

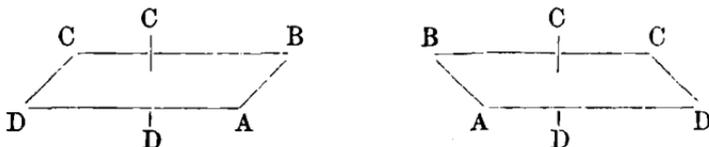
248. A. Werner:

Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. I.

(Eingegangen am 24. Juni 1911.)

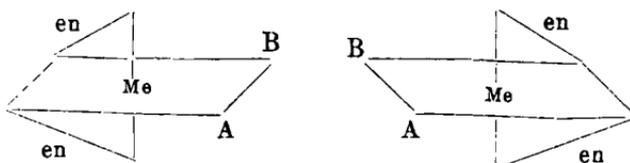
Nach der Koordinationstheorie sind in den komplexen Radikalen (MeA_6), welche in den anorganischen Verbindungen eine so große Rolle spielen, sämtliche sechs Gruppen mit dem Zentralatom verbunden. Über die räumliche Lagerung habe ich ferner die Vorstellung entwickelt, daß die sechs Gruppen in der relativen Stellung der Ecken eines Oktaeders um das Zentralatom angeordnet sind. Diese Vorstellung führt zu verschiedenen Folgerungen, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind. Einige derselben haben die experimentelle Prüfung schon bestanden, so z. B. diejenige, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{A}_5 \\ \text{B} \end{smallmatrix} \right]$ nur in einer Form auftreten können, und ebenso die wichtige Folgerung, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{A}_4 \\ \text{B}_2 \end{smallmatrix} \right]$ oder $\left[\begin{smallmatrix} \text{B} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{MeA}_4 \right]$ in zwei stereoisomeren Reihen bestehen können. Andere dieser Folgerungen sind bis jetzt noch nicht experimentell geprüft worden, so im besonderen diejenigen nicht, die sich auf die vielen Möglichkeiten des Auftretens von Spiegelbildisomeren beziehen. Als Beispiele von Verbindungstypen, welche Spiegelbildisomerie zeigen sollten, mögen folgende einfachen Fälle hervorgehoben werden:

1. Verbindungen mit komplexen Radikalen: $\left[\begin{smallmatrix} \text{B} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{Me} \begin{smallmatrix} \text{A}_3 \\ \text{D} \end{smallmatrix} \right]$, wenn sich B, C und D in den Ecken einer Oktaederfläche befinden, und 2. Verbindungen mit komplexen Radikalen: $\left[\begin{smallmatrix} \text{A} \\ \text{B} \end{smallmatrix} \text{Me} \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \\ \text{D}_2 \end{smallmatrix} \right]$, wenn die mit Me verbundenen Gruppen folgende Stellungen einnehmen:



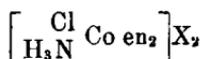
Der letzte Fall läßt sich noch vereinfachen, denn die Gruppen C und D müssen nicht unbedingt chemisch verschieden sein, sondern auch eine bestimmte räumliche Orientierung genügt schon, um die Asymmetrie des Moleküls aufrecht zu erhalten. Dies tritt z. B. ein, wenn die Gruppen CC und DD durch Äthylendiamin ersetzt werden, d. h. bei Verbindungen mit komplexen Radikalen: $\left[\begin{smallmatrix} \text{A} \\ \text{B} \end{smallmatrix} \text{Me en}_2 \right]$.

Konstruiert man nämlich die dieser Konstitutionsformel entsprechende Konfigurationsformel und zwar für den Fall, daß sich die Gruppen A und B in benachbarten Stellungen, d. h. in *cis*-Stellung, befinden, so ergibt sich, daß diese Konfigurationsformel mit ihrem Spiegelbild nicht deckbar ist, wie aus folgenden schematischen Figuren leicht ersichtlich ist.

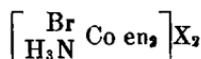


Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Me en}_2 \right]$ enthalten somit ein asymmetrisches Zentralatom und sollten daher Spiegelbildisomerie zeigen. Man durfte deshalb erwarten, Verbindungen $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Me en}_2 \right] \text{X}_n$ in optisch entgegengesetzt aktive Komponenten spalten zu können.

Nachdem durch die in den letzten Jahren ausgeführten ausgedehnten Untersuchungen über die Konfiguration der stereoisomeren Kobaltverbindungen mit komplexen Radikalen $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]$ die notwendige experimentelle Grundlage für die Beurteilung der Frage, in welchen Stereoisomeren sich die beiden Gruppen A und B in *cis*-Stellung befinden, gewonnen worden ist, habe ich nun auch versucht, diese Verbindungen in die auf Grund der Oktaederformel theoretisch vorausgesehenen Spiegelbildisomeren zu spalten. Bis jetzt haben wir solche Versuche bei Verbindungen $\left[\begin{smallmatrix} X \\ A \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$ ausgeführt, und sie haben positive Resultate ergeben, d. h. die Spaltbarkeit dieser Verbindungen in zwei Formen, die sich wie Spiegelbildisomere verhalten, dargetan. Die gewonnenen Isomeren, deren Existenz durch das im komplexen Radikal enthaltene »asymmetrische Kobaltatom« bedingt wird, zeigen ähnliche Unterschiede, wie die durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom erzeugten organischen Spiegelbildisomeren. Sie sind optisch-aktiv und haben entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen. Die Spaltung ist bis jetzt bei folgenden beiden Reihen:



1-Chloro-2-ammin-diäthylendiamin-
kobaltisalze



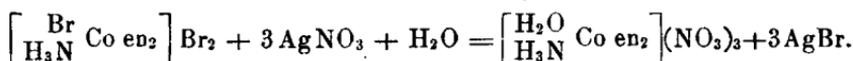
1-Bromo-2-ammin-diäthylendiamin-
kobaltisalze

durchgeführt worden und zwar mit Hilfe der *d*-bromcamphersulfonsauren Salze. Die Versuche in der Chloroammin-Reihe habe ich mit

Hrn. V. L. King ausgeführt, diejenigen in der Bromoammin-Reihe mit meinem wissenschaftlichen Assistenten Hrn. E. Scholze. Am leichtesten gelingt die Spaltung in der Bromoammin-Reihe, weil die isomeren *d*-Bromcamphersulfonate sehr große Löslichkeitsunterschiede zeigen; in der 1.2-Chloroammin-Reihe erfolgt die Spaltung etwas schwieriger. In beiden Fällen ist das *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Form schwerer löslich, als das *d*-Bromcamphersulfonat der *l*-Form. Aus den *d*-Bromcamphersulfonaten lassen sich die anderen Salze der beiden Reihen ohne Schwierigkeiten darstellen. Am besten verreibt man die Bromcamphersulfonate mit etwas konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Sie lösen sich dabei zunächst auf, und nach kurzer Zeit krystallisieren die Bromide aus, die man absaugt. Zur Reinigung löst man sie in möglichst wenig Wasser auf und versetzt die konzentrierte Lösung mit etwas konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Die Bromide scheiden sich dann in schön krystallisierter Form aus, und aus den Bromiden kann man durch doppelten Umsatz mit zweckentsprechenden Reagenzien die verschiedensten Salze darstellen. Auch aus den *d*-Bromcamphersulfonaten kann man durch doppelten Umsatz andere Salze gewinnen.

Was nun die Größe des Drehungsvermögens anbelangt, so ist dieselbe recht beträchtlich. Für die Bromide der Chloro-ammin-diäthylendiamin-Reihe beträgt die spezifische Drehung für die Fraunhofersche Linie C: $\alpha_{[C]} = \pm 43^\circ$, für die Bromide der Bromoammin-Reihe: $\alpha_{[C]} = \pm 46.25^\circ$.

Zu Beginn der Arbeiten befürchtete ich, daß die aktiven Kobaltverbindungen recht unbeständig sein würden. Das Experiment hat aber das Gegenteil ergeben. Wir konnten wäßrige Lösungen der Bromide der Bromo-Reihe längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, ohne daß merkliche Racemisierung eintrat. Auch beim Erhitzen bis schließlich zum kurzen Kochen erfolgte keine Racemisierung. Wir sind dann in der Bromo-Reihe noch dazu übergegangen, das komplex gebundene Bromatom durch Silbernitrat herauszunehmen, im Sinne von folgender Reaktionsgleichung:



Auch bei diesem Umsatz ist die Aktivität erhalten geblieben, so daß auch die Aquo-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze in optischen Isomeren bestehen. Auch bei der Überführung der verschiedenen Salze der beiden Reihen in einander beobachtet man keine Racemisierungserscheinungen. So haben wir z. B. das *d*-Bromcamphersulfonat der α -Chloroammin-Reihe zunächst in das schwer lösliche Dithionat, dieses in das Bromid, letzteres in das Chloroplatat und

dieses endlich in Nitrat übergeführt, ohne daß das Drehungsvermögen eine merkliche Einbuße erlitten hätte.

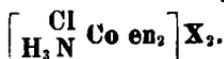
Diese große Beständigkeit der optisch-isomeren Kobaltverbindungen und die große Variationsmöglichkeit im strukturellen Bau dieser Verbindungen läßt erwarten, daß die Untersuchung der optisch-aktiven Molekülverbindungen des Kobalts recht wertvolle Resultate ergeben wird.

Als wichtige Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen dürfen hervorgehoben werden: 1. der Nachweis, daß Metallatome als Zentralatome stabiler, asymmetrisch gebauter Moleküle wirken können und dabei zu Erscheinungen führen, welche mit den durch das asymmetrische Kohlenstoffatom erzeugten, übereinstimmen; 2. der Nachweis, daß auch reine Molekülverbindungen in stabilen Spiegelbildisomeren auftreten können, wodurch der vielfach noch aufrecht erhaltene Unterschied zwischen Valenzverbindungen und Molekülverbindungen vollkommen verschwindet, und 3. die Bestätigung einer der weitgehendsten Folgerungen aus der Oktaederformel, wodurch die letztere eine neue, wichtige Bestätigung gefunden hat.

Mit der weiteren Untersuchung der Verbindungen mit asymmetrischen Kobaltatomen bin ich mit mehreren Schülern beschäftigt, und ich hoffe, recht bald über den Fortgang dieser Arbeiten Näheres mitteilen zu können.

Experimenteller Teil.

I. Über optisch-aktive Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze,



(Von V. L. King.)

1. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Als Ausgangsmaterial verwendet man das racemische 1-Chloro-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltichlorid, $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ Cl} \\ (2) \text{ H}_3\text{N} \text{ Co en}_2 \end{array} \right] \text{Cl}_2$. Diese Verbindung ist zuerst von S. M. Jörgensen dargestellt worden. Der Nachweis, daß in ihr Chlor und Ammoniak in *cis*-Stellung stehen, wird in der nächstens erscheinenden zusammenfassenden Arbeit über die stereoisomeren Kobaltiake erbracht werden. Wir haben die Darstellungsmethode des 1-Chloro-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltichlorids sehr vereinfachen können. Säurefreies 1.6-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid wird mit wenig konzentriertem Ammoniak überschichtet und verrieben. Das grüne Salz geht zuerst in Lösung, und dann erstarrt das Ganze unter Erwärmung zu einem roten Krystallbrei. Man

saugt ihn scharf ab und wäscht die Krystallmasse mit Alkohol nach. Das so gewonnene Produkt kann direkt zu den Spaltversuchen Verwendung finden.

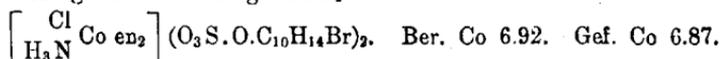
Spaltung durch Überführung in die *d*-Bromcamphersulfonate.

40 g Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltchlorid werden unter schwachem Erwärmen in 250 ccm Wasser aufgelöst, ferner 115 g *d*-bromcamphersulfonsaures Silber in 350 ccm Wasser. Letztere Lösung wird nun zur Lösung des Chloro-ammin-diäthylendiamin-chlorids zugegeben, das Gemisch kräftig umgeschüttelt und nach etwa fünf Minuten das Chlorsilber abgezogen. Die filtrierte Lösung, die somit ein Volumen von 660 ccm hat, scheidet beim Stehen kurze, dünne, rote Prismen ab. Sobald neben den Prismen verfilzte, seidenglänzende Nadeln erscheinen, werden die Prismen abfiltriert. Sie sind *d*-bromcamphersulfonsaures *d*-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobalt. Die von den Prismen befreite Lösung erstarrt nach 4—6 Stdn. zu einem Brei der schon erwähnten, feinen, seidenglänzenden, langen Nadeln. Sie werden ebenfalls von der Mutterlauge getrennt und bestehen aus *d*-bromcamphersulfonsaurem *l*-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobalt.

d-Bromcamphersulfonsaures *d*-1-Chloro-2-ammin-diäthylendiamin-kobalt.

Durch Umkrystallisieren der oben als Prismen bezeichneten Krystalle aus heißem Wasser erhält man flache, feine, prismatische, schief abgeschnittene Krystalle, die beim langsamen Krystallisieren zu großen, drusenförmigen Aggregaten verwachsen. In Wasser sind sie bedeutend schwerer löslich als das Bromcamphersulfonat der *l*-Reihe.

0.2440 g Subst.: 0.0441 g CoSO_4 .



Bestimmung des optischen Drehwertes. Die Bestimmungen wurden in einem Polarisationsapparat nach Landolt durchgeführt, unter Verwendung eines Lichtfilters für Rot, bestehend aus 0.05 g Krystallviolett 5BC (Gesellschaft für Anilin-Fabrikation), in 1000 ccm Wasser, in einem Troge von 20 mm Weite, und 10 g Kaliumchromat in 100 ccm Wasser, ebenfalls in einem Troge von 20 mm Weite. Optischer Schwerpunkt $665.3 \mu\mu$ bei Nernst-Projektionslampe (Fraunhofersche C-Linie entspricht Wellenlänge $656.3 \mu\mu$)¹⁾.

1-prozentige Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +1.39^\circ$, $[\alpha]_C = +69.5^\circ$, $[\text{M}]_C = +592.14^\circ$.

¹⁾ B. Landau, Ph. Ch. 75, 129 [1910].

d-Bromcamphersulfonsaures *l*-Chloro-ammin-diäthylen-
diamin-kobalt, $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] (\text{SO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br})_2$.

Beim Umkrystallisieren der schon erwähnten Nadeln erhält man sehr lange, feine Nadelchen, die faserartig mit einander verwoben sind und die Flüssigkeit wie eine Gallerte ausfüllen. Beim Absaugen erhält man ein Salz, welches infolge der Feinheit der Krystalle eine etwas heller blaurote Farbe zeigt, als das *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Reihe. In Wasser ist es wesentlich leichter löslich als das entsprechende *d*-Salz.

0.2006 g Sbst.: 0.0352 g CoSO₄.

$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] (\text{O}_3\text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br})_2$. Ber. Co 6.92. Gef. Co 6.68.

Bestimmung des optischen Drehwertes. 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.625^\circ$, $[\alpha]_D = +31.25^\circ$, $[M]_D = +362.1^\circ$.

d-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte über das Dithionat. Konzentrierte Lösungen des schwerer löslichen *d*-Bromocamphersulfonats wurden mit Natriumdithionat versetzt, worauf sich das Dithionat als schwer lösliches Salz ausschied. Das Dithionat, gut mit Wasser gewaschen, wurde mit etwas konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben. Es löste sich zunächst auf, und dann schied sich das Bromid als violetter Krystallbrei aus. Dieser wurde abgesaugt, noch einmal mit Bromwasserstoffsäure verrieben, abgepreßt und aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt. Das Bromid wird auf diese Weise in kleinen, kirschroten, blättrigen, schwach glänzenden Kryställchen erhalten. In Wasser ist das Bromid leicht löslich.

0.200 g Sbst.: 0.792 g CoSO₄.

$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{Br}_2$. Ber. Co 15.06. Gef. Co 15.08.

Bestimmung des optischen Drehwertes. 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = 0.862^\circ$, $[\alpha]_D = +43.1^\circ$, $[M]_D = 172.34^\circ$.

Das Bromid kann auch direkt aus dem Bromcamphersulfonat durch Verreiben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure erhalten werden. Die Aufarbeitung entspricht der schon beschriebenen. Das so gewonnene Bromid zeigt das gleiche Drehungsvermögen wie das über das Dithionat dargestellte. Um die Beständigkeit der aktiven Form festzustellen, haben wir das Bromid noch einmal in Dithionat zurückverwandelt und das Dithionat in Bromid, dieses mit Kaliumplatochlorid in das Chloroplatoat und letzteres mit Silbernitrat in das

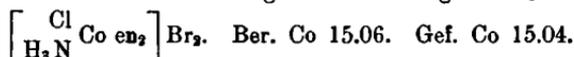
Nitrat übergeführt. Nach der Umwandlung wurde die Drehung bestimmt und dabei festgestellt, daß keine nachweisbare Racemisierung erfolgt war.

Auch beim Erhitzen der Lösung des Bromids auf 70° konnte keine Änderung des Drehungswertes festgestellt werden.

l-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte genau in derselben Weise wie diejenige des Bromids der *d*-Reihe. In der Farbe, Krystallgestalt und Löslichkeit entspricht das *l*-Bromid vollständig dem *d*-Bromid.

Analyse von *l*-Bromid. 0.1500 g Sbst.: 0.0593 g CoSO₄.



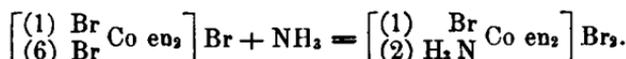
Bestimmung des optischen Drehwertes. 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.86^\circ$, $[\alpha]_D = -43.0^\circ$, $[\text{M}]_D = -168.43^\circ$.

II. Über optisch-aktive 1-Bromo-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Für die im Folgenden beschriebenen Versuche diente 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid: $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ Br} \\ (2) \text{ H}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{Br}_2$, als Ausgangsmaterial. Dieses Salz wurde nach folgenden zwei ganz verschiedenen Methoden dargestellt:

1. Ausgegangen wurde von 1.6-Dibromo-diäthylendiamin-kobaltibromid, welches mit etwas Wasser angefeuchtet und unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung tropfenweise mit Ammoniak (1:1) versetzt wurde, bis sich das grüne Salz vollständig in ein rotviolettes umgewandelt hatte. Die dabei eingetretene Reaktion ist die folgende:



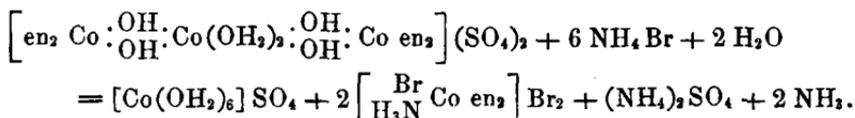
Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser ist das Salz rein.

2. Als Ausgangsmaterial wurde Tetraäthylendiamin-diaquo-tetrol-dikobalti-kobaltosulfat: $\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} : \text{Co}(\text{OH}_2)_2 : \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} : \text{Co en}_2 \right] (\text{SO}_4)_2$ ¹⁾ verwendet.

10 g dieses Sulfats wurden mit 30 g Ammoniumbromid vermischt, mit Wasser überschichtet und erhitzt. Das Ammoniumbromid übt eine überraschende lösende Wirkung auf das komplexe Sulfat aus, und

¹⁾ B. 40, 4426 [1907].

indem sich dieses auflöst, entsteht eine schön rotviolette Lösung. Wenn alles Sulfat gelöst ist, läßt man erkalten und sättigt die Lösung mit Bromnatrium. Es scheidet sich zunächst ein dicker Krystallbrei ab, der aus einem Gemisch von 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid und Ammoniumsulfat besteht. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man das Bromid in dunkelrotvioletten, rhombischen Krystallen, die rein sind. Das Salz ist mit dem nach der ersten Methode gewonnenen identisch. Die Entstehung des Bromo-amminbromids nach der soeben beschriebenen Methode erklärt sich auf Grund von folgender Reaktionsgleichung:

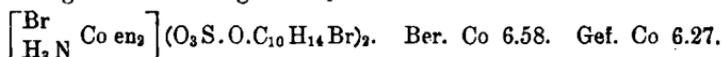


Sowohl das nach Methode I als das nach Methode II dargestellte Salz sind durch Überführung in die *d*-Bromcamphersulfonate in die Spiegelbildisomeren gespalten worden.

Spaltung des *d*-Bromcamphersulfonats.

40 g *d*-bromcamphersulfonsaures Silber wurden in Wasser gelöst (kalt gesättigt), ebenso 22.6 g 1-Bromo-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid (aus 1.6-Tetraäthylendiamin-diaquo-tetrol-dikobaltikobaltosulfat gewonnen) und die beiden Lösungen vermischt. Das Volumen der gemischten Lösungen betrug 650 ccm. Das Bromsilber wurde abfiltriert und zum Filtrat noch so viel *d*-bromcamphersulfonsaures Silber zugesetzt, bis kein Bromsilber-Niederschlag mehr entstand. Das Filtrat wurde dann zur Krystallisation gestellt. Nach 2 Stunden hatten sich etwa 15 g hellviolette Nadeln ausgeschieden, die abgesaugt wurden. Sie bestanden aus nahezu reinem *d*-bromcamphersulfonsaurem *d*-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobalt. Vorsichtshalber wurde das Salz noch einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei es in etwas dunkleren und derberen, langen, rotvioletten Nadeln erhalten wurde.

0.1061 g Sbst.: 0.0175 g CoSO_4 .



Beim Erhitzen auf 106° verliert das *d*-Bromcamphersulfonat nichts an Gewicht. Trotzdem zerfallen die glänzenden, rotvioletten, nadeligen Krystalle zu matten, kleinen, mehr lilafarbigem Nadelchen.

Bestimmung der optischen Aktivität. Die Bestimmungen wurden, wie früher angegeben, ausgeführt. 0.8-prozentige Lösung von *d*-Bromcamphersulfonat, nicht umkrystallisiert, Schichtlänge 20 cm, $\alpha = +1.07^\circ$; 0.8-pro-

zente Lösung von *d*-Bromcamphersulfonat, umkrystallisiert, Schichtlänge 20 cm, $\alpha = +1.07^\circ$. Nullpunkt in beiden Fällen 0.02, somit $\alpha = +1.05^\circ$, $[\alpha]_D = +65.7^\circ$. Molekulare Drehung: $[M]_D = 588.7^\circ$.

Die Mutterlauge vom *d*-bromcamphersulfonsauren Salz wird mit Natriumdithionat versetzt, wobei sich nach kurzer Zeit ein Dithionat ausscheidet, welches abgezogen wird. Es ist dies racemisches Dithionat, denn, mit Bromwasserstoffsäure verrieben, gibt es inaktives Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid. Aus der Mutterlauge vom racemischen Dithionat scheidet sich beim weiteren Zusatz von Natriumdithionat und Stehenlassen das Dithionat des *l*-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobalts aus. Es wird gesammelt und als Ausgangsmaterial für die Darstellung der *l*-Reihe verwendet.

Spaltung des aus 1.6-Dibromo-diäthylendiamin-kobaltibromid dargestellten Bromo-ammin-bromids.

Der Umsatz des Bromids mit *d*-camphersulfonsaurem Silber wurde in derselben Weise, wie schon beschrieben, durchgeführt. Auch hier wurden 15 g schwer lösliches Bromcamphersulfonat gewonnen. Das Aussehen desselben war, weil es sich langsamer ausgeschieden hatte, etwas verschieden. Es bestand aus kleinen, seideglänzenden, zu Drusen vereinigten, blaßvioletten Nadelchen. Ein Teil dieses Salzes wurde durch Verreiben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Bromid übergeführt. Dieses Bromid zeigte die gleiche Aktivität, wie das aus dem vorhergehenden *d*-Bromcamphersulfonat dargestellte.

Salze der *d*-Reihe.

Chlorid, $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ Br} \\ (2) \text{ H}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{Cl}_2$. 2.25 g *d*-Bromcamphersulfonat werden mit 4 ccm konzentrierter Salzsäure überschichtet, wobei sie sich mit rotvioletter Farbe auflösen. Beim Stehen scheidet sich nach etwa 5 Minuten das Chlorid als feinkrystallinischer, rotvioletter Niederschlag in reichlicher Menge aus. (Reiben mit dem Platinspatel befördert die Abscheidung.) Durch Absaugen wird das ausgeschiedene Salz von der Mutterlauge getrennt.

Durch Vermischen der Mutterlauge mit 8 ccm absolutem Alkohol scheidet sich noch mehr Chlorid krystallinisch ab. Sämtliches Salz wird vereinigt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das lufttrockne Chlorid wird dann in 2 ccm Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure und 4 ccm absolutem Alkohol vermischt, worauf sich das Chlorid in dunkelrotvioletten, stark glänzenden, flachen, spitzblättrigen Krystallen abscheidet. Häufig sind die Krystalle zu flachen Aggregaten mit einspringenden Winkeln vereinigt.

0.1071 g Sbst.: 0.0476 g CoSO_4 .

$\left[\begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{Cl}_2$. Ber. Co 17.00. Gef. Co 16.91.

Bestimmung des Drehungswertes: 0.8-prozentige Lösung, Schichtlänge 20 cm, $\alpha = +0.81^\circ$, $[\alpha]_c = +50.6^\circ$. Molekulares Drehungsvermögen: $[M]_c = 175.6^\circ$.

Die Lösung des Chlorids, die zu obigen Bestimmungen verwendet worden war, hatte nach fünftägigem Stehen noch denselben Drehungswert. Eine Racemisierung war somit in wäßriger Lösung nicht eingetreten.

Bromid, $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ Br} \\ (2) \text{ H}_3\text{N} \end{array} \text{ Co en}_2 \right] \text{ Br}_2$. 5 g *d*-Bromcamphersulfonat werden mit gewöhnlicher, konzentrierter Bromwasserstoffsäure überschichtet. Sie lösen sich zunächst auf, und dann erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei des Bromids, den man absaugt. Das gewonnene Bromid wird in kaltem Wasser gelöst und aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung durch Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure in glänzenden, dunkelvioletten Nadelchen ausgefällt.

0.1130 g Sbst.: 0.0400 g CoSO_4 . — 0.1390 g Sbst.: 0.1799 g AgBr .

$\left[\begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{ Co en}_2 \right] \text{ Br}_2$. Ber. Co 13.53, Br 55.10.
Gef. » 13.46, » 55.04.

Im Wasser ist das Bromid ziemlich leicht löslich, immerhin weniger als das Chlorid und das Nitrat.

Bestimmung der optischen Aktivität. 0.8-prozentige Lösung, Schichtlänge 20 cm, $\alpha = +0.74^\circ$, $[\alpha]_c = +46.25^\circ$. Molekulares Drehungsvermögen: $[M]_c = +201.65^\circ$.

Die zu obigen Bestimmungen verwendete Bromidlösung zeigte nach viertägigem Stehen eine Drehung von 0.71—0.72, hatte somit das Drehungsvermögen, wenn überhaupt, jedenfalls nur sehr wenig geändert.

Eine 0.8-prozentige Lösung des Bromids, die zuerst auf 50° , dann auf 70° und schließlich kurze Zeit zum Kochen erhitzt worden war, zeigte immer unverändertes Drehvermögen.

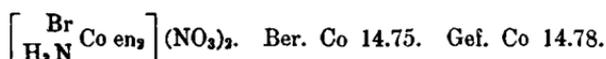
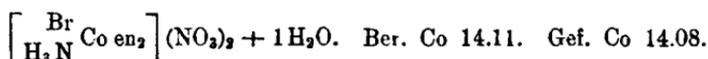
Die 0.8-prozentige Bromidlösung wurde mit Silbernitrat erhitzt, bis sämtliches Brom als Bromsilber ausgefällt war. Die entstandene Lösung von Aquo-ammin-diäthylendiamin-kobaltnitrat zeigte ein Drehungsvermögen von 0.25, woraus zu schließen ist, daß auch die Aquo-ammin-diäthylendiammin-salze in optischen Isomeren bestehen.

Nitrat, $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ Br} \\ (2) \text{ H}_3\text{N} \end{array} \text{ Co en}_2 \right] (\text{NO}_2)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$. 2.5 g *d*-Bromcamphersulfonat

wurden mit 2 ccm Wasser und 2 ccm rauchender, farbloser Salpetersäure überschichtet, wobei unter Erwärmung eine rotviolette Lösung entstand. Nachdem die Lösung wieder gewöhnliche Temperatur angenommen hatte, wurden 4 ccm absoluten Alkohols zugesetzt. Es entstand eine Trübung, die sich zu einigen öligen Tropfen vereinigte. Es wurde nun einige Zeit stehen gelassen, bis einige dieser öligen Tropfen krystallinisch erstarrt waren. Durch Reiben mit dem Platinspatel und weiteren Zusatz von 4 ccm absolutem Alkohol konnte dann der größte Teil des Nitrats in krystallinischer Form ab-

geschieden werden. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol säurefrei und mit Äther trocken gewaschen. Das so gewonnene Produkt wurde nun noch einmal in 2 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen aufgenommen, die Lösung filtriert und zur Krystallisation gestellt. Nach einiger Zeit krystallisierte das Nitrat in prachtvollen, dunkelvioletten, flächenreichen Säulen aus. Die Krystalle sind so schön ausgebildet, daß sich ihre Gestalt jedenfalls wird bestimmen lassen, wobei von speziellem Interesse sein wird, ob sie Hemiederflächen zeigen.

0.1067 g Sbst.: 0.0395 g CoSO_4 . — 0.1017 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0395 g CoSO_4 .



Bestimmung des Drehungswertes: 0.08-prozentige Lösung, Schichtlänge 20 cm, $\alpha = +0.72^\circ$, $[\alpha]_c = +45.0^\circ$. Molekulares Drehungsvermögen: $[\text{M}] = +188^\circ$.

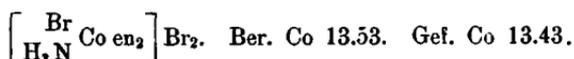
Die Lösung zeigte auch nach fünftägigem Stehen denselben Drehungswert.

Salze der *l*-Reihe.

Dithionat. Die Gewinnung dieses Dithionats ist schon bei der Beschreibung der Spaltungsmethode erwähnt worden. Da es sich nur sehr langsam abscheidet, so kann man auch die vom racemischen Dithionat abfiltrierte Lösung mit Alkohol mischen, wobei ein Gemisch von *l*-Dithionat und weißen Salzen ausgeschieden wird. Durch mehrmaliges Ausziehen dieses Salzgemisches mit kaltem Wasser kann man die weißen Salze herauslösen, wobei das *l*-Dithionat zum größten Teil in flimmernden Kryställchen zurückbleibt. Da es sich immer erst nach dem racemischen Dithionat ausscheidet, so ist zu schließen, daß es in Wasser leichter löslich ist als die racemische Verbindung. Genaue Löslichkeitsbestimmungen sind jedoch noch nicht ausgeführt worden. Wir haben das Dithionat zur Darstellung des Bromids verwendet.

Bromid, $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ Br} \\ (2) \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{Br}_2$. Überschichtet man das Dithionat mit etwas konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so löst es sich zunächst auf, und die Lösung erstarrt dann zu einem rotvioletten Krystallbrei des Bromids. Dieses wird in möglichst wenig Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt. Das Bromid krystallisiert dann in dunkelrotvioletten, nadeligen Kryställchen aus, die wasserfrei sind.

0.0929 g Sbst.: 0.0328 g CoSO_4 .



Bestimmung des Drehungsvermögens: 0.8-prozentige Lösung, Schichtlänge: 20 cm, $\alpha = -0.72^\circ$, $[\alpha]_c = -45.0^\circ$. Molekulares Drehungsvermögen: $[M]_c = -196.2^\circ$.

Meinem Assistenten, Hrn. E. Scholze, spreche ich für seine wertvolle Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1911.

249. Emil Fischer: Notiz über die Acetohalogen-glucosen und die *p*-Bromphenylosazone von Maltose und Melibiose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

Wie vor kurzem gezeigt wurde¹⁾, lassen sich die Acetobrom- und Acetojodverbindungen der Mono- und Disaccharide recht bequem aus den vollständig acetylierten Zuckern durch Einwirkung von Brom- oder Jodwasserstoff in Eisessiglösung bereiten. Ausführlich beschrieben wurde das Verfahren für die Acetobromlactose, Acetobromcellobiose, Acetojodglucose und Acetojodcellobiose. Für die beiden letzten Verbindungen wurde ferner festgestellt, daß es gleichgültig ist, welche der beiden isomeren Pentacetylglucosen oder Octacetylcellobiosen als Ausgangsmaterial angewandt werden.

Bei der Übertragung des Verfahrens auf die Acetobromglucose ergab sich dasselbe Resultat. Sowohl die α - wie die β -Pentacetylglucose liefert bei der Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff die gleiche β -Acetobromglucose. In einem der beiden Fälle muß also ein Wechsel der Konfiguration stattfinden, wenn man die Stereoisomerie der Pentacetylverbindungen als festgestellt ansieht.

Dies Resultat hat mich veranlaßt, die früher von E. F. Armstrong und mir²⁾ beschriebenen Versuche über die Einwirkung von trockenem, flüssigem Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff auf die beiden Pentacetylglucosen zu wiederholen. Wir hatten damals gefunden, daß aus der α -Pentacetylglucose eine Acetochlorglucose entsteht, die 10° niedriger schmilzt, als die β -Verbindung. Wir hatten ferner aus diesem Produkt durch Schütteln mit Methylalkohol und Silbercarbonat

¹⁾ E. Fischer und H. Fischer, B. 43, 2521 [1910]; E. Fischer und G. Zemplén, B. 43, 2536 [1910].

²⁾ Berliner Akademie 1901, 316, ferner B. 34, 2885 [1901]; vergl. auch B. 35, 833 [1902].