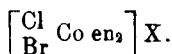


**432. A. Werner und G. Tschernoff: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. VIII.**

(Eingegangen am 30. Oktober 1912.)

In dieser Mitteilung beschreiben wir die optisch-aktiven 1.2-Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobaltisalze:



Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial verwendeten racemischen 1.2-Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobaltibromids wurde folgender Weg eingeschlagen: Zunächst wurde 1.6-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid dargestellt und dieses in 1.2-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisulfat übergeführt. Aus letzterem wurde dann das Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid dargestellt, welches durch Erhitzen im Trockenschrank das 1.2-Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobaltibromid ergab.

Zur Gewinnung der aktiven Chloro-bromosalze diente die gleiche Methode wie in der Dichloro-Reihe, d. h. die frisch bereitete, konzentrierte, wäßrige Lösung des inaktiven Bromids wurde mit aktivem, bromcamphersulfonsaurem Ammonium versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein klein-krySTALLINISCHER Niederschlag ab, der bei Verwendung von *d*-bromcamphersulfonsaurem Ammonium aus *d*-bromcamphersulfonsaurem *l*-Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobalt bestand und bei Verwendung von *l*-bromcamphersulfonsaurem Ammon aus *l*-bromcamphersulfonsaurem *d*-Bromo-chloro-diäthylendiamin-kobalt. Da das Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobalt-Radikal in wäßriger Lösung recht unbeständig ist, indem es leicht Wasser aufnimmt und in das Bromo-aquo-Radikal übergeht, so mußten die einzelnen Operationen möglichst rasch durchgeführt werden.

Zur Darstellung der verschiedenen Salze der aktiven Reihen wurden die Bromcamphersulfonate mit den entsprechenden konzentrierten Mineralsäuren verrieben, bis sie in Lösung gegangen waren, und die Lösungen dann unter starker Abkühlung mit gut gekühltem Alkohol versetzt. Hierdurch schieden sich die betreffenden Salze aus, in den meisten Fällen fast quantitativ. Aus dem schwerlöslichen *d*-Bromcamphersulfonat wurden, wie schon bemerkt, die Salze der *l*-Reihe erhalten und aus dem schwer löslichen *l*-Bromcamphersulfonat die Salze der *d*-Reihe. Die Verhältnisse liegen also ganz gleich wie bei den Dichloro-diäthylendiamin-kobaltisalzen. Die Vereinigung eines Atoms Chlor und eines Atoms Brom mit demjenigen Radikal  $\text{Co en}_2$ , welches mit sauerstoffhaltigen Gruppen (Carbonato-



Die Zusammenstellung zeigt, daß in allen Fällen in  $\frac{3}{4}$ —1 Stunde die Aktivität der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen verschwunden war. Chemische Umsetzungen mit den aktiven Chlorobromosalzen haben wir bis jetzt nicht durchgeführt, es ist aber zu erwarten, daß sie sich ähnlich verhalten werden, wie die aktiven Dichlorosalze, d. h. daß man von ihnen ausgehend andere aktive Reihen wird darstellen können.

### Experimenteller Teil.

#### a) Darstellung des *trans*-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorids.

Aus der oxydierten Lösung von 1200 g 10-proz. Äthylendiamin und 320 g  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  in 1 l Wasser wurde nach Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure und Trocknen des gebildeten sauren Salzes folgende Ausbeute an  $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Cl}$  erhalten.

a) 170 g.      b) 187 g.      c) 175 g.

#### b) Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisulfat.

175 g säurefreies Dichloro-Salz wurden mit 350 g Wasser auf freier Flamme während 20 Minuten fast bis zum Sieden erhitzt. Das Salz löste sich auf und die Lösung nahm zunächst eine schmutziggelblichgraue Farbe an; später wurde sie dunkelviolet. Nach zwei-stündigem Stehen wurden ihr 200 g fein gepulvertes Ammoniumsulfat zugesetzt und die Auflösung dieses Salzes durch Umrühren beschleunigt. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung feiner, dunkelroter Krystalle, und sehr bald erstarrte die ganze Lösung zu einem krystallinischen Brei. Nach 24 Stunden wurde das Salz abgezogen und, um gleichzeitig ausgeschiedenes grünes Salz zu entfernen, mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei dieses in Lösung ging. Das Salz wurde dann, um noch ungelöstes grünes Salz in Lösung zu bringen, mit Wasser verrieben und von der grünen Lösung abfiltriert. In einigen Fällen mußte diese Operation wiederholt werden.

Ausbeute an Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisulfat = 65 %.

#### c) Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid.

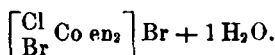
100 g Chloro-aquosulfat werden mit 120 g Bromwasserstoffsäure, spez. Gew. 1.49, in einem Mörser verrieben. Es bildet sich zunächst eine dunkelrote Lösung, welche aber sehr rasch dunkelrot-violette Krystalle abscheidet und schließlich zu einem dunkel-violetten Krystallbrei erstarrt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde saugt man das ausgeschiedene Salz ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. Zur Reinigung wird es in 550 ccm kaltem Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung

mit 320 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt, wobei sich das Bromo-aquo-bromid in schönen Krystallen ausscheidet. Durch Einstellen des Gemisches in eine Eis-Kochsalz-Mischung kann man die Abscheidung vermehren und beschleunigen. Ausbeute = 60 %.

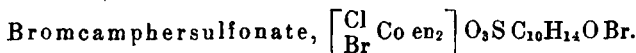
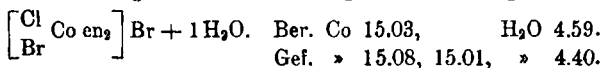
d) Racemisches Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobaltibromid.

Das Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid (durch Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum sorgfältig von Säure befreit) wird in dünner Schicht auf einer Tonplatte ausgebreitet und im Trockenschrank unter häufigem Umrühren während 30—40 Minuten auf 105° erhitzt. Es entsteht ein grünliches, dunkelgraues Pulver, welches nach dem Abkühlen eine rein dunkelgraue Farbe zeigt. Das so entstandene Salz ist ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobaltibromid. Um die leichter lösliche grüne *trans*-Verbindung zu entfernen, verreibt man das Bromid mit Wasser und saugt die gebildete grüne Lösung rasch ab. Diese Operation ist so oft zu wiederholen, bis die abfließende Flüssigkeit rein violette Farbe zeigt. Das zurückbleibende Salz wird mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute = 75 %.

Das *cis*-Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobaltibromid stellt ein feinkrystallinisches, dunkelgrauviolett Pulver dar und entspricht der Zusammensetzung:



0.7955 g Sbst. verloren beim Trocknen (120°, 24) 0.0350 g Wasser. —  
0.1105 g Sbst.: 0.043 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1495 g Sbst.: 0.0590 g CoSO<sub>4</sub>.

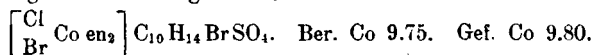


*l*-Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobalti-*d*-brom-camphersulfonat.

10—15 g des racemischen Bromids werden mit 200 ccm Wasser (15—18°) überschichtet und während 5 Minuten mit demselben kräftig durchgeschüttelt. Die entstandene, dunkel-violette Lösung wird rasch abgesaugt, mit 14 g *d*-bromcamphersulfonsaurem Ammonium versetzt und das Gemisch ebenfalls während 5 Minuten kräftig durchgeschüttelt; dabei löst sich das Ammoniumsalz auf und das Bromcamphersulfonat der *l*-Chloro-bromo-Reihe scheidet sich als violett-graues, krystallinisches Pulver aus. Man saugt es ab, wäscht es mit

wenig Wasser und dann sorgfältig mit 95 proz. Alkohol und nachher mit Äther. Ausbeute = 64 % der Theorie. Das Salz ist wasserfrei; es stellt ein graues Krystallpulver mit violetter Nuance dar. Zur Co-Bestimmung und zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurde exsiccatorrockenes Salz verwendet.

0.1009 g Sbst.: 0.0200 g CoSO<sub>4</sub>.



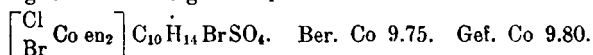
Drehungsvermögen.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm.

$$\alpha = -0.10^\circ, [\alpha]^{20} = -40^\circ, [\text{M}] = -242^\circ.$$

*d*-Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobalti-*l*-brom-camphersulfonat.

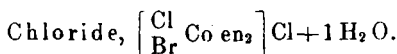
Das Salz wurde genau in der gleichen Weise dargestellt, wie das *d*-Bromcamphersulfonat der *l*-Reihe, indem statt *d*-bromcamphersulfonsaurem Ammonium das *l*-bromcamphersulfonsaure Ammonium verwendet wurde. Die Ausbeute betrug 62 % der Theorie. Es stellt ebenfalls ein graues Krystallpulver mit violetter Schimmer dar und enthält kein Krystallisationswasser. Für die Bestimmung des Drehungsvermögens wurde exsiccatorrockenes Salz verwendet.

0.0737 g Sbst.: 0.0190 g CoSO<sub>4</sub>.



Drehungsvermögen.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm.

$$\alpha = +0.08^\circ, [\alpha]^{20} = +32^\circ, [\text{M}] = +193^\circ.$$



Zur Darstellung der Chloride werden die Bromcamphersulfonate unter Abkühlen mit wenig stark gekühlter konzentrierter Salzsäure verrieben, bis eine klare Lösung entstanden ist, und setzt dann kalten Alkohol zu, bis sich die Ausscheidung des Niederschlages nicht mehr vermehrt. Man filtriert dann den entstandenen Niederschlag von der fast farblosen Flüssigkeit ab und wäscht ihn mit Alkohol und Äther. Die Chloride stellen dunkelgrauviolette krystallinische Pulver dar; sie sind wasserhaltig und verlieren das Wasser erst beim Trocknen bei 110°. Die Ausbeute aus den Bromcamphersulfonaten ist fast quantitativ. Zur Kobaltbestimmung und zur Bestimmung des Drehungsvermögens diente exsiccatorrockenes Salz.

*d*-Salz: 0.02022 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 110° während 24 Stdn. 0.0102 g Wasser. — *l*-Salz: 0.2034 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 110° während 24 Stdn. 0.0100 g Wasser. — *d*-Salz: 0.0601 g Sbst.: 0.0271 g CoSO<sub>4</sub>. — *l*-Salz: 0.0988 g Sbst.: 0.0441 g CoSO<sub>4</sub>.

$\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{Cl} + 1 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 16.95. Gef. *d*-Salz 17.15, *l*-Salz 16.98.  
 » H<sub>2</sub>O 5.18. » » 5.04, » 4.92.

Drehungsvermögen.  $\frac{1}{4}$ -prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 20°. *d*-Salz:  $\alpha = +0.41^\circ$ ;  $[\alpha]^{20} = +164^\circ$ ;  $[M] = +571^\circ$ . — *l*-Salz:  $\alpha = -0.44^\circ$ ;  $[\alpha]^{20} = -176^\circ$ ;  $[M] = -612^\circ$ .

Änderung des Drehungsvermögens mit der Zeit.

Anfangswert	nach 5 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
<i>d</i> -Salz: $+0.41^\circ$	$+0.35^\circ$	$+0.23^\circ$	$+0.11^\circ$	$+0.02^\circ$	$0^\circ$
<i>l</i> -Salz: $-0.44^\circ$	$-0.34^\circ$	$-0.21^\circ$	$-0.11^\circ$	$-0.05^\circ$	$0^\circ$

Bromide,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{Br} + 1 \text{H}_2\text{O}$ .

Zur Darstellung der Bromide werden die Bromcamphersulfonate unter Abkühlung mit wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure (1.49) verrieben. Sie lösen sich dabei auf. Zur dunkelviolettten Lösung setzt man dann in kleinen Portionen abgekühlten Alkohol zu, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Dieser wird abgesaugt, zunächst mit 50-prozentigem, dann mit 95-prozentigem, zum Schlusse mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen. Auch die Bromide stellen dunkelgraue, violette Pulver dar. Sie enthalten 1 Mol. Wasser, welches im Trockenschrank bei 110° abgegeben wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

*d*-Salz: 0.1856 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 110° während 24 Stdn. 0.0079 g Wasser. — *l*-Salz: 0.2154 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 110° während 24 Stdn. 0.0093 g Wasser. — *d*-Salz: 0.1003 g Sbst.: 0.0398 g CoSO<sub>4</sub>. — *l*-Salz: 0.2154 g Sbst.: 0.0469 g CoSO<sub>4</sub>.

$\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{Br} + 1 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co .15.03. Gef. *d*-Salz 15.09, *l*-Salz 14.98.  
 » H<sub>2</sub>O 4.59. » » 4.26, » 4.32.

Drehungsvermögen.  $\frac{1}{4}$ -prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 20°. *d*-Salz:  $\alpha = +0.37^\circ$ ;  $[\alpha]^{20} = +148^\circ$ ;  $[M] = +581^\circ$ . — *l*-Salz:  $\alpha = -0.39^\circ$ ;  $[\alpha]^{20} = -155^\circ$ ;  $[M] = -608^\circ$ .

Änderung des Drehungsvermögens mit der Zeit.

Anfangswert;	nach 5 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
<i>d</i> -Salz: $+0.37^\circ$	$+0.27^\circ$	$+0.17^\circ$	$+0.01^\circ$	$+0.00^\circ$	$0^\circ$
<i>l</i> -Salz: $-0.39^\circ$	$-0.26^\circ$	$-0.15^\circ$	$-0.06^\circ$	$-0.01^\circ$	$0^\circ$

Nitrate,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{NO}_2$ .

Die Bromcamphersulfonate werden rasch und unter starker Abkühlung (Eis-Kochsalzgemisch) mit wenig konzentrierter Salpetersäure verrieben, bis sie in Lösung gegangen sind, und die Lösungen dann unter starker Abkühlung mit stark abgekühltem Alkohol versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dieser wird sofort abfiltriert und

mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Nitrate stellen dunkelgraue Krystallpulver dar; sie sind wasserfrei. Zur Analyse und zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurden die Salze zunächst im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

*d*-Salz: 0.0754 g Sbst.: 0.0324 g CoSO<sub>4</sub>. — *l*-Salz: 0.0775 g Sbst.: 0.0338 g CoSO<sub>4</sub>.

$\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{NO}_3$ . Ber. Co 16.54. Gef. *d*-Salz 16.34, *l*-Salz 16.59.

Drehungsvermögen. *d*-Salz: 1/4-prozentige Lösung, *l* = 10 cm,  $\alpha = +0.36^\circ$ ,  $[\alpha] = +144^\circ$ ,  $[M] = +513^\circ$ . — *l*-Salz: 1/4-prozentige Lösung, *l* = 10 cm,  $\alpha = -0.38^\circ$ ,  $[\alpha] = -152^\circ$ ,  $[M] = -542^\circ$ .

Änderung des Drehungsvermögens mit der Zeit.

	Anfangswert;	nach 5 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
<i>d</i> -Salz:	+0.36°	+0.25°	+0.13°	+0.02°	0°	—
<i>l</i> -Salz:	-0.38°	-0.23°	-0.10°	-0.02°	0°	—

Sulfate,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]_2 \text{SO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ .

Die Sulfate erhält man, wenn man die Bromcamphersulfonate mit sehr wenig kalter Schwefelsäure (3 Tle. konzentrierte Säure, 1 Tl. Wasser) unter starker Kühlung verreibt, bis alles in Lösung gegangen ist und die entstandenen hellvioletten Lösungen mit kaltem Alkohol versetzt, bis die Salze vollständig ausgeschieden sind. Man filtriert sie ab und wäscht sie mit Alkohol und Äther aus. Die Sulfate stellen hellviolette, krystallinische Pulver dar und enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Zur Analyse und zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurden exsiccator-trockene Salze verwendet.

*d*-Salz: 0.0669 g Sbst.: 0.0290 g CoSO<sub>4</sub>. — *l*-Salz: 0.0645 g Sbst.: 0.0280 g CoSO<sub>4</sub>.

$\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]_2 \text{SO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ : Ber. Co 16.77. Gef. *d*-Salz 16.49, *l*-Salz 16.51.

Drehungsvermögen. *d*-Salz: 1/4-prozentige Lösung, *l* = 10 cm,  $\alpha = +0.36^\circ$ ,  $[\alpha]^{20} = +144^\circ$ ,  $\frac{[M]}{2} = +506^\circ$ . — *l*-Salz: 1/4-prozentige Lösung, *l* = 10 cm,  $\alpha = -0.37^\circ$ ,  $[\alpha]^{20} = -148^\circ$ ,  $\frac{[M]}{2} = -520^\circ$ .

Änderung des Drehungsvermögens mit der Zeit.

	Anfangswert;	nach 5 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
<i>d</i> -Salz:	+0.36°	+0.26°	+0.18°	+0.09°	0°	—
<i>l</i> -Salz:	-0.37°	-0.29°	-0.20°	-0.06°	0°	—

Dithionate,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]_2 \text{S}_2\text{O}_6 + 1 \text{H}_2\text{O}$ .

Zur Gewinnung der Dithionate geht man von den Chloriden aus, die man in möglichst wenig kaltem Wasser aufnimmt. Die entstan-

denen Lösungen verreibt man mit festem, feingepulvertem Natriumdithionat, worauf sie bald zu einem Brei von hellgrauen Blättchen, die silberglänzend sind, erstarren. Sobald sämtliches Natriumdithionat in Lösung gegangen ist, saugt man die abgeschiedenen Salze ab und wäscht sie zunächst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther. Ausbeute = 45 % der Theorie.

Die Analyse und die Bestimmung des Drehungsvermögens wurden mit exsiccatorrocknem Salz durchgeführt.

*d*-Salz: 0.0750 g Sbst.: 0.0303 g CoSO<sub>4</sub>. — *l*-Salz: 0.0977 g Sbst.: 0.0394 g CoSO<sub>4</sub>.

$[\text{Cl}_{\text{Br}} \text{Co en}_2]_2 \text{S}_2\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 15.37. Gef. *d*-Salz 15.37, *l*-Salz 15.34.

Drehungsvermögen. *d*-Salz: 1/4-prozentige Lösung,  $l = 10$  cm,  $\alpha = +0.29^\circ$ ,  $[\alpha]^{20} = +116^\circ$ ,  $\frac{[\text{M}]}{2} = +445^\circ$ . — *l*-Salz: 1/4-prozentige Lösung,

$l = 10$  cm,  $\alpha = -0.30^\circ$ ,  $[\alpha]^{20} = -120^\circ$ ,  $\frac{[\text{M}]}{2} = -460^\circ$ .

Änderung des Drehungsvermögens mit der Zeit.

	Anfangswert	nach 5 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
<i>d</i> -Salz:	+0.29°	+0.23°	+0.11°	0°	—	—
<i>l</i> -Salz:	-0.30°	-0.20°	-0.08°	0°	—	—

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1912.

### 433. F. W. Semmler und Felix Risse: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle: Über das Sesquiterpen Selinen und seine Derivate.

(Eingegangen am 9. November 1912.)

Die bisherigen Untersuchungen der Sesquiterpene, der Sesquiterpen-alkohole und ihrer Abkömmlinge durch den einen von uns mit seinen Mitarbeitern haben ergeben, daß diese Verbindungen in den meisten Fällen als Derivate der Terpene vom verschiedensten Typus angesehen werden können. Wenn nun auch einige von ihnen einen tieferen Einblick in ihre Konstitution bereits gestatteten, so bleibt doch ein großes Feld der weiteren Aufklärung übrig. Der Grund, warum die Sesquiterpene so schwer in ihrer Konstitution zu erkennen sind, liegt in der kolossalen Umlagerungsfähigkeit bei der Einwirkung der meisten chemischen Reagenzien usw.; diese Umlagerungsfähigkeit ist noch bedeutend größer als jene bei den Terpenen. Aus diesem Grunde kann die Untersuchung in der Sesquiterpen-Reihe nur langsam vorwärts gehen, und jeder weitere Abbau kann nur allmählich erfolgen.