

wird mit 80 ccm Wasser und 11 ccm konz. Salzsäure zerlegt. Von den beiden sich hierbei bildenden Schichten wird die ätherische abgehoben und die wäßrige 2-mal mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung (samt den Auszügen), welche alles Triphenylphosphin enthält, werden zuerst der Äther, dann in kleiner Menge gebildete, flüchtige, unangenehm riechende Nebenprodukte und schließlich etwa 0.7 g Diphenyl im Wasserstoff-Strom abdestilliert. Der zurückgebliebene, bis 285° nicht übergehende, ölige Rückstand krystallisiert nach dem Erkalten restlos beim Impfen mit Triphenylphosphin. Ausbeute an Rohprodukt 10.3 g (90% d. Th.); 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, wog die schneeweiße Substanz 8.7 g (76% d. Th.) und besaß den Schmp. 79.5⁹⁾.

140. Karl Josephson: Monoacyl-Derivate der Chinasäure. (II. Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 19. März 1928.)

In einer vorausgegangenen Mitteilung über Monoacyl-Derivate der Chinasäure¹⁾ habe ich hervorgehoben, daß in dem Aceton-Chinid (Aceton-Chinasäure-lacton) von H. O. L. Fischer²⁾ ein ausgezeichnetes Material vorliegt, um Verbindungen der Chinasäure zu erhalten, welche durch Kupplung des in 4-Stellung zur Carboxylgruppe der Chinasäure stehenden Hydroxyls mit anderen Gruppen und besonders mit Acylgruppen entstanden sind. So hatte z. B. die Kupplung des Aceton-Chinids mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin zu einem Aceton-4-Benzoyl-chinid geführt, und durch Erwärmen dieser Verbindung mit verd. Säuren konnte, wie an anderer Stelle beschrieben wurde³⁾, der Aceton-Rest leicht abgespalten werden, wodurch das 4-Benzoyl-chinasäure-lacton (Benzoyl-chinid) erhalten wurde.

Die ersten Versuche zur weiteren Bearbeitung dieses Lactons zwecks Gewinnung der 4-Benzoyl-chinasäure waren insofern weniger erfolgreich, als bei den Versuchen, den Lacton-Ring durch verd. Alkali aufzuspalten, ohne gleichzeitige Verseifung der Benzoylbindung, die Ausbeuten an Benzoyl-chinasäure gerade wegen dieser störenden Nebenreaktion sehr schlecht waren. Auch P. Karrer und K. P. Link⁴⁾ haben in einer inzwischen erschienenen Arbeit mitgeteilt, daß bei der alkalischen Verseifung des von ihnen in ganz entsprechender Weise wie das von mir dargestellte Benzoyl-chinasäure-lacton gewonnenen 4-Anisoyl-chinids die Ausbeute an reiner Anisoyl-chinasäure gering ist; sie betrug bei einem Versuch ca. 17% d. Th. und hielt sich bei drei anderen unter 10%.

Außerordentlich viel zweckmäßiger ist es, wie ich gefunden habe, den Lacton-Ring des Benzoyl-chinids durch saure Verseifung aufzuspalten. Durch

⁹⁾ Nach Michaelis und Soden (Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, S. 1658): Schmp. 79°

¹⁾ K. Josephson, B. **60**, 2270 [1927].

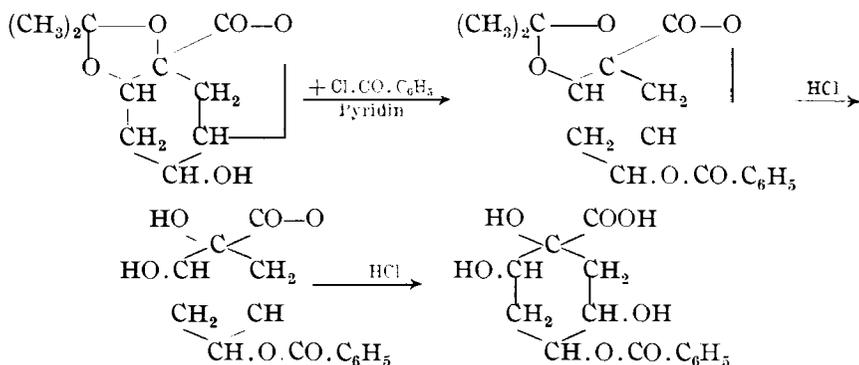
²⁾ B. **54**, 75 [1921], **60**, 485 [1927].

³⁾ K. Josephson, Ark. Kemi, Mineral Geol. **9**, Nr. 39 [1927]; Ref. C. **1927**, II 925.

⁴⁾ Helv. chim. Acta **10**, 794 [1927].

Innehalten bestimmter Bedingungen gelingt es unschwer, in dieser Weise den Lacton-Ring aufzuspalten, ohne daß eine nennenswerte Abspaltung von Benzoesäure eintritt. Hierdurch ist es mir gelungen, in einer Operation und mit guter Ausbeute das Aceton-Benzoyl-chinid direkt zur 4-Benzoyl-chinasäure zu verseifen.

Der zur 4-Benzoyl-chinasäure führende Reaktionsweg gestaltet sich also folgendermaßen:



Daß keine Acyl-Wanderung während der Verseifungsprozesse eingetreten ist und somit der gewonnenen Benzoyl-chinasäure tatsächlich die angegebene Formulierung mit dem Benzoylrest in 4-Stellung zur Carboxylgruppe zukommt, geht aus einem Versuch hervor, die Benzoyl-chinasäure zu reacetonisieren. Nach der Behandlung der synthetisch gewonnenen Benzoyl-chinasäure mit 1,5% HCl enthaltendem, trockenem Aceton wurde nämlich das Aceton-Benzoyl-chinasäure-lacton von mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmenden Eigenschaften zurückgewonnen.

Die 4-Benzoyl-chinasäure krystallisiert aus wäßriger Lösung in schönen Prismen, welche nach dem Trocknen an der Luft noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Durch Trocknen bei 100° wird die Säure leicht wasser-frei erhalten und zeigt dann den Schmp. 188° (korr.). Dieses Chinasäure-Derivat dürfte eine der leichtest zugänglichen Verbindungen darstellen, welche durch Besetzung der Hydroxylgruppe in 4-Stellung zur Carboxylgruppe mit einem leicht abspaltbaren Rest entstanden sind und hierdurch von etwas allgemeinerer Bedeutung sein. So dürfte durch Methylierung der Verbindung und nachfolgende Abspaltung der Benzoylgruppe die 1,3,6-Trimethoxy-4-oxycyclohexan-1-carbonsäure, welche Verbindung bei Konstitutions-Ermittlungen gewisser Chinasäure-Derivate von Wert sein kann, ziemlich leicht darstellbar sein.

In ganz entsprechender Weise wie zur 4-Benzoyl-chinasäure gelangt man zur 4-Cinnamoyl-chinasäure nach Kupplung des Aceton-Chinids mit Zimtsäure-chlorid. Die Behandlung des schon in der vorigen Mitteilung kurz beschriebenen Aceton-Cinnamoyl-chinasäure-lactons mit Salzsäure in Aceton-Wasser-Lösung liefert das 4-Cinnamoyl-chinasäure-lacton (4-Cinnamoyl-chinid). Auch bei dieser Verbindung erfolgt die Aufspaltung des Lacton-Ringes sowohl bei Alkali- wie bei Säure-Behandlung. Die letztere Methode ist ebenso wie im Falle der entsprechenden Benzoylverbindung die zweckmäßigste. Die 4-Cinnamoyl-chinasäure, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O})^4$

$(\text{HO})_3^{1,3,6}\text{C}_6\text{H}_7(\text{COOH})^1$, welche besonders mit Rücksicht auf ihre Beziehung zur Chlorogensäure ([3'.4'-Dioxy-cinnamoyl]-chinasäure, mit noch nicht bekannter Stellung des Kaffeesäure-Restes) von Interesse ist, zeigte denselben Schmelzpunkt wie die entsprechende Benzoylverbindung (188°). Sie erwies sich jedoch im Gegensatz zu dieser für polarisiertes Licht als schwach rechtsdrehend.

Im experimentellen Teil wird außer der Darstellung und den Eigenschaften der oben erwähnten Verbindungen auch die Gewinnung der bisher unbekanntes Aceton-4-Acetyl- und -4-Carbäthoxy-chinasäure-lactone beschrieben.

Versuche zur Konstitutions-Ermittlung der Chlorogensäure und Synthese der 4-[3'.4'-Dioxy-cinnamoyl]-chinasäure sind in Angriff genommen; jedoch scheint die Kupplung des Aceton-Chinids mit dem Kaffeesäure-Rest unter Anwendung des Diacetyl-kaffeesäurechlorids weniger glatt zu verlaufen.

Beschreibung der Versuche.

Benzoylierung des Aceton-Chinids.

Die Einführung des Benzoylrestes in das Aceton-Chinid geschah in der an anderer Stelle beschriebenen Weise durch Kupplung mit Benzoylchlorid in trockner Pyridin-Lösung. Bei Anwendung ganz trockner Reagenzien wird die Ausbeute sehr gut.

10 g Aceton-Chinid, in 30 ccm trockenem, frisch destilliertem Pyridin gelöst, wurden mit 13 g Benzoylchlorid unter Kühlung versetzt. Am folgenden Tage wurde die Reaktionsmischung in Wasser eingegossen und die ausgeschiedene, bald krystallinisch gewordene Substanz 2-mal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an ganz reiner Substanz (Schmp. 140°) 12 g, entspr. 81% d. Th., ber. auf die angewandte Menge des Aceton-Chinids.

4-Benzoyl-chinid und 4-Benzoyl-chinasäure.

Bei früheren Versuchen, den Aceton-Rest abzuspalten, habe ich nach Lösung der Substanz in Alkohol die Hydrolyse mit 15-proz. Schwefelsäure durchgeführt. Bei den neuen Versuchen wurde in Aceton-Wasser-Lösung gearbeitet und die Hydrolyse mit Salzsäure vorgenommen. Im Folgenden wird ein Versuch zur direkten Darstellung der 4-Benzoyl-chinasäure aus dem Aceton-Benzoyl-chinid beschrieben.

5.3 g Aceton-Benzoyl-chinid wurden bei 55° in 40 ccm Aceton gelöst und zu dieser Lösung 20 ccm auf 55° vorgewärmter 4-n. Salzsäure hinzugesetzt. Die Lösung wurde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade auf 55° gewärmt. Nach 40 Min. wurden weitere 20 ccm 4-n. Salzsäure hinzugefügt und das Erwärmen noch 40 Min. fortgesetzt. Die Lösung habe ich dann unter vermindertem Druck bis auf 50 ccm eingedunstet und bei 55° rasch filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats krystallisierte 1 g Benzoyl-chinid aus. Nach dem Filtrieren der schließlich auf 0° abgekühlten Lösung wurde die Flüssigkeit auf Zimmer-Temperatur angewärmt. Die Benzoyl-chinasäure begann hiernach bald, sich in schönen Prismen abzuscheiden. Die Krystalle (Ausbeute 3 g) wurden aus heißem Wasser umgelöst; sie enthielten lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser.

0.2781 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 100° 0.0157 g Wasser.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 5.73. Gef. H_2O 5.65.

Bestimmung des Äquivalentgewichtes: 25.49, 20.315, 19.46 mg der krystallwasserhaltigen Stbst. verbrauchten zur Neutralisation 1.70, 1.39, 1.33 ccm 0.0470-n-NaOH.

$C_{14}H_{16}O_7 + H_2O$. Ber. Äquiv.-Gew. 314.1. Gef. Äquiv.-Gew. 319.0, 311.0, 311.3.

Elementaranalyse nach Pregl: 4.993 mg wasser-freier Stbst.: 10.31 mg CO_2 , 2.520 mg H_2O . — 4.970 g wasser-freier Stbst.: 10.355 mg CO_2 , 2.474 mg H_2O .

$C_{14}H_{16}O_7$. Ber. C 56.73, H 5.45. Gef. C 56.32, 56.82, H 5.65, 5.57.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens: 0.3605 g Stbst., in 95-proz. Alkohol zu 5.00 ccm gelöst, ergaben, im 0.5-dm-Rohr polarisiert (Lichtquelle: das filtrierte gelbe Licht einer Quecksilberlampe), die Drehung -0.14° . Hieraus berechnet sich die spezif. Drehung:

$$[\alpha]^{20} = -0.14^\circ \times 5.00 / 0.3605 \times 0.5 = -3.9^\circ.$$

Die bei 188° (korr.) schmelzende 4-Benzoyl-chinasäure löst sich erheblich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther. In warmem Wasser viel löslicher als in kaltem, läßt sie sich aus heißem Wasser leicht umkrystallisieren.

Reacetonisierung der 4-Benzoyl-chinasäure.

0.5 g der Säure wurden mit 15 ccm trockenem, frisch destilliertem Aceton, das 1.5% HCl enthielt, geschüttelt. Die 4-Benzoyl-chinasäure löste sich dabei innerhalb weniger Minuten vollständig auf. Die Lösung wurde 2 Tage bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt und dann das Volumen mit trockenem Aceton auf etwa 50 ccm gebracht. Zur Entfernung der Chlorwasserstoffsäure wurde zuerst 2–3 Stdn. mit Bleicarbonat, später auch mit Silbercarbonat geschüttelt. Schließlich wurde die Lösung unter stark vermindertem Druck auf ein geringes Volumen eingedunstet und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim teilweisen Verdunsten der filtrierten Lösung schieden sich bald beträchtliche Mengen des Aceton-Benzoyl-chinids in kleinen Nadeln aus. Schmp. $138-139^\circ$; Misch-Schmp. mit ganz reinem Aceton-Benzoyl-chinid $138-139^\circ$.

Während der Abspaltung des Aceton-Restes und der Aufspaltung des Lacton-Ringes im Aceton-Benzoyl-chinid kann also keine Umlagerung eingetreten sein.

Aceton-4-Cinnamoyl-chinid.

Die Kupplung des Aceton-Chinids mit Zimtsäure-chlorid wurde in Pyridin-Lösung in der vorher geschilderten Weise durchgeführt. Gegenüber der beim vorläufigen Versuch erzielten Ausbeute konnte jetzt die Ausbeute des Aceton-Cinnamoyl-chinids wesentlich gesteigert werden.

Zu 7 g, in 25 ccm trockenem, frisch destilliertem Pyridin gelöstem Aceton-Chinid wurden portionsweise 7 g fein gepulvertes Zimtsäurechlorid hinzugesetzt, worauf beim Umschütteln das Chlorid rasch in Lösung ging. Nach Aufbewahren der Reaktionsmischung, in welcher sich bald etwas salzsaures Pyridin ausschied, über Nacht, wurde sie in kaltes Wasser eingegossen. Die ausgeschiedene Substanz wurde mit Äther ausgekocht und dann in 300 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen der Lösung schied sich das Aceton-Cinnamoyl-chinid in einer für die folgenden Versuche genügenden Reinheit aus. Ausbeute an dieser bei $186-187^\circ$ (korr.) schmelzenden Fraktion 8.2 g, entspr. 73% d. Th., ber. auf die angewandte Menge des Aceton-chinids. Die reine Verbindung schmilzt bei 189° (korr.).

4-Cinnamoyl-chinid.

6.2 g Aceton-Cinnamoyl-chinid wurden bei 55° in 55 ccm Aceton gelöst und dann 10 ccm auf 55° vorgewärmter 4-n. Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Nachdem die Lösung 20 Min. am Rückflußkühler auf 55° erhitzt worden war, wurden noch 10 ccm 4-n. HCl hinzugefügt. Die Lösung wurde nochmals 20 Min. auf 55° erhitzt, dann mit 20 ccm 2-n. HCl versetzt und nach weiteren 30 Min. unter vermindertem Druck auf etwa das halbe Volumen eingedampft. Hierbei krystallisiert die Substanz zum Teil aus. Die Krystalle wurden abgenutscht und getrocknet (Ausbeute 3.75 g, Schmp. 161—162°). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol + Wasser wurde der Schmelzpunkt der reinen Substanz zu 165° (korr.) bestimmt. Das 4-Cinnamoyl-chinid löst sich sehr leicht in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, sowie in Äthylacetat, schwer in Wasser, Äther, Petroläther.

3.711 mg Sbst. (nach Pregl): 8.620 mg CO₂, 1.805 mg H₂O. — 3.579 mg Sbst.: 8.300 mg CO₂.

C₁₆H₁₆O₆. Ber. C 63.13, H 5.30. Gef. C 63.35, 63.25, H 5.44.

Optisches Drehungsvermögen: 0.2225 g Sbst., in einer Mischung von Chloroform und Aceton gelöst (Totalgewicht 6.2565 g, $d = 1.250$), ergaben, im 0.5-dm-Rohr polarisiert (Lichtquelle: das filtrierte gelbe Licht einer Quecksilberlampe), die Drehung -0.36° . Hieraus berechnet sich die spezifische Drehung:

$$[\alpha]^{20} = -0.36^{\circ} \times 6.2565 / 0.2225 \times 1.250 \times 0.5 = -16.2^{\circ}.$$

0.1533 g Sbst. (andere Darstellung), in Aceton zu 5.00 ccm gelöst, ergaben im 0.5-dm-Rohr polarisiert (Na-Licht), die Drehung -0.28° . Somit:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.28^{\circ} \times 5.00 / 0.1533 \times 0.5 = -18.3^{\circ}.$$

4-Cinnamoyl-chinasäure.

Nach Abtrennung der Mutterlauge von der abgeschiedenen Krystallmasse des 4-Cinnamoyl-chinids wurde die klare Lösung auf Zimmer-Temperatur erwärmt. Beim Stehen der Lösung schied sich bald die 4-Cinnamoyl-chinasäure in kleinen Krystallen ab, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 185° schmolzen. Die Ausbeute betrug 1.12 g. Berücksichtigt man, daß aus den angewandten 6.2 g Aceton-Cinnamoyl-chinid 3.75 g 4-Cinnamoyl-chinid isoliert worden waren, so berechnet sich die Ausbeute an 4-Cinnamoyl-chinasäure zu 61% der theoretisch möglichen. Die direkte saure Verseifung des Aceton-Cinnamoyl-chinids zur 4-Cinnamoyl-chinasäure kann natürlich ohne Schwierigkeiten so geleitet werden, daß diese Verbindung das Hauptendprodukt ist.

Nach Umkrystallisieren aus einer Mischung von Aceton und Wasser war die 4-Cinnamoyl-chinasäure analysenrein (Schmp. 188° korr.). Sie löst sich ziemlich gut in Aceton und Alkohol, recht wenig in Wasser.

Äquivalentgewicht: 26.94 mg Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 1.76 ccm 0.0470-n. NaOH.

C₁₆H₁₆O₇. Ber. Äquiv.-Gew. 322.1. Gef. Äquiv.-Gew. 325.7.

4.170 mg Sbst. (nach Pregl): 9.080 mg CO₂, 2.115 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₇. Ber. C 59.60, H 5.63. Gef. C 59.39, H 5.68.

Optisches Drehungsvermögen: 0.2025 g Sbst., in 95-proz. Alkohol zu 5.00 ccm gelöst, ergaben, im 0.5-dm-Rohr polarisiert (Lichtquelle: das filtrierte gelbe Licht einer Quecksilberlampe), die Drehung $+0.12^{\circ}$. Hieraus berechnet sich die spezif. Drehung:

$$[\alpha]^{20} = +0.12^{\circ} \times 5.00 / 0.2025 \times 0.5 = +3.9^{\circ}.$$

Darstellung der 4-Cinnamoyl-chinasäure durch alkalische
Verseifung des 4-Cinnamoyl-chinids.

Obwohl die saure Verseifung der alkalischen weit vorzuziehen ist, sei hier auch ein Versuch zur alkalischen Verseifung des 4-Cinnamoyl-chinids kurz beschrieben.

1.5 g 4-Cinnamoyl-chinid, in 10 ccm Aceton gelöst, wurden mit 6.0 ccm 1-n. NaOH versetzt. Nach 40 Min. langem Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur habe ich dann eine mit der Lauge äquivalente Menge Salzsäure hinzugefügt und das Aceton unter vermindertem Druck verdampft. Hierbei schied sich ein Öl aus, welches abgetrennt, mit Äther verrieben und dann im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt wurde, wobei allmählich Krystallisation einer bei 85—90° schmelzenden, sicherlich sehr unreinen Substanz (0.25 g) eintrat.

Die wäßrige Lösung wurde nach dem Abtrennen des Öles zwecks Befreiung von abgespaltener Zimtsäure mit Äther ausgeschüttelt. Beim Aufbewahren der Lösung bei Zimmer-Temperatur trat allmählich Krystallisation der 4-Cinnamoyl-chinasäure ein. Die Ausbeute an noch unreiner Säure hielt sich jedoch unter 10% d. Th.

Bestimmung des Äquivalentgewichtes der durch alkalische Verseifung des Cinnamoyl-chinids erhaltenen Säure: 7.62 mg Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 0.82 ccm 0.0293-n. NaOH.

$C_{16}H_{18}O_7$. Ber. Äquiv.-Gew. 322.1. Gef. Äquiv.-Gew. 317.

Aceton-4-Acetyl-chinid.

In eine Mischung von 2 ccm Essigsäure-anhydrid und 3 ccm Pyridin wurden 2 g Aceton-Chinid eingetragen. Am nächsten Tage wurde das Gemisch in Wasser gegossen, wobei sich das Reaktionsprodukt als bald krystallisierendes Öl abschied. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol: Schmp. 109°. Das Aceton-4-Acetyl-chinid löst sich sehr leicht in Aceton, Essigester und Chloroform, leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther, sehr schwer in kaltem Wasser.

4.170 mg Sbst. (nach Pregl): 8.575 mg CO_2 , 2.325 mg H_2O .

$C_{12}H_{16}O_6$. Ber. C 56.22, H 6.30. Gef. C 56.08, H 6.24.

Optisches Drehungsvermögen: 0.1132 g, in Chloroform zu 2.00 ccm gelöst, ergaben, im 1-dm-Rohr polarisiert (Lichtquelle: gelbes Licht einer Hg-Lampe), die Drehung -0.25° . Hieraus berechnet sich die spezif. Drehung:

$$[\alpha]^{20} = -0.25^\circ \times 2.00 / 0.1132 = -4.4^\circ.$$

Aceton-4-Carbäthoxy-chinid.

1.4 g Aceton-Chinid wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 2 ccm Pyridin vermischt; dann wurde die Lösung auf 0° abgekühlt, langsam mit 1.5 ccm Chlor-kohlensäure-äthylester versetzt und noch 5 Min. mit Eiswasser abgekühlt. Nach Stehen über Nacht bei Zimmer-Temperatur wurde mit 5 ccm Chloroform verdünnt und die Chloroform-Lösung zuerst mit kalter 10-proz. Schwefelsäure, später mit Wasser ausgeschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete Chloroform-Lösung habe ich dann am Wasserbade bis auf ein sehr geringes Volumen eingedunstet, mit heißem Alkohol vermischt und mit warmem Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten krystallisierte hiernach das Aceton-4-Carbäthoxy-chinid in kleinen Prismen aus. Ihr Schmp. 108° änderte sich nicht beim Umlösen aus Alkohol + Wasser. Die Ausbeute betrug 1.22 g, entspr. 60% der Theorie.

Das Aceton-Carbäthoxy-chinid löst sich äußerst leicht in Aceton, Essigester und Chloroform, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und Wasser.

3.918 mg Sbst. (nach Pregl): 7.885 mg CO₂, 2.210 mg H₂O. — 3.240 mg Sbst.: 6.500 mg CO₂.

C₁₃H₁₈O₇. Ber. C 54.52, H 6.34. Gef. C 54.89, 54.71, H 6.31.

Optisches Drehungsvermögen: 0.2968 g Sbst., in Chloroform zu 5.00 ccm gelöst, ergaben, im 0.5-dm-Rohr polarisiert (Lichtquelle: das filtrierte gelbe Licht einer Quecksilberlampe), die Drehung -0.13° . Hieraus berechnet sich die spezif. Drehung: $[\alpha]^{20} = -0.13^{\circ} \times 5.00 / 0.2968 \times 0.5 = -4.4^{\circ}$. — 0.1580 g Sbst., in Chloroform zu 2.00 ccm gelöst und im 1-dm-Rohr polarisiert (gelbes Hg-Licht): $\alpha = -0.37^{\circ}$; $[\alpha]^{20} = -0.37^{\circ} \times 2.00 / 0.158 = -4.7^{\circ}$.

141. H. Remy und A. Lührs: Über die Chloride des Ruthens.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 29. März 1928.)

Vor kurzem wurde durch H. Remy und Th. Wagner¹⁾ die Darstellung von reinem Ruthentrichlorid aus wäßriger Lösung beschrieben. Diese Verbindung ist im Gegensatz zu dem auf trockenem Wege dargestellten Ruthentrichlorid²⁾ in Wasser bzw. in verd. Salzsäure löslich. Wegen ihrer einfachen Zusammensetzung ist sie besonders geeignet, die Basis für Bestimmungen der Wertigkeit des Ruthens in seinen verschiedenen Chloriden nach der Amalgam-Titrationsmethode³⁾ zu bilden.

Bei der Titration auf Blau verbraucht das reine Ruthentrichlorid maximal ein Atom Wasserstoff pro Ruthenatom. Ebensoviele werden von den sog. Aquo-pentachlororutheniaten⁴⁾ verbraucht. Dagegen verbrauchen die früher von Remy und Wagner nach der Amalgam-Titrationsmethode untersuchten Verbindungen, nämlich die von ihnen früher „vorläufig“ als „wasser-lösliches Ruthentrichlorid“ bezeichnete Verbindung — nicht zu verwechseln mit dem wasser-löslichen „reinen Ruthentrichlorid“ —, sowie auch diejenigen Verbindungen, die man bis vor kurzem allgemein als die „gewöhnlichen Pentachlororutheniate“ ansah, maximal zwei Atome Wasserstoff pro Ruthenatom.

Nun ist schon vor einigen Jahren durch R. Charonnat⁵⁾ die Auffassung entwickelt worden, daß von den beiden Reihen der „Pentachlororutheniate“, die man bis dahin unterschied — sie werden auch als α - und β -Reihe bezeichnet —, nur die eine, nämlich die der Howeschen „Aquo-pentachlororutheniate“ (β -Reihe), sich wirklich vom dreiwertigen Ruthen ableite, daß jedoch die Verbindungen, die man als mit diesen isomere Monohydrate von Pentachlororutheniaten (der α -Reihe) auffaßte, in Wirklichkeit Hydroxo-pentachlororutheniate seien und demgemäß das Ruthen im

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **168**, 1 [1927].

²⁾ H. Remy und M. Köhn, Ztschr. anorgan. Chem. **137**, 365 [1924]. Vergl. auch H. Remy und Th. Wagner, Ztschr. anorgan. Chem. **157**, 339 [1926].

³⁾ H. Remy, Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 229 [1920].

⁴⁾ J. L. Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 543 [1904].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1271 [1925], **181**, 866 [1925].