

ÜBER DIDIMETHYLGLYOXIM-DIAMMIN-KOBALT (III)-SALZE UND IHRE KONFIGURATION.⁽¹⁾

Von Yuichi NAKATSUKA und Hiroshi IINUMA.

Eingegangen am 5. November 1935. Ausgegeben am 28. Februar 1936.

Feigl und Rubinstein⁽²⁾ erhielten grüne Kristalle von der Formel $[\text{Co}(\text{DH}_2)_2\text{Cl}_2]$ ⁽³⁾ aus einer alkoholischen oder acetonischen Lösung von Kobaltchlorid und Dimethylglyoxim. Wenn man aber eine völlig wasserfreie acetonische Lösung von frisch entwässertem Kobaltchlorid und Dimethylglyoxim eindunsten lässt, so kristallisiert dagegen nach Thilo und Heilborn⁽⁴⁾ ein rotes mit dem Feiglschen grünen Salz isomeres echtes Chlorid $[\text{Co}(\text{DH}_2)_2]\text{Cl}_2$ aus. Thilo und Heilborn⁽⁴⁾ haben überdies festgestellt, dass im Feiglschen Salz zwei Chloratome trans-Stellungen besetzen, also zwei Dimethylglyoxime plan konfiguriert sein müssen.

Ausgehend von diesen beiden Salzen, haben wir in der vorliegenden Arbeit (1) einige neue Kobalt(III)-komplexsalze von der allgemeinen Formel $[\text{CoA}_2(\text{DH})_2]\text{X}$ ⁽⁵⁾ dargestellt, und (2) die Konfiguration der

(1) Gekürzte Übersetzung der schon in Japanisch veröffentlichten Arbeit, *J. Chem. Soc. Japan*, **55** (1934), 630.

(2) *Ann.*, **433** (1923), 183. Vgl. dazu Hieber u. Leutert, *Ber.*, **60** (1927), 2296; Thilo u. Heilborn, *Ber.*, **64** (1931), 1441.

(3) DH_2 = Dimethylglyoxim, DH = einwertiger Dimethylglyoximrest.

(4) a.a.O.

(5) $\text{A} = \text{NH}_3$ bzw. einwertiges Amin; X = einwertiger Säurerest.

schon beschriebenen und auch der von uns zum ersten Mal erhaltenen Salze dieser Reihe daraufhin bewiesen, dass zwei Dimethylglyoximreste immer sehr fest plan koordiniert sind, wie dies bei den zwei Dimethylglyoximen im Feigl'schen Salz des zweiwertigen Kobalts der Fall ist.

Frühere Untersuchungen über die Salze der Reihe wurden fast alle von Tschugaeff⁽⁶⁾ durchgeführt. Er erhielt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{DH})_2]\text{Cl}$ aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und Dimethylglyoxim. Die anderen Salze wurden im wesentlichen direkt aus den Bestandteilen dargestellt, also z.B. $[\text{Coph}_2(\text{DH})_2]\text{Cl}$ durch Oxydation mittels Luftsauerstoffes einer Mischung alkoholhaltiger Lösungen von Kobaltchlorid, Dimethylglyoxim und Pyridin.

Beato und Brugger⁽⁷⁾ erhielten 1929 Komplexsalze der Reihe ($\text{A} = \text{Anilin}$ bzw. o - und p -Toluidin) direkt aus der alkoholischen Lösung der Bestandteile, aber sie benutzten die Salze als Nachweisreagenzien von Polysulfid und bestimmten die Zusammensetzung selbst nicht.

Wir haben uns der oben erwähnten Methode von Beato und Brugger bedient, d.h. eine gemischte alkoholische Lösung von Kobaltchlorid und Dimethylglyoxim wurde nach Zusatz von Amin mit Luft oxydiert. Auf diese Weise haben wir zuerst das Chlorid, dann durch doppelte Umsetzung das Bromid, Jodid, Rhodanid, Nitrat, saure Sulfat und neutrale Sulfat dargestellt. Als Amine wurden Ammoniak, Anilin, o - und p -Toluidin, m -Xylidin, und α - und β -Naphthylamin gebraucht. Das von uns so erhaltene Salz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{DH})_2]\text{Cl}$ war dasselbe wie das von Tschugaeff aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ gewonnene.

Wie im experimentellen Teil beschrieben wird, koordinieren alle diese Amine ausserordentlich leicht am Zentralkobaltatom. Wenn nun ein Molekül o -Phenylendiamin als zweizähliger Ligand anstelle von zwei A treten würde, müsste es sich natürlich in cis -Stellung binden, vorausgesetzt dass zwei Dimethylglyoximreste nicht plan konfiguriert sind. Ein solches Salz konnte aber nie erhalten werden, sondern immer trat o -Phenylendiamin als einzähliger Ligand an das Kobaltatom wie in dem Salz $[\text{Coph}_2(\text{DH})_2]\text{Cl}$ ⁽⁸⁾. Daraus folgt, dass die zwei Dimethylglyoximreste in einer Ebene liegen und infolgedessen zwei A in den Salzen $[\text{CoA}_2(\text{DH})_2]\text{X}$ trans -Stellungen besetzen müssen.

Wir haben noch ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}, \text{ph}$ erhalten. Dieses Salz enthält aber kein ionogenes Chlor, was sich durch

(6) *Z. anorg. Chem.*, **46** (1905), 144; *Ber.*, **39** (1906), 2692. Vgl. dazu noch „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, 58.B, S.276f.

(7) *Anales Soc. Espanola Fisica Quim.*, **27** (1929), 822.

(8) $\text{ph} = o$ -Phenylendiamin.

Schäumen beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure erkennen lassen würde. Aus diesem Grunde hat das Salz die Formel $[Coph(DH)_2Cl]$ und nicht $[Coph(DH)_2]Cl$. Auch hier reagiert *o*-Phenylendiamin als einzähliger Ligand.

Auch wenn man von dem Thiloschen roten Salz $[Co(DH_2)_2]Cl_2$ ausgeht, kann man keine anderen Salze der allgemeinen Formel $[CoA_2(DH)_2]Cl$ erhalten. Wenn man also z.B. nach Einleitung von trockenem Ammoniak in eine acetonsche Lösung von $[Co(DH_2)_2]Cl_2$ mit getrockneter Luft oxydiert, oder anstatt des Ammoniaks Anilin gebraucht, erhält man immer dieselben Salze wie oben.

Falls man *o*-Phenylendiamin als Amin verwendet, scheiden sich zuerst gelbe Nadeln aus. Diese Kristalle verschwinden allmählich mit dem Luftzutritt, und es gelingt nicht, aus der Lösung ein kristallinisches Komplexsalz zu erhalten. Diese gelben Nadeln haben die Formel $[Coph(DH_2)_2(OH_2)]Cl_2 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, worin Kobalt also zweiwertig ist. Denn dasselbe Salz wird ebenso erhalten, wenn man in einer Stickstoffatmosphäre arbeitet. Auch ist das Salz durch Säuren sehr leicht zersetzbar, während Kobalt(III)-dimethylglyoxim-komplexsalze im allgemeinen beständig gegen Säuren sind. Das Salz verliert kein Gewicht im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure oder bei 110° und reagiert deutlich sauer in wässriger Lösung. Diese Reaktion kann folgendermassen gedeutet werden:



Aus dem oben beschriebenen kann man schliessen, dass in allen bisher erhaltenen und von uns neu dargestellten Kobalt(III)-komplexsalzen von der allgemeinen Formel $[CoA_2(DH)_2]X$ zwei Dimethylglyoximreste sehr fest plan konfigurieren, und daher zwei A trans-Stellungen besetzen.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Darstellungsmethoden der Salze $[CoA_2(DH)_2]X$. Zur Darstellung des Chlorids löst man 1 g. kristallisiertes Kobaltchlorid in 15 c.c. warmem Alkohol, der 1 g. Dimethylglyoxim gelöst enthält. Nach dem Erkalten trägt man etwa 4 Mole Amin auf 1 Mol Kobaltchlorid ein und oxydiert das Gemisch 5 Minuten lang durch einen starken Luftstrom oder lässt 30 Minuten unter häufigem Umrühren an der Luft stehen. Das Chlorid, das sich sehr leicht ausscheidet, wird nach dem Abfiltrieren aus warmem Wasser umkristallisiert. Fügt man dabei etwas Natriumchlorid hinzu, so wird das Salz mit besserer Ausbeute erhalten.

Das Bromid, Jodid, Rhodanid bzw. Nitrat kristallisiert mit guter Ausbeute aus einer warmen konzentrierten Lösung des Chlorids beim Zusatz eines Überschusses an Kaliumbromid, Kaliumjodid, Kaliumrhodanid bzw. Natriumnitrat.

Auf diese Weise kann man jedoch das Sulfat wegen seiner grossen Löslichkeit nicht rein erhalten. Wenn man eine alkoholische oder acetonische Lösung von Dimethylglyoxim und Amin, in welcher gepulvertes kristallisiertes Kobaltsulfat suspendiert ist, mit Luft oxydiert, erhält man unreines Sulfat. Um daraus das Sulfat rein darzustellen, ist es empfehlenswert, über das saure Sulfat zu gehen. Wenn man also zu einer konzentrierten Lösung des unreinen Sulfates halbkonzentrierte Schwefelsäure im Überschuss fügt, so kristallisiert reines saures Sulfat in guter Ausbeute aus. Dasselbe saure Sulfat erhält man auch, wenn man eine konzentrierte warme Lösung des Chlorids oder das in wenig Wasser suspendierte Chlorid mit Schwefelsäure reagieren lässt. Fügt man zu dem in möglichst wenig Wasser eingetragenen sauren Sulfat die berechnete Menge oder einen geringen Überschuss an Natriumkarbonatlösung und lässt das Gemisch erkalten oder versetzt es mit etwas Natriumsulfat, so scheidet sich das neutrale Sulfat rein aus.

Didimethylglyoxim - diammin - kobalt (III) - salze. Chlorid. Die Darstellungsmethode ist die gleiche wie die oben angegebene allgemeine Vorschrift, wobei Ammoniak als konzentrierte Lösung gebraucht wird. Dabei scheiden sich gelbe Nadeln aus. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man sie rein als viereckige Tafeln. Gut löslich in Wasser, in Alkohol etwas löslich. (Gef.: Co, 13.12; H₂O, 20.07. Ber. für [Co(NH₃)₂(DH)₂]Cl, 5H₂O: Co, 13.15; H₂O, 20.04%.)

Bromid. Gelbe Tafeln, schlecht löslich in Wasser und Alkohol. (Gef.: Co, 14.60. Ber. für [Co(NH₃)₂(DH)₂]Br: Co, 14.64%.)

Jodid. Gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. (Gef.: Co, 13.15. Ber. für [Co(NH₃)₂(DH)₂]I: Co, 13.12%.)

Rhodanid. Gelbe Schuppen, schwer löslich wie das Jodid. (Gef.: Co, 14.81; H₂O, 4.52. Ber. für [Co(NH₃)₂(DH)₂]SCN, H₂O: Co, 14.80; H₂O, 4.66%.)

Nitrat. Gelbe Nadeln, ziemlich gut löslich in Wasser, schwer in Alkohol. (Gef.: Co, 15.36. Ber. für [Co(NH₃)₂(DH)₂]NO₃: Co, 15.33%.)

Didimethylglyoxim - dianilin - kobalt (III) - salze. Chlorid. Zuerst als Nadeln erhältlich; aus Wasser umkristallisiert gelbbraune Prismen, ziemlich gut löslich in Wasser, Alkohol, und Aceton. (Gef.: Co, 10.18; H₂O, 12.32. Ber. für [Co(C₆H₇N)₂(DH)₂]Cl, 4H₂O: Co, 10.12; H₂O, 12.35%.)

Bromid. Orangefarbene Nadeln, nicht gut löslich in Wasser und Alkohol. (Gef.: Co, 10.70; N, 15.32. Ber. für [Co(C₆H₇N)₂(DH)₂]Br: Co, 10.63; N, 15.13%.)

Jodid. Braune Nadeln, wenig löslich in Wasser und Alkohol. (Gef.: Co, 9.76; N, 14.25. Ber. für [Co(C₆H₇N)₂(DH)₂]I: Co, 9.81; N, 13.95%.)

Rhodanid. Orangefarbene Tafeln, schwer löslich in Wasser. (Gef.: Co, 10.45; N, 17.79; H₂O, 3.17. Ber. für [Co(C₆H₇N)₂(DH)₂]SCN, H₂O: Co, 10.70; N, 17.78; H₂O, 3.27%.)

Nitrat. Orangefarbene Nadeln, nicht gut löslich in Wasser und Alkohol. (Gef.: Co, 11.08; H₂O, 6.76. Ber. für [Co(C₆H₇N)₂(DH)₂]NO₃, 2H₂O: Co, 10.97; H₂O, 6.29%.)

Saures Sulfat. Graubraune Tafeln, ziemlich gut löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aceton. (Gef.: Co, 9.69; SO₄, 15.98; N, 13.83; H₂O, 5.28. Ber. für [Co(C₆H₇N)₂(DH)₂]SO₄, H₂SO₄, 3½ H₂O: Co, 9.79; SO₄, 15.88; N, 13.90; H₂O, 5.30%.)

Neutrales Sulfat. Gelbe Säulen, sehr gut löslich in Wasser, auch gut in Alkohol. (Gef.: Co, 10.09; N, 14.60; H₂O, 10.85. Ber. für [Co(C₆H₇N)₂(DH)₂]SO₄, 7H₂O: Co, 10.05; N, 14.34; H₂O, 10.73%.)

Didimethylglyoxim-di-o-toluidin-kobalt(III)-salze. *Chlorid.* Sechseckige Prismen, ziemlich gut löslich in Wasser und Alkohol. (Gef.: Co, 9.69; H₂O, 12.10. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]Cl, 4H₂O: Co, 9.67; H₂O, 11.80%.)

Bromid. Gelbbraune Säulen, wenig löslich in Wasser. (Gef.: Co, 9.76; H₂O, 3.02. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]Br, H₂O: Co, 9.82; H₂O, 2.99%.)

Jodid. Orangefarbene Nadeln, schwer löslich in Wasser. (Gef.: Co, 9.36; N, 13.00. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]I: Co, 9.38; N, 13.32%.)

Rhodanid. Orangefarbene Nadeln, schwer löslich in Wasser. (Gef.: Co, 10.37; N, 16.87; H₂O, 3.40. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]SCN, H₂O: Co, 10.19; N, 16.90; H₂O, 3.11%.)

Nitrat. Braune Säulen, nicht gut löslich in Wasser und Alkohol. (Gef.: Co, 10.52; N, 17.30. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]NO₃: Co, 10.44; N, 17.35%.)

Saures Sulfat. Braune Prismen, gut löslich in Wasser. (Gef.: Co, 9.40; SO₄, 15.97; N, 13.77; H₂O, 3.04. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]₂SO₄, H₂SO₄, 2H₂O: Co, 9.56; SO₄, 15.35; N, 13.61; H₂O, 2.92%.)

Neutrales Sulfat. Gelbe Nadeln, sehr gut löslich in Wasser. (Gef.: Co, 9.02; N, 12.87; H₂O, 16.59. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]₂SO₄, 12H₂O: Co, 8.96; N, 12.73; H₂O, 16.37%.)

Didimethylglyoxim-di-p-toluidin-kobalt(III)-salze. *Chlorid.* Braune Säulen, ziemlich gut löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aceton. (Gef.: Co, 10.68; H₂O, 3.17. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]Cl, H₂O: Co, 10.59; H₂O, 3.24%.)

Bromid. Gelbbraune Nadeln. (Gef.: Co, 10.22. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]Br: Co, 10.12%.)

Jodid. Gelbbraune Nadeln. (Gef.: Co, 9.46; N, 13.53. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]I: Co, 9.37; N, 13.47%.)

Rhodanid. Gelbbraune Nadeln. (Gef.: Co, 10.63; N, 17.41. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]SCN: Co, 10.51; N, 17.45%.)

Nitrat. Braune rautenförmige Tafeln, ziemlich gut löslich in Wasser. (Gef.: Co, 10.37. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]NO₃: Co, 10.44%.)

Saures Sulfat. Rotbraune sechseckige Prismen, gut löslich in Wasser. (Gef.: Co, 8.74; SO₄, 17.91; N, 12.01; H₂O, 9.37. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]₂SO₄, 1½H₂SO₄, 7H₂O: Co, 8.59; SO₄, 17.46; N, 12.22; H₂O, 9.11%.)

Neutrales Sulfat. Rotbraune Säulen, sehr gut löslich in Wasser. (Gef.: Co, 9.18; H₂O, 14.35. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]₂SO₄, 10H₂O: Co, 9.20; H₂O, 14.04%.)

Freie Base. Aus der Lösung des Chlorids oder Sulfats der Reihe mit überschüssigem Alkali als gelbbraune flache Säulen erhältlich, schwer löslich in Wasser, wenig in Aceton, gut in Alkohol. (Gef.: Co, 10.70; H₂O, 6.80. Ber. für [Co(C₇H₇N)₂(DH)₂]OH, 2H₂O: Co, 10.61; H₂O, 6.48%.)

Didimethylglyoxim-di-m-xylydin-kobalt(III)-salze. *Chlorid.* Braune Säulen, ziemlich gut löslich in Wasser, Alkohol, und Aceton. (Gef.: Co, 9.70; H₂O, 6.25. Ber. für [Co(C₈H₁₁N)₂(DH)₂]Cl, 2H₂O: Co, 9.80; H₂O, 5.98%.)

Bromid. Gelbbraune Nadeln. (Gef.: Co, 9.59; N, 13.56. Ber. für [Co(C₈H₁₁N)₂(DH)₂]Br: Co, 9.66; N, 13.74%.)

Jodid. Gelbbraune Säulen. (Gef.: Co, 8.80; H₂O, 2.66. Ber. für [Co(C₈H₁₁N)₂(DH)₂]I, H₂O: Co, 8.73; H₂O, 2.66%.)

Rhodanid. Gelbbraune Nadeln. (Gef.: Co, 9.84; N, 16.74. Ber. für [Co(C₈H₁₁N)₂(DH)₂]SCN: Co, 10.00; N, 16.63%.)

Nitrat. Braune Prismen. (Gef.: Co, 9.85; H₂O, 3.53. Ber. für [Co(C₈H₁₁N)₂(DH)₂]NO₃·H₂O: Co, 9.66; H₂O, 2.95%.)

Sulfat. Entgegen der allgemeinen Vorschrift kann man dieses Salz direkt aus dem unreinen Sulfat durch Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser darstellen. Gelbe Tafeln, sehr gut löslich in Wasser. (Gef.: Co, 9.12; N, 12.98; H₂O, 10.55. Ber. für [Co(C₈H₁₁N)₂(DH)₂]SO₄·7½H₂O: Co, 9.13; N, 12.97; H₂O, 10.43%.)

Didimethylglyoxim-di-α-naphthylamin-kobalt(III)-salze. *Chlorid.* Rotbraune Nadeln, ziemlich gut löslich in warmem Wasser. (Gef.: Co, 9.07; H₂O, 5.88. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]Cl·2H₂O: Co, 9.13; H₂O, 5.60%.)

Bromid. Rotbraune Nadelchen. (Gef.: Co, 8.48; H₂O, 6.00. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]Br·2H₂O: Co, 8.53; H₂O, 5.21%.)

Jodid. Rotbraunes Pulver. (Gef.: Co, 8.22; H₂O, 1.63. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]I·½H₂O: Co, 8.30; H₂O, 1.27%.)

Rhodanid. Orangefarbenes Pulver, schwer löslich in Wasser. (Gef.: Co, 9.41; N, 15.57. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]SCN: Co, 9.32; N, 15.49%.)

Nitrat. Rotbraune Säulen, wenig löslich in Wasser und Alkohol, praktisch unlöslich in überschüssiges Nitrat enthaltendem Wasser. (Gef.: Co, 8.90; H₂O, 4.28. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]NO₃·1½H₂O: Co, 8.88; H₂O, 4.07%.)

Saures Sulfat. Rotbraune Nadeln. (Gef.: Co, 8.52; SO₄, 14.40; N, 12.60. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]SO₄·H₂SO₄: Co, 8.77; SO₄, 14.27; N, 12.50%.)

Neutrales Sulfat. Rotbraunes Pulver. (Gef.: Co, 8.32; N, 11.93; H₂O, 11.73. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]SO₄·9H₂O: Co, 8.38; N, 11.94; H₂O, 11.51%.)

Didimethylglyoxim-di-β-naphthylamin-kobalt(III)-salze. *Chlorid.* Gelbe Nadeln. (Gef.: Co, 9.33; H₂O, 2.91. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]Cl·H₂O: Co, 9.39; H₂O, 2.86%.)

Bromid. Orangefarbene Nadeln. (Gef.: Co, 8.40; H₂O, 8.10. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]Br·3H₂O: Co, 8.32; H₂O, 7.62%.)

Jodid. Braunes Pulver. (Gef.: Co, 8.38; H₂O, 1.27. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]I·½H₂O: Co, 8.30; H₂O, 1.27%.)

Rhodanid. Braune Prismen. (Gef.: Co, 9.20; H₂O, 1.81. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]SCN·½H₂O: Co, 9.19; H₂O, 1.40%.)

Nitrat. Orangefarbene Nadelchen, ziemlich gut löslich in Wasser. (Gef.: Co, 8.40; H₂O 10.65. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]NO₃·4H₂O: Co, 8.32; H₂O, 10.15%.)

Saures Sulfat. Orangefarbene Nadeln. (Gef.: Co, 8.60; SO₄, 13.68; N, 11.97; H₂O, 3.41. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]SO₄·H₂SO₄·2½H₂O: Co, 8.50; SO₄, 13.80; N, 12.09; H₂O, 3.24%.)

Neutrales Sulfat. Man fällt eine warme Lösung, die auf 10 c.c. Wasser 1 g. des sauren Sulfates enthält, tropfenweise mit etwas weniger der berechneten Menge Natriumkarbonatlösung. Nach dem Erkalten kristallisiert das Salz in gelben Säulen aus. Sehr gut löslich in Wasser. (Gef.: Co, 8.67; H₂O, 9.66. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]SO₄·7H₂O: Co, 8.60; H₂O, 9.18%.)

Freie Base. Erhältlich wie die entsprechende *p*-Toluidinverbindung als schwer lösliche gelbe Schuppen. (Gef.: Co, 9.55; N, 13.69; H₂O, 5.85. Ber. für [Co(C₁₀H₉N)₂(DH)₂]OH·2H₂O: Co, 9.40; N, 13.36; H₂O, 5.73%.)

Didimethylglyoxim-di-o-phenylendiamin-kobalt(III)-chlorid. Man trägt in eine Lösung, die auf 30 c.c. Alkohol 1 g. kristallisiertes Kobaltchlorid und 1 g. Dimethylgly-

oxim enthält, 1 g. *o*-Phenylendiamin ein, und oxydiert das Gemisch mit Luft. Das ausgeschiedene Salz wird aus Wasser umkristallisiert. Es bildet in Wasser sehr gut lösliche, schwarzbraune Kristalle. In konzentrierte Schwefelsäure eingeworfen, schäumt es heftig als Kennzeichen eines echten Chlorides. (Gef.: Co, 9.74; N, 18.63; H₂O, 11.89. Ber. für [Coph₂(DH)₂]Cl₂·4H₂O: Co, 9.63; N, 18.30; H₂O, 11.76%.)

Chloro-didimethylglyoxim-*o*-phenylendiamin-kobalt(III). Nach Zusatz von 0.4 g. *o*-Phenylendiamin und 2 c.c. norm. Ätznatron zu 20 c.c. Alkohol, der 1 g. kristallisiertes Kobaltchlorid und 1 g. Dimethylglyoxim gelöst enthält, leitet man in die Lösung sehr lange Luft ein. Die erhaltene Kristalle werden mit etwas Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Rotbraune Tafeln, schwer löslich in Wasser, ziemlich gut in Alkohol. Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt, dass das Salz kein ionogenes Chlor enthält. Bei der trockenen Destillation gibt das Destillat die Jodoformreaktion. (Gef.: Co, 12.23; Cl, 7.82; C₂H₅OH, 9.53. Ber. für [Coph(DH)₂]Cl, C₂H₅OH: Co, 12.22; Cl, 7.42; C₂H₅OH, 9.61%.)

Didimethylglyoxim-aquo-*o*-phenylendiamin-kobalt(II)-chlorid. Man löst 0.5 g. frisch entwässertes Kobaltchlorid und 1.2 g. Dimethylglyoxim in 20 c.c. völlig wasserfreiem Aceton, fügt dazu 0.4 g. in wenig wasserfreiem Aceton gelöstes *o*-Phenylendiamin. Reibt man einige Zeit die Gefäßwand, so scheiden sich gelbe Nadeln mit guter Ausbeute aus, die in Methanol gelöst und unter Zusatz von Äther gefällt werden können. Sehr gut löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, jedoch mit deutlich saurer Reaktion. Durch Säuren sofort zersetzbar; reagiert mit konzentrierter Schwefelsäure als echtes Chlorid. Mittels der Jodoformreaktion ist Aceton nachweisbar. (Gef.: Co, 10.73; Cl, 12.82; N, 15.33. Ber. für [Coph(DH)₂](OH₂)Cl₂, CH₃·CO·CH₃: Co, 10.80; Cl, 13.00; N, 15.36%.)

Zusammenfassung.

Komplexsalze der allgemeinen Formel [CoA₂(DH)₂]X, in denen A Ammoniak, Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *m*-Xylidin, bzw. α - und β -Naphthylamin, und X Cl, Br, J, SCN, NO₃ bzw. $\frac{1}{2}$ SO₄ ist, wurden dargestellt. Gleichzeitig wurden einige verwandte Verbindungen dargestellt.

Es wurde gezeigt, dass, wenn *o*-Phenylendiamin als A gebraucht wird, dieses zweiwertige Amin nie als zweizähliger Ligand reagiert, sondern immer einzählig ist, woraus wir schlossen, dass zwei Dimethylglyoximreste in den Komplexsalzen sehr fest plan konfigurieren müssen.

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

Chemisches Laboratorium
der Universität zu Taihoku.