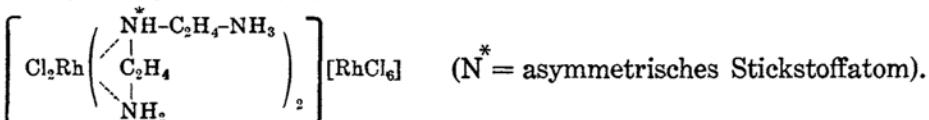
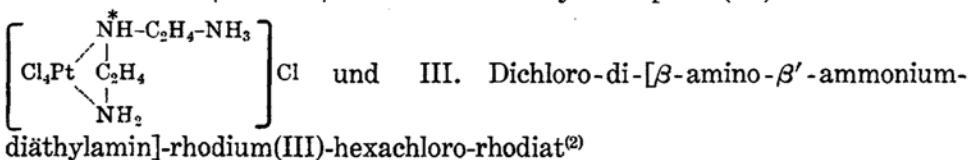
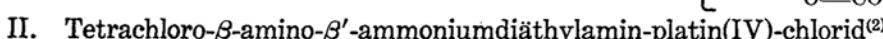
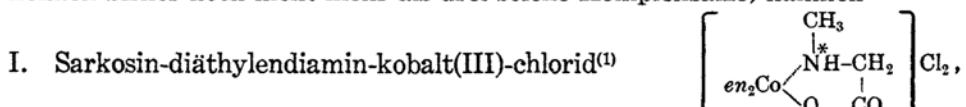


VERSUCHE ZUR AKTIVIERUNG VON KOMPLEXSALZEN,
DIE EIN DURCH BINDUNG AN DAS ZENTRALATOM
ENTSTANDENES ASYMMETRISCHES STICK-
STOFFATOM ENTHALTEN.

Von Yuichi NAKATSUKA und Hirosi IINUMA.

Eingegangen am 16. Dezember 1935. Ausgegeben am 28. Mai 1936.

Wenn das sekundäre Amin der allgemeinen Formel NHRR' , worin R und R' zwei verschiedene Kohlenwasserstoffreste bedeuten, durch Verknüpfen seines Stickstoffs mit einem Metallatom ein Komplexion bildet, so ist der Stickstoff asymmetrisch, und das betreffende Komplexsalz kann mittels einer optisch aktiven Säure bzw. Base in die Antipoden gespalten werden. Wir kennen bisher noch nicht mehr als drei solche Komplexsalze, nämlich



Das Salz I ist zweifach asymmetrisch, und zwar findet sich ausser der Stickstoffasymmetrie noch die Molekularasymmetrie oder in diesem Falle die sogenannte Kobaltasymmetrie. Tatsächlich wurde das Komplexradikal mit Hilfe von Bromcamphersulfonsäure zweifach aktiviert. Die Aktivität, die auf die Kobaltasymmetrie zurückzuführen ist, ist beständig, wogegen die, die auf der Stickstoffasymmetrie beruht, sehr unbeständig ist, indem sich das aktive Bromcamphersulfonat der Reihe in der Lösung selbst rasch razemisiert. Man kann überhaupt kein aktives Salz in Bezug auf die Stickstoffasymmetrie erhalten, dessen negativer Bestandteil inaktiv ist.

(1) Meisenheimer, *Ann.*, **438** (1924), 261.

(2) Mann, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 466.

Negativ verlief dagegen der Versuch, das Salz II zu aktivieren, und aus dem Salze III konnte man überhaupt kein Salz gewinnen, das irgendeinen optisch aktiven Säurerest enthält.

Wir⁽³⁾ haben schon mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel $[CoA_2(DH)_2]X$ dargestellt, worin A Ammoniak bzw. koordinativ einwertiges primäres Amin, DH einen einwertigen Dimethylglyoximrest und X einen einwertigen Säurerest bedeutet. Wir haben damals auch gezeigt, dass 2 DH sehr fest plan konfiguriert sind und infolgedessen 2A trans-Stellungen besetzen müssen. Es ist noch zu bemerken, dass als A Anilin und seine Homologen leicht und beständig am Zentralkobaltatom koordinierbar sind. In allen bisher gewonnenen Salzen der Reihe sind aber 2A immer primäre Amine oder Pyridin, und ein als A sekundäres bzw. tertiäres Amin enthaltendes Salz ist noch nicht bekannt.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, Methylanilin als A mit dem Kobaltatom zu verknüpfen und das so erhaltene, kein asymmetrisches Kobaltatom enthaltende Salz in Bezug auf die Stickstoffasymmetrie in die optisch aktiven Komponenten zu zerlegen.

Es soll aber als allgemeine Regel betrachtet werden, dass unter dem primären, sekundären, und tertiären Amin das erste am leichtesten und das letzte am schwersten koordinierbar ist. Dimethylanilin als tertiäres Amin scheint sich ganz schwer zu koordinieren, und wir konnten tatsächlich weder $[Co(C_6H_5N(CH_3)_2)_2(DH)_2]X$ noch $[Co(C_6H_5N(CH_3)_2)(DH)_2X]$ gewinnen. Methylanilin als sekundäres Amin verknüpft sich leichter als Dimethylanilin, und es gelang uns $[Co(C_6H_5NHCH_3)(DH)_2Cl]$ herzustellen, obwohl in diesem Falle das echte Salz $[Co(C_6H_5NHCH_3)(DH)_2]X$ noch keineswegs erhalten wurde. Wenn das zuletzt beschriebene echte Salz überhaupt erhalten würde, so wäre es doch sehr bemerkenswert, da zwei austauschbare asymmetrische Zentren darin vorliegen, genau wie es bei Weinsäure der Fall ist.

Wir haben daraufhin noch weiter versucht, ob das Salz $[CoAA'(DH)_2]X$, worin A Methylanilin und A' irgendein primäres Amin bedeutet, herstellbar ist oder nicht. Falls man als A' Ammoniak bzw. Anilin anwendet, kann man auch kein solches Salz erhalten, sondern nur das Salz $[CoA'(DH)_2X]$ d.h. das kein Methylanilin, also kein asymmetrisches Stickstoffatom enthaltende Salz. Dagegen fungiert α - bzw. β -Naphthylamin recht gut als A' um das Salz $[CoAA'(DH)_2]X$ zu bilden.

Zu einer alkoholischen Lösung von Kobaltchlorid und Dimethylglyoxim (1 Mol : 2 Mole) fügt man Methylanilin im Überschuss. Wird die Lösung mit Luft oxydiert, so entsteht $[Co(C_6H_5NHCH_3)(DH)_2Cl]$. Beim Eintragen von α -

(3) Dieses Bulletin, 11 (1936), 48.

bzw. β -Naphthylamin (1 Mol) scheidet sich das Salz $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)(DH)_2]\text{Cl}$ aus.

Um das oben erwähnte α -Naphthylamin enthaltende Radikal in die optisch aktiven Komponenten zu zerlegen, wurden das *d*-Camphersulfonat, *d*- α -Brom- π -camphersulfonat, *d*-Tartrat und *d*-Camphernitronat⁽⁴⁾ hergestellt, und alle diese Salze der fraktionierten Kristallisation unterworfen.

Wegen der intensiven Farbe der Lösung war es aber fast unmöglich bei einer Konzentration über 0.05% Drehwerte zu beobachten⁽⁵⁾. Im Falle vom Camphernitronat erschwerte die geringe Löslichkeit und die Unbeständigkeit in der Lösung die Fraktionierung noch mehr.

Das Drehungsvermögen der 0.05%igen Lösung z.B. des Camphersulfonates von jeder Fraktion betrug lediglich $\alpha_D = +0.003^\circ$, und das des Bromcamphersulfonates $\alpha_D = +0.015^\circ$. Die beiden Drehungen stimmten gut überein, jede für sich mit der des Camphersulfonat- und Bromcamphersulfonatradikals selbst, woraus folgt, dass kein Beweis für die Aktivierung des Komplexradikals erhalten wurde.

Wenn man auch aus der alkoholischen Lösung fraktioniert und in demselben Lösungsmittel die Drehung beobachtet, kann man zu keinen besonderen Ergebnissen kommen.

Von β -Naphthylamin enthaltenden Salzen mit aktiven Säuren wurden *d*-Camphersulfonat und *d*-Camphernitronat hergestellt. Die Farbe dieser Salzreihe ist viel heller als die der α -Salzreihe, aber die Produkte sind viel schwerer löslich; wir konnten auch in diesem Falle keine Aktivierung des Komplexradikals beobachten.

Wie aus der Darstellungsweise der betreffenden Komplexsalze ersichtlich ist, kettet sich Methylanilin aller Wahrscheinlichkeit nach nicht fest genug an das Zentralkobaltatom. Ferner liegt das asymmetrische Stickstoffatom in unserm Falle nicht als Ringglied im Gegenteil zu dem des schon erwähnten Meisenheimerschen bzw. Mannschen Salzes vor; dieser Umstand wirkt immer noch nachteilig auf die Festigkeit der Bindung zwischen Kobalt und dem betreffenden Stickstoff. Auf diese verhältnismässig lockere Verkettung des Methylanilins und auch auf die Anwesenheit des mit dem asymmetrischen Stickstoff direkt gebundenen Wasserstoffatoms muss wohl die recht grosse Razemisierungsgeschwindigkeit zurückzuführen sein, und infolgedessen

(4) Wir haben die Pseudosäure Nitrocampher besonders darum angewandt, weil Werner, *Ber.*, **45** (1912), 865, sonst nicht spaltbares Triäthylendiaminchromsalz und neulich Neogi u. Mukherjee, *J. Indian Chem. Soc.*, **11** (1934), 225, 681, auch sonst unspaltbares Triäthylendiaminecadmium- und -zinksalz erfolgreich in die optisch aktiven Komponenten zerlegt.

(5) Beobachtet wurde stets im 1 dm. Rohr bei gewöhnlicher Temperatur.

gelang auch nicht die Spaltung in die optisch aktiven Komponenten. Dass das Sarkosin-diäthylendiamin-kobalt(III)-salz von Meisenheimer in Bezug auf die Stickstoffasymmetrie aktiviert werden konnte, lässt sich dadurch erklären, dass die betreffende Aktivität von der Kobaltaktivität unterstützt wurde.

Beschreibung der Komplexsalze.

Didimethylglyoxim- α -naphthylamin-methylanilin-kobalt(III)-salze. *Das Chlorid.* Man fügt zu einer Lösung von 0.8 g. kristallisiertem Kobaltchlorid und 0.8 g. Dimethylglyoxim in 20 c.c. Alkohol 1.2 g. Methylanilin, dann unter Durchblasen von Luft 0.5 g. in wenig Alkohol gelösten α -Naphthylamins, und setzt die Durchleitung des Luftstroms längere Zeit fort. Das Chlorid scheidet sich in rotbraunen Tafeln aus. Dasselbe Chlorid ist auch aus einer konzentrierten Lösung des unten beschriebenen Acetats oder Camphersulfonats der Reihe beim Zusatz von Natriumchlorid im Überschuss zu erhalten. Nicht gut löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. (Gef.: Co, 9.20; N, 12.99; H₂O, 11.00. Ber. für [Co(C₆H₅NHCH₃)(C₁₀H₇NH₂)(DH)₂]Cl·4H₂O: Co, 9.12; N, 13.00; H₂O, 11.13%).)

Das Acetat. In eine Lösung von 1.0 g. Dimethylglyoxim und 1.0 g. kristallisiertem Kobaltchlorid in 20 c.c. Alkohol trägt man 1.4 g. Methylanilin und dann unter Einleiten von Luft langsam 0.6 g. in wenig Alkohol gelösten α -Naphthylamins ein. Die so erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur fast zur Trockne eingeengt, und mit Äther völlig ausgewaschen um das überschüssige Methylanilin wegzunehmen. Der Rückstand wird in etwa 40 c.c. Wasser aufgenommen, filtriert und in das Filtrat Ammoniumacetat im Überschuss eingetragen. Rotbraune Kristalle; gut löslich in Wasser und Alkohol. (Gef.: Co, 8.42; N, 12.00. Ber. für [Co(C₆H₅NHCH₃)(C₁₀H₇NH₂)(DH)₂]O₂CCH₃·6H₂O: Co, 8.35; N, 11.90%). Beim Erhitzen auf 110° zersetzunglich; verliert im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure nur 3H₂O.

Das d-Camphersulfonat. Zu einer warmen Lösung von 1.3 g. Kobaltcamphersulfonathexahydrat⁽⁶⁾ in 15 c.c. Wasser fügt man 15 c.c. Alkohol und 0.5 g. Dimethylglyoxim, und erwärmt um das Dimethylglyoxim in Lösung zu bringen. Während die Lösung noch warm ist, trägt man 0.7 g. Methylanilin und dann unter Durchblasen von Luft 0.3 g. in wenig Alkohol gelösten α -Naphthylamins ein. Die so erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur etwa bis zum halben Volum eingeengt. Nach Schütteln mit Äther wird die verbleibende wässrige Flüssigkeit stehen gelassen. Das Camphersulfonat kristallisiert in gelborangen Tafeln aus. Dasselbe Salz ist auch leicht erhältlich aus einer konzentrierten Lösung des Acetates der Reihe beim Zusatz von Ammoniumcamphersulfonat im Überschuss. Ziemlich gut löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. (Gef.: Co, 6.94; N, 9.91; H₂O, 8.83. Ber. für [Co(C₆H₅NHCH₃)(C₁₀H₇NH₂)(DH)₂]O₈SC₁₀H₁₅O·4H₂O: Co, 7.00; N, 9.96; H₂O, 8.54%).)

Das d- α -Brom- π -camphersulfonat. Leicht erhältlich aus einer wässrigen Lösung des Camphersulfonates der Reihe beim Zusatz von Ammoniumbromcamphersulfonat. Orange-farbene Nadeln, wenig löslich in Wasser, gut löslich in Alkohol. (Gef.: Co, 6.36; N, 9.45;

(6) Hergestellt aus Kobaltchlorid und Camphersulfonsäure.

H_2O , 6.00. Ber. für $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)(\text{DH})_2]\text{O}_3\text{SC}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Co, 6.55; N, 9.29; H_2O , 5.97%.)

Das d-Tartrat. Leicht erhältlich aus einer konzentrierten Lösung des Acetates der Reihe beim Zusatz von Seignettesalz im Überschuss. Orangebraune Nadeln; schlecht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. (Gef.: Co, 8.35; N, 11.98; H_2O , 13.98. Ber. für $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)(\text{DH})_2]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Co, 8.39; N, 11.95; H_2O , 12.80%.)

Das d-Camphernitronat. Erhältlich aus einer Lösung vom β -acetat oder Camphersulfonat der Reihe beim Zusatz von Natriumcamphernitronat⁽⁷⁾. Orangefarbene Kriställchen; schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. (Gef.: Co, 7.46; N, 12.49; H_2O , 6.84. Ber. für $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)(\text{DH})_2]\text{NO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Co, 7.46; N, 12.46; H_2O , 6.46%.)

Didimethylglyoxim- β -naphthylamin-methylanilin-kobalt(III)-salze. Das Acetat. Die Darstellung entspricht ganz der des α -Salzes. Braune säulenförmige Kristalle; gut löslich in Wasser und Alkohol. (Gef.: Co, 8.37; N, 11.90. Ber. für $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)(\text{DH})_2]\text{O}_2\text{CCH}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Co, 8.35; N, 11.90%). Beim Erhitzen auf 110° zersetzt sich, verliert im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure kein Gewicht.

Das d-Camphersulfonat. Erhältlich genau wie das entsprechende α -Salz. Gelbe nadelförmige Kristalle; nicht gut löslich in Wasser. (Gef.: Co, 16.74; N, 9.55. Ber. für $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)(\text{DH})_2]\text{O}_2\text{SC}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Co, 6.71; N, 9.54%). Beim Erhitzen im Vakuum auf 110° verliert das Salz nur 3 H_2O .

Das d-Camphernitronat. Die Darstellungsvorschrift dieses Salzes entspricht ganz der des α -Salzes. Gelbes kristallinisches Pulver; sehr wenig löslich in Wasser. (Gef.: Co, 7.18; N, 12.05. Ber. für $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)(\text{DH})_2]\text{O}_2\text{NC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Co, N, 7.30; 12.12%). Beim Erhitzen im Vakuum auf 110° verliert das Salz nur 2 H_2O .

Herrn S. Murayama sind wir für seine Hilfe bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

*Chemisches Laboratorium der
Universität, Taihoku.*

(7) Dargestellt nach Lowry, *J. Chem. Soc.*, **73** (1898), 995.