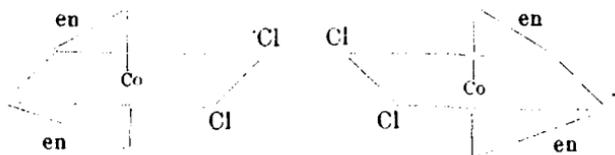


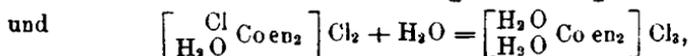
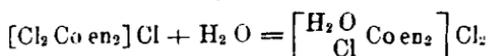
437. A. Werner: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. IV<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 2. November 1911.)

Die 1,2-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Salze  $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{X}$ , auch Äthylendiamin-violet-Salze genannt, enthalten ein komplexes Radikal vom gleichen Typus:  $[\text{A}_2\text{Coen}_2]$ , wie die in Mitteilung II beschriebenen 1,2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-Salze:  $[(\text{NO}_2)_2\text{Coen}_2]\text{X}$ . Sie sollten deshalb die Erscheinung der Molekülasymmetrie I zeigen und somit in Spiegelbildisomere spaltbar sein. Diese theoretische Folgerung aus der Oktaederformel konnte experimentell bestätigt werden; die *cis*-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Salze bestehen in zwei entgegengesetzt optisch-aktiven Reihen. Den Spiegelbildisomeren Radikalen kommen folgende Konfigurationsformeln zu:



Da die 1,2-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Salze in wässriger Lösung sehr leicht in Chloro-aquo- und Diaquo-Salze übergehen:



so eignete sich für die Spaltung die Methode der Überführung in Salze von aktiven Säuren durch Umsatz mit den Silbersalzen der letzteren nicht.

Dagegen zeigte es sich, daß sich die Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Salze in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Verbindungen des Chroms in die aktiven Komponenten spalten lassen, d. h. durch Versetzen der frisch bereiteten, gesättigten, wässrigen Lösung eines racemischen Salzes mit *d*- oder *l*-brom-camphersulfonsaurem Ammonium. Das *d*-brom-camphersulfonsaure *l*-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt und das *l*-brom-camphersulfonsaure *d*-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt sind in Wasser ziemlich schwer löslich, im besonderen bei Gegenwart eines Überschusses von *d*- resp. *l*-brom-camphersulfonsaurem Ammonium. Sie scheiden sich deshalb aus, und zwar in vollkommen reinem Zustande. Aus den Bromcamphersulfonaten lassen sich die anderen Salze der aktiven Reihen ohne Schwierigkeiten darstellen.

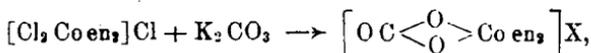
<sup>1)</sup> Vergl. B. 44, 1887, 2445, 3272 [1911].

Wie aus den soeben gemachten Angaben ersichtlich ist, gibt *l*-Brom-camphersulfonsäure mit dem *l*-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt-Radikal ein schwer lösliches Salz und dementsprechend *l*-Bromcamphersäure mit dem *d*-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt-Radikal. Die Drehungsrichtung der mit *l*- resp. *d*-Bromcamphersulfonsäure das schwerer lösliche Salz bildenden aktiven Kobaltkomponenten ist somit derjenigen der Chloro-ammin-, Bromo-ammin- und Dinitro-Salze entgegengesetzt. Es sei jedoch schon hier darauf hingewiesen, daß sich der Nachweis erbringen läßt, daß sich die durch die gleiche aktive Säure als schwerer lösliche Salze ausgefallenen aktiven Komponenten, trotz der verschiedenen Drehungsrichtung, konfiguratativ entsprechen. Die Beweisführung hierfür wird in einer späteren Mitteilung, bei Besprechung anderer optisch-aktiver Reihen, erfolgen. Das Drehungsvermögen der aktiven Dichloro-diäthylendiamin-kobalt-Salze ist sehr groß, viel größer als dasjenige der bis jetzt beschriebenen optisch-aktiven Kobalt-Reihen. Über die Größe des Drehungsvermögens der dargestellten Salze orientiert folgende Zusammenstellung:

	Chloride		Bromide		Nitrate		Sulfate		Dithionate	
	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	$\frac{[M]}{2}$	$[\alpha]$	$\frac{[M]}{2}$
<i>l</i> -Salz	-200°	-607°	-176°	-581°	-164°	-511°	-182°	-540.5°	-164°	-556°
<i>d</i> -Salz	+184°	+558°	+168°	+554°	+164°	+511°	+180°	+536°	+160°	+542°

Das spezifische Drehungsvermögen beträgt somit 160—200°, doch ist hervorzuheben, daß diese Werte nicht genau sind, und zwar aus folgendem Grund: Die aktiven Dichloro-diäthylendiamin-kobalt-Salze unterscheiden sich von anderen bis jetzt untersuchten aktiven Kobalt-Reihen durch ihre Unbeständigkeit in wäßriger Lösung und der damit verbundenen Veränderlichkeit des Drehungsvermögens. Während die Chloro-ammin-, Bromo-ammin- und Dinitro-Salze in wäßriger Lösung vollkommen beständig sind und konstantes Drehungsvermögen zeigen, nimmt das Drehungsvermögen der Dichloro-Salze sehr rasch ab und ist in der Regel schon nach drei Stunden vollkommen verschwunden. Diese rasche Autoracemisierung ist auf die Wirkung des Lösungsmittels (Wasser) zurückzuführen, denn in trockenem Zustande bleibt die Aktivität vollkommen erhalten. Die Autoracemisierung kommt also jedenfalls dadurch zustande, daß sich aus dem gelösten Dichloro-Salz durch Aufnahme von Wasser Chloro-aquo-Salz bildet. Ob dabei die Autoracemisierung infolge der Bildung von *trans*-Verbindungen oder infolge einer anderen Art von Umlagerung erfolgt, ist eine Frage, die bis jetzt noch nicht beantwortet werden konnte. Sehr interessant ist,

daß man in gewissen Fällen die beiden intraradikalen Chloratome der Dichloro-Salze durch andere Säurereste ohne Verlust der optischen Aktivität ersetzen kann. Dies tritt z. B. bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat ein, wobei Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-Salz entsteht. Bei diesem Umsatz, der schematisch folgendermaßen formuliert werden kann:



entsteht neben inaktivem auch aktives Carbonato-Salz, das relativ leicht zu isolieren ist. Die Drehungsrichtung des gebildeten Carbonato-Salzes ist derjenigen des Dichloro-Salzes, von dem ausgegangen wurde, entgegengesetzt. In anderen Fällen jedoch verschwindet die Aktivität beim Ersatz der beiden intraradikalen Chloratome durch andere Gruppen vollständig. So erhält man beim Behandeln von aktivem Chlorid mit Natronlauge und Fällen der entstandenen Lösung mit Bromammonium inaktives 1.2-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid. Ferner wurde beim Umsatz von aktivem Dichloro-Salz mit Natriumnitrit inaktives 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-Salz erhalten. In welcher Weise bei diesen Reaktionen der Übergang in die racemischen Formen erfolgt, ist vorderhand nicht leicht verständlich. Wir werden jedoch versuchen, diese Umsetzungsverhältnisse klarzulegen.

#### Darstellung von racemischem 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid.

Für die Darstellung dieses Salzes haben wir eine recht bequeme Methode ausgearbeitet, nach der man große Mengen davon innerhalb kurzer Zeit gewinnen kann. Fein gepulvertes Carbonato-diäthylendiamin-kobaltichlorid wird mit einer kalt gesättigten, absolut-alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die rote Farbe des Salzes in eine violette übergegangen ist. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und in einem Becherglase so oft mit wäßrigem Alkohol (1:1) aufgeschlämmt, bis das Filtrat beim Absaugen nicht mehr grün, sondern violett gefärbt ist. Das Salz wird hierauf mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen. Nach dieser Methode wurden aus 130 g Carbonatochlorid 103 g 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid erhalten.

#### *l*-Dichloro-violeo-*d*-bromcamphersulfonat,

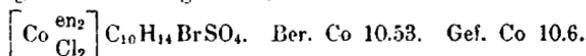


5 g Violeochlorid werden mit 140 ccm Wasser geschüttelt und die entstandene Lösung rasch von Ungelöstem abfiltriert. Zur Lösung gibt man dann 11 g *d*-bromcamphersulfonsaures Ammonium und

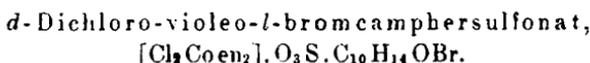
schüttelt einige Zeit kräftig durch, worauf sich das Violeo-bromcamphersulfonat als violetter, krystallinischer Niederschlag ausscheidet, den man absaugt. Das Filtrat dampft man, um die überschüssige *d*-Bromcamphersulfonsäure zurückzugewinnen, mit Salzsäure ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Das Violeo-*d*-bromcamphersulfonat wird zuerst mit wäßrigem Alkohol (1:1) gewaschen, dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther.

Aus 8 Portionen Violeochlorid, also 40 g, wurden 19.5 g *l*-Violeo-*d*-bromcamphersulfonat erhalten. Für die Analyse und die Bestimmung des Drehvermögens wurde das Salz im Exsiccator getrocknet.

0.1000 g Stbst.: 0.0279 g CoSO<sub>4</sub>.

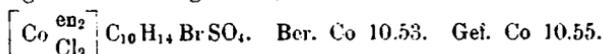


Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;  $\alpha = -0.37^\circ$ ,  $[\alpha] = -74^\circ$ ,  $[M] = -414^\circ$ .



Die Darstellung dieses Salzes entspricht vollständig derjenigen des vorübergehenden, nur verwendet man statt *d*-bromcamphersulfonsaures Ammonium das *l*-bromcamphersulfonsaure Ammonium.

0.1060 g Stbst.: 0.0294 g CoSO<sub>4</sub>.

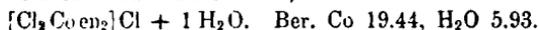


Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;  $\alpha = +0.34^\circ$ ,  $[\alpha] = +68^\circ$ ,  $[M] = +381^\circ$ .



1. *l*-Chlorid. *l*-Dichloro-violeo-*d*-bromcamphersulfonat wird mit konzentrierter Salzsäure überschichtet, wobei es sich auflöst. Versetzt man die klare, salzsaure Lösung mit Alkohol (in kleinen Portionen), so scheidet sich das Chlorid in schönen, violetten Krystallblättchen aus. Es wird abgesaugt, mit wäßrigem Alkohol (1:1), dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen. Zur Analyse und zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurde im Exsiccator getrocknetes Salz verwendet.

0.1118 g Stbst.: 0.0572 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.3072 g Stbst.: 0.0166 g H<sub>2</sub>O (Gewichtsverlust bei 120° nach 20 Stunden).



Gef. » 19.46, » 5.4.

Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;  $\alpha = -1.00^\circ$ ,  $[\alpha] = -200^\circ$ ,  $[M] = -607^\circ$ .

Veränderung des Drehungsvermögens mit der Zeit.

Anfangswert  $-1.00^\circ$ ; nach 1 Stunde  $-0.46^\circ$ ; nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden  $-0.36^\circ$ ; nach 24 Stunden inaktiv.

2. *d*-Chlorid. Das *d*-Dichloro-violeo-chlorid wurde aus dem *l*-Bromcamphersulfonat nach der beim *l*-Chlorid beschriebenen Methode dargestellt.

0.1006 g Sbst.: 0.0518 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.3002 g Sbst. verloren 0.0168 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Cl} + 1 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 19.44,  $\text{H}_2\text{O}$  5.93.  
Gef. » 19.59, » 5.6.

Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;  $\alpha = +0.92^\circ$ ,  $[\alpha] = +184^\circ$ ,  $[\text{M}] = +558^\circ$ .

• Bromide,  $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Br}$ .

*l*-Bromid. Die Darstellung erfolgt in derselben Weise wie diejenige des Chlorids, nur daß man das *d*-Bromcamphersulfonat nicht in Salzsäure, sondern in konzentrierter Bromwasserstoffsäure auflöst. Das Bromid unterscheidet sich von den anderen Salzen durch eine viel blaustichigere Nuance; die Farbe ist nahezu indigblau.

0.1288 g Sbst.: 0.0602 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Br}$ . Ber. Co 17.88. Gef. Co 17.79.

Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge;  $\alpha = -0.44^\circ$ ,  $[\alpha] = -176^\circ$ ,  $[\text{M}] = -581^\circ$ .

*d*-Bromid. Das *d*-Bromid ist durch Auflösen von *d*-Violeo-*l*-bromcamphersulfonat in konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Fällen der bromwasserstoffsäuren Lösung mit Alkohol dargestellt worden.

0.1037 g Sbst.: 0.0491 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Br}$ . Ber. Co 17.88. Gef. Co 18.00.

Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;  $\alpha = +0.84^\circ$ ,  $[\alpha] = +168^\circ$ ,  $[\text{M}] = +554^\circ$ . Nach zwei Stunden war der Wert von  $\alpha$  auf 0.26 zurückgegangen und nach 24 Stunden war die Lösung inaktiv.

Nitrate,  $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{NO}_3$ .

*l*-Nitrat. *l*-Dichloro-violeo-*d*-bromcamphersulfonat wird in konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und die Lösung in Salpetersäure unter Abkühlen vorsichtig mit Alkohol versetzt. Das *l*-Nitrat scheidet sich in violetten, kleinen Kryställchen ab, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen werden.

0.1000 g Sbst.: 0.0492 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{NO}_3$ . Ber. Co 18.91. Gef. Co 18.85.

Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;  $\alpha = -0.82^\circ$ ,  $[\alpha] = -164^\circ$ ,  $[\text{M}] = -511^\circ$ .

*d*-Nitrat. Das *d*-Nitrat wurde in derselben Weise dargestellt wie das *l*-Nitrat und unterscheidet sich im Aussehen nicht von letzterem.

0.1002 g Sbst.: 0.0498 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{NO}_3$ . Ber. Co 18.91. Gef. Co 18.92.

Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge,  $\alpha = +0.82^\circ$ ,  $[\alpha] = +164^\circ$ ,  $[\text{M}] = +511^\circ$ .

Sulfate,  $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{SO}_4$ .

*l*-Sulfat. Das Sulfat wurde aus dem Chlorid dargestellt. Das Chlorid wurde in möglichst wenig kaltem Wasser aufgelöst und die filtrierte Lösung mit festem  $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$  versetzt. Das *l*-Sulfat schied sich in dunkelvioletten Krystallblättchen aus, die abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wurden.

0.1000 g Sbst.: 0.0518 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{SO}_4$ . Ber. Co 19.8. Gef. Co 19.71.

Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge,  $\alpha = -0.91^\circ$ ,  $[\alpha] = -182^\circ$ ,  $\frac{[\text{M}]}{2} = -540.5^\circ$ .

*d*-Sulfat. Dieses Salz wurde aus dem *d*-Chlorid in gleicher Weise gewonnen, wie das *l*-Sulfat aus dem *l*-Chlorid. Äußerlich gleicht es dem letzteren vollständig.

0.1002 g Sbst.: 0.0520 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{SO}_4$ . Ber. Co 19.8. Gef. Co 19.75.

Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge,  $\alpha = +0.90^\circ$ ,  $[\alpha] = +180^\circ$ ,  $\frac{[\text{M}]}{2} = +536^\circ$ .

Dithionate,  $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$ .

*l*-Dithionat. Die Darstellung des Dithionats ist ähnlich derjenigen des Sulfats. Eine frisch bereitete, konzentrierte, wäßrige Lösung des Chlorids wird mit fein gepulvertem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  versetzt, worauf sich das Dithionat sehr bald in hellvioletten, blättrigen Kryställchen ausscheidet.

0.2998 g Sbst. verloren bei  $110^\circ$  nach 4 Stunden 0.0084 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1073 g Sbst.: 0.0490 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  2.65, Co 17.4.

Gef. : 2.8, » 17.38.

Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge,  $\alpha = -0.82^\circ$ ,  $[\alpha] = -164^\circ$ ,  $\frac{[\text{M}]}{2} = -556^\circ$ .

*d*-Dithionat. Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes entsprechen denjenigen des *l*-Dithionats.

0.1074 g Sbst.: 0.0487 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.3015 g Sbst. verloren bei  $104^\circ$  0.0087 g.

$[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 17.34,  $\text{H}_2\text{O}$  2.65.

Gef. » 17.26, » 2.8.

Bestimmung des Drehungswertes.  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge,  $\alpha = +0.80^\circ$ ,  $[\alpha] = +160^\circ$ ,  $\frac{[\text{M}]}{2} = +542^\circ$ .

Meinem Assistenten, Hrn. H. Seibt, spreche ich für seine eifrige Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1911.