen optisch-isomere Formen zu erwarten wären.“

Bau zukommen könnte und sie in einer *d*- und *l*-Form existierten. Auch Lifschitz<sup>11)</sup> hat gelegentlich seiner Untersuchungen über das Auftreten des Cotton-Effektes beim *d*-Alanin-kupfer mit der Molekular-Asymmetrie des Metalls und damit der tetraedrischen Konfiguration derartiger Salze gerechnet.

Ferner hat Reihlen<sup>12)</sup> die Existenz der von Schlesinger<sup>13)</sup> entdeckten isomeren Cuprisalze von Polymethylen-bis-iminosäuren, in denen letzterer *cis*- und *trans*-Formen vermutete, durch die Annahme tetraedrischer Lagerung der vier, durch Haupt- und Nebervalenzen gebundenen Gruppen erklärt. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß Reihlen<sup>14)</sup> die Wernersche *cis*- und *trans*-Isomerie beim Dichloro-diammin-platin auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen in flüssigem Ammoniak im Sinne einer Polymerie deutet, so daß auch beim koordinativ vierwertigen Platin eine *cis-trans*-Isomerie nicht in Frage kommen soll.

Wenn wir diese Auffassungen Reihlens auch durchaus für wahrscheinlich halten<sup>10)</sup>, so ist doch zu berücksichtigen, daß der Befund der Molekulargewichts-Bestimmung auch so gedeutet werden kann, daß flüssiges Ammoniak auf die an sich monomere *trans*-Form stark assoziierend wirken könnte, nicht jedoch auf die bisher als *cis*-Verbindung angesprochene Form, da doch mit einem spezifischen Einfluß des Mediums auf den Assoziationszustand des gelösten Stoffs zu rechnen ist.

In diesem Zusammenhange ist auch an die von Dickinson<sup>15)</sup> durchgeführte röntgenographische Untersuchung des Kalium-plato-chlorids,  $K_2[PtCl_4]$ , zu erinnern, die ergeben hat, daß die vier Chloratome (ähnlich wie in den entsprechenden Palladiumverbindungen) in einer Ebene um das Zentralatom angeordnet sind. Wenn somit die Messungen und Rechnungen Dickinsons richtig sind, so wäre damit die Existenz plankonfigurierter Komplexe  $[MeX_4]^{2-}$  ebenso wahrscheinlich gemacht, wie man in dem bekannten röntgenspektroskopischen Befunde Scherrers<sup>16)</sup> beim Kalium-platin-chlorid,  $K_2[PtCl_6]$ , eine Stütze für den oktaedrischen Bau des Komplexes  $[PtCl_6]^{2-}$  erblickt. Die Verhältnisse können deshalb wohl nicht eher als geklärt betrachtet werden, bis die Spaltung racemischer Komplexe 4-zähliger bivalenter Metalle gelungen<sup>17)</sup> oder der Nachweis erbracht ist, daß Innerkomplexe wie die Cuprisalze optisch-aktiver Amino-säuren (Cu-*d*-Alanin) entsprechend den Kobaltsalzen dieser Säuren Verbindungen darstellen, in denen die Aktivität auf beide Zentren (Kohlenstoff und Metall, Cu) zurückzuführen ist.

Von dem schon von Gansser erhaltenen Cuprisalz des *d,l*-*N*-Methylalanins konnte ein Isomeres nicht erhalten werden, auch das Kupfersalz des

<sup>11)</sup> Ph. Ch. **114**, 490 [1925]. <sup>12)</sup> Z. a. Ch. **151**, 71 [1926].

<sup>13)</sup> B. **58**, 1877 [1925]. <sup>14)</sup> Reihlen und Nestle, A. **447**, 211 [1926].

<sup>15)</sup> R. G. Dickinson, Am. Soc. **44**, 2404 [1922]; vergl. K. Becker, Röntgenstrahlen, Sammlung Vieweg, S. 54.

<sup>16)</sup> Literatur siehe bei P. P. Ewald, Krystalle und Röntgen-Strahlen.

<sup>17)</sup> Über Versuche hierzu siehe Rosenheim und Händler, B. **57**, 1387 [1926]; in dieser Arbeit ist folgender Passus irreführend: „diese Möglichkeit (eine Pt(II)-Verbindung in optisch-aktive Isomere zu spalten) erscheint auch nach dem Befunde von Reihlen und Nestle um so weniger ausgeschlossen, als die *cis*-Form, die allein zur Darstellung spiran-artiger Komplexe geeignet ist, monomer ist . . . . Wenn man die übliche tetraedrische Konfiguration auch für die von Rosenheim untersuchten Verbindungen zu Grunde legt, so fällt doch der Unterschied zwischen *cis*- und *trans*- fort.

*d*-*N*-Methyl-alanins existiert nach unseren, mit allerdings nicht sehr reichlichen Materialmengen vorgenommenen Versuchen nur in einer Form; es ist wesentlich leichter löslich als die Racemform, was übrigens auch bei der optisch-aktiven und der Racemform des Alanin-kupfers beobachtet wurde. Bemerkenswert ist der Drehungsumschlag; die Cuprisalze des *N*-Methyl-alanins drehen in entgegengesetzter Richtung wie die freien Säuren: eine Säure, die aus dem Kupfersalz von der Drehung  $[\alpha]_{\text{blau}} = -34.11^{\circ}$  gewonnen war, zeigte die Drehung  $[\alpha]_{\text{D}} = +7.92^{\circ}$ ; eine aus dem Cuprisalz  $[\alpha]_{\text{blau}} = +29.09^{\circ}$  isolierte Säure besaß die Drehung  $[\alpha]_{\text{D}} = -5.78^{(18)}$ .

Beim *d*-Alanin ist ein derartiger Vorzeichen-Wechsel für die Drehung von Säure und Cuprisalz nicht beobachtet; eine aus *d*-Alanin bereitete Probe des Kupfersalzes zeigte die Drehung  $[\alpha]_{\text{blau}} = +12.48^{\circ}$ .

Ammoniak beeinflußt die Rotation des *N*-Methyl-alanin-kupfers äußerst stark in dem Sinne, daß mit steigender Konzentration an Ammoniak die ursprüngliche Rechtsdrehung sich vermindert, durch Null hindurchgeht und zu stark negativen Werten ansteigt, um bei weiterem Ammoniak-Zusatz wieder abzunehmen. Ein analoges Verhalten wurde beim Cuprisalz des *d*-Alanins gefunden, wie im Versuchsteil näher ausgeführt wird. Dieser auffällige Einfluß des Ammoniaks auf die Drehwerte der Cuprisalze hängt, wie bald zu veröffentlichende Messungen des Hrn. Topp erwiesen haben, mit der Bildung neuer dissoziierter Komplexe in der Lösung zusammen, wobei Ionen wie  $[\text{CuR}(\text{NH}_3), (\text{H}_2\text{O})]^+$ ,  $[\text{CuR}(\text{NH}_3)_2]^+$  oder ähnliche gebildet werden, wo R das Anion der Amino-säure bedeutet.

Es wäre nun möglich, daß der Rotationswechsel beim Übergang des äußerst schwach drehenden *N*-Methyl-alanins in das Cuprisalz von beträchtlichem Rotationsvermögen mit der Betätigung eines zweiten Asymmetrie-Elementes in Beziehung stände, und als solches könnte das Kupferatom in Frage kommen. Auch das eigenartige Verhalten des Kupfersalzes gegenüber Ammoniak könnte mit dem Verluste der Asymmetrie des Metalls beim Übergang von  $[\text{CuR}_2] \rightarrow [\text{RCu}(\text{NH}_3)_2]^+$  in Verbindung stehen, denn in dem letzten Komplex ist die Asymmetrie des Zentralatoms nicht mehr vorhanden. Selbstverständlich handelt es sich hier vorläufig lediglich um Hypothesen<sup>19)</sup>, die durch weitere Versuche zu prüfen sind<sup>20)</sup>.

Ferner wurde der Platinkomplex  $\text{K}[\text{PtCl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N})]^{21)}$  dargestellt, der in gleichem Sinne dreht wie der aktive Bestandteil.

<sup>18)</sup> Für blaues Licht entsprechend mehr; siehe hierzu auch Fußnote 20.

<sup>19)</sup> denn derartige Drehungswechsel können bei der enormen Empfindlichkeit der Rotation gegenüber konstitutiven Einflüssen auch durch andere Umstände bedingt sein; auch sind Vorzeichen-Wechsel beim Übergang eines optisch-aktiven Neutralteils in den Komplex in Fällen beobachtet, bei denen Asymmetrie des Zentralatoms ausgeschlossen ist ( $[\text{pn} - [\text{PtCl}_2, 2l\text{-pn}]]$ , Tschugaeff, B. **40**, 3464 [1907], **42**, 57 [1909]).

<sup>20)</sup> Dazu ist auch erforderlich, die Messungen der Rotation nicht auf den willkürlichen Wert der Wellenlänge größter Durchlässigkeit zu beschränken, sondern, wie Lifschitz das getan hat, die Rotationsdispersion zu messen. Bei der enorm starken Absorption der untersuchten Cuprisalze des *N*-Methyl-alanins war uns das mangels geeigneter starker monochromatischer Lichtquellen nicht möglich.

<sup>21)</sup> Derartige Komplexe sind früher von Ley und Ficken, B. **45**, 347 [1912], erhalten.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der optisch-aktiven Formen des *N*-Methylalanins<sup>22)</sup> gelang durch Synthese aus optisch-aktiver  $\alpha$ -Brom-propionsäure und Methylamin; erstere Säure wurde nach der von Ramberg<sup>23)</sup> angegebenen Methode mit einer kleinen Abänderung gewonnen: 300 g  $\alpha$ -Brom-propionsäure, in 200 ccm Aceton gelöst, wurden allmählich mit 350 g Cinchonin versetzt. Die Verwendung eines Überschusses an Cinchonin bedingt ein leichteres Auskrystallisieren des Salzes der Linkssäure, das sich bei Abkühlung der Lösung durch Eis in krystalliner Form abscheidet. Das Salz wurde durch überschüssige Schwefelsäure (1 : 3) zersetzt, in Äther aufgenommen und ergab bei der weiteren Behandlung 145 g einer Säure (Sdp. 103–105°, 15 mm), die im 1-dcm-Rohr um 10° nach links drehte.

Das Cinchonin-Salz der *d*-Säure bildete ein dickes Öl, das, in gleicher Weise behandelt, 150 g einer um 8° nach rechts drehenden Säure lieferte. Die weitere Verarbeitung geschah durch fraktionierte Auskrystallisation der racemischen Säure nach Ramberg; wir kamen zu Säuren mit der Drehung  $\pm 39^\circ$  und  $-41^\circ$ . Die Einwirkung auf Methylamin erfolgte bei niedriger Temperatur: Zu einem Überschuß von 33-proz., gut mit Eis gekühlter Methylamin-Lösung (etwa 3 Mole  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ ) wurde die Säure langsam zutropfen gelassen, die Reaktionsflüssigkeit blieb zunächst noch einige Stunden bei 0°, dann etwa 8 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen. Zwecks Spaltung des entstandenen Methylamids wurde die Lösung 2-mal mit einem Überschuß von gefällttem Bleihydroxyd zur Trockne verdampft, nach Verdünnen mit Wasser und Filtration durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit und die Säure durch Kochen mit frisch gefällttem Kupferoxyd in ihr Cuprisalz verwandelt. Zur Trennung der aktiven von der gebildeten Racemverbindung wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß die Löslichkeit der letzteren wesentlich geringer ist als die der ersteren. Durch fraktionierte Krystallisation ließ sich das Material in eine Reihe von Fraktionen mit zunehmend höherem Drehungsvermögen zerlegen, wie eine kleine Tabelle zeigen soll:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
g .....	2.0204	2.0164	2.018	1.9744	1.914	1.818	1.936
$\alpha$ .....	0.0° (?)	0.22°	0.47°	0.54°	0.58°	0.64°	0.70°
$[\alpha]_{\text{blau}}$ .....	0	10.9°	23.3°	27.4°	30.3°	35.2°	36.1°

g bedeutet die in 100 ccm Wasser gelöste Menge,  $\alpha$  und  $[\alpha]$  die absolute Drehung im 1-dcm-Rohr bzw. spez. Drehung für blaues Licht.

Das Kupfersalz mit der Drehung  $[\alpha]_{\text{blau}} = +35.2^\circ$  diente zur Analyse.

0.5754 g Subst.: 0.1520 g CuO, 0.0685 g H<sub>2</sub>O.

$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 20.93, H<sub>2</sub>O 11.86. Gef. Cu 21.09, H<sub>2</sub>O 11.90.

Außer durch den Krystallwasser-Gehalt, unterscheidet sich das aktive Salz auch im Äußeren vom Racemkörper<sup>22)</sup>: während letzterer in dünnen, hellblauen Schuppen krystallisiert, bildet das aktive Salz tief indigoblaue Krystalle, die bis 1/2 cm lang werden können. Die wahrscheinlich pleochroitischen Krystalle sind stark doppelbrechend und, soweit unter dem Mikroskop zu erkennen ist, monoklin. Das Kupfersalz der *d*-Säure wurde in

<sup>22)</sup> Über *rac.* *N*-Methylalanin und Salze siehe Lindenberg, J. pr. [2] **12**, 246; Gansser, H. **61**, 264. <sup>23)</sup> A. **349**, 324 [1906].

gleicher Weise isoliert, die Drehung der offenbar noch nicht völlig reinen Substanz betrug:  $[\alpha]_{\text{blau}} = -34.1^{\circ}$ .

Aus den Cuprisalzen wurde durch Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff, Kochen der filtrierten Lösung mit Tierkohle und Zugabe von Alkohol und Äther aus der konz. Lösung die aktive Säure gewonnen, die sich in feinen, gips-ähnlich aussehenden Krystallnadeln ausscheidet. Wasserfrei schmilzt und sublimiert die Säure unter Zersetzung bei  $274^{\circ}$ , während bei der inaktiven Säure der Schmp.  $265^{\circ}$  beobachtet wurde.

Die *l*-Säure (bei  $105^{\circ}$  getrocknet) wurde analysiert.

20.435 mg Sbst.: 34.455 mg  $\text{CO}_2$ , 15.93 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 6.995 mg Sbst.: 0.882 ccm N ( $20^{\circ}$ , 722 mm).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 46.56, H 8.80, N 13.59. Gef. C 46.00, H 8.72, N 13.85.

Drehung der freien Säure, *l*-Säure (aus Cuprisalz:  $[\alpha]_{\text{blau}} = +35.2^{\circ}$ ),  $[\alpha]_{\text{rot}} = -5.1^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{gelb}} = -6.85^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{grün}} = -7.84^{\circ}$ . 1.039 g Säure in 100 ccm.

*d*-Säure (aus Cuprisalz  $[\alpha]_{\text{blau}} = -34.11^{\circ}$ ): 0.2652 g in 10 ccm Wasser:  $[\alpha]_{\text{gelb}} = +7.92^{\circ}$  <sup>24)</sup>.

Chlorhydrat der Linkssäure, durch Auflösen der Säure in der berechneten Menge Salzsäure, 4.1588 g Säure in 100 ccm.

$[\alpha]_{\text{rot}} = -6.25^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{gelb}} = -11.3^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{grün}} = -13.2^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{blau}} = -14.9^{\circ}$ .

Natriumsalz der Linkssäure in analoger Weise erhalten, 4.1588 g in 100 ccm.

$[\alpha]_{\text{rot}} = -2.4^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{gelb}} = -3.61^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{grün}} = -4.3^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{blau}} = -5.5^{\circ}$ .

Folgende Tabelle gibt die Beeinflussung der Drehung des Cuprisalzes des *N*-Methyl-alanins durch Ammoniak von variabler Konzentration *c* wieder (0.909 g Cu-Salz in 100 ccm).

<i>c</i>	0	0.079	0.136	0.211	0.26	0.475	0.951	4.755	6.34 mol.
$[\alpha]_{\text{blau}}$	+30.8 <sup>o</sup>	+13.2 <sup>o</sup>	-1.2 <sup>o</sup>	-2.2 <sup>o</sup>	-9.9 <sup>o</sup>	-16.5 <sup>o</sup>	-24.2 <sup>o</sup>	-18.4 <sup>o</sup>	-7.7 <sup>o</sup>

Ein analoger Versuch mit Kupfer-*d*-alanin ergab Folgendes (0.4936 g in 100 ccm):

<i>c</i> . . . . .	0	0.475	0.950	4.755	6.34 mol.
$[\alpha]_{\text{blau}}$ . . . . .	+14.19 <sup>o</sup>	-24.31 <sup>o</sup>	-32.41 <sup>o</sup>	-12.15 <sup>o</sup>	-10.13 <sup>o</sup>

Platinverbindung: Zu einer möglichst konz. Lösung von 1 Mol. Kaliumplatinchlorür wurden etwa 2 Mole aktive Säure zugegeben und ungefähr 3 Stdn. erwärmt, wobei ein Teil des Platins reduziert wurde; aus der Lösung schieden sich schön ausgebildete, gelbliche Krystalle aus.

0.4845 g Sbst.: 0.2333 g Pt, 0.1068 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{K}[\text{PtCl}_2, \text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2]$ . Ber. Pt 47.92, K 9.60. Gef. Pt 48.15, K 9.89.

Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die wäßrige Lösung dreht gleichsinnig mit der Säure.

1.96 g in 100 ccm:  $[\alpha]_{\text{rot}} = -12.7^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{gelb}} = -16.76^{\circ}$ .

Auch ein analoges Salz des *d*-Alanins ist leicht darstellbar.

Das normal zusammengesetzte Nickelsalz bildet blaue, in Wasser schwer lösliche Krystalle.

#### Anhang: Kobaltsalze des *d*- und *l*-Alanins.

Das *l*-Alanin wurde nach der Methode von E. Fischer<sup>25)</sup>, vom Benzoylalanin ausgehend, durch Spaltung mit Brucin in schlechter Ausbeute erhalten

<sup>24)</sup> Es ist bemerkenswert, daß die am Stickstoff methylierte Amino-propionsäure eine wesentlich größere Rotation besitzt, als Alanin, für das E. Fischer, B. 40, 3721 [1907], 32, 2457 [1899], +2.7<sup>o</sup> bzw. -2.5<sup>o</sup> fand. <sup>25)</sup> B. 32, 2451 [1899].

und war seiner Drehung entsprechend rein. Die Darstellung der aktiven Salze geschah wie früher genau beschrieben. 6 g Chlorhydrat des *l*-Alanins (aus dem mit Silberoxyd die Säure in Freiheit gesetzt wurde) lieferten 4.5 g Gemisch von rotem und violetter Kobalti-*l*-Alanin, aus dem 1.7 g rotes und 1.5 g violettes Salz in reinem Zustande isoliert werden konnten. Die neuen Isomeren stimmen mit denen aus *d*-Alanin vollständig überein.

0.1728 g rotes Salz (I): 0.0318 g Co. — 0.2072 g violettes Salz (II): 0.0376 g Co.  
Co(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>. Ber. Co 18.27. Gef. Co I 18.41, II 18.15.

Die Drehung wurde wie früher in 50-proz. Schwefelsäure bestimmt und betrug für die 0.02-mol. Lösung (0.626 g in 100 ccm) und 1 dcm ( $\lambda$  etwa 0.666  $\mu$ ): rotes Salz: +0.95°, violettes Salz -2.63°. Daraus berechnet sich die Molrotation ( $[M] = M \cdot [\alpha]_{100}$ ):

$[M]_{\text{rot}} = +475^\circ$  für rotes Salz,

$[M]_{\text{rot}} = -1315^\circ$  für violettes Salz.

Zum Vergleich wurden auch noch die Kobaltisalze des *d*-Alanins dargestellt, die Werte sind entsprechend -480° und +1330°, während früher<sup>26)</sup> für die Salze des *d*-Alanins -472° und +1330° gefunden wurde.

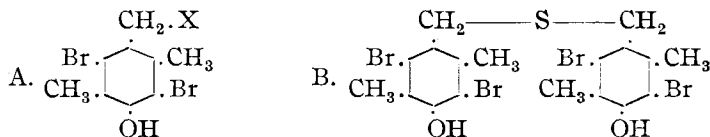
Für den äußerst gesättigten Charakter dieser Salze spricht u. a. die Tatsache, daß die Rotationen der Lösungen in 50-proz. Schwefelsäure, Wasser und in 10-proz. Ammoniak nur unwesentlich verschieden sind.

Die Beobachtung der Rotationen für rotes, grünes und blaues Licht wurde aus Mangel an einem lichtstarken Monochromator mit Hilfe der Landolt'schen Filter vorgenommen; die optischen Schwerpunkte sind etwa 0.666, 0.533 und 0.448  $\mu$ .

#### 438. K. v. Auwers und Ph. Bullmann: Über den Einfluß von Kern-Substituenten auf Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen.

(Eingegangen am 9. Oktober 1926.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> wies der eine von uns darauf hin, daß die Chemie der sogen. „Pseudo-phenole“ und ihrer Umwandlungsprodukte reiches Material für Studien über Valenz-Beanspruchung liefere; gleichzeitig wurde an einigen Beispielen gezeigt, daß Haftfestigkeit nicht als alleiniges Maß für Affinitäts-Verbrauch angesehen werden dürfe, da die übliche Verknüpfung beider Begriffe unter Umständen zu Widersprüchen führe. Unter anderem



wurde hervorgehoben, daß die große Reaktionsfähigkeit von Halogenen (X) in Verbindungen wie A darauf schließen lasse, daß die substituierte Phenylgruppe einen ungewöhnlich großen Teil der Affinität des Kohlenstoff-Atoms

<sup>26)</sup> Ley und Ficken, B. 50, 1136 [1917].

<sup>1)</sup> B. 57, 1051 [1924].