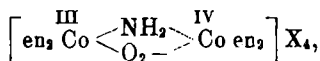


277. A. Werner: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms X.

[Experimentell mitbearbeitet von H. Kuh und P. Wüst.]

(Eingegangen am 26. Mai 1914.)

Die Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-Salze entsprechen folgender Konstitutionsformel:



was in einer früheren Abhandlung¹⁾ eingehend dargelegt worden ist. Da sich die als Bindeglieder zwischen den beiden Kobaltatomen wirkenden Gruppen NH_2 und O_2 nach dem Oktaederschema in Nachbarstellung (Kantenstellung) befinden, so müssen die beiden Radikale $\overset{\text{III}}{(\text{Coen}_2)}$ und $\overset{\text{IV}}{(\text{Coen}_2)}$ so gebaut sein, daß sie mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind. Je nach der Konfiguration dieser beiden komplexen Radikale, die wir als $+A$ und $-A$ und $+B$ und $-B$ bezeichnen können, sollten somit folgende vier aktive Formen der Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-Salze möglich sein:

1. $(+A, +B)$; und 3. $(+A, -B)$;
2. $(-A, -B)$; 4. $(-A, +B)$,

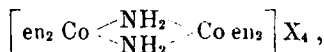
und paarweise, (1. u. 2.) und (3. u. 4.), je eine racemische Reihe geben. Wir haben bis jetzt nur eine racemische Reihe und die dazu gehörigen zwei optisch entgegengesetzt aktiven Reihen darstellen können. Den erhaltenen Verbindungen kommen die Formeln 1 und 2 zu; die den Formeln 3 und 4 entsprechenden konnten wir bis jetzt nicht sicher nachweisen.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung diente das durch Einwirkung von Äthylendiamin auf Octamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-Nitrat dargestellte Nitrat der racemischen Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-Reihe, das früher beschrieben worden ist. Fr. Kuh hat die racemische Reihe, der dieses Nitrat zugehört, eingehender untersucht, und die Ergebnisse dieser Untersuchung werden im Anschluß an die Beschreibung der aktiven Salze im Folgenden ebenfalls mitgeteilt.

Für die Spaltungsversuche wurde aus dem erwähnten Nitrat das Bromid durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Bromammonium dargestellt und dieses dann mit den aktiven bromcamphersulfonsauren

¹⁾ A. 375, 70 [1910].

Silbersalzen umgesetzt. Dieser Umsatz ergab eine dunkelgrüne Lösung und schwerer lösliche Bromcampher-sulfonate, die dem Bromsilber beigemischt waren. Die Aufarbeitung erfolgte nun in der Weise, daß das Gemisch von Silberbromid und Bromcampher-sulfonaten mit heißem Wasser fraktioniert ausgezogen wurde. Diese Arbeit war recht langwierig, denn trotzdem uns von der Darstellung großer Mengen von Vortmannschem Sulfat genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, so war die Ausbeute an reinen aktiven Salzen doch keine sehr große, und über den Fortgang der Spaltung resp. über die Natur der auskrystallisierten Bromcampher-sulfonate konnte nur durch Umwandlung in die zugehörigen Bromide und Bestimmung deren Drehungsvermögens Aufschluß erhalten werden. Die Spaltungsversuche wurden auch dadurch erschwert, daß in dem racemischen Salz in kleinem Betrage eine braune Salzreihe enthalten ist, die sich von der grünen Reihe nicht trennen läßt und deren Bromcampher-sulfonat die Bromcampher-sulfonate der aktiven Reihen hartnäckig begleitet. Über die Natur dieser braunen Reihe haben wir noch keinen definitiven Aufschluß erhalten können; wahrscheinlich liegt eine Tetraäthylendiamin- μ -diamino-Reihe vor:



aber es wird notwendig sein, die Untersuchung dieser Verbindungsreihe später wieder aufzunehmen.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes von *d*-bromcampher-sulfonsaurem Silber und racemischem Bromid konnten zwei Bromcampher-sulfonate isoliert werden, nämlich ein in Wasser leichter lösliches, in dunkelgrünen Blättchen krystallisierendes der *d*-Reihe und ein in lauchgrünen Nadeln krystallisierendes der *l*-Reihe. Arbeitet man mit *l*-Bromcampher-sulfonsäure, so gehören die dunkelgrünen Blättchen der *l*-Reihe und die lauchgrünen, nadeligen Krystalle der *d*-Reihe an.

Diese Bromcampher-sulfonate zeigen folgende Drehungswerte:

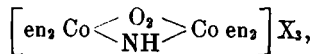
	<i>d</i> -Säure	<i>l</i> -Säure
Blättchen	$[\alpha] + 520^\circ$	$- 520^\circ$
Nadeln	$- 280^\circ$	$+ 280^\circ$

Die daraus gewonnenen Bromide ergaben: $[\alpha] \pm 840^\circ$, was einem molekularen Drehungsvermögen von $[M] = 6855^\circ$ entspricht. Dieses ganz außergewöhnlich große Drehungsvermögen erreicht wohl das Maximum der bei rein dargestellten organischen Verbindungen bis jetzt beobachteten optischen Aktivität. Jedenfalls spielt bei der Erzeugung

dieses hohen Drehungsvermögens das vierwertige Kobaltatom eine wichtige Rolle, denn wir werden im Folgenden sehen, daß bei der Reduktion dieses Kobaltatoms zu dreiwertigem die Aktivität in ganz bedeutendem Maße abnimmt.

Die aktiven Tetraäthylendiamin-kobalti-kobalte-Salze sind in wäßriger Lösung ziemlich beständig, und deshalb ändert sich ihr Drehungsvermögen nur langsam. Doch beobachtet man, daß beim längeren Stehen der wäßrigen Lösung das Drehungsvermögen abnimmt, und nach mehrwöchentlichem Stehen verschwindet die Aktivität vollständig. Hierbei findet aber jedenfalls eine tiefgehende Zersetzung statt, denn die ursprüngliche, rein lauchgrüne Lösung nimmt dabei eine bräunlichgelbe Farbe an. Eindampfen kann man die Lösung der aktiven Salze nicht, weil dabei vollständige Zersetzung erfolgt, und deshalb kann man sich auch über die eingetretenen Änderungen nicht genauer orientieren.

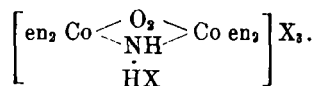
Wir haben die aktiven Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-Salze in verschiedene andere Verbindungsreihen übergeführt, einerseits um festzustellen, ob die Aktivität bestehen bleibt, andererseits um den Einfluß kennen zu lernen, den die verschiedene Konstitution auf die Größe und die Richtung des optischen Drehungsvermögens ausübt. Durch Einwirkung von Ammoniak konnte die aktive Tetraäthylendiamin- μ -imino-peroxo-kobalti-Reihe:



erhalten werden. Dabei zeigte es sich, daß aus der *d*- μ -Amino-peroxo-Reihe die *l*- μ -Imino-peroxo-Reihe erhalten wird und umgekehrt aus der *l*- μ -Amino-peroxo-Reihe die *d*- μ -Imino-peroxo-Reihe. Das Drehungsvermögen der Imino-Reihe ist bedeutend kleiner als dasjenige der Amino-Reihe. Für die Jodide der Imino-Reihe wurde folgendes Drehungsvermögen festgestellt:

$$[\alpha] = \pm 160^\circ. \quad [M] = \pm 1372^\circ.$$

Ferner konnten wir die aktiven Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-Salze in die mit ihnen valenzisomeren roten Tetraäthylendiamin- μ -ammonium-peroxo-Salze überführen, denen folgende Konstitution zukommt:



Auch die Salze dieser Verbindungsreihe zeigen entgegengesetztes Drehungsvermögen als die grünen μ -Amino-peroxo-Salze, aus denen sie sich bilden und denen sie in der Konfiguration entsprechen. Die

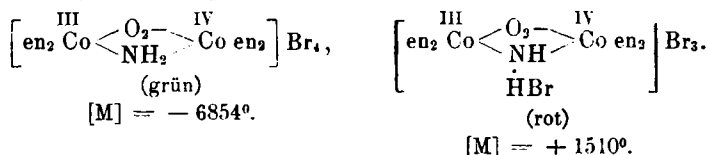
Dithionate der μ -Ammonium-peroxo-Salze ergaben folgende Drehungswerte:

$$[\alpha] = \pm 192^\circ, \quad [M] = \pm 1625^\circ;$$

das Bromid der *l*-Reihe:

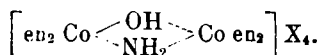
$$[\alpha] = +208^\circ, \quad [M] = +1510^\circ.$$

Wir haben also folgende interessanten Beziehungen zwischen den sich konfigurativ entsprechenden Valenzisomeren:



Beim Übergang der roten Reihe in die grüne, die in Form des Nitrates leicht erfolgt, und die konstitutionell auf einer Umwandlung der Nebervalenzbindung des einen an den μ -Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms in eine Hauptvalenzbindung, und der Umwandlung einer Hauptvalenzbindung des μ -Stickstoffs an Kobalt in eine Nebervalenzbindung beruht, tritt somit eine Änderung der molekularen Drehung um 8364° ein, sicherlich ein überraschendes Ergebnis. Dieses Resultat ist auch deshalb von Interesse, weil es zeigt, daß sich die Verschiebungen von Haupt- und Nebervalenzbindungen in der Wirkung auf den polarisierten Lichtstrahl in ausgeprägter Weise bemerkbar machen, wenn damit Konstitutionsänderungen verbunden sind, was ja auch zu erwarten war.

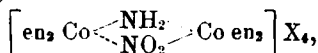
Durch Reduktionsmittel kann man die aktiven μ -Amino-peroxo-Salze in μ -Amino-ol-dikobalti-Salze überführen:



Auch hierbei erfolgt ein Wechsel in der Drehungsrichtung. Das molekulare Drehungsvermögen des aus dem *l*-Peroxo-salz dargestellten Bromids der μ -Amino-ol-Reihe beträgt:

$$[\alpha] = +110^\circ \text{ und } [M] = +990^\circ$$

Das Drehungsvermögen ist somit etwas geringer als dasjenige der μ -Imino-peroxo-Reihe. Hieraus ergibt sich, daß der Übergang des vierwertigen Kobalts in dreiwertiges einen großen Einfluß auf das Drehungsvermögen ausübt. Ferner haben wir die aktiven μ -Amino-peroxo-Reihen durch Einwirkung von salpetriger Säure in μ -Amino-nitro-Verbindungen:



übergeführt und dabei ebenfalls eine Umkehrung der Drehungsrichtung festgestellt. Die aus der *l*-Peroxo-Reihe dargestellte μ -Nitro-

Reihe ist rechtsdrehend. Ihr Bromid zeigt, wie in der vorhergehenden Abhandlung dargelegt worden ist, folgendes Drehungsvermögen:

$$[\alpha] = +158^\circ, [\alpha]_M = 1311^\circ$$

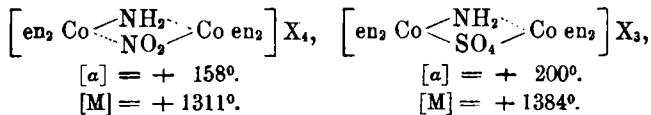
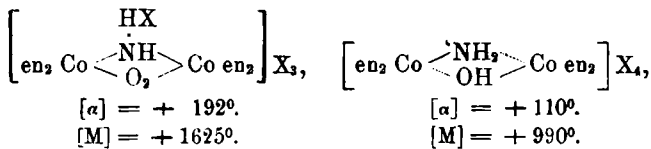
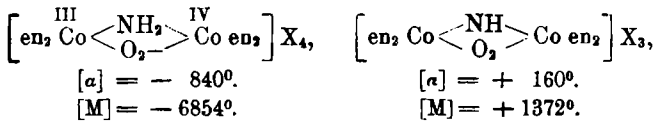
In Bezug auf Richtung und Größenordnung entspricht dieses Drehungsvermögen demjenigen der Imino-peroxo-Reihe. Die aktive μ -Amino-sulfato-Reihe, der folgende Konstitution zukommt:



ist durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die μ -Amino-peroxo-Reihe dargestellt worden. Ihr Drehungsvermögen ist ebenfalls demjenigen des Ausgangsmaterials entgegengesetzt. Für das Nitrat¹⁾ wurde beobachtet:

$$[\alpha] = +200^\circ, [\text{M}] = +1384^\circ.$$

Überblicken wir die Drehungswerte, so erhalten wir folgendes Bild für die konfigurativ sich entsprechenden aktiven Reihen:



Es zeigt sich somit, daß jegliche Änderung, die an einer der μ -ständigen Gruppen vorgenommen wird, einen Wechsel der Drehungsrichtung hervorbringt. Ob die Drehwerte der einzelnen Reihen in einer bestimmten Abhängigkeit zu einander stehen, wird eine erneute, eingehende Untersuchung mit homogenen Lichtquellen festzustellen haben. Es sei hier jedenfalls hervorgehoben, daß die angegebenen Zahlenwerte der Drehung nur orientierenden Charakter haben können, weil die Rotationsdispersion eine große ist. Wir haben z. B. für die μ -Peroxo-amino-Reihe die Drehungen für D und E bestimmt und da-

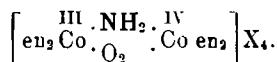
¹⁾ Die Sulfato-Reihe zeigt eine eigentümliche Erscheinung der Mutarotation, wie in einer späteren Mitteilung ausgeführt werden soll.

bei folgende Werte beobachtet: $\frac{1}{16}$ -proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temperatur 19°.

$$\begin{aligned} \alpha_D &= +0.509^\circ, & [\alpha]_D &= +814.4^\circ. \\ \alpha_E &= +0.750^\circ, & [\alpha]_E &= +1200^\circ. \end{aligned}$$

Experimenteller Teil.

1. Spaltung der racemischen Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-Reihe durch Umsatz mit *d*-bromcampher-sulfonsaurem Silber.



Die Spaltung wurde durch Umsatz des racemischen Bromids mit *d*- oder mit *l*-bromcampher-sulfonsaurem Silber durchgeführt. 70 g $\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \cdot \\ \text{O}_2 \end{array} \cdot \text{Coen}_2 \right] \text{Br}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ wurden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 750 ccm Wasser überschichtet und mit der berechneten Menge (4 Mol.) *d*-bromcampher-sulfonsaurem Silber versetzt, die Mischung etwa 20 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt und hierauf, zur Vervollständigung des Umsatzes, kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die vom Gemenge von schwer löslichen Bromcampher-sulfonaten und Bromsilber scharf abgesaugte, dunkelgrüne Reaktionsflüssigkeit wurde dann auf Brom geprüft und letzteres, wenn es noch nachgewiesen werden konnte, durch Zusatz der genügenden Menge von *d*-bromcampher-sulfonsaurem Silber vollständig ausgefällt.

Die Reaktionsflüssigkeit schied beim Stehen Krystalle des Bromcampher-sulfonats aus, welche abfiltriert wurden. Beim Stehen der Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur schieden sich weitere Mengen von Bromcampher-sulfonaten ab. Das Gemisch von Bromsilber und Bromcampher-sulfonaten wurde so lange mit heißem Wasser ausgezogen, bis die entstandene Lösung nur noch schwach gefärbt war. Über das Ergebnis der in dieser Weise durchgeführten Fraktionierung orientiert die unten zusammengestellte Tabelle.

Zur Feststellung der Natur der auskrystallisierten Produkte wurden Proben der Bromcampher-sulfonate in die Bromide übergeführt und auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Zu dieser Umwandlung wurden die Bromcampher-sulfonate mit wenig Wasser und festem Bromnatrium verrieben, wobei sie sich auflösten. Die dunkelgrünen Bromide schieden sich sofort aus. Zur Reinigung wurden sie in möglichst wenig Wasser aufgelöst, durch Zusatz von Bromnatrium wieder ausgefällt, dann abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Tabellarische Übersicht der ausgeschiedenen Bromcampher-sulfonate
 und Drehungsvermögen der dargestellten Bromide.

Krystallisationen	I.	II.	III.	IV.	V.	
Reaktionsflüssigkeit (dunkelgrün) Bromid . . .	Grüne, schimmernde Blättchen (nach 48 Stdn.) 14 g $[\alpha] = +408^{\circ}$ $[\alpha] = +840^{\circ}$	Hellgrüne Blättchen $[\alpha] = -520^{\circ}$	Dunkel- grüne Prismen $[\alpha] = +848^{\circ}$	Hellgrüne Blättchen $[\alpha] = +840^{\circ}$	Ölige Krusten	Gelbe Lauge scheidet auf Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ kein Salz ab
Auszug I. (Erhitzen mit 350 ccm Wasser auf 60°) Bromid . . .	Grasgrüne Blättchen $[\alpha] = +832^{\circ}$	Dunkel- grüne unregel- mäßig aus- gebildete Krystalle $[\alpha] = +808^{\circ}$	Dunkle Prismen $[\alpha] = +840^{\circ}$	Dunkle Prismen $[\alpha] = +840^{\circ}$	Dunkle Prismen und helle Blättchen $[\alpha] = +240^{\circ}$	Braune Lauge
Auszug II. (Erhitzen mit 350 ccm Wasser auf 70°) Bromid . . .	Oliven- grüne Nadeln mit braunen vermischt	Grüne Nadeln mit braunen vermischt	Dunkel- grüne Prismen $[\alpha] = +840^{\circ}$	Oliven- grüne Nadeln		
Auszug III. (Erhitzen mit 350 ccm Wasser auf 70°) Bromid . . .	Oliven- grüne Nadeln mit braunen vermischt	Gelbbraune Nadeln $[\alpha] = +88^{\circ}$	Braune Nadeln mit wenig- grünen $[\alpha] = -80^{\circ}$			
Auszug IV. (Erhitzen mit 350 ccm Wasser auf 70°) Bromid . . .	Oliven- grüne Nadeln $[\alpha] = -792^{\circ}$	Oliven- grüne Nadeln $[\alpha] = -792^{\circ}$	Dunkle olivengrüne Nadeln	Grüne Nadeln mit braunen vermischt		
Auszug V. (Erhitzen mit 350 ccm Wasser auf 70°) Bromid . . .	Oliven- grüne Nadeln $[\alpha] = -272^{\circ}$ $[\alpha] = -800^{\circ}$	Lange, olivengrüne Nadeln	Leichtere olivengrüne Nadeln $[\alpha] = -720^{\circ}$	Grüne Nadeln $[\alpha] = -800^{\circ}$		Gelbe Lauge
Auszug VI. (Erhitzen mit 350 ccm Wasser auf 70°) Bromid . . .	Oliven- grüne Nadeln $[\alpha] = -255^{\circ}$ $[\alpha] = -704^{\circ}$	Oliven- grüne Nadeln	Oliven- grüne Nadeln	Oliven- grüne Krusten		Gelbe Lauge

Krystallisationen	I.	II.	III.	IV.	V.	
Auszug VII. (Erhitzen mit 250 ccm Wasser bis zum Sieden) Bromid . . .	Lange, olivengrüne Nadeln [α] = -248° [α] = -624°	Olivengrüne Nadeln	Olivengrüne Nadeln	Olivengrüne Nadeln		Gelbe Lauge
Auszug VIII. (Kochen mit 250 ccm Wasser während einigen Minuten)	Gelber Auszug, der kein Bromcampher-sulfonat, aber auf Zusatz von H_2PtCl_6 ein braungrünes, amorphes Pulver abscheidet.					
Auszug IX. (Kurzes Kochen mit 150 ccm Wasser)	Hellgelber Auszug, der kein Bromcampher-sulfonat, aber mit H_2PtCl_6 einen braunen Niederschlag in geringer Menge abscheidet.					
Auszug X. (Kochen mit 100 ccm Wasser)	Hellgelber Auszug, der kein Bromcampher-sulfonat und auf Zusatz von H_2PtCl_6 keinen Niederschlag mehr abscheidet.					

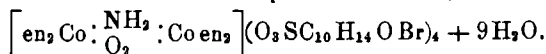
Bemerkt sei, daß die Untersuchung des Bromids stets in $\frac{1}{8}$ -prozentiger Lösung stattfand. Bei einer Schichtlänge von 10 cm wurde bei den am stärksten aktiven Salzen der Drehwert α zu -1.05° gefunden.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß aus der Reaktionsflüssigkeit und den Auszügen I und II reines *d*-Bromcampher-sulfonat der *d*-Reihe erhalten wurde, und aus den Auszügen IV und V fast reines *d*-Bromcampher-sulfonat der *l*-Reihe. Die im Drehungsvermögen nahe übereinstimmenden Fraktionen wurden vereinigt und durch Umkrystallisieren vollständig gereinigt.

2. Spaltung von 32 g racemischem Bromid durch Umsatz mit -bromcampher-sulfonsaurem Silber.

Krystallisation	I.	II.	III.	IV.
Reaktionsflüssigkeit dunkelgrün (350 ccm Wasser, 70°) Bromid . . .	Grasgrüne, glänzende Blättchen [α] = - 840°	Dunkelgrüne Prismen [α] = - 840°	Grüne Nadeln	Gelbe Lauge
Auszug I. (200 ccm Wasser, 70°) Bromid . . .	Gelblichgrüne Krusten [α] = + 560°			
Auszug II. (200 ccm Wasser, Sieden) Bromid . . .	Braungrüne Krusten [α] = - 400°			
Auszug III. (150 ccm Wasser, Sieden)	Braune, verfilzte Nadeln			
Auszug IV. (150 ccm Wasser, Sieden)	Gelbe Lösung, welche kein krystallisiertes Camphersulfonat mehr abschied			

3. Aktive

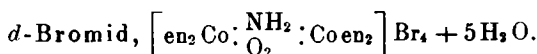
Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-Salze.
d-Reihe.*d*-Bromcampher-sulfonat,

Das Bromcampher-sulfonat der *d*-Reihe wird aus der Reaktionsflüssigkeit und aus den beiden ersten Auszügen erhalten. Es kann aus warmem Wasser umkristallisiert werden. Aus konzentrierter Lösung erhält man schöne, grasgrüne, schimmernde Blättchen, aus verdünnter Lösung dunkelgrüne Krystalle. Beim Erhitzen auf 100° im Trockenschrank nimmt das Bromcampher-sulfonat infolge teilweiser Zersetzung eine braune Farbe an.

0.1212 g Sbst.: 0.0202 g CoSO₄.

Ber. Co 6.30. Gef. Co 6.33.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 20°. $\alpha = +0.65$, $[\alpha] = +520^\circ$
 $[M] = +9734.4^\circ$.



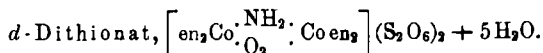
Zur Darstellung des Bromids wird das Bromcampher-sulfonat mit möglichst wenig Wasser und festem Bromnatrium verrieben und das ausgeschiedene Bromid aus ganz konzentrierter Lösung mit Bromnatrium umgefällt. Das so gewonnene Salz besteht aus schwarzen, glänzenden Prismen. Das Bromid hat als Ausgangsmaterial für die Darstellung der anderen Salze gedient.

0.1130 g Sbst. (lufttr.): 0.1040 g AgBr.

Ber. Br 39.21, Co 14.46.

Gef. • 39.16, • 14.61.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 17°. $\alpha = +1.05$, $[\alpha] = +340^\circ$
 $[M] = +6854.4^\circ$.



Reines *d*-Bromid wird in wenig Wasser aufgelöst und die Lösung mit festem Na-Dithionat versetzt. Das Dithionat scheidet sich sehr bald in grünschwarzen, glänzenden Kryställchen ab, die man abfiltriert und mit Alkohol und Äther wäscht.

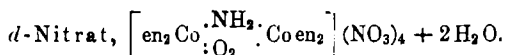
In Wasser ist das Dithionat sehr schwer löslich.

0.1018 g Sbst. (lufttr.): 0.0384 g CoSO₄.

Ber. Co 14.46. Gef. Co 14.34.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 17°. $\alpha = +1.06^\circ$, $[\alpha] = +348^\circ$
 $[M] = +6919.6^\circ$.

Die Lösung muß infolge der Schwerlöslichkeit des Salzes zur Polarisation erwärmt werden.



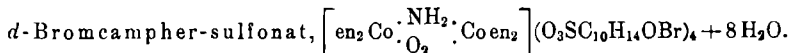
Reines *d*-Bromcampher-sulfonat wird in wenig konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung unter guter Kühlung tropfenweise mit Alkohol versetzt, bis sich beim Reiben mit dem Spatel das Salz als olivengrünes Pulver abzuschneiden beginnt. Zur Reinigung saugt man es scharf ab, löst es in möglichst wenig Wasser auf, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und fällt das Salz mit Alkohol wieder aus. Das Nitrat ist in Wasser sehr leicht löslich und stellt ein krystallinisches, licht-olivengrünes Pulver dar.

0.1036 g Subst. (lufttr.): 0.0460 g CoSO₄.

Ber. Co 17.10. Gef. Co 16.88.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 17° . $\alpha = +1.15^\circ$, $[\alpha] = +920^\circ$, $[\text{M}] = +6348^\circ$.

l-Reihe.



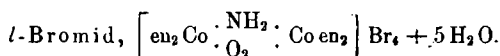
Das *d*-Bromcampher-sulfonat der Linksreihe, welches aus dem vierten und fünften Auszug gewonnen wird, krystallisiert in olivengrünen Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heißem gut löslich sind.

0.1060 g Subst.: 0.0182 g CoSO₄.

Ber. Co 6.58 (bei 8H₂O). Gef. Co 6.52.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 20° . $\alpha = -0.35^\circ$, $[\alpha] = -280^\circ$, $[\text{M}] = -5191.2^\circ$.

Vollständig rein ist dieses Bromcampher-sulfonat nur aus den Mutterlaugen bei der Spaltung des Bromids mit *l*-bromcampher-sulfonsaurem Silber in grasgrünen Blättchen oder dunkelgrünen Prismen erhalten worden.

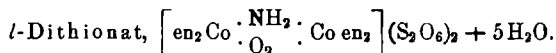


Die Darstellung des *l*-Bromids erfolgte aus dem *d*-Bromcampher-sulfonat in derselben Weise wie vorher für das *d*-Bromid angegeben wurde. Es wurde in kleinen, grünschwarzen, glänzenden Prismen erhalten.

0.1004 g Subst. (lufttr.): 0.0377 g CoSO₄.

Ber. Co 14.46. Gef. Co 14.26.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 19° . $\alpha = -0.105^\circ$, $[\alpha] = -840^\circ$, $[\text{M}] = -8854.4^\circ$.

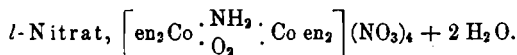


Das Dithionat wurde durch Zusatz von Natriumdithionat zur konzentrierten Lösung des *l*-Bromids in grünschwarzen, schimmernden Kryställchen erhalten, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0.0930 g Sbst.: 0.0348 g CoSO₄.

Ber. Co 14.46. Gef. Co 14.23.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 22° . $\alpha = -1.05^\circ$, $[\alpha] = -840^\circ$,
 $[M] = -6854.4^\circ$.



Das *l*-Nitrat ist in gleicher Weise dargestellt worden wie das *d*-Nitrat und als licht-olivengrünes, feinkristallinisches Pulver, das in Wasser leicht löslich ist, erhalten worden.

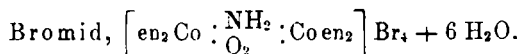
0.1010 g Sbst. (lufttr.): 0.0454 g CoSO₄.

Ber. Co 17.11. Gef. Co 17.09.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 20° . $\alpha = -1.15^\circ$, $[\alpha] = -920^\circ$,
 $[M] = -6348^\circ$.

4. Racemische Reihe.

Das Nitrat und das Bromid der racemischen Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-Reihe sind schon früher¹⁾ beschrieben worden. Die erneute Untersuchung des Bromids hat ergeben, daß die Analysen besser auf einen Wassergehalt von sechs als einen solchen von fünf Molekülen Wasser stimmen.

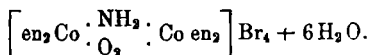


Das Nitrat wird in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung mit einer Lösung von Bromammonium versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das Bromid scheidet sich in prachtvollen, dunkelgrünen, regulären, würfelförmigen Krystallen ab, die mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Viele Analysen dieser mehrfach dargestellten Verbindung ergaben, daß das Salz, je nachdem es ein oder mehrere Mal mit Bromammonium umgefällt, oder aus verdünnter Lösung mit Bromammonium kristallisiert erhalten worden war, nicht die gleiche Menge Krystallwasser enthielt. Die oft um mehrere Prozente differierenden Brombestimmungen der verschiedenen Krystallisationen legten zunächst die Annahme nahe, daß vielleicht ein Nitratbromid entstanden war. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn der Bromgehalt stieg und der Wassergehalt des Salzes sank, je länger das Salz im Exsiccator getrocknet wurde, und das schließlich im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz entwässerte Produkt zeigte den richtigen Bromgehalt des wasserfreien Salzes.

¹⁾ A. 375, 1 [1910].

0.1166 g Sbst.: 0.1054 g AgBr. — 0.1386 g Sbst.: 0.0515 g CoSO₄. —
 0.1466 g Sbst.: 0.0546 g CoSO₄. — 0.1264 g Sbst.: 17.6 ccm N (17°, 713 mm).
 — 0.2094 g Sbst.: 0.0264 g H₂O.



Ber. Br 38.36, Co 14.14, N 15.10, H₂O 12.90.
 Gef. » 38.46, » 14.13, 14.16, » 15.08, » 12.78.

Analyse des ausgefällten Bromids.

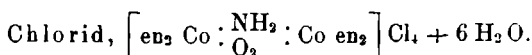
0.1180 g Sbst.: 0.1198 g AgBr.

Ber. mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser 42.4. Gef. 42.56.

Analyse des entwässerten Bromids.

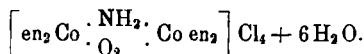
0.1130 g Sbst.: 0.1162 g AgBr.

Ber. Br 44.07. Gef. Br 43.75.

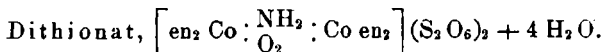


Das Chlorid der Reihe kann nicht direkt durch Fällen oder Krystallisieren erhalten werden. Man stellt es dar, indem man eine konzentrierte Lösung des Bromids mit frisch gefälltem, überschüssigem Chlorsilber etwa 10 Min. lang in einem Erlenmeyer-Kolben tüchtig durchschüttelt, hierauf das Bromsilber abfiltriert und die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade eindampft. Das Chlorid bildet schöne, dunkelgrüne Krystalle, die in der Krystallform denen des soeben beschriebenen Bromids ähnlich sind. In Wasser sind sie leicht löslich. Bei mehrstündigem Stehen über Chlorcalcium im Exsiccator zerfallen die schönen Krystalle zu einem Pulver, wobei sie ein Molekül Wasser verlieren.

0.1032 g Sbst. (lufttr.): 18.5 ccm N (22°, 730 mm). — 0.1210 g Sbst.:
 0.1062 g AgCl. — 0.1655 g Sbst.: 0.0269 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 0.0496 g
 CoSO₄.

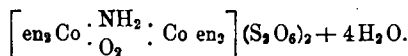


Ber. N 19.2, Cl 21.58, H₂O 16.46, Co 18.49.
 Gef. » 19.37, » 21.66, » 16.25, » 18.49.

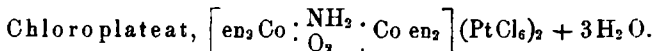


Das Nitrat wird in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit einer ebenfalls filtrierten Lösung von Natriumdithionat versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich bei Verwendung sehr verdünnter Lösungen prachtvolle, dunkelgrüne Krystalle ab, die in Form und Struktur Farnblättern ähnlich sehen. Das Salz ist in Wasser ziemlich gut löslich. Beim Erhitzen auf 120° im Trockenschrank zersetzt es sich unter Rotfärbung.

0.1175 g Sbst.: 0.0456 g CoSO₄. — 0.1143 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 722 mm). — 0.1258 g Sbst.: 0.0118 g H₂O.

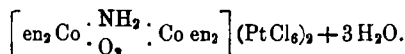


Ber. Co 14.81, N 15.78, H₂O 9.02.
Gef. » 14.75, » 15.74, » 9.38.



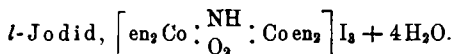
Eine sehr stark verdünnte, wäßrige Lösung des Nitrats wurde mit einer ebenfalls sehr verdünnten Lösung von Platinchlorid versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich glänzende, feine, grünschillernde Blättchen ab, die über Chlorcalcium getrocknet wurden. In Wasser ist das Salz schwer löslich.

0.1104 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 717 mm). — 0.1074 g Sbst.: 0.0325 g Pt. — 0.1209 g Sbst.: 0.0050 g H₂O.



Ber. N 9.89, Pt 30.57, H₂O 4.24.
Gef. » 10.07, » 30.26, » 4.16.

5. Aktive Tetraäthylendiamin- μ -imino-peroxo-kobaltkoble-Reihe.

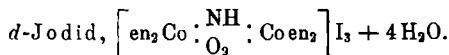


1 g reines *d*- $\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} : \text{Co en}_2 \right] \text{Br}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ wird in 6 ccm konzentriertem Ammoniak aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Ammoniumjodid versetzt. Es scheiden sich glänzende, braun gefärbte Nadelchen ab, die aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Zusatz einer kleinen Menge von Ammoniumjodid umgefällt werden. Die so erhaltenen, dunkelbraunen Nadeln werden mit etwas verdünntem Alkohol und Äther gewaschen. Die Lauge scheidet auf Zusatz von mehr Ammoniumjodid noch etwas Salz aus. Ausbeute = 0.4 g.

0.1080 g Sbst. (über CaCl₂ getr.): 0.0392 g CoSO₄. — 0.1034 g Sbst.: 0.0848 g AgI.

Ber. Co 13.75, I 44.40.
Gef. » 13.86, » 44.32.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ ccm, 17°. $\alpha = -0.20$, $[\alpha] = -160^\circ$, $[M] = -1372.81^\circ$.

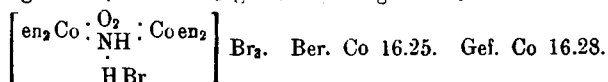


Die Darstellung erfolgte aus reinem *l*- $\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} : \text{Co en}_2 \right] \text{Br}_4$ in derselben Weise, wie diejenige des *l*-Jodids. Das Salz bildet dunkelbraune Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

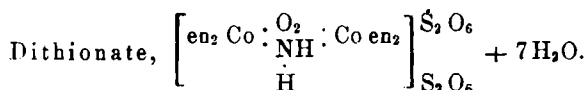
Reine Salze.

Als aus den Bromiden die Dithionate dargestellt wurden, zeigten diese rein rote Farbe und ihr Drehungsvermögen war viel größer als dasjenige der Bromide. Es war deshalb anzunehmen, daß den Bromiden noch grünes valenzisomeres Bromid beigemischt war, das durch Krystallisation und Umfällen mit Bromnatrium nicht entfernt werden konnte. Leider stand uns nur vom *d*-Bromid genügend Material zur Reinigung über das Dithionat zur Verfügung. Das unreine *d*-Bromid wurde zu diesem Zwecke in Dithionat umgewandelt und letzteres mit wenig Wasser und festem Bromnatrium verrieben. Das Dithionat verwandelte sich dabei in ein hellrot gefärbtes Krystallpulver, welches abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Dieses hellrote Salz war reines Bromid. Über Chlorcalcium getrocknet erwies es sich als wasserfrei.

0.0780 g Sbst. (über CaCl_2 getr.): 0.0334 g CoSO_4 .

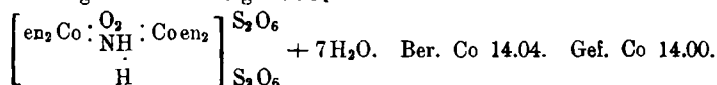


Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 19° . $\alpha = +0.26^\circ$, $[\alpha] = +208^\circ$, $[\text{M}] = +1510^\circ$.

*l*-Form.

1 g *l*-Bromid wurde mit Wasser überschichtet und mit feingepulvertem Natriumdithionat versetzt. Das braunrote Salz verwandelte sich in lachsrote, glänzende, feine Nadelchen. Sie wurden abfiltriert und zuerst mit Wasser und dann gut mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

0.0804 g Sbst.: 0.0296 g CoSO_4 .

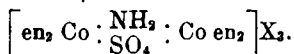


Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 18° . $\alpha = -0.24^\circ$, $[\alpha] = -192^\circ$, $[\text{M}] = -1625.8^\circ$.

d-Form.

Das in gleicher Weise wie das *l*-Dithionat dargestellte *d*-Dithionat wurde in lachsroten, feinen, verfilzten Nadelchen erhalten, die in Wasser schwer löslich sind.

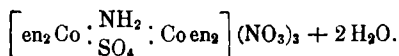
Drehung. $\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 18° . $\alpha = -0.24^\circ$, $[\alpha] = +192^\circ$, $[\text{M}] = +1625.8^\circ$.

7. Tetraäthylendiamin- μ -amino-sulfato-dikobalti-Salze,

1. Racemische Reihe.

5 g racemisches Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobaltnitrat werden mit 10 ccm einer konzentriert-wäßrigen Lösung von Schwefeldioxyd überschichtet. Beim Umrühren geht das Salz unter Erwärmung in Lösung. Letztere hat zunächst dunkle Farbe und wird dann braunrot. Beim Erkalten erstarrt sie zu einem rotbraunen Krystallbrei. Man saugt ihn ab und überschichtet ihn noch einmal mit der Lösung von Schwefeldioxyd. Er löst sich dabei wieder auf und beim Erkalten scheidet sich ein rotes Salz aus. Dieses wird abfiltriert, in Wasser aufgenommen und aus der Lösung durch Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure ausgefällt. Aus warmem Wasser umkrystallisiert erhält man es in hellroten Nadeln. Ausbeute = 4 g.

0.1242 g Sbst.: 0.0558 g CoSO_4 . — 0.1361 g Sbst.: 0.0446 g BaSO_4 . — 0.1102 g Sbst.: 25.5 ccm N (20°, 718 mm). — 0.1182 g Sbst.: 0.006 g H_2O .



Ber. Co 17.06, S 4.62, N 24.28, H_2O 5.2

Gef. » 17.1, » 4.5, » 24.65, » 5.08.

Bromid.

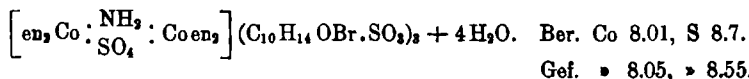
5 g Nitrat werden in Wasser von 30° aufgelöst und die Lösung mit festem Bromammonium versetzt. Es bildet sich ein roter krystallinischer Niederschlag, dessen Menge sich beim weiteren Zusatz von Bromammonium noch vermehrt. Das abfiltrierte Salz wird aus warmem Wasser in schönen, hellroten Nadeln erhalten. Es hat zur Darstellung des *d*-Bromcampher-sulfonates gedient.

d-Bromcampher-sulfonat.

Konzentrierte, warme Lösungen von 10 g Bromid und 20.2 g *d*-bromcampher-sulfonsaurem Silber wurden vermischt, das abgeschiedene Bromsilber abfiltriert und filtrierte Lösung zur Krystallisation gestellt. Beim Erkalten schied sich das Bromcampher-sulfonat in feinen, hellroten Nadelchen ab, die faserartig mit einander verwachsen waren. Sie wurden abfiltriert und die Lauge weiterer Krystallisation überlassen. Es setzten sich dann neue Mengen des Salzes ab, die wieder abfiltriert wurden. Diese Krystallisationen wurden fortgesetzt, bis die Lauge kein Salz mehr abschied. Es wurden in dieser Weise sechs Krystallfraktionen erhalten, die einzeln aus Wasser umkry-

stallisiert wurden. Das gewonnene Bromcampher-sulfonat bestand aus hellroten, schlecht ausgebildeten Nadelchen.

0.201 g Sbst.: 0.0425 g CoSO₄. — 0.2541 g Sbst.: 0.1607 g BaSO₄.

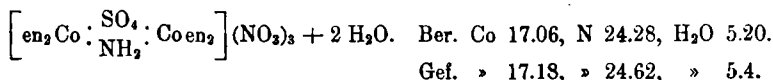


Um zu bestimmen, ob mit Hilfe der Bromcampher-sulfonate eine Spaltung in die aktiven Komponenten erfolgt war, wurden die verschiedenen Fraktionen der Bromcampher-sulfonate in Nitrate umgewandelt. Sämtliche Nitrate waren inaktiv, eine Spaltung hatte somit nicht stattgefunden.

Darstellung von aktivem Tetraäthylendiamin- μ -amino-sulfato-dikobalti-nitrat.

Reines *l*-Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-nitrat wurde mit einer Lösung von Schwefeldioxyd überschichtet, wobei es sich unter Erwärmung auflöste. Die zunächst dunkle Farbe der Lösung ging bald in eine bräunlichrote über und beim Erkalten schied sich ein rotbraunes Salz aus, das durch nochmalige Behandlung mit Schwefeldioxyd-Lösung eine rein rote Farbe annahm. Zur Reinigung wurde das Salz mit etwas Wasser angefeuchtet und durch Zusatz von wenig konzentrierter Salpetersäure in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung schied sich das Nitrat beim Stehen langsam ab. Aus Wasser umkrystallisiert wurden schön ausgebildete, rote Prismen erhalten.

0.0793 g Sbst.: 0.0355 g CoSO₄. — 0.102 g Sbst.: 23.00 ccm N (20°, 730 mm). — 0.1 g Sbst.: 0.0054 g H₂O.



Drehung. 0.0125 g Salz, in 10 ccm Wasser, $l = 10$ cm. $\alpha = +0.025^\circ$, $[\alpha] = +200^\circ$, $[M] = +1384^\circ$.

8. Umwandlung der aktiven Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-Reihe in die aktive Tetraäthylendiamin- μ -amino-ol-dikobalti-Reihe.

Links-aktives Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-nitrat wird in wenig stark essigsäurehaltigem Wasser aufgelöst und mit feingepulvertem Natriumjodid versetzt und damit gut verrieben. Das grüne Peroxosalz löst sich zunächst auf, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein schwarzes Perjodid aus. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen setzt man so lange festes Natriumthiosulfat zu, bis das Salz und die Lösung eine rote Farbe angenommen haben. Dann sättigt man die Lösung vollständig mit Jodnatrium ab, und saugt das ausgeschiedene

Salz ab. Zur Reinigung wird es aus kalter, wäßriger Lösung umgefällt und dabei in blauroten Blättchen erhalten.

$\frac{1}{8}$ -prozentige Lsg., $l = 10$ cm, 20° . $\alpha = +0.55^\circ$, $[\alpha] = +110^\circ$, $[M] = +990^\circ$.

Mit einer eingehenden Untersuchung der aktiven μ -Amino-ol-Salze sind wir beschäftigt und werden wir später auf diese Salze zurückkommen.

9. Umwandlung der aktiven Tetraäthylendiamin- μ -peroxo-kobalti-kobalte-Reihe in die aktive Tetraäthylendiamin- μ -amino-nitro-dikobalti-Reihe.

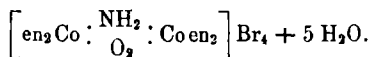
0.1 g *l*- μ -Amino-peroxobromid ($\alpha = -1.03^\circ$, in $\frac{1}{8}$ -proz. Lsg., $l = 10$ cm) wurden in wenig Wasser gelöst und in einer Kystallisierschale mit etwas Natriumnitrit versetzt. Beim Zusatz von etwas konzentrierter Bromwasserstoffsäure schied sich das μ -Amino-nitro-dikobaltibromid aus, welches abfiltriert und kräftig mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Da es anscheinend etwas Perbromid enthielt, wurde es in wenig Wasser aufgelöst und die wäßrige Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Dabei wurden dunkelrote, kleine Würfelchen erhalten, die sich als rechts-aktiv erwiesen und folgendes Drehvermögen zeigten: $\alpha = +0.79^\circ$, $\frac{1}{2}$ -proz. Lsg., $l = 10$ cm, 19° . Daraus ergibt sich: $[\alpha] = +158^\circ$, $[M] = +1311.4^\circ$, welcher Wert fast vollständig mit demjenigen des Bromids der *d*- μ -Amino-nitro-Reihe übereinstimmt.

10. Untersuchung des bei der Spaltung der Tetraäthylen-diamin- μ -amino-peroxo-kobalti-kobalte-Reihe gewonnenen braunen Nebenproduktes.

Die bei der Spaltung der Tetraäthylendiamin- μ -amino-peroxo-Reihe erhaltenen braungrünen und braunen Nadeln gaben ein braunes Bromid, welches aber nicht rein war, sondern immer noch grünes Bromid beigemischt enthielt. Wir haben uns bemüht, die braune Salzreihe in reinem Zustande darzustellen, um festzustellen, ob ihre Salze mit denjenigen der grünen Reihe isomer sind.

Die Analyse eines dunkelbraunen Bromids, das aus einem braunen Bromcampher-sulfonat dargestellt worden war, ergab folgende Analysenergebnisse.

0.1404 g Sbst.: 0.0120 g H_2O bei 110° . — 0.1030 g Sbst.: 0.0390 g $CoSO_4$.
— 0.1050 g Sbst.: 0.0404 g $CoSO_4$. — 0.1002 g Sbst.: 0.0929 g $AgBr$.



Ber. grünes Bromid H_2O 12.90, Co 14.46, Br 39.21.
Gef. » » » 8.54, » 14.40, 14.63, » 39.45.

Da das braune Bromid anscheinend noch nicht rein war, wurde nach einer Reinigungsmethode gesucht. Zunächst wurde ein solches Präparat durch Fällung seiner wäßrigen Lösung mit Natriumdithionat in Dithionat übergeführt, welches in lichtbraunen, in Wasser schwer löslichen Nadelchen erhalten wurde. Durch mehrmaliges Verreiben dieses Dithionates mit wenig Wasser und Natriumbromid wurde ein braunes Bromid zurückgewonnen, welches bei der Analyse folgende Resultate ergab: (Das Salz wurde lufttrocken analysiert.)

0.0712 g Sbst.: 0.0270 g CoSO_4 . — 0.0710 g Sbst.: 0.0640 g AgBr.

Ber. grünes Bromid Co 14.46, Br 39.21.

Gef. rotgelbes » » 14.42, » 38.36.

Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 110° bis zur Gewichtskonstanz wurde die Farbe des orangefarbigem Salzes etwas mehr bräunlich.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -proz. Lsg., $l = 10$ cm, 17° . $\alpha = +0.04^\circ$, $[\alpha] = +32^\circ$.

Da aber auch das soeben erwähnte Bromid den Eindruck der Einheitlichkeit nicht erweckte, wurde nach einer noch durchgreifenderen Reinigungsmethode gesucht und endlich auch gefunden. Die aus der Spaltung mit *l*-bromcampher-sulfonsaurem Salz gewonnenen Bromcampher-sulfonate A II und A III wurden zunächst in Bromide übergeführt. Diese Bromide wurden in wenig Ammoniak von gewöhnlicher Konzentration aufgenommen und die Lösungen mit festem Bromammonium gesättigt. Dabei schied sich das neue Bromid als dunkel-orangegelbes, krystallinisches Pulver ab, das aus wenig Wasser umkrystallisiert werden konnte.

0.0722 g Sbst. (über CaCl_2 getr.): 0.0274 g CoSO_4 . — 0.1030 g Sbst.: 17.4 ccm N (19° , 728 mm).

Diesen Analysendaten entsprechen 14.43% Co und 18.56% N, woraus sich das Verhältnis $\text{Co:N} = 1:5.3$ berechnet. Daraus ist zu schließen, daß die braunen Salze mit den grünen nicht isomer sind.

Drehung. $\frac{1}{8}$ -proz. Lsg., $l = 10$ cm, 17° . $\alpha = 0.17^\circ$, $[\alpha] = +136^\circ$.

Zu einer eingehenderen Untersuchung der neuen Reihe stand leider kein Material mehr zur Verfügung.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1914.