Ueber einige optisch-aktive Kobaltsalze mit β -Diketonresten im Komplex

von

A. Werner †, Jeanne E. Schwyzer und Walter Karrer¹⁾.

(20. XII. 20.)

Die schon früher ausgesprochene Auffassung, dass Metallsalze der β -Diketone als innere Komplexsalze zu formulieren sind, in welchen ein β -Diketonrest zwei Koordinationsstellen am Zentralatom besetzt²⁾, gewann an Wahrscheinlichkeit, als vor drei Jahren an dieser Stelle gezeigt wurde³⁾, dass der einfachste Vertreter der β -Diketonklasse, Acetylaceton, sich leicht an Stelle von zwei koordinativ einwertigen Gruppen in einen bekannten Kobaltkomplex einführen lässt. Der Diketonrest übernimmt dabei eine ähnliche Rolle wie die Kohlensäure, Oxalsäure oder Malonsäure in vielen bekannten Komplexsalzen.

Ist diese Auffassung richtig, so muss die letztformulierte Reihe IV infolge von Molekularasymmetrie in zwei optisch-aktiven

¹⁾ Vgl. die beiden Diss. Zürich 1919, und Helv. **3**, 472. Fussnote 1 (1920).

²⁾ A. Werner, B. **34**, 2586 (1901).

³⁾ A. Werner und S. Matissen, Helv. **1**, 78 (1918).

Formen auftreten; dasselbe trifft bekanntlich für die Reihen II und III zu¹⁾).

Leider gelang die direkte Spaltung der Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalze nicht²⁾).

Ein ähnliches Verhalten wurde seinerzeit an den Salzen der Karbonato-diäthylendiamin-kobaltreihe II beobachtet; man konnte indessen ihre optisch-aktiven Formen auf synthetischem Wege gewinnen, indem man die Karbonatogruppe in die bereits optisch-aktiven Komponenten eines geeigneten Komplexes einführte; diesen fand man in den d- resp. l-Dichlorodiäthylendiamin-kobaltisalzen³⁾.

Wir sind nun in der Lage, über die erfolgreiche Anwendung einer analogen Methode zur Darstellung der optisch-aktiven Acetylacetonato- resp. Propionylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalze zu berichten; der Vollständigkeit halber wurde auch die bis jetzt unbekannte racemische Propionylacetonatoreihe dargestellt.

Die Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltreihe diente uns in allen Fällen als Ausgangsmaterial. Es erwies sich aber als vorteilhaft, von ihrer Isolierung abzusehen, vielmehr direkt ihre Lösungen zu verwenden, welche aus den 1,2-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalzen mit der berechneten Menge wässriger Kalilauge entstehen:

Durch vorsichtiges Erwärmen mit etwas mehr als der berechneten Menge β -Diketon, erhielt man die neuen Reihen:

Bei Anwendung der optisch-aktiven Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalze sind die daraus gewonnen Lösungen der

¹⁾ A. Werner, B. **45**, 121 (1912); derselbe und Mc. Cutcheon, B. **45**, 3282 (1912).

²⁾ Vgl. Diss. S. Matissen, Zürich 1912, S. 54.

³⁾ A. Werner und Mc. Cutcheon l. c.

Hydroxo-aquo-salze und die der Acetylacetonato- resp. Propionylacetonato-reihen ebenfalls optisch-aktiv. Ein Teil des Materials wird allerdings racemisiert, und zwar in besonders erheblichem Masse bei der Propionylacetonato-Reihe; doch gelingt es ohne besondere Mühe, die als Jodide isolierten Reihen durch Umkrystallisieren in reine optisch-aktive Fraktionen einerseits, und racemische Fraktionen andererseits zu zerlegen; als Lösungsmittel verwendet man dabei am besten Äthylalkohol, in welchem die erwähnten Jodide noch sehr gut, aber etwas weniger löslich sind, als in Wasser.

Die als Ausgangsmaterial benötigten optisch-aktiven Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltireihen sind durch Spaltung der racemischen Reihe mittelst d-(α -Brom-)campher- π -sulfonsäure zugänglich, worüber später ausführlich berichtet werden soll; die grosse Beweglichkeit des Cl-Atoms und der H₂O-Molekel, die im Komplex dieser Reihen enthalten sind, machen sie zu einem vorzüglichen Material für Synthesen optisch-aktiver Kobaltkomplexe.

Die neu dargestellten Verbindungen sind in ihren äusseren Eigenschaften den schon früher beschriebenen Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalzen recht ähnlich; sie sind gut krystallisierende Körper von granatroter Farbe; zerrieben, stellen sie mennigrote Pulver dar; ihre Lösungen sind leuchtend blutrot. Die β -Diketonreste sind sehr fest im Komplex gebunden: die Salze lassen sich ohne Schwierigkeit umkrystallisieren, ihre Lösungen können im allgemeinen sogar bis zur Trockne eingedampft werden, ohne dass Zersetzung eintritt.

Sowohl die Salze der Acetylacetonato-reihen als auch diejenigen der Propionylacetonato-reihen sind meistens in Wasser leicht bis sehr leicht löslich; noch leichter lösen sie sich in Aceton, etwas weniger leicht in Äthylalkohol, nicht in Äther. Die Löslichkeiten sind für die letzteren Reihen allgemein grösser als für die ersten; die racemischen Formen sind weniger löslich, als die entsprechenden optisch-aktiven.

Diese letzteren weisen sehr hohe Drehungen auf, welche etwa zweimal so gross sind, wie die der entsprechenden aktiven Chloro-aquo-reihen, von welchen die Synthese ihren Ausgang nahm; hingegen bleibt die Drehungsrichtung unverändert. Es besteht eine ausgesprochene anormale Rotationsdispersion mit einem Maximum bei $\mu\mu$ 554 (s. Tabelle II im exp. Teil). Die Homologie

der komplex gebundenen β -Diketonreste scheint einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Grösse des Drehungsvermögens zu haben: die molekularen Drehungen sind in der Propionylacetonato-reihe (frisch dargestellt) durchweg um etwa 10% höher als bei den entsprechenden Salzen der Acetylacetonato-reihe (s. Tabelle I), wobei allerdings die Frage offen gelassen werden muss, ob die letzteren optisch ganz rein sind.

Tabelle I.

d- resp. l- $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2](\text{NO}_3)_2$		d- resp. l- $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Co en}_2](\text{NO}_3)_2$
$[\alpha]_D$	$\pm 550^\circ$	$+ 596^\circ$ resp. $- 591^\circ$
$[M]_D$	$\pm 2217^\circ$	$+ 2481^\circ$ resp. $- 2460^\circ$

Die unreinen, z. B. kleine Mengen von Fällungsmitteln enthaltenden Salze der optisch-aktiven Reihen fallen beim Umkrystallisieren aus Wasser leicht der Racemisierung anheim, während diese in alkoholischer Lösung gehemmt ist. Lösungen der reinen Salze können dagegen bis zur Trockne eingedampft werden, ohne dass sie sich racemisieren. Merkwürdigerweise nimmt das Drehungsvermögen der reinen Propionylacetonato-salze bei Lagerung der Präparate ab, in 4 Monaten um ca. 15%.

Experimenteller Teil.¹⁾

I. Optisch-aktive Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalze. (*J. E. Schwyzer.*)

Ausgangsmaterial.

Das racemische Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid wurde gemäss den Angaben von *A. Werner*²⁾ nach folgendem Schema dargestellt:

¹⁾ Die Vorversuche sind von den Assistenten, den HH. Dr. *E. Lüscher* und *Al. P. Smirnoff* ausgeführt worden.

²⁾ *A.* **386**, 122 (1912).

Zur Spaltung dieses Salzes in optisch-aktive Komponenten wurde z. B. wie folgt verfahren¹⁾: 150 gr racemisches 1,2-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid (Rohprodukt) und 135 gr d-(α -brom)campher- π -sulfonsaures Ammonium werden in 500 cm³ Wasser bei 40° gelöst. Man filtriert vom geringen Rückstand ab und rührt nun das Filtrat unter Eiskühlung ständig mit einem Glasstab um, wobei nach ca. $\frac{3}{4}$ Std. Abscheidung des Bromcamphersulfonates der l-Reihe beginnt. Nachdem die ganze Masse fast fest geworden ist, gibt man noch 100—250 cm³ Eiswasser hinzu, bis eben ein gut filtrierbarer Brei entsteht. Man saugt nun den Niederschlag scharf ab und wäscht ihn mit 70—80 cm³ Eiswasser; hierauf verreibt man den so erhaltenen, rosafarbenen Kuchen mit 170 cm³ Bromwasserstoffsäure ($D = 1,48$), wobei ein Brei von glänzenden, dunkel-violettroten Kryställchen des l-Bromides sich bildet. Dieses wird abgesaugt, in Wasser bei höchstens 40° gelöst (5 cm³ Wasser auf 1 gr Salz) und unter Eiskühlung mit einem Drittel seines Volumens an Bromwasserstoffsäure ausgefällt. Das so erhaltene, abfiltrierte und mit Alkohol und Äther gewaschene l-Bromid ist meistens rein. Seine wässrige Lösung (1%) zeigt die spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -214^\circ$. Ist dieser Reinheitsgrad nicht erreicht, so wiederholt man die soeben beschriebene Reinigung, bis das reine l-Bromid vorliegt.

Das Filtrat vom Bromcamphersulfonat der l-Reihe wird unter Eiskühlung mit einem Drittel seines Volumens (200—250 cm³) an Bromwasserstoffsäure ($d = 1,48$) versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das d-Bromid aus, welches abfiltriert und in ähnlicher Weise wie das l-Salz gereinigt wird. Die spezifische Drehung des reinen d-Bromides ist ebenso gross, wie diejenige des l-Salzes: $[\alpha]_D = +214^\circ$. Man erhält bei obigem Ansatz 35—40 gr von jeder Form; die beiden Bromide stellen schöne, dunkel violettrote Prismen dar, welche eine Molekel Krystallwasser enthalten.

Darstellung der optisch-aktiven Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalze.

3 gr d- bzw. l-Chloro-aquo-bromid werden mit 6 cm³ 10-proz. Kalilauge übergossen, wobei sich das Salz in der Regel mit rot-violetter Farbe auflöst. Man fügt 1,5 cm³ Acetylaceton, gelöst in 4 cm³ Alkohol, hinzu und erwärmt etwa eine Minute lang auf

¹⁾ Vgl. auch *H. Fischlin*, Diss. Zürich, 1919.

40°, wobei die Lösung eine intensive, orangestichig-rote Farbe annimmt. Man filtriert und versetzt das Filtrat mit ca. 5 gr pulverisiertem Kaliumjodid. Das dadurch ausgeschiedene leuchtend rote Jodid wird abgesaugt und auf Ton getrocknet; eine weitere Menge erhält man beim Sättigen des Filtrats mit Kaliumjodid.

Man erhält so 4—5 gr Jodid der aktiven Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltreihe der gleichen Drehungsrichtung, wie sie das angewendete Chloro-aquobromid zeigt; jedoch ist das Salz nicht optisch rein, sondern mit wechselnden Mengen racemisiertem Salz vermischt.

Zur Reinigung löst man das Rohjodid in wenig siedendem Alkohol und lässt die rasch filtrierte Lösung langsam erkalten; dabei scheidet sich das reine d- resp. l-Jodid in feinen nadeligen Krystallen ab, die abfiltriert und auf Ton getrocknet werden.

Die 0,1-proz. wässrigen Lösungen der reinen Jodide zeigen die spezifische Drehung $[\alpha]_D = \pm 400^\circ$.

Aus der Mutterlauge dieser Fraktionen werden beim längeren Stehen weitere, jedoch viel schwächer drehende Jodidmengen erhalten.

Salze der optisch-aktiven Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltreihen.

Die in der bereits geschilderten Weise dargestellten und aus Alkohol umkrystallisierten optisch-aktiven Jodide bilden dünne, granatrote Prismen, welche eine Molekel Krystallwasser enthalten, sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol und spielend in Aceton lösen.

- a) d-Jodid: 32,888 mgr Subst. gaben 1,095 mgr H_2O (105°)
 38,199 mgr Subst. gaben 10,83 mgr $CoSO_4$
 14,956 mgr Subst. gaben 12,72 mgr AgJ
 13,885 mgr Subst. gaben 10,65 mgr CO_2 und 6,00 mgr H_2O
 7,990 mgr Subst. gaben 0,7203 cm^3 (korr.) N_2 (13°, 719 mm).

Ber.	C 19,60	H 4,71	N 10,17	J 46,06	Co 10,70	H_2O 3,26%
Gef. „	19,97	„ 4,85	„ 10,18	„ 45,94	„ 10,78	„ 3,32%

- b) l-Jodid: 48,116 mgr Subst. gaben 1,616 mgr H_2O (105°)
 47,790 mgr Subst. gaben 13,38 mgr CoSO_4
 14,712 mgr Subst. gaben 12,66 mgr AgJ
 10,320 mgr Subst. gaben 7,67 mgr CO_2 und 4,54 mgr H_2O
 7,821 mgr Subst. gaben 0,6958 cm^3 (korr.) N_2 (13°, 723 mm)

Ber. C 19,60 H 4,71 N 10,17 J 46,06 Co 10,70 H_2O 3,26%
 Gef. „ 20,27 „ 4,93 „ 10,11 „ 46,52 „ 10,65 „ 3,35%

Polarisationen. Es wurden hier und auch in den folgenden Beispielen 0,1-proz. wässrige Lösungen der betreffenden Salze verwendet; die Schichtlänge betrug 10 cm.

$$\alpha_D = \pm 0,4; [\alpha]_D = \pm 400^\circ; [\text{M}]_D = \pm 2204^\circ.$$

Aus den Jodiden können die anderen Salze der beiden Reihen dargestellt werden, und zwar entweder durch direkten doppelten Umsatz, oder auf dem Umwege über die ausserordentlich leicht löslichen Chloride.

Reines d- resp. l-Jodid wird in absolut alkoholischer Lösung mit überschüssigem trockenem Silberchlorid so lange geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe durch Silbernitrat rein weiss gefällt wird. Man filtriert die Lösung, kühlt sie im Eis ab und versetzt vorsichtig mit so viel Äther, bis eine Trübung entstanden ist. Bei ruhigem Stehen im Eis scheidet sich das d- resp. l-Chlorid in Form von feinen, leuchtend roten Nadeln aus, wobei sich die Lösung klärt. Die Krystalle werden möglichst rasch abgesaugt und sofort auf Ton in den Exsiccator gebracht. Erst nachdem sie gänzlich von den letzten Spuren des Lösungs- resp. Fällungsmittels befreit sind, können sie an der Luft liegen, ohne zu zerfließen. Das Salz enthält eine Molekel Krystallwasser.

- a) d-Chlorid: 14,110 mgr Subst. gaben 11,04 mgr AgCl .
 5,570 mgr Subst. gaben 0,7546 cm^3 (korr.) N_2 (16°, 723 mm)
 $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ Ber. N 15,22 Cl 19,27%
 Gef. „ 15,23 „ 19,36%

- b) l-Chlorid: 55,80 mgr Subst. gaben 28,30 mgr CoSO_4
 3,00 mgr Subst. gaben 0,400 cm^3 (korr.) N_2 (17°, 726 mm)
 $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ Ber. N 15,22 Co 16,02%
 Gef. „ 14,99 „ 15,89%

Polarisationen.

$$\text{d-Chlorid: } [\alpha]_D = + 543^\circ; [\text{M}]_D = + 2107^\circ.$$

$$\text{l-Chlorid: } [\alpha]_D = - 550^\circ; [\text{M}]_D = - 2134^\circ.$$

Sowohl diese Salze wie auch die weiter unten beschriebenen entsprechenden Rhodanide, Perchlorate und Persulfate, werden aus den konzentrierten Lösungen der aktiven Chloride durch doppelten Umsatz erhalten. Es ist dabei nicht notwendig, die Chloride in fester Form zu fassen; man verfährt vielmehr wie folgt. Das fein gepulverte d- resp. l-Jodid wird mit frischem, noch feuchtem Silberchlorid im Überschuss verrieben und eine kurze Zeit im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf versetzt man die Masse mit ungefähr dem gleichen Volumen heissem Wasser und rührt gut um, worauf die tief orangerote Lösung des gebildeten aktiven Chlorides abgesaugt wird; der Niederschlag wird auf dem Filter mit einigen Tropfen heissen Wassers gewaschen.

Die vereinigten Filtrate werden nun mit geeigneten, fein pulverisierten Fällungsmitteln (Kaliumbromid, Kaliumrhodanid etc.) verrieben, wobei ein Niederschlag entsteht, den man nachher umkrystallisiert.

Auf diese Weise erhält man bei Anwendung von Natriumbromid als Fällungsmittel die aktiven Bromide als klein krystallinische, lebhaft rote Niederschläge. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol stellen die beiden Bromide dünne, leuchtend rote bis granatrote Prismen (Nadeln) dar, welche in ihrer Löslichkeit in Aceton, Wasser und Alkohol etwa in der Mitte zwischen Jodiden und Chloriden stehen. Auch dieses Salz enthält eine Molekel Krystallwasser.

d-Bromid: 13,00 mgr Subst. gaben 10,70 mgr AgBr
7,60 mgr Subst. gaben 0,823 cm³ N₂ (13°, 727 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ Ber. N 12,21 Br 34,97 %
Gef. „ 12,37 „ 35,03 %.

l-Bromid: 57,80 mgr Subst. gaben 19,60 mgr CoSO₄
6,145 mgr Subst. gaben 0,690 cm³ N₂ (16°, 715 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ Ber. N 12,21 Co 12,90 %
Gef. „ 12,50 „ 12,90 %.

Polarisationen.

d- resp. l-Bromid: $[\alpha]_D = \pm 460^\circ$; $[M]_D = \pm 2102^\circ$.

Die durch Fällen konzentrierter Lösungen der aktiven Chloride mit festem Kaliumrhodanid erhaltenen Niederschläge werden aus Alkohol umkrystallisiert; die beiden aktiven Rhodanide stellen

lebhaft rote kleine Kryställchen dar und sind sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Wasser. Sie enthalten zwei Molekel Krystallwasser.

d-Rhodanid: 62,70 mgr Subst. gaben 24,48 mgr CoSO_4
3,280 mgr Subst. gaben $0,588 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (16° , 726 mm)

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$ Ber. N 21,04 Co 14,73%
Gef. „ 20,23 „ 14,85%

l-Rhodanid: 56,22 mgr Subst. gaben 21,58 mgr CoSO_4
5,655 mgr Subst. gaben $1,078 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (17° , 715 mm)

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$ Ber. N 21,04 Co 14,73%
Gef. „ 21,11 „ 14,60%

Polarisationen.

d- resp. l-Rhodanid: $[\alpha]_D = \pm 533^\circ$; $[M]_D = \pm 2107^\circ$.

Perchlorate: d- resp. l- $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \text{ Co en}_2](\text{ClO}_4)_2$

Diese Salze werden aus den entsprechenden Chloridlösungen mittelst Natriumperchlorat ausgefällt; aus Alkohol umkrystallisiert, bilden sie schöne, granatroten Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse aufweisen wie etwa die aktiven Bromide.

d-Perchlorat: 52,100 mgr Subst. gaben 17,00 mgr CoSO_4
9,852 mgr Subst. gaben $1,025 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (16° , 722 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$ Ber. Co 12,33 N 11,73%
Gef. „ 12,40 „ 11,67%

l-Perchlorat: 44,230 mgr Subst. gaben 14,44 mgr CoSO_4
5,785 mgr Subst. gaben $0,594 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (16° , 723 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$ Ber. Co 12,33 N 11,73%
Gef. „ 12,51 „ 11,74%

Polarisationen.

d- resp. l-Perchlorat: $[\alpha]_D = \pm 543^\circ$; $[M]_D = \pm 2107^\circ$.

Persulfate: d- resp. l- $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \text{ Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_8$

Zur Darstellung dieser Salze werden die entsprechenden Chloridlösungen mit Ammoniumpersulfat gefällt. Die erhaltenen Niederschläge werden in diesem Falle aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert, weil die Persulfate dieser Reihen in absolutem Alkohol nahezu unlöslich sind, und in heissem Wasser der Racemisation anheimfallen.

Die schönen, granatroten Krystalle der beiden Persulfate sind wasserfrei.

d-Persulfat: 40,00 mgr Subst. gaben 13,40 mgr CoSO_4
5,325 mgr Subst. gaben 0,586 cm^3 N_2 (20°, 715 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$ Ber. N 11,89 Co 12,61%
Gef. „ 11,70 „ 12,74%

l-Persulfat: 53,205 mgr Subst. gaben 17,70 mgr CoSO_4
5,60 mgr Subst. gaben 0,578 cm^3 N_2 (16°, 723 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$ Ber. N 11,89 Co 12,61%
Gef. „ 11,91 „ 12,65%

Polarisationen.

d-Persulfat: $[\alpha]_D = + 433^\circ$; $[M]_D = + 2040^\circ$

l-Persulfat: $[\alpha]_D = - 480^\circ$; $[M]_D = - 2261^\circ$.

Nitrate: d-resp. l- $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 \text{ Co en}_2](\text{NO}_3)_2$

Reine aktive Jodide werden in absolutem Alkohol gelöst und mit berechneten Mengen Silbernitrat in ebenfalls absolut-alkoholischer Lösung umgesetzt. Die Lösungen der gebildeten Nitrate werden abgesaugt, im Eis gekühlt und vorsichtig mit absolutem Äther versetzt, bis eine starke Trübung eingetreten ist. Nach einigen Minuten krystallisieren schöne rote Nadeln der aktiven Nitrate aus, wobei sich die Flüssigkeit klärt. Die rasch abgesaugten Krystalle müssen eine Zeit lang im Exsikkator gehalten werden, um von Alkohol- und Ätherspuren gänzlich befreit zu werden, sonst zerfließen die Salze an der Luft. Die aktiven Nitrate enthalten kein Krystallwasser, und sind spielend löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

d-Nitrat: 5,655 mgr Subst. gaben 1,057 cm^3 N_2 (17,5°, 715 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_6\text{Co}$ Ber. N 20,85%
Gef. „ 20,65%

l-Nitrat: 5,815 mgr Subst. gaben 1,102 cm^3 N_2 (16°, 724 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_6\text{Co}$ Ber. N 20,85%
Gef. „ 21,33%

Polarisationen.

d- resp. l-Nitrat: $[\alpha]_D = \pm 550^\circ$; $[M]_D = \pm 2217^\circ$.

II. Racemische Propionylacetonato-diäthylendiamin-kobaltreihe und ihre optisch-aktiven Formen.

W. Karrer.

Ausgangsmaterial.

Zur Darstellung der racemischen, der rechts- und der links-drehenden Propionylacetonato-reihe dienten die racemischen,

die rechts- und die linksdrehenden Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalze, deren Gewinnung bereits geschildert worden ist.

Das Propionylaceton wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Claisen* und *Ekehardt*¹⁾ dargestellt; es siedete bei 158°.

Salze der racemischen
Propionylacetonato-diäthylendiamin-kobaltreihe.

10 gr reines racemisches Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid werden in 20 cm³ 10-proz. Kalilauge und 15—20 cm³ Wasser gelöst und mit 3 gr Propionylaceton, gelöst in 20 cm³ Alkohol, versetzt. Man erwärmt 1 Minute lang auf 40°, wobei die anfänglich violettrote Lösung tief orangerot wird, filtriert und versetzt das Filtrat mit 10 gr fein gepulvertem Kaliumjodid. Das Jodid der racemischen Propionylacetonatoreihe fällt sofort aus und wird nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser rein erhalten. Auf Zusatz von weiteren 5 gr Kaliumjodid zur Mutterlauge erhält man noch etwas Jodid. Gesamtausbeute beträgt 9—10 gr. Das reine Salz krystallisiert aus Wasser in prachtvoll ausgebildeten granatroten Prismen, welche eine Molekel Krystallwasser enthalten. 100 cm³ Wasser lösen 2,1 gr Jodid bei 15° und 21 gr bei 60°.

0,1228 gr Subst. gaben 0,0340 gr CoSO₄
43,91 mgr Subst. gaben 36,33 mgr AgJ
9,36 mgr Subst. gaben 0,827 cm³ N₂ (9,5°, 725 mm)
0,1546 gr Subst. gaben 0,0048 gr H₂O

Ber.	N	9,93	J	45,00	Co	10,45	H ₂ O	3,19%
Gef.	„	10,22	„	44,72	„	10,53	„	3,10%.

5 gr Jodid werden in wenig warmem Wasser gelöst, mit einem kleinen Überschuss an frisch gefälltem Silberbromid versetzt und etwa eine halbe Stunde lang geschüttelt. Man saugt hierauf die Lösung von überschüssigem Silberbromid und gebildetem Silberjodid ab und engt das Filtrat im Wasserbade stark ein. Nach längerem Stehen der abgekühlten Lösung scheidet sich das

¹⁾ B. 22, 1009 (1889).

Bromid in granatroten Krystallen aus; es enthält eine Molekel Krystallwasser.

0,0515 gr Subst. gaben 0,0171 gr CoSO_4
 40,71 mgr Subst. gaben 32,54 mgr AgBr
 0,1958 gr Subst. gaben 0,0074 gr H_2O (140—150°)

Ber.	Br 34,00	Co 12,54	H_2O 3,83%
Gef.	„ 34,02	„ 12,63	„ 3,78%

5 gr Jodid werden in wenig warmem Wasser gelöst und eine halbe Stunde lang mit einem kleinen Überschuss an frisch bereitetem Silberchlorid geschüttelt. Die abfiltrierte Lösung wird bis zur Syrupdicke eingeeengt und dann ruhig stehen gelassen. Nach mehreren Stunden scheidet sich das Chlorid aus, doch sind die Krystalle nicht schön ausgebildet. Das granatrote Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiert, gleich dem Jodid und dem Bromid, mit einer Molekel Wasser.

0,0694 gr Subst. gaben 0,0283 gr CoSO_4
 25,10 mgr Subst. gaben 18,88 mgr AgCl
 0,1550 gr Subst. gaben 0,0071 gr H_2O

Ber.	Cl 18,60	Co 15,47	H_2O 4,73%
Gef.	„ 18,61	„ 15,51	„ 4,58%

Man setzt 5 gr Jodid, gelöst in wenig warmem Wasser, mit einer wässerigen Lösung von 3,1 gr Silbernitrat um. Die Lösung wird vom abgeschiedenen Silberjodid abfiltriert, das Filtrat mit einigen Körnchen Kochsalz versetzt, um das etwa noch als Nitrat vorhandene Silber zu fällen, von neuem filtriert und eingeeengt. Bei längerem Stehen der Lösung scheidet sich das Nitrat in Form von grossen granatroten Krystallen aus.

0,0857 gr Subst. gaben 0,0310 gr CoSO_4
 5,41 mgr Subst. gaben 0,921 $\text{cm}^3 \text{ N}_2$ (9,5°, 721 mm)
 0,1610 gr Subst. gaben 0,0069 gr H_2O

Ber.	N 19,36	Co 13,58	H_2O 4,15%
Gef.	„ 19,52	„ 13,76	„ 4,28%

Sulfat: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2]\text{SO}_4$

Man schüttelt die konzentrierte, wässrige Lösung von 5 gr Jodid mit einem kleinen Überschuss an frisch bereitetem Silber-sulfat etwa eine halbe Stunde lang. Die hierauf abfiltrierte, wenn nötig mit einigen Körnchen Kochsalz entsilberte und wiederum filtrierte Lösung wird eingengt und ruhig stehen gelassen. Das Sulfat krystallisiert in langen, roten Nadeln aus, welche wasserfrei sind.

0,0588 gr Subst. gaben	0,0237 gr CoSO_4	
4,86 mgr Subst. gaben	0,6115 $\text{cm}^3 \text{N}_2$	(12,8°, 725 mm)
$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_4\text{SCo}$	Ber. N 14,43	Co 15,19%
	Gef. „ 14,39	„ 15,33%

Rhodanid: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2](\text{SCN})_2$

Sowohl dieses Salz, wie auch die weiter unten beschriebenen Persulfate und Perchlorate werden auf dem Umweg über das Chlorid gewonnen, das jedoch nicht isoliert zu werden braucht.

Man bereitet, wie oben angegeben, eine Chloridlösung aus 8 gr Jodid durch Umsatz mit Silberchlorid, engt sie ein und versetzt sie mit festem Kaliumrhodanid. Der gebildete rote Niederschlag wird abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die kleinen granatroten Rhodanidkrystalle sind wasserfrei.

0,1334 gr Subst. gaben	0,0507 gr CoSO_4	
4,48 mgr Subst. gaben	0,804 $\text{cm}^3 \text{N}_2$	(9,5°, 725 mm)
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Co}$	Ber. N 20,58	Co 14,44%
	Gef. „ 20,68	„ 14,46%

Perchlorat: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2](\text{ClO}_4)_2$

Die aus 8 gr Jodid gewonnene konzentrierte Chloridlösung wird mit Natriumperchlorat verrieben, wobei sich ein reichlicher roter Niederschlag des Perchlorates bildet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das reine Salz in schön ausgebildeten granatroten Krystallen, welche kein Wasser enthalten.

0,0976 gr Subst. gaben	0,0308 gr CoSO_4	
9,325 mgr Subst. gaben	0,970 $\text{cm}^3 \text{N}_2$	(14,5°, 722,3 mm)
$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$	Ber. N 11,41	Co 12,01%
	Gef. „ 11,48	„ 12,00%

Persulfat: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_8$

Dieses Salz fällt auf Zusatz von Ammoniumpersulfat zur Chloridlösung aus.

Man löst den abfiltrierten Niederschlag in heissem Wasser auf und lässt erkalten: es scheiden sich kleine orangerote Nadeln des reinen Persulfates aus. Es ist das am wenigsten lösliche Salz der Reihe; es enthält kein Krystallwasser.

0,0907 gr Subst. gaben 0,0287 gr CoSO_4
 8,695 mgr Subst. gaben 0,892 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (13,5°, 716 mm)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$ Ber. N 11,57 Co 12,17 %
 Gef. „ 11,51 „ 12,04 %

Salze der optisch-aktiven Propionylacetonato-diäthylendiamin-kobaltireihen.

Jodide: d-resp. l- $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2]\text{J}_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$

Man löst 10 gr d- resp. l-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid in 20 cm^3 10-proz Kalilauge und 20 cm^3 Wasser, fügt 3 gr Propionylaceton, gelöst in 20 cm^3 Alkohol, hinzu und erwärmt eine Minute lang auf 40°. Die nunmehr tief orangerot gefärbte Lösung wird filtriert und mit 5 gr fein gepulvertem Kaliumjodid versetzt, worauf man sofort vom gebildeten Niederschlag — zur Hauptsache Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalz — abfiltriert. Das Filtrat wird mit weiteren 5 gr Kaliumjodid versetzt, wobei von neuem ein Niederschlag entsteht, welchen man nach fünf Minuten absaugt; er besteht hauptsächlich aus racemischem Jodid der Propionylacetonato-reihe. Man lässt nun das Filtrat bei Zimmertemperatur stehen und isoliert Krystallisationen nach ein, zwei, vier und sechs Tagen, den Rest nach drei Wochen.

Man vereinigt ungefähr gleichdrehende Fraktionen von vier bis fünf Ansätzen (also entsprechend 40—50 gr Ausgangsmaterial) und unterwirft sie weiterer fraktionierter Krystallisation aus Wasser, u. s. f. Man erhält schliesslich (nach etwa drei Fraktionsfolgen) schöne, grosse, granatrote Säulen der reinen aktiven Jodide; allerdings wurde das Drehungsvermögen der linksdrehenden Form etwas niedriger gefunden, als jenes der d-Form.

Polarisationen: 0,1-proz. wässrige Lösungen, Schichtlänge 10 cm.

d-Jodid: $\alpha_D = +0,465$; $[\alpha]_D = +465^\circ$; $[\text{M}]_D = +2623^\circ$;

l-Jodid: $\alpha_D = -0,434$; $[\alpha]_D = +434^\circ$; $[\text{M}]_D = -2448^\circ$.

Diese Drehungswerte sanken bei ca. vier Monate langem Lagern der trockenen Salze auf $[\alpha]_D = +402^\circ$ resp. -390° .

Die leicht löslichen aktiven Jodide enthalten eine Molekel Krystallwasser.

a) d-Jodid: 0,0888 gr Subst. gaben 0,0250 gr CoSO ₄				
0,1601 gr Subst. gaben 0,0050 gr H ₂ O				
39,32 mgr Subst. gaben 32,80 mgr AgJ				
C ₁₀ H ₂₅ O ₂ N ₄ J ₂ Co + H ₂ O.	Ber.	J 45,00	Co 10,45	H ₂ O 3,19%
	Gef.	„ 45,09	„ 10,71	„ 3,12%
b) l-Jodid: 0,0909 gr Subst. gaben 0,0256 gr CoSO ₄				
0,1479 gr Subst. gaben 0,0047 gr H ₂ O				
42,00 mgr Subst. gaben 35,02 mgr AgJ				
C ₁₀ H ₂₅ O ₂ N ₄ J ₂ Co + H ₂ O.	Ber.	J 45,00	Co 10,45	H ₂ O 3,19%
	Gef.	„ 45,07	„ 10,71	„ 3,19%

Nitrate: d-resp. l- [C₆H₉O₂ Co en₂](NO₃)₂

4 gr d- resp. l-Jodid, die eine spezifische Drehung von ca. $\pm 400^\circ$ hatten, wurden in warmem Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 2,5 gr Silbernitrat umgesetzt. Man filtriert das abgeschiedene Silberjodid ab, entsilbert das Filtrat wenn nötig mit einigen Körnchen Kochsalz, filtriert nochmals und engt ein. Aus der stark konzentrierten Lösung scheidet sich beim Stehen d- resp. l-Nitrat in Form von grossen, schön ausgebildeten Krystallen aus, welche wasserfrei sind.

Polarisationen: 0,1-proz. Lösungen, Schichtlänge 10 cm

d-Nitrat: $\alpha_D = + 0,596$; $[\alpha]_D = + 596^\circ$; $[M]_D = + 2481^\circ$

l-Nitrat: $\alpha_D = - 0,591$; $[\alpha]_D = - 591^\circ$; $[M]_D = - 2460^\circ$

Drehungswerte nach ca. vier Monaten:

$[\alpha]_D = + 496^\circ$, resp. $- 511^\circ$

a) d-Nitrat: 0,1048 gr Subst. gaben 0,0393 gr CoSO ₄				
5,21 mgr Subst. gaben 0,920 cm ³ N ₂ (12,5°, 732,5 mm)				
C ₁₀ H ₂₅ O ₈ N ₆ Co.	Ber.	N 20,19	Co 14,17%	
	Gef.	„ 20,35	„ 14,26%	
b) l-Nitrat: 0,1047 gr Subst. gaben 0,0389 gr CoSO ₄				
4,765 mgr Subst. gaben 0,841 cm ³ N ₂ (13,4°, 727,8 mm)				
C ₁₀ H ₂₅ O ₈ N ₆ Co.	Ber.	N 20,19	Co 14,17%	
	Gef.	„ 20,14	„ 14,13%	

Perchlorate: d-resp. l- [C₆H₉O₂ Co en₂](ClO₄)₂

Zur Darstellung dieser Salze und der weiter unten beschriebenen Persulfate bereitet man zweckmässig zuerst eine Lösung

der aktiven Chloride, welche dann mit entsprechenden Fällungsmitteln versetzt wird. Die Chloride selber konnten nicht isoliert werden; diese und die Bromide sind so zerfließlich, dass nicht einmal die Fällung ihrer absolut-alkoholischen Lösungen mit trockenem Äther feste Substanz zu liefern vermag. 5 gr d- resp. l-Jodid werden in wenig warmem Wasser gelöst, mit einem kleinen Überschuss an frisch bereitetem Silberchlorid versetzt und eine halbe Stunde lang geschüttelt. Man saugt von den Silbersalzen ab, engt das Filtrat im Wasserbade ein und fällt es nach dem Erkalten mit Natriumperchlorat. Nach dem Umkrystallisieren der Niederschläge aus heissem Wasser erhält man schön ausgebildete, granatrote Krystalle des d- resp. l-Perchlorates. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Polarisationen: 0,1-proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm.

d-Perchlorat: $\alpha_D = + 0,504$; $[\alpha]_D = + 504^\circ$; $[M]_D = + 2476^\circ$.

l-Perchlorat: $\alpha_D = - 0,496$; $[\alpha]_D = - 496^\circ$; $[M]_D = - 2436^\circ$.

Nach vier Monaten betrug das spezifische Drehungsvermögen noch $[\alpha]_D : + 434^\circ$ resp. $- 458^\circ$.

- a) d-Perchlorat: 0,0960 gr Subst. gaben 0,0303 gr CoSO_4
7,825 mgr Subst. gaben $0,817 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (15,8°, 716 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$.	Ber. N 11,41	Co 12,01 %
Gef. „	11,63	„ 12,01 %

- b) l-Perchlorat: 0,0768 gr Subst. gaben 0,0243 gr CoSO_4
9,660 mgr Subst. gaben $1,005 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (15,8°, 721 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$.	Ber. N 11,41	Co 12,01 %
Gef. „	11,65	„ 12,03 %

Persulfate: d-resp. l- $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{ Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_8$

Man fällt konzentrierte Lösungen von d- resp. l-Chlorid, welche, wie oben, aus d- resp. l-Jodid durch Umsatz mit Silberchlorid gewonnen werden, mit Ammoniumpersulfat und krystallisiert die erhaltenen Niederschläge aus heissem Wasser um. Beim Abkühlen erhält man schwerlösliche orangerote Nadeln der aktiven Persulfate, welche kein Krystallwasser enthalten.

Polarisationen: 1₂₀-proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm.

d-Persulfat: $\alpha_D = + 0,159$; $[\alpha]_D = + 477^\circ$; $[M]_D = + 2311^\circ$

l-Persulfat: $\alpha_D = - 0,164$; $[\alpha]_D = - 492^\circ$; $[M]_D = - 2383^\circ$.

Nach ca. vier Monaten sanken diese Werte auf

$[\alpha]_D = + 404^\circ$ resp. $- 420^\circ$.

- a) d-Persulfat: 0,1185 gr Subst. gaben 0,0379 gr CoSO_4
 8,310 mgr Subst. gaben 0,860 cm^3 N_2 (13°, 716,5 mm)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$. Ber. N 11,57 Co 12,17%
 Gef. „ 11,65 „ 12,16%.
- b) l-Persulfat: 0,0488 gr Subst. gaben 0,0156 gr CoSO_4
 6,58 mgr Subst. gaben 0,676 cm^3 N_2 (12,4°, 716 mm)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$. Ber. N 11,57 Co 12,17%
 Gef. „ 11,60 „ 12,16%.

Tabelle II.

Anormale Rotationsdispersion bei d- resp. l-Propionylacetonato-diäthylen-diamin-kobaltijodiden.

Wellenlängen $\mu\mu$	Spezif. Drehungsvermögen $[\alpha]$	
	d-Jodid	l-Jodid
644	+ 115°	– 135°
626	+ 186°	– 190°
607,5	+ 276°	– 268°
589,3	+ 402°	– 390°
575	+ 518°	– 535°
560	+ 630°	– 645°
554	+ 650°	– 672°
547,5	+ 600°	– 628°
542,5	+ 554°	– 584°
537	+ 440°	– 480°
532	+ 360°	– 388°

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.
 9. Dezember 1920.