

306. A. Werner: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms XI. Über Oxalo-diäthylendiamin-kobaltisalze und eine neue Spaltungsmethode für racemische anorganische Verbindungen.

[Experimentell bearbeitet von J. Boßhart.]

(Eingegangen am 22. Juni 1914.)

Um die gemeinschaftlich mit Mc. Cutcheon¹⁾ untersuchten aktiven Oxalo-diäthylendiamin-kobaltisalze genauer kennen zu lernen, wurden diese Verbindungen neuerdings dargestellt, und es wurde versucht, die aktiven Formen von den Racematen durch Krystallisation zu trennen. Zu diesem Zweck suchten wir Salze aufzufinden, die in aktiver Form eine kleinere Löslichkeit zeigen als in racemischer. Es ist dies in der Tat möglich gewesen, und zwar eignet sich das Bromid der Oxalo-diäthylendiamin-Reihe hierzu in vorzüglicher Weise. Das aktive Bromid ist viel schwerer löslich als das racemische; 100 g Wasser lösen bei 17° 1.05 g *d*-Bromid, dagegen 1.85 g racemisches. Durch Krystallisation konnte deshalb ganz reines Bromid erhalten werden, welches als Ausgangsmaterial für die andren Salze gedient hat. Die Drehungsgröße der reinen aktiven Salze ist größer als die von Mc. Cutcheon für weißes Licht gefundene. So wurden für die Chloride folgende Werte festgestellt:

$$[\alpha]_C = + 308^\circ, \quad [\alpha]_C = - 304^\circ.$$

$$[\alpha]_D = + 848^\circ, \quad [\alpha]_D = - 840^\circ.$$

Wir haben deshalb auch die mit Mc. Cutcheon schon beschriebenen Salze noch einmal dargestellt und ihr maximales Drehungsvermögen für die C- und die D-Linie festgestellt. Es hat sich dabei herausgestellt, daß das Drehungsvermögen ein sehr großes ist. Über die Abhängigkeit der Drehung von der Lichtart, welche recht merkwürdige Erscheinungen zeigt, werden wir später eingehende Angaben machen.

Die großen Löslichkeitsunterschiede von aktivem und racemischem Bromid führten uns dazu, zu versuchen, das aktive Bromid aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol resp. Alkohol und Äther zu gewinnen. In der Tat gelingt die Abscheidung des aktiven Salzes, z. B. des *d*-Salzes, wenn die Lösung einen Überschuß des letzteren enthält, in recht guter Weise. Als wir aber dann die Mutterlauge von diesem aktiven Salz untersuchten, um festzustellen, ob sämtliches aktives Salz ausgeschieden war, wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß die Mutterlauge das entgegengesetzte Drehungsvermögen zeigte als das ausgeschiedene Salz. Beim weiteren Versetzen dieser

¹⁾ B. 45, 3281 [1912].

Mutterlauge mit Alkohol (Alkohol und Äther) wurde denn auch *l*-Salz ausgefällt, welches durch nochmaliges Umfällen in reinem Zustande erhalten werden konnte. Um diese eigentümliche Beobachtung zu bestätigen, mischten wir nun racemisches Salz mit *d*-Salz resp. *l*-Salz ($\frac{1}{10}$ der Gewichtsmenge) und fällten die Lösungen mit Alkohol und Äther. Es zeigte sich, daß zuerst *d*- resp. *l*-Salz erhalten wird und darauf beim weiteren Ausfällen aus den Mutterlauge das Salz mit entgegengesetztem Drehungsvermögen. Damit war also bestätigt, daß man durch einfache Fällung eines Gemisches von Racemat und aktiver Verbindung eine Spaltung des racemischen Gemisches erreichen kann. Um festzustellen, ob diese Eigenschaft speziell nur dem Oxalo-diäthylendiamin-kobaltbromid zukommt, untersuchten wir dann das Dinitro-diäthylendiamin-kobaltchlorid und stellten fest, daß bei diesem Salz genau dieselben Erscheinungen zu konstatieren sind. Auch hier konnte eine Spaltung durchgeführt werden. Zuerst wurde aktives Salz von der Drehungsrichtung des dem racemischen zugesetzten aktiven Salzes erhalten und aus der Mutterlauge dann die entgegengesetzte Form. Es ist diese Erscheinung somit eine allgemeine, wenn das Salz der aktiven Form schwerer löslich ist als das entsprechende Salz der racemischen. Wir haben konstatiert, daß wenn dies nicht der Fall ist, die erwähnte Spaltung nicht eintritt.

Wir haben uns dann die Frage vorgelegt, ob die aktive Verbindung, die man der Lösung des Racemates beimischt, identisch sein muß mit diesem racemischen Salz oder ob die Erscheinungen die gleichen bleiben, wenn zu einem racemischen Salz das aktive Salz einer andren Verbindungsreihe hinzugefügt wird. Zu diesem Zweck wurde racemisches Dinitro-diäthylendiamin-kobaltchlorid aufgelöst und dieser Lösung *d*-Oxalo-diäthylendiamin-kobaltchlorid zugesetzt. Die Fällungen wurden in genau derselben Weise vorgenommen, wie schon angegeben worden ist. Es zeigte sich, daß das ausgefällte Salz ein Gemisch von *d*-Dinitrochlorid und *d*-Oxalochlorid war. Die Mutterlauge erwies sich als linksdrehend und lieferte bei weiteren Fällungen *l*-Dinitrochlorid. Da das *d*-Oxalochlorid schwerer löslich ist als das *d*-Dinitrochlorid, so kann man diese beiden leicht von einander trennen, indem man das Gemisch mit wenig Wasser auszieht und den Rückstand, der aus *d*-Oxalochlorid besteht, umkristallisiert. Diese Versuche zeigen, daß die neue Trennungsmethode auch in der Weise ausgebildet werden kann, daß man der Lösung des racemischen Salzes als aktives Impfmateriale ein aktives Salz einer andren Verbindungsreihe zusetzt.

Es war nun noch von Wichtigkeit, festzustellen, ob es nach dieser Methode auch möglich ist, mit Hilfe des aktiven Salzes eines Metalles

die racemischen Verbindungen eines andren Metalles zu spalten. Hierzu lag ein recht geeignetes Material in der Oxalo-diäthylendiamin-chrom-Reihe vor. Diese Verbindungsreihe läßt sich nach den bekannten Spaltungsmethoden ebensowenig in die aktiven Komponenten zerlegen wie die Oxalo-diäthylendiamin-kobalt-Reihe. Aber auch die Methode, welche in der letzteren Reihe die Gewinnung der aktiven Verbindungen ermöglichte, nämlich die Einwirkung von oxalsauren Salzen auf aktive Dichloro-diäthylendiamin-kobaltsalze, läßt in der Chromreihe im Stich. Es entsteht bei diesem Umsatz immer nur das racemische Salz. Wir haben deshalb racemisches Oxalo-diäthylendiamin-chrombromid in Wasser aufgelöst, etwa $\frac{1}{10}$ des Gewichtes von aktivem *d*-Oxalo-diäthylendiamin-kobaltbromid zugesetzt, und hierauf die Lösung der Fällung mit Alkohol und Äther unterworfen. Das ausgeschiedene Salz war rechtsdrehend und die Mutterlauge linksdrehend, wodurch bewiesen wird, daß sich die Spaltung auch in diesem Falle durchführen läßt. Die Trennung des rechtsdrehenden Chromsalzes vom rechtsdrehenden Kobaltsalz läßt sich, da das Kobaltsalz schwerer löslich ist, durch Ausziehen mit Wasser und Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol und Äther in einfacher Weise durchführen. Aus der Fällung der Mutterlauge, welche linksdrehend ist, kann durch einmaliges Umfällen nahezu reines *l*-Chromsalz erhalten werden. Die nach dieser Methode gewonnenen aktiven Chromsalze zeigten folgende Drehungsvermögen:

<i>d</i> -Salz.		<i>l</i> -Salz.	
$[\alpha]_D = + 332^\circ$,	$[M]_D = + 1129^\circ$,	$[\alpha]_D = - 316^\circ$,	$[M]_D = - 1075^\circ$.
$[\alpha]_C = + 164^\circ$,	$[M]_C = + 557^\circ$,	$[\alpha]_C = - 156^\circ$,	$[M]_C = - 536^\circ$.

Wir haben dann noch konstatiert, daß man die inaktive Oxalochrom-Reihe auch durch Zusatz des nach obigem Verfahren dargestellten aktiven Salzes in beliebiger Menge spalten kann. Die soeben geschilderten Resultate geben uns eine neue Methode zur Spaltung racemischer anorganischer Verbindungen. In welcher Weise das Prinzip dieser Methode theoretisch zu deuten ist, kann noch als etwas zweifelhaft angesehen werden. Wahrscheinlich erscheint es, daß durch den Zusatz des Alkohols die Lösungen für die im Überschuß vorhandenen aktiven Komponenten übersättigt werden, wodurch diese veranlaßt werden, sich auszuschcheiden. Die aktiven Salze müssen dann als Impfstoffe für weiteres aktives Salz wirken, was jedenfalls auf Isomorphieerscheinungen zurückzuführen ist. Dadurch tritt dann eine vermehrte Ausscheidung der aktiven Komponente des in Lösung jedenfalls als Konglomerat vorhandenen Salzes ein, wodurch die Trennung bewirkt wird. Die Methode hat vielleicht in bestimmter Hin-

sicht Ähnlichkeit mit derjenigen von J. Ostromisslensky¹⁾, der in Erweiterung der Methode von D. Gernez, durch Einwirkung bestimmter Verbindungen auf übersättigte Lösungen der racemischen Verbindungen, aktive Formen hat abscheiden können. Es wird aber notwendig sein, die Versuche zu vervielfältigen, um darüber genauen Aufschluß zu erhalten.

Experimenteller Teil.

d-Oxalo-diäthylendiamin-kobaltichlorid²⁾, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{Cl}$.

1 g *l*-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid wird mit der äquivalenten Menge (0.45 g) Ammoniumoxalat verrieben, mit 1 ccm Wasser versetzt und so lange auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt, bis die violette Farbe in Rot übergegangen ist (ca. 2 Min.). Beim Abkühlen scheidet sich ein roter Brei aus, der abgezogen, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird.

Bestimmung des Drehungsvermögens. Wenn im Laufe dieser Arbeit nichts weiter bemerkt wird, so ist für die Bestimmung des Drehungsvermögens eine $\frac{1}{8}$ -prozentige Lösung von 20 cm Schichtlänge verwendet worden.

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{D}} &= + 0.54^\circ, & [\alpha]_{\text{D}} &= + 216^\circ, & [\text{M}]_{\text{D}} &= + 652^\circ. \\ \alpha_{\text{C}} &= + 0.20^\circ, & [\alpha]_{\text{C}} &= + 80^\circ, & [\text{M}]_{\text{C}} &= + 241^\circ.\end{aligned}$$

Um zu prüfen, ob das erhaltene Salz den Maximalwert der Drehung hatte, wurde es in wenig Wasser gelöst und die schwach übersättigte Lösung in den Exsiccator gestellt. Über Nacht hatten sich dünne Krystallblättchen abgeschieden, die von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. Schon beim Waschen mit Alkohol und Äther, noch schneller aber im Exsiccator, verloren die Blättchen das Krystallwasser und gingen unter Verwitterung in ein hellrotes Pulver über. Es war infolgedessen unmöglich, zu bestimmen, wie viele Moleküle Krystallwasser die primär erhaltenen Krystallblättchen enthielten.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{D}} &= + 1.95^\circ, & [\alpha]_{\text{D}} &= + 780^\circ, & [\text{M}]_{\text{D}} &= + 2355^\circ. \\ \alpha_{\text{C}} &= + 0.70^\circ, & [\alpha]_{\text{C}} &= + 280^\circ, & [\text{M}]_{\text{C}} &= + 845^\circ.\end{aligned}$$

Diese Bestimmungen zeigen, daß das primär erhaltene Salz den maximalen Drehwert nicht besitzt, sondern daß es offenbar noch mit Racemat vermischt ist. Sie beweisen ferner, daß die aktiven Oxalo-diäthylendiamin-kobaltichloride schwerer löslich sind als das inaktive Salz. Das zuletzt gewonnene Salz wurde von neuem in wenig Wasser

¹⁾ B. 41, 3035 [1908].

²⁾ A. Werner und Mc. Cutcheon, B. 45, 3286 [1912].

gelöst und zur Krystallisation gestellt. Es wurden Krystalle erhalten, welche den schon beschriebenen vollständig gleichen und beim Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Exsiccator wieder ein hellrotes Krystallpulver gaben und beim weiteren Umkrystallisieren keine Änderung des Drehungsvermögens mehr zeigten.

$$\alpha_D = + 2.12^\circ, \quad [\alpha]_D = + 848^\circ, \quad [M]_D = + 2561^\circ.$$

$$\alpha_C = + 0.77^\circ, \quad [\alpha]_C = + 308^\circ, \quad [M]_C = + 930^\circ.$$

0.1105 g Stbst.: 0.0536 g CoSO_4 .

$[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{Cl}$. Ber. Co 18.48. Gef. Co 18.45.

l-Oxalo-diäthylendiamin-kobaltichlorid.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte genau in derselben Weise wie diejenige des *d*-Salzes, aber ausgehend von *d*-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid. Das zuerst erhaltene Salz zeigte folgendes Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = - 0.67^\circ, \quad [\alpha]_D = - 288^\circ, \quad [M]_D = - 869^\circ.$$

$$\alpha_C = - 0.23^\circ, \quad [\alpha]_C = - 92^\circ, \quad [M]_C = - 277^\circ.$$

Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurden in geringer Ausbeute dünne Krystallblättchen erhalten, die beim Waschen mit Alkohol und Äther und beim Trocknen im Exsiccator in ein hellrotes Krystallpulver übergangen.

$$\alpha_D = - 2.10^\circ, \quad [\alpha]_D = - 840^\circ, \quad [M]_D = - 2536^\circ.$$

$$\alpha_C = - 0.76^\circ, \quad [\alpha]_C = - 304^\circ, \quad [M]_C = - 918^\circ.$$

0.1618 g Stbst.: 0.0783 g CoSO_4 .

$[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{Cl}$. Ber. Co 18.48. Gef. Co 18.42.

Löslichkeit. 100 g Wasser von 17° lösen 3.00 g *l*-Chlorid. — 100 g Wasser von 17° lösen 2.74 g *d*-Chlorid. — 100 g Wasser von 17° lösen 2.69 g *l*-Chlorid.

Änderung des Drehwertes der Chloride.

Anfänglicher Drehwert:

$$\alpha_D = + 2.12^\circ, \quad [\alpha]_D = + 848^\circ, \quad [M]_D = + 2561^\circ.$$

Nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbade:

$$\alpha_D = + 1.98^\circ, \quad [\alpha]_D = + 792^\circ, \quad [M]_D = + 2361^\circ.$$

Nach sechsstündigem Erhitzen:

$$\alpha_D = + 1.67^\circ, \quad [\alpha]_D = + 668^\circ, \quad [M]_D = + 2017^\circ.$$

Synthetische Bildung des racemischen Chlorids aus den aktiven Salzen.

Von den aktiven Chloriden wurden äquimolekulare Mengen in Lösung zusammengebracht. Bei der Krystallisation wurden voll-

kommen inaktive Prismen erhalten, die oft zu Zwillingen verwachsen waren. In 100 ccm Wasser von 17° lösten sich 3.04 g auf. Das erhaltene Salz war somit identisch mit dem aus Chloropraseochlorid und Oxalsäure dargestellten inaktiven Oxalochlorid. Sowohl aus dem durch Mischen der aktiven Komponenten als aus dem aus Praseochlorid gewonnenen Oxalochlorid scheiden sich beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure und Stehenlassen feine Krystallblättchen von Praseochlorid aus.

d-Oxalo-diäthylendiamin-kobaltibromid.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des *d*-Bromids diene das soeben beschriebene *d*-Chlorid. Eine konzentrierte warme, wäßrige Lösung des *d*-Chlorids wurde mit einem Überschuß von konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt. Beim langsamen Abkühlen der Lösung schied sich das *d*-Bromid in Form dünner Krystallblättchen aus, sehr ähnlich den Krystallen des *d*-Chlorids. Durch Absaugen wurden sie von der Mutterlauge getrennt, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Bromid unterscheidet sich vom Chlorid dadurch, daß es kein Krystallwasser enthält. Es verwittert infolgedessen nicht, sondern behält seine Form und seinen Glanz unverändert bei.

$$\begin{array}{lll} \alpha_D = +1.84^\circ, & [\alpha]_D = +736^\circ, & [M]_D = +2546^\circ. \\ \alpha_C = +0.67^\circ, & [\alpha]_C = +268^\circ, & [M]_C = +927^\circ. \end{array}$$

0.1180 g Sbst.: 0.0526 g CoSO₄.

[C₂O₄Coen₂]Br. Ber. Co 17.00. Gef. Co 16.94.

l-Oxalo-diäthylendiamin-kobaltibromid.

Ausgehend vom *l*-Chlorid gelangt man nach derselben Methode zum *l*-Bromid, welches im Aussehen vollständig dem *d*-Bromid gleicht.

$$\begin{array}{lll} \alpha_D = -1.82^\circ, & [\alpha]_D = -728^\circ, & [M]_D = -2518^\circ. \\ \alpha_C = -0.65^\circ, & [\alpha]_C = -269^\circ, & [M]_C = -899^\circ. \end{array}$$

0.1421 g Sbst.: 0.0636 g CoSO₄.

[C₂O₄Coen₂]Br. Ber. Co 17.00. Gef. Co 17.03.

Löslichkeit. 100 g Wasser lösen bei 17° 1.85 g *l*-Bromid. — 100 g Wasser lösen bei 17° 1.05 g *d*-Bromid. — 100 g Wasser lösen bei 17° 1.01 g *l*-Bromid.

Oxalo-diäthylendiamin-kobaltiperchlorate.

Gesättigte Lösungen der aktiven Bromide wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge in heißem Wasser gelöstem Kaliumperchlorat versetzt. Beim Stehen schieden sich die aktiven Oxalo-di-

äthylendiamin-kobaltiperchlorate in Form kleiner, glänzender, wasserfreier Krystallblättchen aus. Wurde das aktive Perchlorat aus verdünnter Lösung umkrystallisiert, so schied es sich in Form langer Nadeln aus, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Die aktiven Oxaloperchlorate sind leichter löslich als das racemische Perchlorat; dasselbe trifft bei den optisch-aktiven Nitraten, Rhodanaten und Dithionaten zu.

Drehungsvermögen:

<i>d</i> -Perchlorat.	$\alpha_D = +1.72^\circ$,	$[\alpha]_D = +688^\circ$,	$[M]_D = +2518^\circ$.
	$\alpha_C = +0.60^\circ$,	$[\alpha]_C = +240^\circ$,	$[M]_C = +878^\circ$.
<i>l</i> -Perchlorat.	$\alpha_D = -1.74^\circ$,	$[\alpha]_D = -696^\circ$,	$[M]_D = -2547^\circ$.
	$\alpha_C = -0.62^\circ$,	$[\alpha]_C = -248^\circ$,	$[M]_C = -907^\circ$.

d-Perchlorat. 0.1160 g Sbst.: 0.0476 g CoSO₄. — *l*-Perchlorat. 0.1936 g Sbst.: 0.0840 g CoSO₄.

[C₂O₄Coen₂]ClO₄. Ber. Co 16.49. Gef. *d*-Salz 16.38, *l*-Salz 16.52.

Oxalo-diäthylendiamin-kobaltirhodanate, [C₂O₄Coen₂]SCN.

Die warm gesättigte Lösung des aktiven Oxalobromids wird mit der konzentrierten Lösung eines kleinen Überschusses von Rhodankalium versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich große Krystallblätter des aktiven Oxalo-Rhodanates aus. Da sie krystallwasserfrei sind, behalten sie beim Waschen mit Alkohol und Äther und beim Trocknen im Exsiccator ihren Glanz völlig bei.

Drehungsvermögen.

<i>d</i> -Rhodanat.	$\alpha_D = +1.96^\circ$,	$[\alpha]_D = +784^\circ$,	$[M]_D = +2548^\circ$.
	$\alpha_C = +0.70^\circ$,	$[\alpha]_C = +280^\circ$,	$[M]_C = +910^\circ$.
<i>l</i> -Rhodanat.	$\alpha_D = -1.96^\circ$,	$[\alpha]_D = -784^\circ$,	$[M]_D = -2548^\circ$.
	$\alpha_C = -0.71^\circ$,	$[\alpha]_C = -284^\circ$,	$[M]_C = -923^\circ$.

d-Rhodanat. 0.1948 g Sbst.: 0.0934 g CoSO₄. — *l*-Rhodanat. 0.1110 g Sbst.: 0.0527 g CoSO₄.

[C₂O₄Coen₂]SCN. Ber. Co 18.15. Gef. *d*-Salz 18.23, *l*-Salz 18.22.

Änderung des Drehwertes der Rhodanate: Eine Lösung des reinen *l*-Oxalo-rhodanates wurde drei Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und nachher der Drehwert bestimmt.

$\alpha_D = -1.74^\circ$,	$[\alpha]_D = -696^\circ$,	$[M]_D = -2262^\circ$.
$\alpha_C = -0.56^\circ$,	$[\alpha]_C = -224^\circ$,	$[M]_C = -728^\circ$.

Eine Lösung desselben reinen *l*-Oxalo-rhodanates wurde 20 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und hernach ihr Drehwert bestimmt.

$\alpha_D = -1.40^\circ$,	$[\alpha]_D = -560^\circ$,	$[M]_D = -1820^\circ$.
$\alpha_C = -0.50^\circ$,	$[\alpha]_C = -200^\circ$,	$[M]_C = -650^\circ$.

Oxalo-diäthylendiamin-kobaltdithionate, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$.

Die verdünnte heiße Lösung der aktiven Bromide wird mit der konzentrierten Lösung eines geringen Überschusses von Natriumdithionat versetzt. Beim Erkalten scheiden sich die aktiven Oxalodithionate in Form kurzer glänzender Nadeln ab, die höchstens 3—4 mm lang werden. Sie enthalten kein Krystallwasser.

Drehungsvermögen.

<i>d</i> -Dithionat.	$\alpha_D = +1.50^\circ$,	$[\alpha]_D = +600^\circ$,	$[M]_D = +2562^\circ$.
	$\alpha_C = +0.54^\circ$,	$[\alpha]_C = +216^\circ$,	$[M]_C = +922^\circ$.
<i>l</i> -Dithionat.	$\alpha_D = -1.49^\circ$,	$[\alpha]_D = -596^\circ$,	$[M]_D = -2544^\circ$.
	$\alpha_C = -0.53^\circ$,	$[\alpha]_C = -212^\circ$,	$[M]_C = -905^\circ$.

d-Dithionat. 0.1105 g Sbst.: 0.0899 g CoSO_4 . — *l*-Dithionat. 0.1336 g Sbst.: 0.0483 g CoSO_4 .

$[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. Co 13.81. Gef. *d*-Salz 13.75, *l*-Salz 13.77.

Oxalo-diäthylendiamin-kobaltijodide, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{I}$.

Werden warme, gesättigte Lösungen von aktivem Oxalobromid mit einer heißen Lösung von Natriumjodid versetzt, so fällt schon in der Wärme aktives Oxalojodid als mattes Krystallpulver aus. Es ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich. Trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen, die aktiven Oxalojodide in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

Drehungsvermögen.

<i>d</i> -Jodid.	$\alpha_D = +1.60^\circ$,	$[\alpha]_D = +640^\circ$,	$[M]_D = +2521^\circ$.
	$\alpha_C = +0.58^\circ$,	$[\alpha]_C = +232^\circ$,	$[M]_C = +914^\circ$.
<i>l</i> -Jodid.	$\alpha_D = -1.61^\circ$,	$[\alpha]_D = -644^\circ$,	$[M]_D = -2537^\circ$.
	$\alpha_C = -0.58^\circ$,	$[\alpha]_C = -232^\circ$,	$[M]_C = -914^\circ$.

d-Jodid. 0.1028 g Sbst.: 0.0403 g CoSO_4 . — *l*-Jodid. 0.1391 g Sbst.: 0.0547 g CoSO_4 .

$[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{I}$. Ber. Co 14.97. Gef. *d*-Salz 14.95, *l*-Salz 14.98.

Oxalo-diäthylendiamin-kobaltnitrate, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{NO}_3$.

1.97 g Oxalo-bromid wurden mit 0.98 g AgNO_3 und 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis sich der Niederschlag von AgBr zusammengeballt hatte. Das vom AgBr getrennte Filtrat wurde zur Hälfte eingedampft und in den Exsiccator gestellt. Nach ca. drei Stunden hatten sich dunkelrote, ziemlich lange Nadeln abgeschieden. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Dabei verloren

sie sehr schnell das Krystallwasser, so daß es unmöglich war, ihren Krystallwassergehalt zu bestimmen. Ihre Farbe ging dabei in Hellrot über, die Krystalle behielten ihre Nadelform bei.

Drehungsvermögen.

<i>d</i> -Nitrat.	$\alpha_D = + 1.81^\circ$,	$[\alpha]_D = + 724^\circ$,	$[M]_D = + 2512^\circ$.
	$\alpha_C = + 0.66^\circ$,	$[\alpha]_C = + 264^\circ$,	$[M]_C = + 916^\circ$.
<i>l</i> -Nitrat.	$\alpha_D = - 1.81^\circ$,	$[\alpha]_D = - 724^\circ$,	$[M]_D = - 2512^\circ$.
	$\alpha_C = - 0.66^\circ$,	$[\alpha]_C = - 264^\circ$,	$[M]_C = - 916^\circ$.

d-Nitrat. 0.1096 g Sbst.: 0.0518 g CoSO₄. — *l*-Nitrat. 0.1345 g Sbst.: 0.0631 g CoSO₄.

[C₂O₄Coen₂]NO₃. Ber. Co 17.93. Gef. *d*-Salz 17.97, *l*-Salz 17.85.

Ausgehend von den aktiven Oxalonitraten, wurde versucht, zu den aktiven Chloriden zu gelangen. Die konzentrierte Lösung der aktiven Nitrate wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt und darauf auf dem Wasserbad längere Zeit erwärmt. Das Reaktionsprodukt schied beim Erkalten dünne Blättchen des aktiven Chlorids aus.

Über eine neue Spaltungsmethode racemischer Verbindungen.

Die große Differenz in der Löslichkeit der aktiven und racemischen Oxalo-diäthylendiamin-kobaltbromide veranlaßte uns die Abscheidung der schwerer löslichen aktiven Komponenten durch Fällen der Lösung mit Alkohol und Äther zu versuchen.

Die Versuche, das aktive Bromid durch Ausfällen mit Alkohol und Äther vom racemischen Bromid zu trennen, wurden in folgender Weise durchgeführt.

Die übersättigte Lösung von etwa einem Teil *l*-Bromid und drei Teilen racemischem Bromid wurden bei ca. 35° mit der gleichen Menge Alkohol versetzt. Beim Abkühlen auf 10° schieden sich kleine Krystallblättchen aus, die abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden.

Bestimmung des Drehungsvermögens der ausgeschiedenen Krystalle.

$\alpha_D = - 1.60^\circ$,	$[\alpha]_D = - 640^\circ$,	$[M] = - 2220^\circ$.
$\alpha_C = - 0.60^\circ$,	$[\alpha]_C = - 240^\circ$,	$[M] = - 833^\circ$.

Zur Bestimmung des Drehwertes der Mutterlauge wurde sie direkt in einem 20-cm-Rohr polarisiert: $\alpha_D = + 0.70^\circ$, $\alpha_C = + 0.25^\circ$. Weitere Versuche bestätigten dieses Resultat, denn das ausgeschiedene Salz und die Mutterlauge zeigten immer verschiedenen Drehungssinn. Die Versuche wurden deshalb in systematischer Weise ausgearbeitet und ergaben folgende Resultate:

Spaltung des racemischen Oxalo-diäthylendiamin-kobaltibromids.

2 g *i*-[Coen₂C₇O₄]Br werden zusammen mit 0.05 g *l*-[Coen₂C₇O₄]Br in 160 ccm Wasser in einer Schale auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles gelöst ist. Die Lösung wird dann durch Eiskühlung auf 20° abgekühlt und mit 40 ccm Alkohol versetzt. Wenn die Lösung die Temperatur von 5—10° erreicht hat, so versetzt man sie unter beständigem Kratzen mit dem Spatel so lange mit einem Gemisch von Alkohol und Äther (1 : 1), bis sich ein feinkrystallinischer Niederschlag auszuscheiden beginnt. Durch Filtration und Waschen mit Alkohol und Äther erhält man das ausgeschiedene *l*-Bromid, welches durch einmaliges Umkrystallisieren gereinigt wird. Ausbeute ca. 0.2 g.

Die Mutterlauge kann wieder mit Alkohol und Äther (1 : 1) versetzt werden, bis sich auch das *d*-Bromid ausgeschieden hat. Sie kann auch auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert werden. Viel vorteilhafter aber ist es, diese Mutterlauge direkt mit ca. 1 g Racemat zu versetzen und auf dem Wasserbad zu erwärmen, bis alles gelöst ist und die Fällung in gleicher Weise vorzunehmen. In diesem Fall wird natürlich das *d*-Oxalobromid ausgeschieden, während in der neuen Mutterlauge das entstandene *l*-Bromid enthalten ist. Wird die Spaltung in dieser Weise weiter geführt, so kann man aus derselben Flüssigkeitsmenge abwechselungsweise *l*- und *d*-Oxalobromid in ordentlicher Ausbeute erhalten.

Die nach dieser Methode erhaltenen Bromide sind in Bezug auf Krystallform den aus den aktiven Chloriden gewonnenen vollständig gleich. Wie folgende Übersicht zeigt, stimmen sie auch in Bezug auf das Drehungsvermögen überein.

<i>d</i> -Bromid.	$\alpha_D = + 1,83^\circ$,	$[\alpha]_D = + 732^\circ$,	$[M]_D = + 2532^\circ$.
	$\alpha_C = + 0,66^\circ$,	$[\alpha]_C = + 264^\circ$,	$[M]_C = + 912^\circ$.
<i>l</i> -Bromid.	$\alpha_D = - 1,82^\circ$,	$[\alpha]_D = - 728^\circ$,	$[M]_D = - 2518^\circ$.
	$\alpha_C = - 0,65^\circ$,	$[\alpha]_C = - 260^\circ$,	$[M]_C = - 899^\circ$.

Spaltung des racemischen Dinitro-diäthylendiamin-kobaltichlorids.

a) Mit aktivem Dinitrosalz.

Wird die Lösung des racemischen Dinitrochlorids mit optisch-aktivem Dinitrochlorid versetzt, so kann man nach der unter b) beschriebenen Fällungsmethode die beiden aktiven Dinitro-diäthylendiamin-kobaltisalze isolieren. Die erhaltenen optisch-aktiven Dinitro-diäthylendiamin-kobaltichloride entsprechen in ihren Eigenschaften vollständig den durch Spaltung mit *d*-Campher- und *l*-Brom-campfersulfonsäure erhaltenen¹⁾.

¹⁾ A. Werner, B. 44, 3281 [1911].

b) Mit aktivem Oxalo-diäthylendiamin-kobaltichlorid.

1 g *i*-[Coen₂(NO₂)₂]Cl werden in 8 ccm Wasser gelöst und mit der konzentrierten Lösung von 0.08 g *d*-[Coen₂C₂O₄]Cl versetzt. Diese Lösung wird bei 10° mit 8 ccm Alkohol versetzt und auf 0–5° abgekühlt. Durch langsames Zugeben von Alkohol und Äther (1:1) und fortwährendes Kratzen mit dem Spatel beginnt langsam ein Niederschlag sich auszuscheiden, der filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Er zeigt folgendes Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = +1.00^\circ, \quad [\alpha]_D = +400^\circ.$$

Wenn dieser Niederschlag mit wenig Wasser ausgezogen wird, so löst sich das *d*-[Coen₂(NO₂)₂]Cl schneller auf als das *d*-[Coen₂C₂O₄]Cl, welches in der Hauptsache zurückbleibt. Durch Fällen mit Alkohol und Äther und wiederholtes Ausziehen kann das *d*-Dinitro-chlorid rein gewonnen werden.

Die Mutterlauge des Spaltungsversuches dreht im 20 cm-Rohr: $\alpha_D = -0.18^\circ$. Durch Zusatz von viel Alkohol und Äther scheidet sich das *l*-[Coen₂(NO₂)₂]Cl, aus. Durch einmaliges Umkrystallisieren konnten die aktiven Dinitro-diäthylendiamin-kobaltichloride von folgendem Drehwert erhalten werden.

$$d\text{-Chlorid.} \quad \alpha_D = +0.26^\circ, \quad [\alpha]_D = +52^\circ, \quad [M]_D = +1.87^\circ.$$

$$l\text{-Chlorid.} \quad \alpha_D = -0.21^\circ, \quad [\alpha]_D = -42^\circ, \quad [M]_D = -128^\circ.$$

d-Chlorid. 0.1091 g Sbst.: 0.0549 g CoSO₄. — *l*-Chlorid. 0.1000 g Sbst.: 0.0504 g CoSO₄.

[(O₂N)₂Coen₂]Cl. Ber. Co 19.24. Gef. *d*-Salz, 19.16, *l*-Salz 19.20.

Darstellung der optisch-aktiven Oxalo-diäthylendiamin-chromibromide.

2 g *i*-[Cren₂C₂O₄]Br werden mit 70 ccm Wasser von 35° in einem Erlenmeyer geschüttelt, die Lösung filtriert und mit der konzentrierten Lösung von 0.1 g *d*-[Coen₂C₂O₄]Br versetzt. Bei ca. 25° versetzt man die Lösung mit 30 ccm Alkohol und kühlte auf ca. 5° ab. Durch Zusatz von Alkohol und Äther (1:1) und Kratzen mit dem Spatel beginnt sich langsam ein feinkristallinischer Niederschlag auszuscheiden. Nach ca. 5 Minuten wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und der Niederschlag im Exsiccator getrocknet. Er zeigt ein Drehungsvermögen von $\alpha_D = 1.00^\circ$, $[\alpha]_D = +400^\circ$. Der carminrote Niederschlag enthält natürlich das zugesetzte *d*-[Coen₂C₂O₄]Br. Um dieses zu entfernen, wurde zweimal mit wenig Wasser ausgezogen und gefällt. Das *d*-[Coen₂C₂O₄]Br blieb zurück, während das *d*-[Cren₂C₂O₄]Br in Lösung ging und durch Fällen seiner Lösung wieder gewonnen wurde. Auf diese Weise wurde ein Oxalo-diäthylendiamin-chromibromid von folgendem Drehwert erhalten:

$$\alpha_D = +0.83^\circ, \quad [\alpha]_D = +332^\circ, \quad [M]_D = +1129^\circ.$$

$$\alpha_C = +0.41^\circ, \quad [\alpha]_C = +164^\circ, \quad [M]_C = +557^\circ.$$

0.1184 g Sbst.: 0.0526 g Cr_2O_3 .

$[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cren}_2]\text{Br}$. Ber. Cr 15.29. Gef. Cr 15.20.

Die Mutterlauge wurde direkt im 20-cm-Rohr polarisiert und zeigte einen Drehwert von $\alpha_D = -0.35^\circ$.

Durch neuen Zusatz von Alkohol und Äther (1:1) wurde ein hellroter, feinkrystallinischer Niederschlag ausgeschieden, der abfiltriert, in Wasser aufgelöst und wieder gefällt wurde.

$\alpha_D = -0.79^\circ$, $[\alpha]_D = -316^\circ$, $[\text{M}]_D = -1075^\circ$.

$\alpha_C = -0.39^\circ$, $[\alpha]_C = -156^\circ$, $[\text{M}]_C = -530^\circ$.

0.1108 g Sbst.: 0.0491 g Cr_2O_3 , 0.0168 g Cr.

$[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cren}_2]\text{Br}$. Ber. Cr 15.29. Gef. Cr 15.16.

Die erhaltenen aktiven Oxalo-diäthylendiamin-chromibromide stellen orangerote Pulver dar, die in Wasser schwerer löslich sind als ihr Racemat. Es ist schwer, sie in krystallisiertem Zustand zu erhalten, da sie sich in Lösung ziemlich schnell racemisieren.

Änderung des Drehungsvermögens: Eine Lösung des *d*-Salzes wurde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und von Zeit zu Zeit deren Drehwert bestimmt.

Anfänglicher Drehwert: $\alpha_D = +0.81^\circ$, $[\alpha]_D = +324^\circ$, $[\text{M}]_D = +1101^\circ$.

Nach einer Stunde: $\alpha_D = +0.71^\circ$, $[\alpha]_D = +284^\circ$, $[\text{M}]_D = +865^\circ$.

Nach vier Stunden: $\alpha_D = +0.34^\circ$, $[\alpha]_D = +136^\circ$, $[\text{M}]_D = +462^\circ$.

Nach Erwärmen der Lösung während 20 Min. auf dem Wasserbade war sie vollständig inaktiv. Statt die Lösung des inaktiven Oxalo-chromibromids mit aktivem Oxalo-kobaltbromid zu versetzen, wurde versucht, die Spaltung mit Hilfe des gewonnenen aktiven Oxalo-chromibromids durchzuführen. Der Versuch, der in gleicher Weise wie der im Vorhergehenden beschriebene durchgeführt wurde, hat gezeigt, daß auch auf diesem Wege die Spaltung möglich ist. Wird die Spaltung abwechslungsweise mit *l*- und *d*-Bromid durchgeführt, so kann man somit größere Mengen der aktiven Oxalo-diäthylendiamin-chromibromide darstellen.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1914.