

## Zur Stereochemie des Platinatoms; über relativ asymmetrische Synthese bei anorganischen Komplexen

von

Alexander P. Smirnoff.

(15. XII. 1919.)

Die vorliegende, aus äusseren Gründen bis jetzt unveröffentlicht gebliebene Untersuchung ist zum grössten Teil im wissenschaftlichen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. A. *Werner* noch im Sommer 1917 ausgeführt worden; mit dem herzlichsten Gefühle tiefen Dankes für die Arbeitsmöglichkeit und die mir z. T. überlassenen kostbaren Materialien gedenke ich meines nun verschiedenen Meisters.

Die von *Werner* gefolgerte oktaëdrische Verteilung der sechs um das Zentralatom der koordinativ gesättigten Komplexe gelagerten Gruppen ist in neuerer Zeit auch für das vierwertige Platinatom bewiesen worden, indem es gelungen ist, die Reihe  $[\text{Pt en}_3] \text{X}_4$  darzustellen und in optisch-aktive Komponenten zu zerlegen<sup>1)</sup>.

Da dies schon früher für  $\text{Co}^{\text{III}2)}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}3)}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}4)}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}5)}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}6)}$  gezeigt worden war, zog *Werner* den Schluss, dass die räumliche Anordnung in Radikalen  $[\text{M A}_6] \text{X}_n$  unabhängig von der Wertigkeit der Zentralatome ist<sup>7)</sup>.

Zur weiteren Bestätigung wurde nun die in dieser Arbeit beschriebene Reihe  $[\text{Pt pn}_3] \text{X}_4$  (pn = Propylendiamin) in ähnlicher Weise wie die oben erwähnte Tri-äthylendiamin-platereihe hergestellt, doch scheiterte ihre Spaltung anfänglich an der zu grossen Löslichkeit der betr. Salze. Die hier mögliche, allerdings sehr selten angetroffene<sup>8)</sup> geometrische Isomerie, bedingt durch cis-

<sup>1)</sup> A. *Werner*, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich, **62**, 553 (1917);  
<sup>2)</sup> derselbe, B. **44**, 1887 (1911);    <sup>3)</sup> derselbe, B. **44**, 3132 (1911);    <sup>4)</sup> derselbe, B. **45**, 1228 (1912).    <sup>5)</sup> M. *Delépine*, C. R. **159**, 239 (1914).    <sup>6)</sup> A. *Werner*, B. **45**, 433 (1912).

<sup>7)</sup> A. *Werner*, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich, **62**, 554 (1917).

<sup>8)</sup> H. *Ley* und H. *Winkler*, B. **42**, 3894 (1909); **45**, 372 (1912); **50**, 1136 (1917).

resp. trans-Stellung der Methylgruppen, wurde nicht beobachtet; sie blieb auch bei den in gleicher Weise dargestellten Reihen mit den beiden optisch-aktiven Propyldiaminformen im Komplex aus. Die Eigenschaften dieser drei Reihen sind jenen der Triäthyldiamin-platesalze recht ähnlich; die Löslichkeit ist bedeutend grösser, besonders bei den optisch-aktiven Formen. Das Drehungsvermögen der letzten erwies sich von der entgegengesetzten Richtung, als die der entsprechenden freien Diaminkomponenten; die Drehungen der sich entsprechenden Rechts- resp. Linkssalze sind gleich gross und auffallend hoch; an den  $\frac{1}{2}$  prozentigen wässerigen Lösungen der beiden Chloride gemessen, ergaben sich folgende spezifische bzw. molekulare Drehungen:

Tabelle I.

	[Pt d-pn <sub>3</sub> ] Cl <sub>4</sub> · 1 aq			[Pt l-pn <sub>3</sub> ] Cl <sub>4</sub> · 1 aq		
	C	D	E	C	D	E
[α]	+ 146°	+ 180°	+ 248°	- 145,6°	- 178,6°	- 247°
[M]	+ 839°	+ 1035°	+ 1413°	- 844°	- 1013°	- 1419°

Diese gleichen, hohen Drehungen liessen die Vermutung aufkommen, dass sie nicht von den optisch-aktiven Propyldiaminkomponenten allein herrühren, sondern auch vom Komplex selbst, und dass folglich in der einen Reihe der Komplex in einer seiner Spiegelbildformen vorliegt (kurz, wie man sagt, „optisch-aktiv“ ist), in der anderen aber in der Antipodenform. In der Tat konnten keine Veränderungen der angegebenen Drehungen nach Durchführung von Spaltungsversuchen mit den beiden Reihen festgestellt werden. Da aber die beiden neuen optisch-aktiven Reihen sowohl wie die aktiven Komponenten der Reihe [Pten<sub>3</sub>]X<sub>4</sub> im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorption und keine anomale Rotationsdispersionskurve zeigen, konnte leider auch auf optischem Wege kein Beweis für die vermutete Asymmetrie des Komplexes erbracht werden; der Umstand, dass die Drehungsrichtung der neuen Reihen gleich jener der Propyldiaminkomponenten ist, sprach eher gegen die obige Annahme, denn, wie *L. Tschugajeff* und *W. Sokoloff*<sup>1)</sup> gezeigt haben, ändert

<sup>1)</sup> *L. Tschugajeff* und *W. Sokoloff*, B. **40**, 3464 (1907); **42**, 57 (1909).

das optisch-aktive Propylendiamin in komplexer Bindung die Drehungsrichtung.

Man gelangt indessen zur Bestätigung der Komplexasymmetrie auf Grund des zahlenmässigen Vergleichs der Drehungsvermögen von bekannten Platinkomplexen mit den aktiven Propylendiaminformen. Einige solche Komplexe sind von *Tschugajeff* und *Sokoloff*<sup>1)</sup> beschrieben; im folgenden sind diese Verbindungen samt den Drehungswerten verzeichnet. (Durch pn wird im weiteren Text das Propylendiamin, durch tn das Trimethyldiamin bezeichnet.)

Tabelle II.

	Formel	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1)	Pt $\begin{matrix} \text{(NH}_3\text{)}_2 \\ \text{1-pn} \end{matrix}$ Cl <sub>2</sub>	+ 25,17°	+ 94,14°
2)	Pt $\begin{matrix} \text{en} \\ \text{1-pn} \end{matrix}$ Cl <sub>2</sub>	+ 24,07°	+ 96,28°
3)	Pt $\begin{matrix} \text{tn} \\ \text{1-pn} \end{matrix}$ Cl <sub>2</sub>	+ 23,60°	+ 97,70°
4)	Pt 1-pn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	+ 46,37°	+ 192°
5)	Pt d-pn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	- 46,45°	+ 192,2°

Aus den Werten für  $[M]_D$  der Salze 1, 2 und 3, welche nicht wesentlich voneinander abweichen, berechnet sich der Mittelwert für  $[M]_D$  eines an sich symmetrischen Platinkomplexes, mit einer optisch-aktiven Propylendiaminmolekel zu  $\pm 96,04^\circ$ ; im besten Einklang damit stehen die Werte für  $[M]_D$  der Salze 4 und 5, welche sich zu  $\pm 192,08^\circ$  berechnen ( $96,04 \times 2$ ), so dass der Wert  $[M]_D$  für je eine optisch-aktive Propylendiaminmolekel in farblosen Platinkomplexen zu rund  $\pm 96^\circ$  angenommen werden darf, wie dies bereits die genannten Forscher getan haben<sup>2)</sup>.

Infolgedessen würde der Wert  $[M]_D$  für ein Salz vom Typus  $[\text{Pt d-pn}_3] \text{X}_4$  bzw.  $[\text{Pt l-pn}_3] \text{X}_4$ , falls die Drehung ausschliesslich durch die aktiven Diaminkomponenten verursacht wäre,  $\pm 96 \times 3 = \pm 288^\circ$  betragen; in Wirklichkeit ist aber der Mittelwert  $[M]_D$  für diese beiden Reihen gleich  $+1025$  bzw.  $-1027^\circ$ , d. h. unge-

<sup>1)</sup> I. c.

<sup>2)</sup> B. 40, 3464 (1907).

fähr  $3\frac{1}{2}$  Mal grösser. Der Überschuss an Drehung muss hier durch die Asymmetrie des Komplexes selbst hervorgerufen sein. Da im vorliegenden Fall keine weiteren Isomeren aufgefunden worden sind, so ist man gezwungen anzunehmen, dass optisch-aktive Diaminmolekeln von bestimmter räumlicher Gestaltung nur je eine bestimmte räumliche Lagerung um das Platinatom einnehmen und so direkt nur eine bestimmte von den zwei möglichen spiegelbildisomeren Formen bilden. Man hat es demnach hier mit einem Fall reiner, d. h. in *einem* Sinne verlaufender asymmetrischer Synthese zu tun, wobei die Bezeichnung „relativ“ der Tatsache Rechnung tragen soll, dass die neuen asymmetrischen Komplexe unter dem Einfluss, oder besser: durch die Gestaltung von asymmetrischen Komponenten sich formen.

Diese Tatsache bildet ein Gegenstück zu der von *E. Fischer* entdeckten Bildung von nur einer der zwei möglichen Rhamnohexonsäuren aus Rhamnose durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und Verseifung<sup>1)</sup>, und nur einer d-Mannoheptonsäure aus Mannose durch dieselben Reaktionen<sup>2)</sup>, bei welchen ein neues asymmetrisches C-Atom entsteht<sup>3)</sup>. In fast allen Fällen der von vielen Seiten studierten asymmetrischen Synthese des Kohlenstoffatoms wurden stets die beiden möglichen Formen beobachtet, wenn auch die Menge der einen stark hinter jener der anderen zurückbleiben konnte<sup>4)</sup>; die Fälle einer vollkommen asymmetrischen Orientierung sind bis jetzt äusserst selten angetroffen worden.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Beispiele der asymmetrischen Synthese beweisen, dass diese nicht auf das C-Atom mit seinem tetraädrischen Schema beschränkt ist, sondern dass sie an Atomen von Schwermetallen mit ganz anderen Raumverhältnissen in weit ausgeprägterem Masse auftreten kann.

Wie schon bemerkt, konnte ein optischer Beweis für die asymmetrische Gestaltung der Komplexe in beiden Reihen nicht erbracht werden, weil diese farblos sind. Es lag indessen nahe, ähnliche farbige Komplexe mit optisch-aktiven Propyldiaminformen inbezug auf ihre Rotationsdispersionskurven zu unter-

---

1) *E. Fischer* und *J. Tafel*, B. **21**, 2174 (1888).

2) derselbe und *J. Hirschberger*, B. **22**, 371 (1889).

3) vgl. *A. Kaufmann* und *M. Huber*, B. **46**, 2919 (1913).

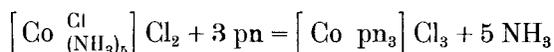
4) *W. Marckwald*, B. **37**, 349 (1904). *A. Mc. Kenzie*, Soc. **85**, 1253 (1904); **87**, 1373 (1905); **91**, 1215 (1907).

suchen, und diese möglichst mit den Kurven analoger optisch-aktiver Komplexe desselben Zentralatoms mit einem inaktiven Diamin zu vergleichen.

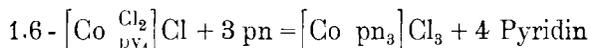
Zu diesem Zwecke wurden die beiden aktiven Formen der Reihe  $[\text{Co en}_3]\text{X}_3$  einerseits, und die Reihen  $[\text{Co d-pn}_3]\text{X}_3$  und  $[\text{Co l-pn}_3]\text{X}_3$  andererseits untersucht.

Die aktiven Tri-äthylendiamin-kobaltisalze wurden nach *A. Werner* dargestellt<sup>1)</sup>, und die beiden Reihen mit den aktiven Propylendiaminformen nach drei verschiedenen Methoden gewonnen, um event. auftretenden Isomeren zu begegnen. Diese Methoden waren:

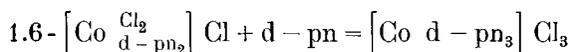
1. Einwirkung von wässrigen Lösungen der aktiven Basen auf Chloro-pentammin-kobaltisalze, in Anlehnung an die Vorschrift von *P. Pfeiffer* und *Th. Gassmann*<sup>2)</sup> zur Darstellung der entsprechenden Reihe mit dem racem. Propylendiamin:



2. Behandlung des Praseosalzes 1.6 -  $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{py}_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}^{3)}$  mit den gleichen aktiven Lösungen (py = Pyridin):



3. Behandlung der Praseosalze 1.6 -  $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{d-pn}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}$  und 1.6 -  $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{l-pn}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}^{4)}$  mit den wässrigen Lösungen des Propylendiamins von derselben Drehungsrichtung:



Es muss hervorgehoben werden, dass die Reihe  $[\text{Co l-pn}_3]\text{X}_3$  zuerst von *L. Tschugajeff* und *W. Sokoloff* erhalten und beschrieben wurde<sup>5)</sup>. Bei allen drei Darstellungsweisen wurden immer die gleich und entgegengesetzt drehenden Reihen  $[\text{Co d-pn}_3]\text{X}_3$  und  $[\text{Co l-pn}_3]\text{X}_3$  erhalten; das Auftreten von cis-trans-Isomerie konnte nicht beobachtet werden<sup>6)</sup>.

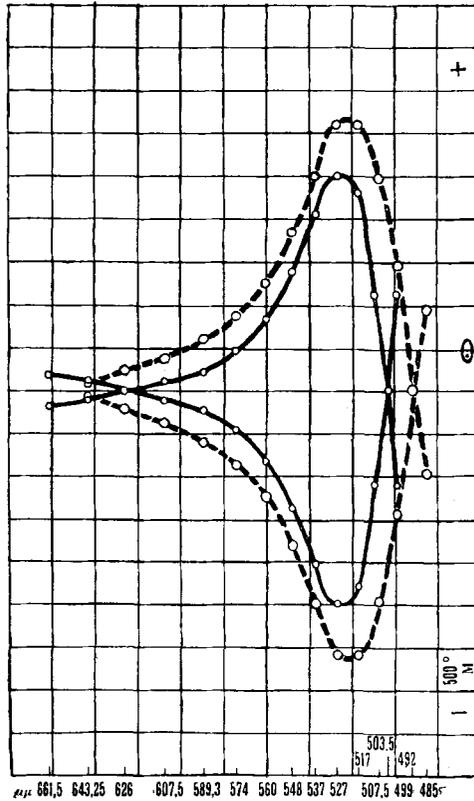
<sup>1)</sup> B. **45**, 121 (1912).      <sup>2)</sup> A. **346**, 64 (1906).      <sup>3)</sup> *A. Werner* und *R. Feenstra*, B. **39**; 1543 (1906).      <sup>4)</sup> vgl. *H. E. Watts*, Diss. Zürich (1912), 65.

<sup>5)</sup> B. **42**, 55 (1909).

<sup>6)</sup> Inzwischen ist dieser Befund von Herren *Dr. J. Lifschitz* und *Dr. E. Rosenbohm* im hiesigen Laboratorium bestätigt worden (*Z. wissenschaft. Photographie*, **19**, 212, 1919).

Figur 1.

Rotationsdispersionskurven für molekulare Drehungen von:  
 $D_D \cdot [\text{Co d-pn}_3] \text{Br}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $L_D \cdot [\text{Co l-pn}_3] \text{Br}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (ausgezogene Kurve) und  
 $d_D$ -bezw.  $l_D$ -  $[\text{Co en}_3] \text{Br}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (gestrichelte Kurve).



Vergleicht man nun die beiden Kurvenpaare (s. Figur 1)<sup>1)</sup>, so erkennt man gleich, dass sie einer und derselben Ordnung und überhaupt sehr ähnlich sind; sie weisen Maxima im Gebiete  $\mu\mu$  527—517, und nahe beieinander liegende Umkehrpunkte bei  $\mu\mu$  503,5 bzw. 492 auf. Da aber die aktiven Propylendiamin-

<sup>1)</sup> vgl. *J. Lifschitz und E. Rosenbohm*, l. c. 209; *F. M. Jaeger*, C. 1917 II, 789.

molekeln, als Komponenten eines Komplexes „maskiert“, immer entgegengesetzte Drehungsrichtung zeigen<sup>1)</sup>, so drehen die Lösungen der Salze  $[\text{Co d-pn}_3]\text{Br}_3$  und  $[\text{Co l-pn}_3]\text{Br}_3$  für das rote Licht ( $\mu\mu$  661,5—643), wo die Rotation des Komplexes selbst noch kaum festzustellen ist (vgl. die Kurven d- bzw. l-  $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3$ ), nach der vom Diamin angegebenen Richtung, also rechts für  $[\text{Co l-pn}_3]\text{Br}_3$ , links für  $[\text{Co d-pn}_3]\text{Br}_3$ . Mit dem Anwachsen der eigentlichen Komplexrotation, deren Richtung gegebenenfalls entgegengesetzt ist, wird ein Nullpunkt bei  $\mu\mu$  626 erreicht, worauf das typische Bild des Hauptteiles der Luteosalzkurve zum Vorschein kommt; die jeweiligen Drehungswerte setzen sich ungefähr aus denen der Komplexdrehung, vermindert um jene der entgegengesetzten Diamindrehung, zusammen, sodass ein weniger hohes Maximum erreicht wird, als bei den aktiven Tri-äthylen-diamin-kobaltbromiden. Nach Überschreitung des Maximums fällt die Kurve infolge der erwähnten Verminderung noch steiler ab, als bei den Vergleichsreihen, so dass der Umkehrpunkt (d. i. der Nullpunkt) auch früher erreicht wird, und zwar bei  $\mu\mu$  503,5 (statt bei  $\mu\mu$  492).

Aus den in den Kurven wiedergegebenen polarimetrischen Befunden geht hervor, dass man es bei der Bildung der Komplexe  $[\text{Co d-pn}_3]\text{X}_3$  und  $[\text{Co l-pn}_3]\text{X}_3$  ebenfalls mit einer asymmetrischen Synthese zu tun hat, wie dies für die entsprechenden Platinreihen rechnerisch höchst wahrscheinlich gemacht wurde. Man muss indessen inbezug auf die letzteren annehmen, dass ihre Komplexrotation mit der Drehung der aktiven Diaminkomponenten gleichgerichtet ist. In der Tat, setzt man — der Einfachheit halber — die dem Komplex allein zukommenden Werte  $[\text{M}]_D$  der neuen und der früher beschriebenen Reihen d- bzw. l-  $[\text{Pt en}_3]\text{X}_4$  gleich, und den Drehungsbetrag für 3 d-pn bzw. 3 l-pn nach *Tschugajeff* zu  $96 \times 3 = 288$ , so berechnen sich für  $[\text{M}]_D$  der neuen Reihen Werte, welche immer noch niedriger sind, als die gefundenen, wie folgt:

$[\text{M}]_D$  für d- $[\text{Pt en}_3]\text{Cl}_4 \cdot 3 \text{ aq}$  ist  $+ 491 \cdot 29^{\circ 2)}$ ; die *Tschugajeff*'sche Zahl für 3 l-pn im Komplex ist  $+ 288^{\circ}$ ; daraus berechnet sich  $[\text{M}]_D$  für  $[\text{Pt l-pn}_3]\text{Cl}_4 \cdot 1 \text{ aq}$  zu  $+ 779 \cdot 29^{\circ}$ ; in Wirklichkeit be-

<sup>1)</sup> *L. Tschugajeff und W. Sokoloff*, l. c.; *J. Lifschitz und E. Rosenbohm*, l. c.

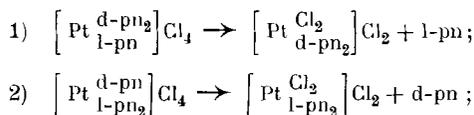
<sup>2)</sup> *A. Werner*, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich, **62**, 563 (1917).

trägt die Drehung aber + 1011°. Man könnte in dieser Verstärkung der Drehung eine spezielle Wirkung der Methylgruppen im Komplex erblicken.

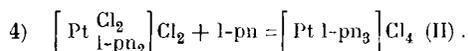
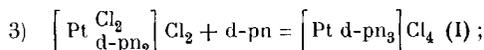
Aus dem Mitgeteilten folgt nun, dass die räumliche Lagerung der Molekeln um das Zentralatom eines Komplexes durch ihre eigene räumliche Gestalt gegeben ist, und — bei asymmetrischen Komplexen — unter Umständen die Bildung ausschliesslich einer Raumform bedingen kann<sup>1)</sup>. Wie weit dieser Zusammenhang geht, zeigte nun des weiteren das Verhalten der zuerst dargestellten Platereihe mit racem. Propylendiamin. Als nämlich eine wässrige Lösung des d-Tartrates derselben mit dem d-Tartrat der Reihe  $[\text{Pt d-pn}_3]\text{X}_4$  geimpft wurde, krystallisierte nach und nach ein aktives Tartrat aus, welches dieselbe aktive Reihe lieferte, der das Impfsalz angehörte. Dieses auf den ersten Blick überraschende Resultat ist jedoch, wenn man die Art der möglichen Verteilung von Propylendiaminmolekeln bei der Bildung des Komplexes aus  $\text{H}_2[\text{Pt Cl}_6]$  und dem racemischen Diamin ins Auge fasst, durchaus verständlich. Denkt man sich, dass zuerst ein (d + l)-Molekelpaar in innere Bindung mit dem Platinatom tritt, so entsteht das Salz  $[\text{Cl}_2 \text{ Pt } \begin{smallmatrix} \text{d-pn} \\ \text{l-pn} \end{smallmatrix}] \text{Cl}_2$ ; tritt nun in den Komplex eine dritte Diaminmolekel ein, so kann dieselbe entweder der d- oder aber der l-Form angehören; demnach müssen sich gleich viel Molekeln der Verbindung  $[\text{Pt } \begin{smallmatrix} \text{d-pn} \\ \text{l-pn} \\ \text{d-pn} \end{smallmatrix}] \text{Cl}_4$  sowohl als der Verbindung  $[\text{Pt } \begin{smallmatrix} \text{d-pn} \\ \text{l-pn} \\ \text{l-pn} \end{smallmatrix}] \text{Cl}_4$  bilden.

Im ersten Komplex überwiegt die Raumform d, im zweiten die Raumform l, welche ihrerseits die Komplexgestalt bestimmen, wie dies schon erörtert wurde.

Man kann sich nun ferner vorstellen, dass das Gesamtgebilde weitaus am stabilsten ist, wenn alle drei Diaminmolekeln räumlich gleich gestaltet sind; infolgedessen wird die nicht passende dritte Molekel herausgestossen, um sofort durch die Antipodenform ersetzt zu werden, was sich in ungezwungener Weise durch folgende Übergänge plausibel machen lässt:



<sup>1)</sup> Vgl. *H. Ley und K. Ficken*, B. **50**, 1124 (1917), Fussnote 2.

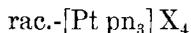


Die resultierende Reihe ist nun das wahre Racemat aus I und II, welche ihrerseits mit den direkt aus dem aktiven Material dargestellten Reihen identisch sind.

Die Identität der Spaltungsreihen mit den synthetischen aktiven wurde nicht nur durch Analysen und polarimetrischen Vergleich ihrer Salze festgestellt, sondern auch durch die Messung des Drehungsvermögens des, aus einer abgewogenen und hernach geeignet zerstörten Menge von rechtsdrehendem Chlorid herstammenden aktiven Propylendiamins bewiesen (s. exper. Teil); der erhaltene Wert stimmt mit dem für die l-Propylendiaminmenge im  $[\text{Pt l-pn}_3] \text{Cl}_4 \cdot 1 \text{ aq}$  berechneten sehr gut überein.

### Experimenteller Teil.

#### *Darstellung der racemischen Reihe:*



Die aus 12 gr Platin in üblicher Weise gewonnene Menge von  $\text{H}_2[\text{Pt Cl}_6]$  wurde in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 24 gr rac.-Propylendiamin-monohydrat (*Kahlbaum*) in kleinen Portionen versetzt. Der gebildete, anfangs gelbe Niederschlag  $\text{rac.} - \text{pn} \cdot \text{H}_2[\text{Pt Cl}_6]$ , begann bald, von sich aus heller zu werden; nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde er einheitlich grauweiss, die Lösung gelbbraun. Der nach dem Abkühlen abgesaugte, mit Alkohol und Äther gewaschene Niederschlag wog in lufttrockenem Zustande 27 gr. Aus dem Filtrat wurden durch Zusatz von 2 Raumteilen Äther noch weitere 2,3 gr gewonnen.

Das so erhaltene Rohchlorid,  $\text{rac.} - [\text{Pt pn}_3] \text{Cl}_4$ , ist äusserst leicht löslich in Wasser, jedoch nicht hygroskopisch, unlöslich in absol. Alkohol und Äther. Die wässrige Lösung wird nur durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure, durch Alkalibromide und -jodide und durch Natrium-d-camphernitronat gefällt. Das auf letzterem Weg erhaltene Salz ist harzig und kann weder aus Wasser, in welchem es unlöslich ist, noch aus Alkohol und Aceton umkristallisiert werden.

Salze der racemischen Reihe.

Chlorid: rac.  $[\text{Pt pn}_3]\text{Cl}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ .

2,5 gr Rohchlorid wurden in 5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, filtriert und vorsichtig mit 30 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol versetzt, wobei das reine rac. Chlorid auskrystallisierte. Es wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet (der gleichen Behandlung wurden alle weiter unten beschriebenen Salze unterworfen). Das reine rac. Chlorid stellt ein weisses Krystallmehl dar und gleicht im übrigen völlig dem Rohsalz.

0,0910 gr Subst. gaben 0,0308 gr Pt  
 0,2092 gr Subst. gaben 0,0086 gr H<sub>2</sub>O (105°)  
 0,2016 gr Subst. gaben 0,2001 gr AgCl  
 0,1466 gr Subst. gaben 19,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 720 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Pt} + 1 \text{H}_2\text{O}$  Ber. Pt 33,80 Cl 24,66 N 14,62 H<sub>2</sub>O 4,62 %  
 Gef. „ 33,63 „ 24,54 „ 14,80 „ 4,11 %

Bromid: rac.  $[\text{Pt pn}_3]\text{Br}_4$ .

Die filtrierte Lösung von 2 gr Rohchlorid in 5 cm<sup>3</sup> Wasser wurde mit Natriumbromid versetzt, bis kein Niederschlag mehr gebildet wurde; dieser wurde abgesaugt und, wie beim rac. Chlorid angegeben, umkrystallisiert. Das reine rac. Bromid bildet ein gelblich weisses Krystallpulver und ist sehr leicht löslich in Wasser.

0,0744 gr Subst. gaben 0,0196 gr Pt

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_4\text{Pt}$  Ber. Pt 26,46 %  
 Gef. „ 26,34 %

Jodid: rac.  $[\text{Pt pn}_3]\text{J}_4$ .

3 gr Rohchlorid wurden in 3 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit festem Ammonjodid übersättigt und sofort filtriert. Aus dem gelben Filtrat schied sich nach und nach das reine, schöne, orange gelbe Jodid aus. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; seine verdünnten Lösungen sind farblos, erst bei hoher Konzentration erscheint die gelbe Farbe. Beim Aufbewahren zersetzt sich das Salz nach einiger Zeit auch im Dunkeln unter Schwarzfärbung.

0,1185 gr Subst. gaben 0,0248 gr Pt

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{J}_4\text{Pt}$  Ber. Pt 21,08 %  
 Gef. „ 20,93 %

Sulfat: rac.  $[\text{Pt pn}_3](\text{SO}_4)_2$ .

Die Lösung von 3 gr Rohchlorid in 10 cm<sup>3</sup> Wasser wurde mit 6 gr Silbersulfat versetzt und 2 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Die abgekühlte, von den Silbersalzen abgesaugte Lösung wurde auf ca. 4 cm<sup>3</sup> eingengt, filtriert und mit 30 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol versetzt, worauf das weisse Sulfat auskrystallisierte. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser.

0,1108 gr Subst. gaben 0,0354 gr Pt

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_6\text{S}_2\text{Pt}$  Ber. Pt 32,02 %

Gef. „ 31,95 %

Nitrat: rac.  $[\text{Pt pn}_3](\text{NO}_3)_4$ .

2,5 gr Rohchlorid wurde in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit einer konzentrierten Lösung von 2,2 gr Silbernitrat versetzt und eine Viertelstunde lang im Wasserbade erwärmt. Die vom Silberchlorid abgesaugte Lösung wurde mit 30 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol versetzt. Das reine rac. Nitrat krystallisierte dabei als weisses Krystallmehl aus; es ist äusserst leicht löslich in Wasser.

0,1136 gr Subst. gaben 0,0326 gr Pt

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Pt}$  Ber. Pt 28,57 %

Gef. „ 28,70 %

*Darstellung der linksdrehenden Reihe*<sup>1)</sup>:

$\text{L}-[\text{Pt d-pn}_3]\text{X}_4$ .

Die aus 6 gr Platin gewonnene Menge von  $\text{H}_2[\text{Pt Cl}_6]$  wurde in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst, unter Eiskühlung mit 14 gr 70 prozentiger wässeriger d-Propylendiaminlösung in kleinen Portionen versetzt, und hierauf so lange im Wasserbade erwärmt, bis der anfangs gelbe Niederschlag grauweiss geworden war; dabei löste sich ein beträchtlicher Teil auf. Die abgekühlte Masse wurde nun sehr vorsichtig mit 200 cm<sup>3</sup> Äther unter Reiben mit dem Glasstab versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag wurde wie oben beschrieben behandelt; er wog lufttrocken 12 gr. Dieses Rohchlorid L ist noch viel löslicher als das rac. Chlorid; die wässrige Lösung kann nur durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure bezw. Alkalibromide und Alkaliiodide gefällt werden.

<sup>1)</sup> Nach der wahren Drehungsrichtung als L-Reihe bezeichnet.

Im Gegensatz zu der racemischen Reihe lässt sich hier ein kristallisiertes d-weinsaures Salz gewinnen (s. dasselbe).

Polarisation des Rohchlorides L:

0,25 gr Subst. in 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O (= 1/2 prozentige Lösung); L = 10 cm;

$$\alpha_D = -0,860; [\alpha]_D = -172^{\circ}.$$

### Salze der L-Reihe.

Chlorid: L-[Pt d-pn<sub>3</sub>]Cl<sub>4</sub> + 1 H<sub>2</sub>O.

3 gr Rohchlorid L wurden in 3 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, und die filtrierte Lösung vorsichtig in eine Mischung von 20 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol und 10 cm<sup>3</sup> Äther gegossen, wobei das reine L-Chlorid als weisses Krystallpulver ausfiel. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser, jedoch nicht hygroskopisch.

0,0982 gr Subst. gaben 0,0330 gr Pt

C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>Pt + 1 H<sub>2</sub>O. Ber. Pt 33,91 %

Gef. „ 33,61 %

Polarisation: 0,05 gr Subst. in 10 cm H<sub>2</sub>O (= 1/2 prozentige Lösung); L = 10 cm<sup>1</sup>).

$$\alpha_C = -0,728; [\alpha]_C = -145,6^{\circ}; [M]_C = -844^{\circ}$$

$$\alpha_D = -0,890; [\alpha]_D = -178,6^{\circ}; [M]_D = -1013^{\circ}$$

$$\alpha_E = -1,235; [\alpha]_E = -247^{\circ}; [M]_E = -1419^{\circ}$$

Bromid: L-[Pt d-pn<sub>3</sub>]Br<sub>4</sub>.

3 gr Rohchlorid L wurden in 3 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, filtriert und mit so viel Bromwasserstoffsäure vom Sp. Gew. 1,49 versetzt, bis nichts mehr ausfiel. Nach Zusatz von 20 cm<sup>3</sup> Alkohol wurde das L-Bromid abgesaugt. Es stellt ein schwach crèmefarbenes Krystallpulver dar, welches sich spielend leicht in Wasser auflöst.

0,1220 gr Subst. gaben 0,0322 gr Pt

C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>Pt Ber. Pt 26,46 %

Gef. „ 26,39 %

Polarisation:  $\alpha_C = -0,564; [\alpha]_C = -112,8^{\circ}; [M]_C = -833^{\circ}$

$$\alpha_D = -0,695; [\alpha]_D = -139^{\circ}; [M]_D = -1024^{\circ}$$

$$\alpha_E = -0,963; [\alpha]_E = -192,6^{\circ}; [M]_E = -1422^{\circ}$$

<sup>1</sup>) Diese Bedingungen sind für die Polarisation aller übrigen Salze dieser Reihe beibehalten worden.

Jodid: L-[Pt d-pn<sub>3</sub>]J<sub>4</sub>.

Dieses wurde durch die gleiche Behandlung, wie sie beim rac. Jodid beschrieben wurde, aus 3 gr Rohchlorid L, gelöst in 3 cm<sup>3</sup> Wasser, bereitet. Es gleicht im Aussehen und Verhalten völlig dem rac. Jodid, ist aber bedeutend leichter löslich.

0,1206 gr Subst. gaben 0,0252 gr Pt

C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>J<sub>4</sub>Pt Ber. Pt 21,08 0/0

Gef. „ 20,90 0/0

Polarisation:  $\alpha_C = -0,46$ ;  $[\alpha]_C = -92^\circ$ ;  $[M]_C = -851^\circ$

$\alpha_D = -0,57$ ;  $[\alpha]_D = -114^\circ$ ;  $[M]_D = -1054^\circ$

$\alpha_E = -0,775$ ;  $[\alpha]_E = -155^\circ$ ;  $[M]_E = -1433^\circ$

d-Tartrat: L-[Pt d-pn<sub>3</sub>] (d-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 1 H<sub>2</sub>O.

2,875 gr Rohchlorid L, gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Wasser, wurden mit 3,4 gr Silber-d-tartrat auf dem Wasserbade bei 60° umgesetzt. Die nach dem Erkalten vom Silberchlorid abgesaugte Lösung wurde auf ca. 3 cm<sup>3</sup> eingeengt und in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gegossen. Das dabei ausgeschiedene d-Tartrat der L-Reihe stellt ein weisses Krystallpulver dar und ist sehr leicht löslich in Wasser.

0,1214 gr Subst. gaben 0,0323 gr Pt

C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>O<sub>12</sub>N<sub>6</sub>Pt + 1 H<sub>2</sub>O Ber. Pt 26,68 0/0

Gef. „ 26,61 0/0

Das entsprechende, auf dieselbe Weise dargestellte l-weinsaure Salz der L-Reihe zerfließt sofort an der Luft.

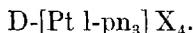
Eine kleine Probe des d-Tartrates wurde mit einigen Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben, mit wenig absolutem Alkohol digeriert, und das gebildete Bromid abgesaugt und polarimetrisch untersucht:

0,05 gr Subst. in 10 cm<sup>3</sup> Wasser = 1/2 prozentige Lösung; L = 10 cm.

$\alpha_D = -0,70$ ;  $[\alpha]_D = -140^\circ$ .

Daraus folgt die völlige Identität dieses Salzes mit dem ursprünglichen L-Bromid.

*Darstellung der rechtsdrehenden Reihe (bezeichnet mit „D“).*



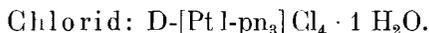
6 gr Platin wurden in der hierfür üblichen Weise auf Platinchlorwasserstoffsäure verarbeitet und diese ganz genau so, wie es für L-Reihe beschrieben wurde, mit einer 70 prozentigen wässerigen Lösung von l-Propylendiamin behandelt. Es wurden schliesslich 11,5 gr des Chlorids der gesuchten Reihe gewonnen, welches in allen Eigenschaften bis auf das optische Verhalten dem L-Chlorid glich.

Polarisation: 0,05 gr Subst. in 10 cm<sup>3</sup> Wasser = 1/2 prozentige Lösung; L = 10 cm.

$$\alpha_D = +0,900; [\alpha]_D = +180^\circ.$$

#### Salze der D-Reihe.

Diese wurden in genau der gleichen Weise aus dem Rohchlorid „D“ dargestellt, wie die entsprechenden L-Salze aus dem Rohchlorid „L“. Ausser dem Drehungsvermögen, welches hier entgegengesetzt war, besaßen die D-Salze dieselben Eigenschaften wie ihre L-Antipoden. Deshalb werden hier nur die Analysen- und Polarisationsdaten angeführt.



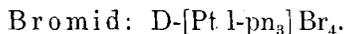
0,1008 gr Subst. gaben 0,0340 gr Pt
$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Pt} + 1 \text{ H}_2\text{O}$ Ber. Pt 33,91 %
Gef. „ 33,73 %

Polarisation: 0,05 gr Subst. in 10 cm<sup>3</sup> Wasser = 1/2 prozentige Lösung; L = 10 cm<sup>1</sup>).

$$\alpha_C = +0,73; [\alpha]_C = +146^\circ; [M]_C = +839^\circ$$

$$\alpha_D = +0,90; [\alpha]_D = +180^\circ; [M]_D = +1035^\circ$$

$$\alpha_E = +1,24; [\alpha]_E = +248^\circ; [M]_E = +1413^\circ$$



0,1124 gr Subst. gaben 0,0296 gr Pt
$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_4\text{Pt}$ Ber. Pt. 26,46 %
Gef. „ 26,33 %

---

<sup>1</sup>) Diese Bedingungen sind für die Polarisationen aller übrigen Salze dieser Reihe innegehalten worden.

Polarisation:  $\alpha_C = +0,57$ ;  $[\alpha]_C = +114^{\circ}$ ;  $[M]_C = +840^{\circ}$   
 $\alpha_D = +0,70$ ;  $[\alpha]_D = +140^{\circ}$ ;  $[M]_D = +1031^{\circ}$   
 $\alpha_E = +0,97$ ;  $[\alpha]_E = +194^{\circ}$ ;  $[M]_E = +1429^{\circ}$

Jodid: D-[Pt l-pn<sub>3</sub>]J<sub>4</sub>.

0,1183 gr Subst. gaben 0,0249 gr Pt  
 $C_9H_{30}N_6J_4Pt$  Ber. Pt 21,08 0/0  
 Gef. „ 21,05 0/0

Polarisation:  $\alpha_C = +0,45$ ;  $[\alpha]_C = +90^{\circ}$ ;  $[M]_C = +832^{\circ}$   
 $\alpha_D = +0,56$ ;  $[\alpha]_D = +112^{\circ}$ ;  $[M]_D = +1036^{\circ}$   
 $\alpha_E = +0,77$ ;  $[\alpha]_E = +154^{\circ}$ ;  $[M]_E = +1424^{\circ}$

l-Tartrat: D-[Pt l-pn<sub>3</sub>](l-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 1 H<sub>2</sub>O.

Dieses wurde aus 1,5 gr Rohchlorid D und 1,8 gr Silber-tartrat in der gleichen Weise dargestellt, wie dies beim d-Tartrat der L-Reihe beschrieben wurde.

0,1012 gr Subst. gaben 0,0269 gr Pt  
 $C_{17}H_{33}O_{12}N_6Pt + 1 H_2O$  Ber. Pt 26,68 0/0  
 Gef. „ 26,58 0/0

Das aus einer kleinen Probe dieses Salzes dargestellte Bromid erwies sich identisch mit dem unveränderten reinen D-Bromid:

Polarisation: 0,05 gr Subst. in 10 cm<sup>3</sup> Wasser (= 1/2-prozentige Lösung),  
 L = 10 cm.

$\alpha_D = +0,70$ ;  $[\alpha]_D = +140^{\circ}$

*Spaltung der racemischen Reihe in die optisch-aktiven  
 Komponenten.*

Nach einem Vorversuch wurde wie folgt verfahren: 17,25 gr rac. Rohchlorid, gelöst in 30 cm<sup>3</sup> Wasser, wurden im Wasserbade mit 20,4 gr Silber-d-tartrat umgesetzt. Die nach einer halben Stunde abgekühlte und vom Silberchlorid abfiltrierte Lösung wurde auf ca. 10 cm<sup>3</sup> eingengt und mit 0,2 gr d-Tartrat der L-Reihe geimpft. Über Nacht krystallisierten 7 gr Tartrat in Form eines weissen Krystallpulvers aus. Die daraus bereiteten Präparate von Chlorid und von Bromid erwiesen sich als identisch mit den entsprechenden reinen Salzen der L-Reihe (s. folg. Abschnitt). Aus der auf ca. 5 cm<sup>3</sup> eingengten Mutterlauge wurde keine Salzabscheidung mehr erhalten. Daher wurde die auf 12 cm<sup>3</sup>

verdünnte Flüssigkeit mit Kaliumchlorid im Überschuss versetzt, wodurch die Weinsäure als Kaliumsalz gefällt wurde. Zu der davon abgesaugten Lösung wurden 2 Vol. Alkohol zugegeben und vom abgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. Beim vorsichtigen Eingiessen dieses Filtrates in eine Mischung von 50 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol und ebensoviel Äther schied sich das fein krystallinische D-Chlorid aus; es war jedoch noch nicht rein:

Die Polarisation seiner 1/2-prozentigen Lösung ergab bei L=10 cm

$$\alpha_D = +0,80 ; [\alpha]_D = +160^\circ$$

Dieses Chlorid (6,7 gr) wurde nun in 15 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und im Wasserbade mit 7,2 gr Silber-l-Tartrat umgesetzt. Die nach einer halben Stunde abgekühlte und filtrierte Lösung wurde auf die Hälfte eingeeengt. Über Nacht krystallisierte eine grosse Menge des l-Tartrats der D-Reihe aus; eine weitere Menge wurde nach dem Einengen der Mutterlauge auf ca. 5 cm<sup>3</sup> gewonnen, zusammen 5,7 gr. Eine Probe davon wurde ins Bromid verwandelt, welches sich nun als völlig identisch mit dem reinen D-Bromid erwies (s. folg. Abschnitt).

#### Salze der Spaltungsreihen.

Von diesen wurden jeweils das Chlorid und das Bromid dargestellt. Zu diesem Zweck wurden 2 gr d- resp. l-Tartrat der L- resp. D-Reihe mit der zur klaren Auflösung nötigen Menge konz. Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure verrieben, worauf diese Lösungen mit je 30 cm<sup>3</sup> einer Mischung von gleichen Raumteilen absolutem Alkohol und Äther vorsichtig versetzt wurden. Die dabei krystallinisch abgeschiedenen Salze sind identisch mit den entsprechenden Salzen der synthetischen D- resp. L-Reihe.

D-Chlorid: D-[Pt l-pn<sub>3</sub>] Cl<sub>4</sub> + 1 H<sub>2</sub>O.

0,1092 gr Subst. gaben 0,0369 gr Pt

C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>Pt + 1 H<sub>2</sub>O Ber. Pt 33,91 %

Gef. „ 33,79 %

D-Bromid: D-[Pt l-pn<sub>3</sub>] Br<sub>4</sub>.

0,1203 gr Subst. gaben 0,0317 gr Pt

C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>Pt Ber. Pt 26,46 %

Gef. „ 26,35 %

L-Chlorid: L-[Pt d-pn<sub>3</sub>] Cl<sub>4</sub> + 1 H<sub>2</sub>O.

0,1204 gr Subst. gaben 0,0407 gr Pt  
 C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>Pt + 1 H<sub>2</sub>O Ber. Pt 33,91 0/0  
 Gef. „ 33,80 0/0

L-Bromid: L-[Pt d-pn<sub>3</sub>] Br<sub>4</sub>.

0,1186 gr Subst. gaben 0,0313 gr Pt  
 C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>Pt Ber. Pt 26,46 0/0  
 Gef. „ 26,39 0/0

Polarisationen (1/2 prozentige Lösungen, L = 10 cm):

D-Chlorid:  $\alpha_C = +0,727$  ;  $[\alpha]_C = +145,4^{\circ}$  ;  $[M] = +836^{\circ}$   
 $\alpha_D = +0,888$  ;  $[\alpha]_D = +177,6^{\circ}$  ;  $[M] = +1011^{\circ}$   
 $\alpha_E = +1,230$  ;  $[\alpha]_E = +246^{\circ}$  ;  $[M] = +1414^{\circ}$

D-Bromid:  $\alpha_C = +0,562$  ;  $[\alpha]_C = +112,4^{\circ}$  ;  $[M]_C = +828^{\circ}$   
 $\alpha_D = +0,687$  ;  $[\alpha]_D = +137,4^{\circ}$  ;  $[M]_D = +1012^{\circ}$   
 $\alpha_E = +0,965$  ;  $[\alpha]_E = +193^{\circ}$  ;  $[M]_E = +1422^{\circ}$

L-Chlorid:  $\alpha_C = -0,726$  ;  $[\alpha]_C = -145,2^{\circ}$  ;  $[M]_C = -835^{\circ}$   
 $\alpha_D = -0,887$  ;  $[\alpha]_D = -177,4^{\circ}$  ;  $[M]_D = -1009^{\circ}$   
 $\alpha_E = -1,220$  ;  $[\alpha]_E = -244^{\circ}$  ;  $[M]_E = -1403^{\circ}$

L-Bromid:  $\alpha_C = -0,560$  ;  $[\alpha]_C = -112^{\circ}$  ;  $[M]_C = -825^{\circ}$   
 $\alpha_D = -0,687$  ;  $[\alpha]_D = -137,4^{\circ}$  ;  $[M]_D = -1012^{\circ}$   
 $\alpha_E = -0,963$  ;  $[\alpha]_E = -192,6^{\circ}$  ;  $[M]_E = -1420^{\circ}$

*l-Propylendiamin aus dem D-Spaltungs-chlorid.*

1 gr D-Spaltungs-chlorid wurde mit 20 cm<sup>3</sup> 30prozentiger Kalilauge und 5 cm<sup>3</sup> 40prozentiger Formaldehydlösung so lange im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis der Platinmohr sich gut abgesetzt hat. Die Lösung wurde vom Niederschlag quantitativ abfiltriert und der letztere bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat und das Waschwasser wurden vereinigt und auf genau 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

Die Polarisation dieser Flüssigkeit bei L = 10 cm<sup>3</sup> ergab:

$$\alpha_D = -20,78^{\circ}$$

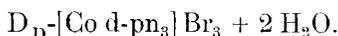
Da die in 1 gr Ausgangssalz enthaltene Menge Propylendiamin 0,3887 gr beträgt, so berechnet sich die spezifische Drehung zu

$$[\alpha]_D = \left( \frac{-20,78 \times 50}{0,3887 \times 100} \right) \cdot 100 = -26,71^\circ$$

Für das reine l-Propylendiamin fanden *Tschugajeff* und *Sokoloff*  $[\alpha]_D = -28^\circ$

*Darstellung der Tri-d- und Tri-l-propylendiamin-kobaltbromide.*

Wie im theoretischen Teil ausgeführt, wurden diese aus drei verschiedenen Verbindungen dargestellt, und zwar durch Erhitzen im Wasserbade mit berechneten Mengen von 10prozentigen Lösungen der jeweils gewünschten Propylendiaminform. Sobald die Lösung orangegelb geworden ist, wurden die gebildeten Luteosalze durch Zusatz von Natriumbromid als Bromide gefällt, und diese aus heissem, bromwasserstoffhaltigem Wasser umkristallisiert; sie stellen schöne, orangefarbene, dünne Prismen dar und sind leicht löslich in Wasser. Für eine bestimmte Diaminform erwiesen sich die aus allen drei Materialien gewonnenen Bromide identisch. Die Reihe mit d-Propylendiamin dreht im Hauptteil der Rotationskurve (s. Figur 1) nach rechts, die Reihe mit l-Propylendiamin zeigt entgegengesetzte Drehung. Dieser Tatsache entsprechend wird die erste Reihe als  $D_D$ , die zweite als  $L_D$  bezeichnet.



0,3780 gr Subst. gaben	0,0245 gr $\text{H}_2\text{O}$ (105°)		
0,1138 gr Subst. gaben	0,0316 gr $\text{CoSO}_4$		
0,1044 gr Subst. gaben	0,1077 gr $\text{AgBr}$		
$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_3\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Co 10,59	Br 44,05	$\text{H}_2\text{O}$ 6,46 %
	Gef. „ 10,56	„ 43,90	„ 6,48 %



0,1235 gr Subst. gaben	0,0342 gr $\text{CoSO}_4$		
0,1220 gr Subst. gaben	16,8 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (20°, 729 mm)		
$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_3\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Co 10,59	N 15,09 %	
	Gef. „ 10,54	„ 15,39 %	

Polarisationen: je 0,02 gr Substanz in 20  $\text{cm}^3$  Wasser = 1/10-prozentige Lösung; L = 20 cm für das Gebiet  $\mu\mu$  661,5–557, und = 10 cm für dasjenige  $\mu\mu$  557–499. Dieselben Bedingungen wurden bei den Polarisationen der Vergleichssalze  $d_D - [\text{Co en}_3] \text{Br}_3 \cdot 2 \text{aq}$  und  $l_D - [\text{Co en}_3] \text{Br}_3 \cdot 2 \text{aq}$  angewandt.

Tabelle III.

$D_D - [Co(d-pn)_3] Br_3 \cdot 2 aq.$ (Mol.-Gew. = 543) $L_D - [Co(l-pn)_3] Br_3 \cdot 2 aq$						
$\mu\mu$	$\alpha$	$[\alpha]$	$[M]$	$\alpha$	$[\alpha]$	$[M]$
661,5	-0,063	- 31,5	- 175,5	+ 0,062	+ 31	+ 172,7 C
643,5	-0,043	- 21,5	- 119,7	+ 0,044	+ 22	+ 122,5
626	$\mp 0$	$\mp 0$	$\mp 0$	$\pm 0$	$\pm 0$	$\pm$
607,5	+0,040	+ 20	+ 111,4	-0,040	- 20	- 111,4
589,3	+0,080	+ 40	+ 222,8	-0,080	- 40	- 222,8 D
574	+0,165	+ 82,5	+ 459	-0,164	- 82	- 456,8
560	+0,300	+ 150	+ 835,6	-0,296	- 148	- 824,4
547,5	+0,495	+ 247,5	+ 1378,7	-0,492	- 246	- 1370,3
537	+0,737	+ 368,5	+ 2052,7	-0,732	- 366	- 2038,8
527	+0,900	+ 450	+ 2507,7	-0,890	- 445	- 2478,8 E
516,5	+0,415 <sup>1)</sup>	+ 415	+ 2311,8	-0,412	- 412	- 2295
507,5	+0,200	+ 200	+ 1114	-0,200	- 200	- 1114
503,5	$\pm 0$	$\pm 0$	$\pm 0$	$\mp 0$	$\mp 0$	$\mp 0$
499	-0,200	- 200	- 1114	+ 0,200	+ 200	+ 1114

Tabelle IV.

$d_D - [Co en_3] Br_3 \cdot 2 aq.$ (Mol.-Gew. = 515) $l_D - [Co en_3] Br_3 \cdot 2 aq$						
$\mu\mu$	$\alpha$	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	$\alpha$	$[M]$
661,5	0?	—	—	0?	—	— C
643,5	+0,032	+ 16	+ 82,4	-0,032	- 16	- 82,4
626	+0,090	+ 45	+ 231,7	-0,088	- 44	- 226,6
607,5	+0,146	+ 73	+ 373,9	-0,145	- 72,5	- 374,2
589,3	+0,234	+ 117	+ 602,6	-0,234	- 117	- 602,6 D
574	+0,337	+ 168,5	+ 867,8	-0,333	- 167,5	- 862,6
560	+0,488	+ 244	+ 1256,6	-0,484	- 242	- 1250
547,5	+0,715	+ 357,5	+ 1841,2	-0,710	- 355	- 1830
537	+0,971	+ 485,5	+ 2500,3	-0,970	- 485	- 2497,7
527	+1,204	+ 602	+ 3100,4	-1,202	- 601	- 3095 E
516,5	+0,602 <sup>1)</sup>	+ 602	+ 3100,4	-0,600	- 600	- 3090
507,5	+0,481	+ 481	+ 2477,2	-0,481	- 481	- 2477,2
499	+0,282	+ 282	+ 1452,3	-0,284	- 284	- 1452
492	$\pm 0$	$\pm 0$	$\pm 0$	$\mp 0$	$\mp 0$	$\mp 0$
485	-0,182	- 182	- 937,3	+0,180	+ 180	+ 927

<sup>1)</sup> L=10 cm: vgl. oben.