

Durch eingehende Forschung nach den Ursachen dieser Erscheinung konnte ich feststellen, daß eine geringe Verunreinigung des *p*-Bromphenylhydrazins leicht das Ausbleiben der gelben Nadeln verursachen kann. Es gelang mir die Reaktion von Neuberg ohne weiteres zu reproduzieren, indem ich das käufliche Kahlbaumsche salzsaure *p*-Bromphenylhydrazin zweimal unkrystallisierte und die schneeweiße Substanz sofort oder nach dem Aufbewahren im Vakuum für die Ausführung der Reaktion verwendete.

Meine Versuchsbedingungen waren folgende:

100 ccm einer — aus Euxanthinsäure gewonnenen — 0.95-prozentigen Glucuronsäurelösung wurden mit 2 g salzsaurem *p*-Bromphenylhydrazin und 2.4 g Natriumacetat (beide vorher in heißem Wasser gelöst) versetzt und 5 bis 10 Minuten erwärmt.

Die Ausscheidung der hellgelben, goldglänzenden Nadeln erfolgte prompt, und an dieser Substanz konnte ich alle von Neuberg publizierten Eigenschaften wiederfinden.

Goldschmiedt und Zerner haben die Reaktion nach Neuberg nicht reproduzieren können und daher versucht, dieselbe Reaktion mit glucuronsauren Salzen durchzuführen. Sie haben hierbei *p*-bromphenyl-osazon-glucuronsaure Salze erhalten.

Ob durch geänderte Versuchsverhältnisse nicht Bedingungen entstanden sind, welche zu ganz anderen Substanzen führen mußten, als wie bei der Neubergschen Reaktion, entzieht sich meiner Beurteilung.

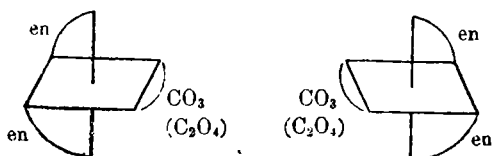
#### 430. A. Werner und Mc. Cutcheon: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. VI.

(Eingegangen am 30. Oktober 1912.)

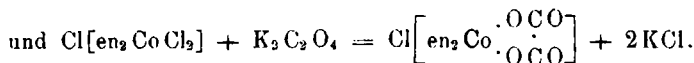
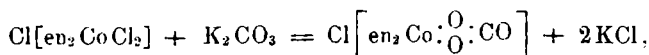
Die bis jetzt in aktiven Formen erhaltenen Verbindungsreihen mit komplexen Radikalen:  $[\text{en}_2\text{CoX}_2]\text{X}$ , enthalten zwei einwertige Säurereste in direkter Bindung mit dem Kobaltatom, so z. B.  $(\text{Cl}_2\text{Coen}_2)\text{X}$  und  $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Coen}_2]\text{X}$ . Es erschien deshalb wichtig, festzustellen, ob die beim Ersatz der beiden X durch einen zweiwertigen Säurerest, z. B. den Oxalsäurerest oder den Koblersäurerest, entstehenden Verbindungsreihen in Spiegelbildisomeren bestehen. Die beiden untersuchten Verbindungsreihen entsprechen folgenden Strukturformeln:



Wie ich durch frühere Untersuchungen festgestellt habe, zeigen diese Verbindungsreihen die für Verbindungsreihen:  $[X_2Coen_2]X$ , mit zwei einbasischen Säureresten X charakteristische Erscheinung der geometrischen Isomerie nicht. Es ist dies darauf zurückgeführt worden, daß die zweiwertigen Säurereste nur zwei benachbarte Koordinationsstellen besetzen können, nicht aber zwei Koordinationsstellen in Diagonalstellung des Oktaeders. Dieses Ausbleiben der geometrischen Isomerie ist der aus der organischen Chemie bekannten Tatsache an die Seite zu stellen, daß zwar Maleinsäureanhydrid besteht, Fumarsäureanhydrid aber nicht. Wenn aber die zweiwertigen Säurereste in den Carbonato- und Oxaloverbindungen zwei benachbarte Koordinationsstellen besetzen, so müssen ihre Konfigurationsformeln so gestaltet sein, daß sie mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind, wie aus folgenden Figuren ersichtlich ist.



Auf Grund dieser Überlegungen war somit zu erwarten, daß sowohl Carbonato- als auch Oxalo-diäthylendiamin-kobaltisalze in optisch-aktiven Formen auftreten würden. Die bis jetzt durchgeführten Spaltungsversuche waren erfolglos; sie sind aber noch wenig zahlreich, und bei Verwendung geeigneter aktiver Säuren kann eine Spaltung sehr wohl noch gelingen. Wir sind aber schon jetzt auf einem anderen Wege zur Bestätigung unserer theoretischen Schlußfolgerung gelangt. Wir haben nämlich, von den aktiven 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltisalzen ausgehend, durch Einwirkung von Kaliumcarbonat resp. Kaliumoxalat die aktiven Carbonato- und Oxalosalze darstellen können:



Damit ist der Beweis erbracht, daß die Konfigurationsformeln der Carbonato- und der Oxalosalze mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind, in Übereinstimmung mit den aus dem Nichtauftreten von *cis-trans*-Isomerie für diese Verbindungen abgeleiteten räumlichen Formeln.

Neben den aktiven Salzen, die beim Umsatz der aktiven Dichlorosalze mit Kaliumcarbonat und Kaliumoxalat entstehen, bilden sich

auch infolge eines Racemisationsvorganges ziemlich große Mengen der racemischen Salze, von denen man die aktiven auf Grund von Löslichkeitsunterschieden trennen kann.

In Bezug auf die Eigenschaften der aktiven Carbonatosalze ist Folgendes hervorzuheben. Das Drehungsvermögen konnte, da die Salze intensiv rote Farbe haben, nur für rotes Licht (C-Linie) bestimmt werden. Das Drehungsvermögen ist ein recht erhebliches, denn für das Chlorid wurde gefunden  $[\alpha] = \pm 350^\circ$ . Bemerkenswert ist noch, daß, soweit unsere bisherigen Versuche reichen, die verschiedenen Salze der Carbonatoreihe große Unterschiede im Drehungsvermögen zeigen. Das Jodid zeigt z. B.  $[\alpha] = \pm 250^\circ$ , das Dithionat  $[\alpha] = \pm 216^\circ$ . Inwieweit diese Differenzen mit der elektrolytischen Dissoziation der Salze in Beziehung stehen, wird noch genauer erforscht werden. In kalter, wäßriger Lösung sind die Carbonatosalze zwar ziemlich beständig, zeigen aber eine mit der Zeit immer mehr fortschreitende Racemisierung. Nach acht Tagen war das Drehungsvermögen bei gewöhnlicher Temperatur etwa auf die Hälfte zurückgegangen und hatte sich nach 14 Tagen noch mehr vermindert. Bei höherer Temperatur nimmt die Beständigkeit der in Lösung befindlichen Salze schnell ab und es tritt infolgedessen immer raschere Racemisierung ein; beim kurzen Erhitzen auf  $90^\circ$  ist sie z. B. nach kurzer Zeit vollständig. Nachgewiesen wurde, daß das Endprodukt bei diesem Verschwinden der Aktivität aus inaktivem Carbonatosalz besteht. Diese so leicht erfolgenden Racemisierungserscheinungen sind jedenfalls recht interessant und kaum anders zu erklären, als daß sich die Carbonatogruppe zeitweise in Bezug auf eine ihrer Bindungen vom Kobalt löst und dadurch die räumliche Umformung des Radikals:  $[\text{Coen}_2]$  ermöglicht.

Die Oxalosalze zeigen ein kleineres Drehungsvermögen als die Carbonatosalze. Chlorid und Nitrat haben ein spezifisches Drehungsvermögen  $[\alpha] = \pm 200^\circ$ , während dasjenige des Jodids etwa  $[\alpha] = \pm 160^\circ$  beträgt. Zum Unterschied von den Carbonatosalzen sind die Oxalosalze auch in wäßriger Lösung vollkommen beständig; selbst beim Erwärmen der wäßrigen Lösung tritt keine Racemisierung ein. Dieses verschiedene Verhalten von Carbonatosalzen und Oxalosalzen wirft ein helles Licht auf die verschiedene Binfestigkeit des Kohlensäure- und des Oxalsäurerestes in diesen komplexen Verbindungen.

In Bezug auf die Richtung des Drehungsvermögens ist noch hervorzuheben, daß das Drehungsvermögen der Carbonato- und der Oxalosalze demjenigen der Dichlorosalze, aus denen sie entstehen, entgegengesetzt ist, d. h. aus den linksdrehenden Dichlorosalzen entstehen die

rechtsdrehenden und aus den rechtsdrehenden Dichlorosalzen die linksdrehenden Carbonato- und Oxalosalze.

### Experimenteller Teil.

Für die Darstellung größerer Mengen des als Ausgangsmaterial verwendeten racemischen 1,2-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorids ist die früher schon beschriebene Methode<sup>1)</sup> verwendet worden. Auch die Gewinnung der aktiven Bromcamphersulfonate erfolgt nach der früher mitgeteilten Vorschrift.

Zur Umwandlung der Bromcamphersulfonate in die aktiven Chloride wurden die festen Salze mit wenig konzentrierter Salzsäure überschichtet, wobei sie in Lösung gingen; durch Zusatz von Alkohol zu den klaren salzsauren Lösungen wurden die Chloride in violetten Kristallblättchen ausgeschieden. Diese wurden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die nach dieser Methode gewonnenen aktiven Dichloro-violeochloride haben als Ausgangsmaterial für die Darstellung der aktiven Carbonato- und Oxalo-diäthylendiamin-kobaltisalze gedient.

Carbonato-Reihe,  $[\text{CO}_3 \text{Coen}_2] \text{X}$ .

Chloride,  $[\text{CO}_3 \text{Coen}_2] \text{Cl}$ .

Zur Darstellung der aktiven Carbonatochloride wird 1 g aktives Dichloro-chlorid mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat verrieben, dann mit  $\frac{1}{2}$  ccm Wasser versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Farbenschlag nach rot erwärmt (2 Min.). Das Reaktionsprodukt wird dann rasch in Eis-Kochsalz-Gemisch eingestellt und mit dem Platinspatel verrieben. Das Chlorid scheidet sich als rotes, krystallinisches Pulver aus, das abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Es besteht aus einem Gemisch von aktivem und racemischem Carbonatochlorid. Um daraus das reine, aktive Chlorid zu gewinnen, setzt man Wasser zu, bis etwa  $\frac{3}{4}$  der Substanz in Lösung gegangen sind. Da das Racemat viel schwerer löslich ist als das aktive Salz, so bleibt ersteres bei diesem Prozesse zum größten Teil ungelöst zurück. Die erhaltene Lösung wird mit 20 ccm Alkohol und etwas Äther vermischt, worauf sich beim Kratzen mit dem Platinspatel das aktive Chlorid als rotes, krystallinisches Pulver abscheidet. Man saugt es ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. Die soeben beschriebene Operation ist so oft zu wiederholen, bis das aktive Chlorid das Maximum des Drehungsvermögens erlangt hat.

<sup>1)</sup> B. 44, 3281 [1911].

100 ccm Wasser lösen bei 18° 5 g aktives Carbonatochlorid.

*l*-Chlorid. 0.1002 g Sbst.: 0.0562 g CoSO<sub>4</sub>. — *d*-Chlorid. 0.1067 g Sbst.: 0.0599 g CoSO<sub>4</sub>.

[CO<sub>2</sub>Coen<sub>2</sub>]Cl. Ber. Co 21.49. Gef. *l*-Salz 21.34, *d*-Salz 21.32.

Drehungsvermögen. *l*-Form: 1/5-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge;  $\alpha = -0.70^\circ$ ,  $[\alpha] = -350^\circ$ ,  $[M] = -960^\circ$ . — *d*-Form: 1/5-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge;  $\alpha = +0.70^\circ$ ,  $[\alpha] = +350^\circ$ ,  $[M] = +960^\circ$ .

Änderung des Drehungsvermögens mit der Temperatur.

Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung des *d*-Carbonatochlorids wurde folgendes Verhalten festgestellt:

Temperatur:	20°	30°	60°	80°	90°
$\alpha$	$+0.48^\circ$	$+0.40^\circ$	$+0.35^\circ$	$+0.30^\circ$	inaktiv.

Änderung des Drehungsvermögens des Carbonatochlorids mit der Zeit.

Tage:	1	2	3	4	6	8	14
$\alpha$	$+0.48^\circ$	$+0.45^\circ$	$+0.45^\circ$	$+0.35^\circ$	$+0.30^\circ$	$+0.24^\circ$	$+0.20^\circ$

Jodide, [CO<sub>2</sub>Coen<sub>2</sub>]J.

Zur Darstellung der Jodide geht man von den aktiven Chloriden aus. 1 g Chlorid wird mit einem Überschuß von Ammoniumjodid vermischt, mit 1 ccm Wasser versetzt und das Gemisch in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt. Dabei fällt das schwer lösliche Jodid aus. Man saugt es ab, wäscht es gut mit Alkohol und Äther und löst es dann in kaltem Wasser. Setzt man dieser Lösung Alkohol und etwas Äther zu, so scheidet es sich beim Reiben mit dem Spatel aus.

100 ccm Wasser lösen bei 18° 1 g aktives Jodid.

*d*-Jodid. 0.1094 g Sbst.: 0.0464 g CoSO<sub>4</sub>. — *l*-Jodid. 0.1110 g Sbst.: 0.0423 g CoSO<sub>4</sub>.

[CO<sub>2</sub>Coen<sub>2</sub>]J. Ber. Co 16.12. Gef. *d*-Salz 16.14, *l*-Salz 16.21.

Drehungsvermögen. *d*-Form: 1/5-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge;  $\alpha = +0.50^\circ$ ,  $[\alpha] = +250^\circ$ ,  $[M] = +915^\circ$ . — *l*-Form: 1/5-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge;  $\alpha = -0.50^\circ$ ,  $[\alpha] = -250^\circ$ ,  $[M] = -915^\circ$ .

Änderung des Drehungsvermögens mit der Temperatur.

Temperatur:	20°	50°	60°	80	90°
$\alpha$	$+0.40^\circ$	$+0.35^\circ$	$+0.26^\circ$	$+0.10^\circ$	inaktiv.

Dithionate, [CO<sub>2</sub>Coen<sub>2</sub>]<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

1 g aktives Chlorid wird mit der berechneten Menge Natriumdithionat verrieben, dann mit 1 ccm Wasser vermischt und die entstandene Lösung in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt. Das Dithionat scheidet sich langsam aus, wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Zur Reinigung löst man das Salz in kaltem

Wasser auf und versetzt die Lösung mit Alkohol und etwas Äther. Beim Reiben mit dem Spatel scheidet sich das reine Dithionat aus.

100 ccm Wasser lösen bei 18° 3.5 g aktives Dithionat.

*d*-Form. 0.1130 g Sbst.: 0.0553 g CoSO<sub>4</sub>. — *l*-Form. 0.1009 g Sbst.: 0.0492 g CoSO<sub>4</sub>.

[CO<sub>2</sub>Coen<sub>2</sub>]<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Co 18.49. Gef. *d*-Salz 18.62, *l*-Salz 18.55.

Drehungsvermögen. *d*-Form: 1/4-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge; α = +0.54°, [α] = +216°, [M] = +689°. — *l*-Form: 1/4-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge; α = -0.55°, [α] = -220°, [M] = -702°.

Änderung des Drehungsvermögens mit der Temperatur.

Temp.:	20°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
α =	-1.10°	-0.79°	-0.75°	-0.66°	-0.60°	-0.51°	-0.27°

Oxalo-Reihe, [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Coen<sub>2</sub>]X.

Chloride, [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Coen<sub>2</sub>]Cl + 1 H<sub>2</sub>O.

1 g aktives Dichloro-violeochlorid wird mit der berechneten Menge (1/2 Mol.) Kaliumoxalat verrieben, mit 1/2 ccm Wasser vermischt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung eine tiefrote Farbe angenommen hat (2 Minuten). Stellt man nun das Reaktionsgemisch in eine Eis-Kochsalz-Mischung und verreibt es mit dem Spatel, so scheidet sich das Chlorid krystallinisch ab. Das ausgeschiedene Salz ist, da das Racemat leichter löslich ist als das aktive Salz, ziemlich rein. Zur vollständigen Reinigung krystallisiert man es aus warmem Wasser um und wäscht das ausgeschiedene Salz mit Alkohol und Äther. Ausbeute etwa 0.5 g.

100 ccm Wasser lösen bei 18° 2 g Chlorid.

*d*-Form. 0.1412 g Sbst.: 0.0683 g CoSO<sub>4</sub>. — *l*-Form. 0.1350 g Sbst.: 0.0656 g CoSO<sub>4</sub>.

[C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Coen<sub>2</sub>]Cl + 1 H<sub>2</sub>O. Ber. Co 18.48. Gef. *d*-Salz 18.41, *l*-Salz 18.49.

Drehungsvermögen. *d*-Form: 1/4-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge; α = +50°, [α] = +200°, [M] = +641°. — *l*-Form: 1/4-proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge; α = -0.51°, [α] = -204°, [M] = -653°.

Jodide, [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Coen<sub>2</sub>]J.

1 g Chlorid wird mit einem Überschuß von Ammoniumjodid verrieben und mit wenig Wasser vermischt. Da das Jodid sehr schwer löslich ist, so scheidet es sich sofort ab. Es wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und zur Reinigung aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

100 g Wasser bei 18° lösen etwa 1 g Jodid auf.

*d*-Form. 0.1001 g Sbst.: 0.0391 g CoSO<sub>4</sub>. — *l*-Form. 0.1077 g Sbst.: 0.0420 g CoSO<sub>4</sub>.

[C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Coen<sub>2</sub>]J. Ber. Co 14.97. Gef. *d*-Salz 14.86, *l*-Salz 14.84.

Drehungsvermögen. *d*-Form:  $\frac{1}{5}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge:  $\alpha = +32^\circ$ ,  $[\alpha] = +160^\circ$ ,  $[M] = +630^\circ$ . — *l*-Form:  $\frac{1}{5}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge:  $\alpha = -31^\circ$ ,  $[\alpha] = -155^\circ$ ,  $[M] = -610^\circ$ .

Nitrate,  $[C_2O_4Coen_2]NO_3 + 1 H_2O$ .

Zur Darstellung des Nitrates setzt man das Chlorid oder Jodid mit der berechneten Menge Silbernitrat um, indem man die beiden Salze innig mischt und das Gemisch mit etwas Wasser versetzt. Nach etwa 10 Minuten wird das ausgeschiedene Chlor- und Jodsilber abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert. Das Nitrat scheidet sich beim Abkühlen der konzentrierten Lösung in nadelförmigen Krystallen aus.

100 ccm Wasser von  $18^\circ$  lösen etwa 4 g.

*d*-Form. 0.1017 g Sbst.: 0.0465 g  $CoSO_4$ . — *l*-Form. 0.0861 g Sbst.: 0.0396 g  $CoSO_4$ .

$[C_2O_4Coen_2]NO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . Ber. Co 17.45. Gef. *d*-Salz 17.40, *l*-Salz 17.50.

Drehungsvermögen. *d*-Form:  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge:  $\alpha = +0.50^\circ$ ,  $[\alpha] = +204^\circ$ ,  $[M] = +689^\circ$ . — *l*-Form:  $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge:  $\alpha = -0.51^\circ$ ,  $[\alpha] = -200^\circ$ ,  $[M] = -676^\circ$ .

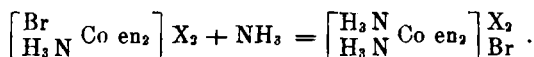
Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1912.

#### 431. A. Werner und Yuji Shibata:

#### Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. VII.

(Eingegangen am 30. Oktober 1912.)

Diese Abhandlung beschäftigt sich mit der Darstellung und den Eigenschaften der aktiven 1.2-Diammin-diäthylendiamin-kobaltisalze. Vorausgeschickt werde, daß eine ganze Reihe von Versuchen, welche bezweckten, aus den racemischen Verbindungen der Reihe die aktiven durch Spaltung mit aktiven Säuren zu erhalten, keinen Erfolg gehabt haben. Dagegen war es möglich, die aktiven 1.2-Diamminsalze aus den aktiven 1.2-Bromo-amminsalzen zu gewinnen. Die Umwandlung der Bromo-amminsalze in die Diamminsalze gelingt durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak, und der Reaktionsprozeß vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Da in den Bromo-amminsalzen ein asymmetrisches Kobaltatom enthalten ist, die Diamminsalze dagegen Molekülasymmetrie zeigen, so bedeutet diese Umwandlung einen Übergang von den