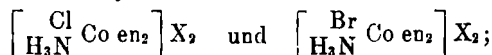


486. A. Werner:

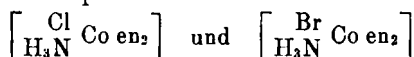
Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. III¹⁾.

(Eingegangen am 2. November 1911.)

Im Folgenden soll über die Zerlegung einer Diacido-diäthylendiamin-kobalti-Reihe von der allgemeinen Formel: $\left[\begin{array}{c} X \\ Y \end{array} \text{Co en}_2 \right] X$ in ihre Spiegelbildisomeren berichtet werden. Wir haben die 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-Salze: $\left[\begin{array}{c} 1) \\ 2) \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] X$ in die optisch entgegengesetzt aktiven Komponenten spalten können. Theoretisch haben wir es bei dieser Verbindungsreihe mit demselben Fall zu tun, wie bei den in der ersten Mitteilung behandelten 1.2-Chloro-ammin- und 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobalti-Salzen:

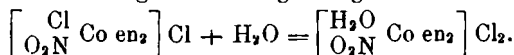


denn das oktaedrisch konstruierte komplexe Radikal: $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right]$ enthält zwei Tetraeder mit den vier verschiedenen Gruppen Co, Cl, NO₂ und en in den Eckpunkten, welche beiden Tetraeder sich infolge der verschiedenen räumlichen Orientierung der beiden Äthylendiamine nicht als Bild und Spiegelbild verhalten. Ein wesentlicher Unterschied in Bezug auf die Chloro-ammin- und Bromo-ammin-Reihe besteht aber darin, daß in der Chloro-nitro-Reihe zwei Säurereste in direkter Bindung mit dem Kobalt-Atom stehen und das komplexe Radikal: $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right]$ infolgedessen einwertig ist, während in den Chloro-ammin- und den Bromo-ammin-Salzen nur ein Säurerest direkt an Kobalt gekettet ist und die komplexen Radikale:



deshalb zweiwertig sind.

Es war zu befürchten, daß sich der Spaltung der 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-Salze Schwierigkeiten entgegenstellen würden, weil das intraradikale Chloratom eine relativ große Reaktionsfähigkeit zeigt und in wäßriger Lösung, infolge von Aquo-Salzbildung, ziemlich schnell in ionogene Bindung übergeht:

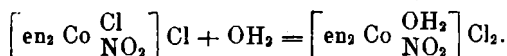


Da sich jedoch die Chloro-nitro-diäthylendiamin-Reihe in Bezug auf Salzbildung vollständig analog verhält wie die 1.2-Dinitro-Reihe, d. h. das *d*-camphersulfonsaure *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt

¹⁾ Vergl. B. 44, 1887, 2445 [1911].

schwer löslich und das *d*-camphersulfonsaure *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt sehr leicht löslich ist, ferner das *d*-brom-camphersulfonsaure *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt schwer löslich und das *d*-brom-camphersulfonsaure *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt leicht löslich ist, so konnten diese Schwierigkeiten, allerdings mit großem Substanzverlust infolge der Bildung von Aquo-Salz, überwunden werden. Das *d*-camphersulfonsaure und das *d*-brom-camphersulfonsaure Salz wurden durch Umsatz des Chloronitrochlorids mit einem Molekül des Silbersalzes dargestellt. Die Schwierigkeit der Beschaffung größerer Mengen der reinen aktiven Verbindungen nach dieser Methode und der große Löslichkeitsunterschied zwischen *d*-camphersulfonsaurem resp. *d*-bromcamphersulfonsaurem *d*- und *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt haben aber dann zur Auffindung einer überraschend einfachen Spaltungsmethode geführt, die selbst in Fällen zum Ziele führt, in denen man infolge der großen Beweglichkeit des intraradikal gebundenen Halogens, vom Umsatz mit Silbersalzen nur noch wenig Erfolg erwarten konnte. Die Methode beruht auf der Fällung der schwer löslichen Camphersulfonate und Brom-camphersulfonate mit Hilfe von camphersulfonsaurem resp. brom-camphersulfonsaurem Ammonium. Im vorliegenden Fall stellt man eine konzentrierte Lösung von 1,2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltchlorid dar und versetzt sie mit camphersulfonsaurem resp. brom-camphersulfonsaurem Ammonium, worauf sich nach kurzer Zeit *d*-camphersulfonsaures *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt resp. *d*-brom-camphersulfonsaures *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt abscheidet. Wählt man die Mengenverhältnisse und die Konzentrationen richtig, so kann man schon durch einmalige Fällung die reinen aktiven Verbindungen erhalten, gewiß ein überraschendes Resultat.

Die aktiven Chloro-nitro-diäthylendiamin-Salze zeigen die Erscheinung der Mutarotation. Die Anfangsdrehung bleibt nicht bestehen, sondern nimmt sehr rasch zu, wobei die Farbe der Lösung von rot nach gelb übergeht. Für $[\alpha]_D$ beträgt die Anfangsdrehung 20° , die konstante Enddrehung 52° . Aus der wäßrigen Lösung kann man die Verbindungsreihe, welche die starke Enddrehung zeigt, in Form des Perjodids isolieren. Es hat sich gezeigt, daß dies die *cis*-Nitro-aquo-Reihe ist. Die Mutarotation ist somit auf folgenden Hydratationsvorgang zurückzuführen:



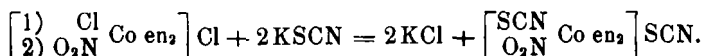
Den aktiven Chloro-nitro-Salzen kommt ferner dadurch ein spezielles Interesse zu, daß sie ohne Verlust der optischen Aktivität

in andere Verbindungsreihen übergeführt werden können. Durch Einwirkung von Natriumnitrit gelangt man z. B. zur 1.2-Dinitro-Reihe, die in der zweiten Mitteilung eingehend beschrieben worden ist. Wichtig war nun, festzustellen, ob dieser Umsatz ohne jeglichen räumlichen Stellungswechsel erfolgt. Das aus dem *l*-Chloro-nitrochlorid dargestellte Dinitro-Salz ist linksdrehend und das aus dem *d*-Chloro-nitrochlorid erhaltene rechtsdrehend. Das Drehungsvermögen der dargestellten Dinitro-perchlorate betrug

$$[\alpha]_D = +39^\circ \text{ und } [\alpha]_D = -40^\circ$$

in 1-proz. Lösung, während für die reinen, durch Spaltung der racemischen Dinitro-Reihe gewonnenen Perchlorate $[\alpha]_D = +39^\circ$ und $[\alpha]_D = -39.5^\circ$ gefunden worden ist. Dadurch wird einerseits bewiesen, daß die als Ausgangsmaterial verwendeten aktiven Chloro-nitrochloride rein waren, und andererseits, daß der Umsatz dieser Chloro-nitrochloride mit Natriumnitrit ohne räumlichen Stellungswechsel erfolgt, denn es konnte auch kein Croceo-Salz (1.6-Dinitro-Salz) nachgewiesen werden.

Durch Umsatz von aktivem 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltchlorid mit Rhodankalium konnte ferner die aktive Nitroisorhodanato-Reihe dargestellt werden:



Die Salze dieser Reihe haben ein viel größeres Drehungsvermögen als diejenigen der Chloro-nitro- und der Dinitro-Reihen, wie sich aus folgendem Vergleich der Drehungsvermögen der Chloride in 1-proz. Lösung ergibt:

$$\begin{array}{l} \left[\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{matrix} \text{Co en}_2 \right] \text{Cl} \quad [\alpha]_D = \begin{matrix} + 20^\circ \\ - 21.5^\circ \end{matrix} \\ \left[\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \end{matrix} \text{Co en}_2 \right] \text{Cl} \quad [\alpha]_D = \begin{matrix} + 49^\circ \\ - 50^\circ \end{matrix} \\ \left[\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{SCN} \end{matrix} \text{Co en}_2 \right] \text{Cl} \quad [\alpha]_D = - 84^\circ. \end{array}$$

Die aktiven Nitroisorhodanato-diäthylendiamin-kobalti-Salze, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind, sollen in einer späteren Mitteilung genauer beschrieben werden.

Experimenteller Teil.

Spaltung der 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-Reihe.

1. Durch Umsatz mit camphersulfonsaurem und bromcamphersulfonsaurem Silber.

Die Spaltungsversuche sind zunächst in derselben Weise durchgeführt worden, wie in der 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt-Reihe,

also durch Umsatz des racemischen 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-jodids (in frisch bereiteter Lösung) mit *d*-brom-camphersulfonsaurem Silber, wobei sich mit dem Jodsilber das schwerer lösliche *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-*d*-brom-camphersulfonat, gemischt mit dem partiellen Racemat abscheidet, während das leichter lösliche *l*-Chloro-nitro-*d*-brom-camphersulfonat in Lösung bleibt. Durch fraktioniertes Ausziehen des Jodsilber-Niederschlages mit kaltem Wasser geht zunächst das partielle Racemat in Lösung, während in den letzten Auszügen reines *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-*d*-brom-camphersulfonat enthalten ist.

Durch Zusatz von Jodnatrium zu den verschiedenen Auszügen und Bestimmung der spezifischen Drehung der ausgeschiedenen Jodide verfolgt man den Spaltungsvorgang. Sobald die spezifische Drehung des Jodids in 0.32-prozentiger Lösung den Wert von $[\alpha] = +54.7^\circ$ erreicht hat, besteht das noch ungelöste Salz aus der reinen aktiven Form. Man zieht nun mit der genügenden Menge Wasser aus und fällt aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von Jodnatrium das reine aktive *d*-Jodid aus. Aus der Lösung des leicht löslichen *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-*d*-brom-camphersulfonats fällt man durch Zusatz von Jodnatrium das schwerer lösliche Jodid aus und führt dieses durch Behandeln mit einer Lösung der berechneten Menge Silber-*d*-camphersulfonat in das schwer lösliche *d*-Camphersulfonat über. Auch hier wird das Jodsilber so lange mit kleinen Mengen von kaltem Wasser ausgezogen, bis das aus dem letzten Auszug mit Jodnatrium gefällte Jodid den Drehungswert von $[\alpha] = -54.7^\circ$ zeigt. Sobald dies eingetreten ist, löst man den Rückstand in der genügenden Menge kaltem Wasser auf und fällt aus dem wäßrigen Auszug durch Zusatz von Jodnatrium das reine *l*-Jodid aus. Die soeben beschriebene Trennungsmethode ist umständlich und verlangt möglichst rasches Arbeiten, weil die Chloro-nitro-Salze in wäßriger Lösung ziemlich schnell in Nitroquo-Salze übergehen, welche zwar, da das Jodid der letzteren Reihe nicht schwerlöslich ist, die Reinheit des Chloro-nitro-jodids nicht beeinflussen, aber sehr große Verluste an Material bedingen.

2. Durch Fällung mit den Ammoniumsalzen.

Das Bestreben, die soeben hervorgehobenen Schwierigkeiten zu umgehen, und die Beobachtung, daß das camphersulfonsaure *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt und das *d*-bromcamphersulfonsaure *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt schwer löslich sind, haben zur Auffindung folgender neuen Trennungsmethode geführt. Sie beruht darauf, die Lösung eines leicht löslichen Salzes der zu spaltenden Verbindungen

dungsreihe mit bromcamphersulfonsaurem Ammonium resp. camphersulfonsaurem Ammonium zu versetzen. Das schwerer lösliche Salz der aktiven Verbindungsreihe scheidet sich dann ab.

Für die Spaltung der 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-Salze wurde in folgender Weise gearbeitet:

Zu einer frisch bereiteten, gesättigten Lösung von racemischem Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltchlorid in eiskaltem Wasser wurde camphersulfonsaures Ammonium hinzugegeben bis zur Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der abgezogen wurde. Sobald sich auf weiteren Zusatz von camphersulfonsaurem Ammonium kein Salz mehr abschied, wurde zur Lösung bromcamphersulfonsaures Ammoniumsalz zugesetzt, wobei sich reichliche Mengen eines bromcamphersulfonsauren Salzes abschieden. Das camphersulfonsaure und das bromcamphersulfonsaure Salz wurden durch Verreiben mit kalter konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht und aus diesen salzsauren Lösungen die Chloride durch Vermischen mit absolutem Alkohol ausgefällt. Die abgeschiedenen Salze wurden abgezogen, in möglichst wenig eiskaltem Wasser aufgenommen und wieder mit camphersulfonsaurem Ammonium resp. bromcamphersulfonsaurem Ammonium gefällt. Die gewonnenen Niederschläge wurden noch zweimal in gleicher Weise in Chlorid und dann in Camphersulfonat resp. Bromcamphersulfonat umgewandelt und vom Chlorid jedesmal die Drehungsgröße für 1-prozentige Lösungen im 2-dm-Rohr bestimmt. Von anfänglich 0.45° für weißes Licht stieg sie auf 0.68° , für rotes Licht von 0.25° auf 0.34° . Letzterer Wert kommt dem reinen Chlorid zu. Am besten bestimmt man die Drehung statt in wäßriger Lösung in halbkonzentrierter Salzsäure, weil in wäßriger Lösung eine zu rasche Änderung der Drehung mit der Zeit eintritt. Die Drehwerte in halbkonzentrierter Salzsäure sind für das reine Chlorid: für rotes Licht 0.32° , für gelbes Licht 0.50° , für weißes 0.5° .

Die spezifischen Drehungen sind somit für Lösungen in halbverdünnter Salzsäure:

<i>d</i> -Salz . . .	$\alpha_C = +0.32^\circ$,	$[\alpha]_C = +16^\circ$,
	$\alpha_D = +0.50^\circ$,	$[\alpha]_D = +25^\circ$,
<i>l</i> -Salz . . .	$\alpha_C = -0.33^\circ$,	$[\alpha]_C = -16.5^\circ$,
	$\alpha_D = -0.5^\circ$,	$[\alpha]_D = -25^\circ$.

Über den Übergang von aktivem 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-chlorid in Nitro-aquo-diäthylendiamin-chlorid.

Schon kurze Zeit nach der Bereitung der Lösung des Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltchlorids steigt ihr Drehungsvermögen.

Gleichzeitig geht ihre Farbe von rot nach gelb über. Folgende Daten orientieren über die Drehungsänderung:

Anfangsdrehung:

<i>d</i> -Salz . . .	$\alpha_C = +0.2^\circ$,	$[\alpha]_C = +10^\circ$,
	$\alpha_D = +0.4^\circ$,	$[\alpha]_D = +20^\circ$,
Weißes Licht	$\alpha = +0.40^\circ$,	$[\alpha] = +20^\circ$.

Enddrehung:

<i>d</i> -Salz . . .	$\alpha_C = +0.62^\circ$,	$[\alpha]_C = +31^\circ$,
	$\alpha_D = +1.04^\circ$,	$[\alpha]_D = +52^\circ$,
Weißes Licht	$\alpha = +1.04^\circ$,	$[\alpha] = +52^\circ$.

Anfangsdrehung:

<i>l</i> -Salz . . .	$\alpha_C = -0.25^\circ$,	$[\alpha]_C = -12.5^\circ$
	$\alpha_D = -0.42^\circ$,	$[\alpha]_D = -21.5^\circ$,
Weißes Licht	$\alpha = -0.5^\circ$,	$[\alpha] = -25^\circ$.

Enddrehung (nach 12 Stunden und 2 Tagen):

<i>l</i> -Salz . . .	$\alpha_C = -0.7^\circ$,	$[\alpha]_C = -35^\circ$,
	$\alpha_D = -0.96^\circ$,	$[\alpha]_D = -48^\circ$,
Weißes Licht	$\alpha = -1.11^\circ$,	$[\alpha] = -55^\circ$.

Mit Jod in Jodkalium kann man aus der wäßrigen Lösung ein Perjodid ausfällen, welches in ein aktives Jodid übergeführt wurde¹⁾.

Nach mehrtägigem Stehen der Lösungen, welche die Enddrehung erreicht hatten, war die Drehung wieder zurückgegangen, infolge eingetretener Autoracemisation. Folgende Werte wurden beobachtet:

$\alpha_C = +0.34^\circ$,	$[\alpha]_D = +17^\circ$,	$\alpha_C = -0.45^\circ$,	$[\alpha]_C = -22.5^\circ$,
$\alpha_D = +0.68^\circ$,	$[\alpha]_D = +34^\circ$,	$\alpha_D = -0.75^\circ$,	$[\alpha]_D = -36.5^\circ$,
	$\alpha = -0.77^\circ$,	$[\alpha] = -39.5^\circ$.	

Nach wochenlangem Stehen waren die Lösungen vollkommen inaktiv geworden.

Überführung der aktiven Chloro-nitro-diäthylen-diamin-kobalti-Salze in die aktiven 1,2-Dinitro-diäthylen-diamin-kobalti-Salze.

0.5 g *d*- resp. *l*-Chloro-nitro-diäthyldiamin-kobaltchlorid wurden mit 0.234 g Natriumnitrit und 5 ccm Wasser im Reagenrohr über freier Flamme erhitzt, bis die Lösungen eine rein gelbe Farbe angenommen hatten. Die entstandenen Lösungen schieden beim längeren Abkühlen mit Eis erhebliche Mengen der Flavosalze ab, welche

¹⁾ Die Resultate der Untersuchung dieser Aquo-Reihe sollen in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden.

abfiltriert wurden. Sie wurden in warmem Wasser aufgelöst und die filtrierten Lösungen mit Überchlorsäure versetzt, wobei die Perchlorate ausgefällt wurden.

Das aus dem *l*-Chloro-nitrochlorid dargestellte Flavo-perchlorat war linksdrehend, das aus dem *d*-Chloro-nitrochlorid erhaltene rechtsdrehend.

d-Salz, 1-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm (Natriumlicht).

$$\alpha_D = +0.39^\circ, \quad \text{spez. Drehung: } [\alpha]_D = +39^\circ.$$

l-Salz, 1-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm (Natriumlicht).

$$\alpha_D = -0.4^\circ, \quad \text{spez. Drehung: } [\alpha]_D = -40^\circ.$$

Für die reinen Flavo-perchlorate wurde früher gefunden:

$$[\alpha]_D = +39^\circ \text{ und } [\alpha]_D = -39.5^\circ.$$

Damit ist einerseits der Beweis geliefert, daß die als Ausgangsmaterial verwendeten Chloro-nitrochloride rein waren, und andererseits, daß der Umsatz mit Natriumnitrit ohne jegliche Racemisierung erfolgt.

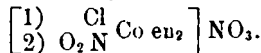
Umwandlung von *l*-1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltichlorid in Nitro-isorhodanato-diäthylendiamin-kobaltichlorid.

0.5 g *l*-Chloro-nitrochlorid wurden mit 0.35 g Rhodankalium und 5 ccm Wasser im Reagenrohr zum Sieden erhitzt, bis die Farbe der Lösung gelbbraun geworden war. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur erkalteten Lösung wurde 1.2-Nitro-isorhodanato-chlorid ausgefällt.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung; Schichtlänge 10 cm.

$$\begin{array}{lll} \alpha = -0.43^\circ, & [\alpha] = -86^\circ & (\text{weißes Licht}), \\ \alpha_C = -0.25^\circ, & [\alpha]_C = -50^\circ & (\text{rotes Licht}), \\ \alpha_D = -0.42^\circ, & [\alpha]_D = -84^\circ & (\text{gelbes Licht; Filter}). \end{array}$$

l-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltnitrat,



Das Nitrat wurde durch Zusatz von Salpetersäure zu einer kalten, konzentrierten Lösung des Chlorids dargestellt.

Drehungsvermögen in wäßriger Lösung. 1-proz. Lösung; 20 cm Schichtlänge.

$$\begin{array}{ll} \text{Weißes Licht } \alpha = -0.72^\circ, & [\alpha] = -36^\circ, \\ \text{Rotes Licht } \alpha_C = -0.2^\circ, & [\alpha]_C = -10^\circ, \\ \text{Gelbes Licht } \alpha_D = -0.73^\circ, & [\alpha]_D = -36.5^\circ. \end{array}$$

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

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1911.