

äthylimid ging bei 0.1 mm und 150—160° (Luftbad) über und wurde durch den Schmp. 233—234° (nach Umlösen aus Methanol) und die Mischprobe identifiziert.

Methylierung der optisch aktiven Formen des Salsolidins.

137 mg *d*-Salsolidin, 0.03 ccm wasserfreie Ameisensäure und 0.08 ccm frisch destillierte, 24-proz. Formaldehydlösung wurden in einer offenen Bombe im Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt, dann die Bombe geschlossen und 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und die freie Base III, welche das *d*-Carnegin vorstellte, bei 0.01 mm und 100° (Luftbad) als farbloses Öl überdestilliert; es wurde bisher nicht kristallisiert erhalten. Die Drehung lag in alkoholischer Lösung ( $c = 3$ ) bei:  $[\alpha]_D^{20}$ : +24.6°, Ausb. 122 mg (83% d. Th.).

5.935 mg Sbst.: 15.420 mg CO<sub>2</sub>, 4.585 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 70.54, H 8.66. Gef. C 70.86, H 8.64.

In völlig analoger Weise wurde das *l*-Salsolidin methyliert. Die Drehung des erhaltenen *l*-Carnegins (III) betrug in alkoholischer Lösung:  $[\alpha]_D^{20}$ : -24.4° ( $c = 9$ ).

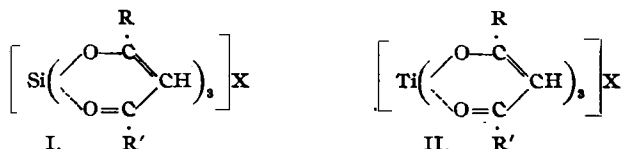
Die Pikrate der beiden aktiven Carnegine wurden in wäßriger Lösung dargestellt und schmolzen nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 222° (unt. Zers.) im offenen Röhrchen.

Die Pikrolonate wurden in Methanol hergestellt und schmolzen nach dem Umlösen aus Methanol bei 205—206°.

## 19. Paul Pfeiffer und Hermann Thielert: Innerkomplexe Titansalze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]  
(Eingegangen am 1. Dezember 1937.)

Im Anschluß an seine bekannten Untersuchungen über die Silikoniumsalze<sup>1)</sup> der Formel I:

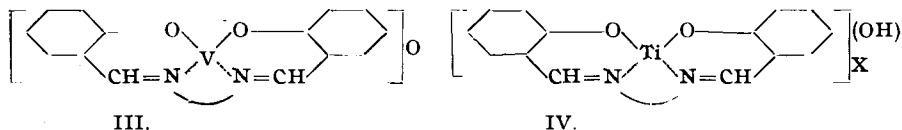


hat W. Dilthey im Jahre 1903 über entsprechende Titanoniums Salze (Formel II) berichtet<sup>2)</sup>. In beiden Verbindungsreihen haben die Zentralatome die Koordinationszahl 6, eine Tatsache, die beim Titan leicht verständlich ist, für das Silicium aber um so mehr auffällt, als dieses Element in sämtlichen Silikatmineralien die konstante Koordinationszahl 4 besitzt, die nie überschritten wird.

<sup>1)</sup> B. 36, 923 [1903]; A. 344, 300 [1906].

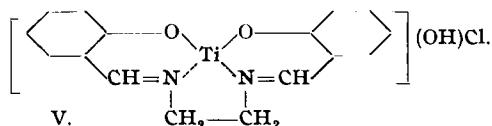
<sup>2)</sup> B. 37, 588 [1904].

Wir selbst<sup>3)</sup> haben vor kurzem die „tricyclischen“ inneren Vanadin-Komplexsalze des Typus III



beschrieben und berichten heute über Komplexsalze des 4-wertigen Titans, denen wir die Typenformel IV zuerteilen, in der das zentrale Titanatom von zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen umgeben ist.

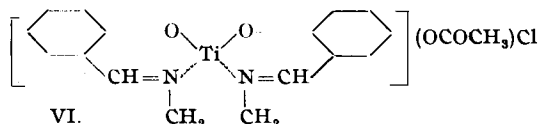
Derartige Titanverbindungen bilden sich leicht, wenn man auf die Schiffischen Basen des Salicylaldehyds eine Lösung von Titantetrachlorid in Pyridin einwirken läßt. So entsteht aus Titantetrachlorid und Salicylaldehyd-äthylendiimin das in zinnoberroten Nadeln kristallisierende basische Chlorid V:



Besonders bemerkenswert ist die große Stabilität dieses komplexen Titansalzes. Es löst sich ohne Zersetzung mit orangeroter Farbe in Wasser. In der wäßrigen Lösung läßt sich das Chlor quantitativ mit Silbernitrat titrieren. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Salpetersäure, so fällt das basische Nitrat der Reihe in glitzernden, orangeroten, rhombischen Blättchen aus; mit Überchlorsäure wird das basische Perchlorat der Reihe (leuchtend rote Prismen) erhalten. Beim Verreiben des festen Chlorids mit kalter konz. Schwefelsäure entweichen sofort Ströme von Chlorwasserstoff.

Die ionoide Natur des Chloratoms im basischen Chlorid ist so sicher gestellt; über die Bindung der Hydroxylgruppe können wir aber nichts mit Sicherheit aussagen. Der Einfachheit halber haben wir sie wie das Chloratom außerhalb des komplexen Radikals geschrieben; doch ist es nicht ausgeschlossen, daß sie zum Komplex gehört, entweder als freies Hydroxyl, oder aber — wenn das Molekül bimolekular ist — als Ol-Gruppe, indem je 2 Titanatome durch je 2 Hydroxylgruppen miteinander verknüpft sind.

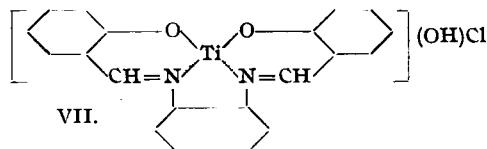
Auch die Tatsache, daß das bas. Chlorid mit Essigsäure-anhydrid in das in schönen, tiefroten Prismen kristallisierende Acetatchlorid VI übergeht, erlaubt keine Entscheidung<sup>4)</sup>.



<sup>3)</sup> P. Pfeiffer u. H. Thielert, Journ. prakt. Chem. [2] **149**, 217 [1937].

<sup>4)</sup> Der Acetatrest kann ja als „Acetatoest“ zum Komplex gehören; wir hätten es bei der Bildung des Acetatchlorids dann mit einer einfachen Acetylierung der Hydroxylgruppe zu tun.

Ein zweites von uns dargestelltes basisches Chlorid der Titanreihe besitzt die Formel VII:



Es kristallisiert in orangegelben Blättchen und entspricht in seinen Eigenschaften ganz dem basischen Chlorid V; so geht es in wäßriger Lösung mit Überchlorsäure in das zinnoberrote basische Perchlorat der Reihe über.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Bas. Salicylaldehyd-äthylendiimin-titanIV-chlorid.

Man gibt vorsichtig 1.9 g Titan-tetrachlorid zu 20 ccm wasserfreiem Pyridin; es bilden sich so gelbe Krystalle, die beim Erwärmen in Lösung gehen. Zu dieser Lösung fügt man eine solche von 2.8 g Salicylaldehyd-äthylendiimin in 20 ccm Pyridin und erhitzt zum Sieden. Nach kurzer Zeit scheiden sich zinnoberrote Nadeln aus, welche man nach dem Erkalten absaugt und aus wenig Pyridin umkrystallisiert. Mit orangefarbener Farbe sehr gut löslich in Wasser und Pyridin, mit orangegelber Farbe gut löslich in Eisessig; Chloroform, Aceton und Alkohol lösen nur wenig. Beim Kochen mit Mineralsäuren wird die Verbindung zersetzt; 5-proz. Natronlauge bewirkt schon in der Kälte eine vollkommene Zerstörung des Komplexes.

Gibt man in der Kälte zu einer wäßrigen Lösung des Komplexsalzes wenig konz. Schwefelsäure, so tritt eine Farbvertiefung von Orangerot nach Weinrot ein. Konz. Salpetersäure scheidet aus einer konz. wäßrigen Lösung des Salzes orangefarbene Blättchen des basischen Nitrats der Reihe ab. Mit Überchlorsäure erhält man ein leuchtend rotes basisches Perchlorat. Zur Analyse trocknet man die Substanz bei 145°; es tritt beim Erhitzen Verwitterung ein.

5.009 mg Sbst.: 9.552 mg CO<sub>2</sub>, 1.890 mg H<sub>2</sub>O. — 5.742 mg Sbst.: 3.980 ccm N (23°, 755 mm). — 33.90 mg Sbst. verbr. bei der Titration 0.940 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>. — 8.622 mg Sbst.: 1.901 mg TiO<sub>2</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>ClTi. Ber. C 52.40, H 4.09, N 7.64, Cl 9.69, Ti 13.07.  
Gef. „ 52.01, „ 4.22, „ 7.94, „ 9.85, „ 13.21.

#### 2) Salicylaldehyd-äthylendiimin-titanIV-acetat-chlorid.

Man erwärmt 0.4 g des basischen Chlorids der Reihe auf dem Wasserbade mit 20 ccm Eisessigsäure-anhydrid. Nach 4—5 Stdn. ist die Umsetzung beendet. Aus der noch warmen Lösung krystallisieren prächtige, tiefrote Prismen aus, welche abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Ausb. 0.37 g. Sehr gut löslich mit orangefarbener Farbe in Wasser, gut löslich mit gelber Farbe in Eisessig, Alkohol und Pyridin. Chloroform löst nur wenig. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure und mit Laugen Zersetzung; konz. Schwefelsäure gibt schon in der Kälte lebhaftes HCl-Entwickeln. Zur Analyse trocknet man die Substanz im Vak. bei 100°.

4.858 mg Sbst.: 9.420 mg CO<sub>2</sub>, 1.870 mg H<sub>2</sub>O. — 5.264 mg Sbst.: 0.319 ccm N (22°, 744 mm). — 27.340 mg Sbst. verbr. bei der Titration 0.682 ccm *n*<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>. — 7.358 mg Sbst.: 1.461 mg TiO<sub>2</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ClTi. Ber. C 52.90, H 4.17, N 6.85, Cl 8.69, Ti 11.79.  
Gef. „ 52.88, „ 4.32, „ 6.86, „ 8.85, „ 11.90.

### 3) Bas. Salicylaldehyd-äthylendiimin-titanIV-nitrat.

Man gibt zu einer Lösung von 0.5 g des Chlorids der Reihe in 10 ccm Wasser 2 ccm Salpetersäure und erwärmt vorsichtig unter Schütteln. Die orangefarbene Lösung entfärbt sich bald unter Abscheidung von glitzernden, orangefarbenen, rhombischen Blättchen. Man saugt sie ab und wäscht sie mit Wasser. Ausb. 0.5 g. Das Salz löst sich mit schwach gelber Farbe gut in Pyridin, Methyl- und Äthylalkohol, mit gelber Farbe gut in Wasser, Eisessig und Aceton. Unlöslich in Äther und Ligroin. Beim Kochen mit 5-proz. Natronlauge und 2-n. Schwefelsäure wird das Salz zerstört. Es zersetzt sich bei 245° unter Braunfärbung. Zur Analyse trocknet man die Substanz im Vak. bei 100°.

3.49 mg Sbst.: 0.327 ccm N (22°, 748 mm). — 7.166 mg Sbst.: 1.430 mg TiO<sub>2</sub>.  
C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Ti. Ber. N 10.69, Ti 12.18. Gef. N 10.67, Ti 11.96.

### 4) Bas. Salicylaldehyd-äthylendiimin-titanIV-perchlorat.

Man fügt zu einer 50° warmen Lösung von 0.5 g des Chlorids der Reihe in 10 ccm Wasser 0.5 ccm 70-proz. wäbr. Überchlorsäure. Die Lösung entfärbt sich bald unter Abscheidung von leuchtend roten Prismen, welche nach dem Absaugen mit viel Wasser gewaschen werden. Ausb. 0.51 g. Das Salz ist mit gelber Farbe gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Pyridin und Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Beim Kochen mit verdünnten Laugen und Säuren tritt Zersetzung ein. Zur Analyse Trocknen im Vak. bei 145°.

6.958 mg Sbst.: 0.400 ccm N (22°, 754 mm). — 44.320 mg Sbst. verbr. bei der Titration 1.065 ccm *n*<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>. — 5.416 mg Sbst.: 0.972 mg TiO<sub>2</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>ClTi. Ber. N 6.50, Cl 8.24, Ti 11.10.  
Gef. „ 6.60, „ 8.54, „ 10.76.

### 5) Bas. Salicylaldehyd-*o*-phenylendiimin-titanIV-chlorid.

Man gibt zu einer Lösung von 1.9 g Titan-tetrachlorid in 20 ccm Pyridin 3.2 g Salicylaldehyd-*o*-phenylendiimin in 30 ccm Pyridin und erwärmt unter Rückfluß. Die Lösung färbt sich nach und nach tiefrot. Nach 4-stdg. Erhitzen läßt man langsam erkalten; es scheiden sich orangefarbene Blättchen aus, die scharf abgesaugt und 2-mal aus wenig Pyridin umkrystallisiert werden. Ausb. 3.7 g. Die Verbindung ist mit leuchtend roter Farbe sehr gut löslich in Pyridin, mit gelber Farbe sehr gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Chloroform. In Wasser ist die Löslichkeit nur gering; Benzol und Äther lösen überhaupt nicht. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Salz nicht verändert; verdünnte Laugen zerstören die Verbindung beim Erwärmen sehr schnell. Konz. Schwefelsäure entwickelt in der Kälte sofort Chlorwasserstoff. Gibt man zu einer Lösung des Komplexsalzes in Eisessig konz. Salpetersäure und verdünnt nach einiger Zeit mit Wasser, so scheiden sich rhombische Kryställchen aus, die in der Durchsicht

gelb und in der Aufsicht ziegelrot sind. Wahrscheinlich liegt hier das basische Nitrat der Reihe vor.

Zur Analyse trocknen im Vak. bei 145°. Die Krystalle verwittern beim Erwärmen unter Farbvertiefung nach rotbraun.

5.634 mg Sbst.: 0.340 ccm N (23°, 751 mm). — 34.240 mg Sbst. verbr. bei der Titration 0.835 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 17.838 mg Sbst.: 3.382 mg TiO<sub>2</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClTi. Ber. N 6.77, Cl 8.58, Ti 11.55.  
Gef. „ 6.87, „ 8.65, „ 11.37.

#### 6) Bas. Salicylaldehyd-*o*-phenylendiimin-titanIV-perchlorat.

Man löst 0.5 g des Chlorids der Reihe in 10 ccm Eisessig und gibt in der Wärme 0.5 ccm 70-proz. wäbr. Überchlorsäure hinzu. Versetzt man dann nach 1/2 Stde. mit Wasser, so scheidet sich das gebildete Perchlorat aus. Es wird scharf abgesaugt und zur Entfernung der Essigsäure mit viel Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vak. bei 100° stellt die Verbindung ein fein krystallines, zinnoberrotes Pulver dar, das zur Analyse genügend rein ist. Mit gelber Farbe gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Pyridin, Aceton, Eisessig und Wasser. Kaum löslich in Äther, Benzol und Ligroin. Beim Erwärmen mit verdünnten Laugen und Säuren wird das Salz zerstört.

6.428 mg Sbst.: 0.337 ccm N (21°, 754 mm). — 54.680 mg Sbst. verbr. bei der Titration 1.170 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 9.296 mg Sbst.: 1.554 mg TiO<sub>2</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>ClTi. Ber. N 5.86, Cl 7.43, Ti 10.01.  
Gef. „ 6.04, „ 7.61, „ 10.03.

Bonn, im Dezember 1937.

## 20. Wilhelm Kiessling und Philipp Schuster: Über die sterische Zugehörigkeit der biologischen Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure und Glycerin-säure-3-phosphorsäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin, Forschung, Heidelberg, Institut für Physiologie.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1937.)

Die natürliche Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure, die neben Glycerinsäure-3-phosphorsäure (3-Phosphoglycerinsäure) durch enzymatische Dismutation der Hexosediphosphorsäure entsteht und in Gegenwart des glykolyisierenden Muskelextrakts Brenztraubensäure zu Milchsäure reduzieren kann, liefert den linksdrehenden Dimethyläther-dimethylester ( $[\alpha]_D^{20}$ : -4.46°<sup>1</sup>). Dieselbe Verbindung erhielten aber H. O. L. Fischer und E. Baer kürzlich durch Phosphorylierung von *d*(+)-Acetonglycerin, wobei das phosphorylierte C-Atom den C-Atomen 3 oder 4 des zur Herstellung von Acetonglycerin dienenden Diacetonmannits entsprach<sup>2</sup>), so daß hierbei die Bildung der *l*-Glycerinphosphorsäure zu erwarten war. Hieraus ginge hervor, daß die biologische (—)-Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure zur *l*-Reihe gehörte.

Der Befund der HHrn. Fischer und Baer, den sie uns schon vor seiner Veröffentlichung mitteilten, veranlaßte uns, festzustellen, ob wir durch Oxydation der natürlichen, aus Hefe isolierten Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure

<sup>1</sup>) O. Meyerhof u. W. Kiessling, Biochem. Ztschr. **264**, 40 [1933].

<sup>2</sup>) Naturwiss. **25**, 588/589 [1937].