

Nebenvalenzringverbindungen. IV. Über einige innerkomplexe Kobaltsalze der Oxyaldimine.*

Von Tokuichi TSUMAKI.

(Eingegangen am 17. Dezember 1937.)

Bei der Einwirkung von Kobaltacetat auf Salicylaldehyd und Äthylen-diamin erhielten wir, wie schon mitgeteilt,⁽¹⁾ ein innerkomplexes Kobaltsalz, d.h. Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt, welches aus heissem Benzol in schönen rotbraunen Nadeln krystallisiert.

Die rotbraunen Krystalle färben sich an der Luft, auch im Exsikkator, allmählich dunkelbraun und nehmen gleichzeitig an Gewicht zu, während sie im Vakuumexsikkator unverändert haltbar sind. Beim Stehenlassen der Krystalle findet also durch den Luftsauerstoff eine Oxy-

* Übersetzung einer Mitteilung, die in *J. Chem. Soc. Japan*, **58** (1937), 1288, auf Japanisch beschrieben.

(1) Pfeiffer, Breith, Lübbe und Tsumaki, *Ann.*, **503** (1933), 84.

dation statt. Erhitzt man die oxydierte Verbindung auf 100° , so verliert sie leicht wieder den Sauerstoff und nimmt an Gewicht bis zum ursprünglichen Werte ab, wobei die rotbraune Farbe zurückkehrt.

Nach meiner Ansicht, ist diese Oxydation eine Anlagerungsreaktion. Das Kobaltatom, welches die Stelle eines Zentralatoms des Komplexes einnimmt, bindet sich, wie weiter unten angegeben, locker an ein Sauerstoffmolekül, ganz in Analogie zur Bindungsweise des Oxyhämoglobins. Diese merkwürdige Anlagerung ist besonders auffallend bei dem pulverförmigen Kobaltsalze, welches aus der unten beschriebenen chloroformhaltigen Verbindung durch Abspaltung des Chloroforms erhalten wird. Die nähere Beschreibung folgt:

Löst man die aus Benzol umkristallisierten rotbraunen Nadeln (Abb. 1) in Chloroform und lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter verminderter Druck verdunsten, so erhält man glänzende dunkelrote Prismen (Abb. 2). Die Verbindung enthält 1 Mol. Chloroform; diese gibt ihren Chloroformgehalt langsam an der Luft bei

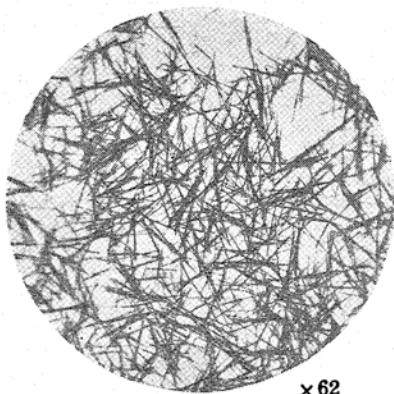


Abb. 1.

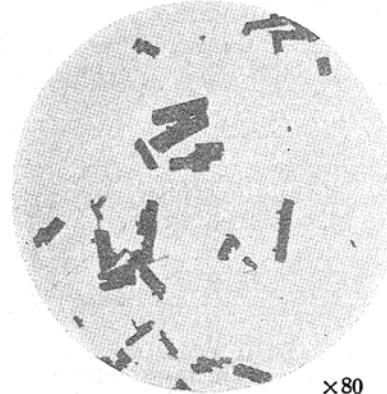
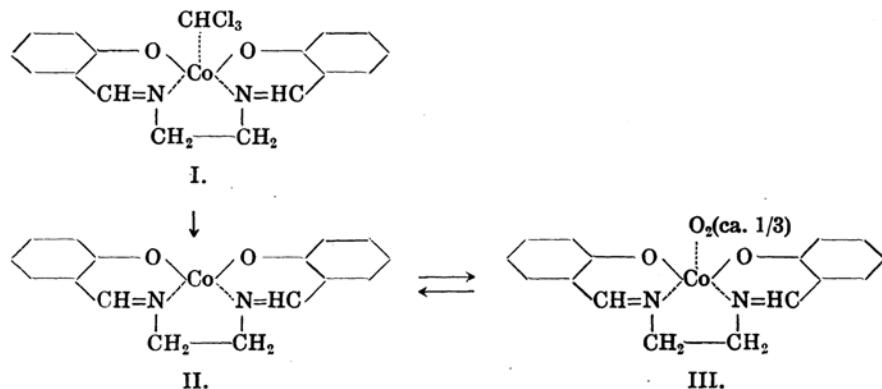


Abb. 2.

gewöhnlicher Temperatur ab und färbt sich dann allmählich dunkelbraun durch Oxydation. Im mit Chloroformdampf gesättigten Exsikkator ist sie unverändert haltbar. Beim Erhitzen der Verbindung auf 100° wird 1 Mol. Chloroform leicht abgegeben; der Erhitzungsrückstand ist ein rotbraunes Pulver. Das Pulver absorbiert schneller als die nadelförmigen Krystalle den Sauerstoff. Es färbt sich also nach einem Tage ganz schwarz und nimmt an Gewicht bis zum konstanten Werte zu. Erhitzt man das schwarze Pulver auf 100° , so verliert es auch leicht den Sauerstoff, wobei die rotbraune Farbe zurückkehrt. Die schwarze Substanz

verliert durch Erhitzen ungefähr 3.5-prozentigen Sauerstoff; 1 Mol. Kobaltsalz enthält also ungefähr 1/3 Mol. Sauerstoff.



Die volumetrische Bestimmung des angelagerten Sauerstoffs wurde in einem Apparat (Abb. 3) durch Erhitzen der Substanz im Kohlensäurestrom auf 100° ausgeführt. Das abgespaltene Gas wurde über konzentrierter Kalilauge aufgefangen und gemessen. Das Gas erwies sich als Sauerstoff, weil es in alkalischer Pyrogallollösung völlig absorbiert wurde.

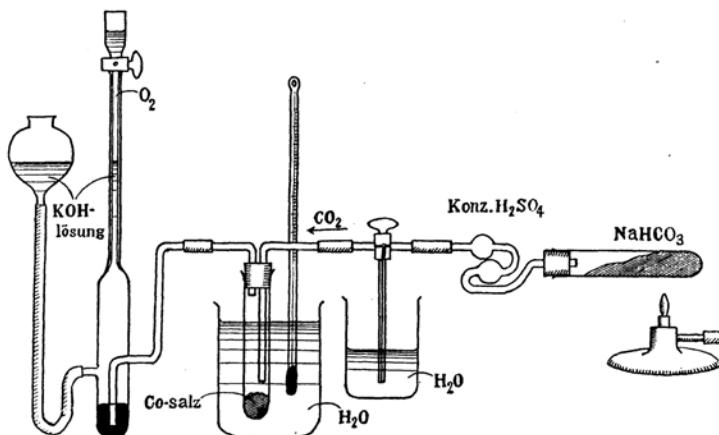
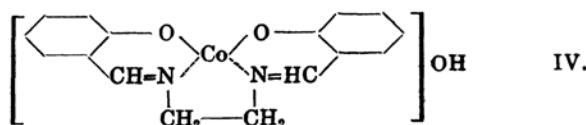


Abb. 3.

Lässt man nun die Chloroformlösung des Salicylaldehyd-äthylen-diimin-kobaltes an der Luft stehen, so scheiden sich allmählich glänzende schwarzviolette Krystalle aus. Nach der Analyse und den Eigenschaften ist die Verbindung Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt-i-hydroxyd (IV).



Die analogen innerkomplexen Verbindungen von Mangan und Eisen konnte ich, wie schon mitgeteilt,⁽²⁾ durch analoge Methode darstellen. Aus Eisen-Verbindung konnte ich weiter das hämin-artige Chlorid, d.h. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferri-chlorid, darstellen.

Lässt man nun die methylalkoholische Lösung von Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalti-hydroxyd nach Zusatz von wässriger Chlorammonium-Lösung stehen, so erhält man durch doppelten Umsatz Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalti-chlorid (V), ganz in Analogie mit der Entstehung von innerkomplexen Ferrichlorid. Das Kobalti-chlorid bildet schöne schwarzbraune Prismen (Abb. 4).

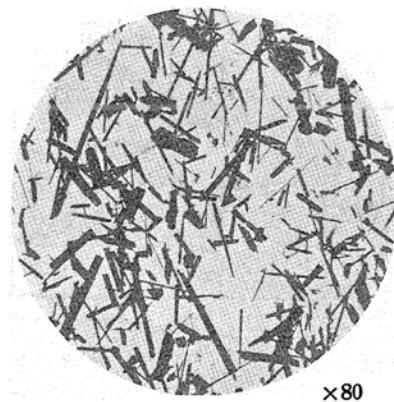
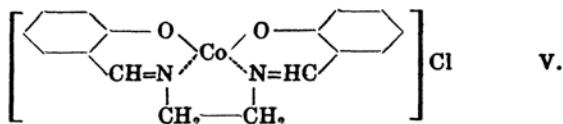


Abb. 4.

Ein Versuch wurde gemacht um zu feststellen, ob das Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt in verschiedenen Lösungsmitteln den Sauerstoff absorbieren könne, unter Bildung von Anlagerungsverbindung. Es gelang mir aber nicht, genaue Resultate zu erhalten, weil das Kobalto-salz in der Lösung, wie oben angegeben, bei Anwesenheit von wenig Wasser leicht in Kobalti-salz oxydiert wird. Um deutlich zu machen, dass die Erscheinung der obenerwähnten Absorption des Luftsauerstoffs durch das Kobalti-salz in festem Zustande nicht eine Adsorption des festen Körpers ist, sondern eine Anlagerung des Kobaltkomplexes, habe ich weiter eine spektrochemische Untersuchung über einige innerkomplexe Kobalsalte ausgeführt.

(2) Pfeiffer, Breith, Lübbe und Tsumaki, *Ann.*, **503** (1933), 84; Tsumaki, *J. Chem. Soc. Japan*, **55** (1934), 1245; Tsumaki, dieses Bulletin, **10** (1935), 74; Tsumaki, *J. Chem. Soc. Japan*, **56** (1935), 1329.

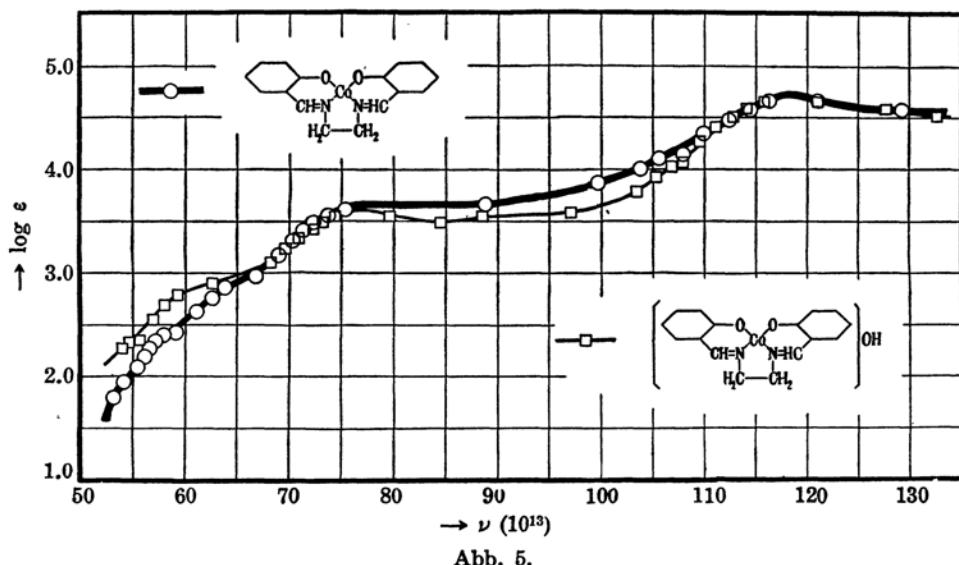


Abb. 5.

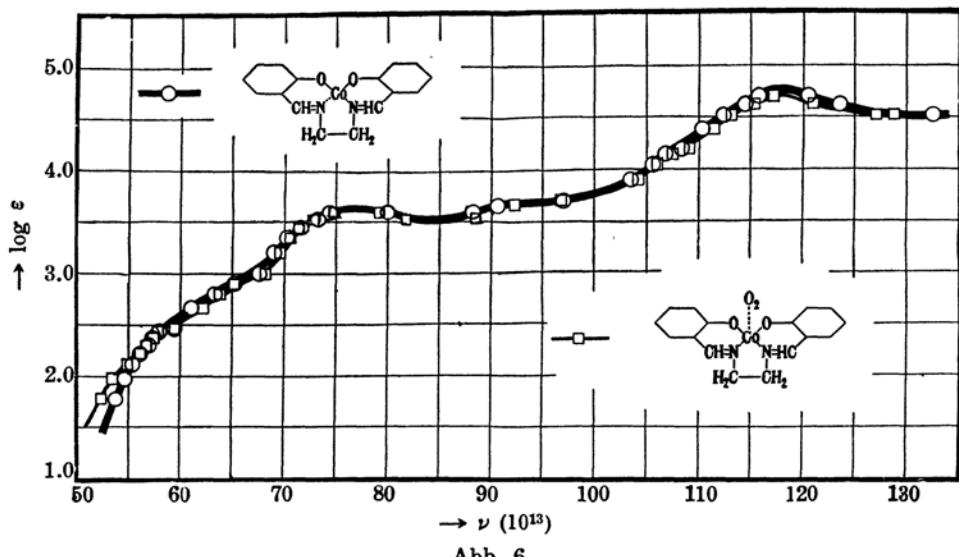


Abb. 6.

(1) Die Extinktionskoeffizienten der methylalkoholischen Lösung von Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt wurden gemessen. Konzentration: 0.001 Mol/l. Schichtdicke: 5.0–0.02 cm. Die Absorptionskurve ist in Abb. 5 mit dicker Linie angegeben.

(2) Die Extinktionskoeffizienten der methylalkoholischen Lösung der Sauerstoff-Anlagerungsverbindung wurden gemessen. Konzentration:

0.0009 Mol/l. Schichtdicke: 5.0–0.02 cm. Das Resultat ist in Abb. 6 mit dünner Linie angegeben.

Die Differenz zwischen den beiden Kurven liegt darin, dass die Kurve der Anlagerungsverbindung bei $\nu = \text{ca. } 55 \times 10^{13}$ nach längeren Wellen verschoben ist.

(3) Erhitzt man die methylalkoholische Lösung der Anlagerungsverbindung auf dem Wasserbad, um den angelagerten Sauerstoff abzuspalten und misst man die Extinktionskoeffizienten, so erhält man die Absorptionskurve, wie in Abb. 6 mit dicker Linie gezeigt. Die Kurve stimmt recht gut, wie erwartet, mit der in Abb. 5 angegebenen Kurve des Kobalto-salzes überein. Durch Erhitzen gibt also die Anlagerungsverbindung in der Lösung leicht den Sauerstoff ab und geht wieder in das rotbraune Kobalto-salz über.

(4) Die Extinktionskoeffizienten von Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalti-hydroxyd wurden gemessen. Lösungsmittel: Methylalkohol. Konzentration: 0.001 Mol/l. Schichtdicke: 5.0–0.02 cm. Die Absorptionskurve ist in Abb. 5 mit dünner Linie angegeben.

Die Kurve ist etwas verschieden von den oben-erwähnten drei Kurven. Trotzdem finden wir in allen Fällen die Maximalabsorptionen der zweiten Absorptionsbanden bei $\nu = 77 \times 10^{13}$ und die der dritten Absorptionsbanden bei $\nu = 118 \times 10^{13}$.

Es ist sehr interessant, dass in allen Fällen die dritten Absorptionsbanden zur Erscheinung kamen, weil man dadurch die Konfiguration dieser Kobalsalte bestimmen kann. Während die meisten Komplexsalze zwei Absorptionsbanden⁽³⁾ im Sichtbaren und in der Nähe von Ultravioletten zeigen, haben einige Salze drei Absorptionsbanden. Zum Beispiel zeigte Y. Shibata⁽⁴⁾ im Jahr 1915, dass Nitroamminkobalti-Verbindungen, wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^{(1)}\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{NH}_4$, drei Absorptionsbanden haben. Nach seiner Ansicht, beruht die Erscheinung der dritten Bande auf ein Paar Nitro-Radikalen, die miteinander in Trans-Stellungen ihre Koordinationsstellen einnehmen.

Vor kurzem, fand R. Tsuchida mit seinen Mitarbeitern,⁽⁵⁾ dass nicht nur Nitroamminkobalti-Verbindungen, sondern auch *trans*-Dichlortetramminkobaltichlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und einige andere Verbindungen die

(3) Shibata, *J. Chem. Soc. Japan*, **36** (1915), 118.

(4) Shibata, *J. Chem. Soc. Japan*, **36** (1915), 1246; Shibata und Maruki, *ibid.*, **37** (1916), 1142.

(5) Tsuchida, dieses Bulletin, **11** (1936), 721; Tsuchida und Kashimoto, *ibid.*, **11** (1936), 785; Tsuchida und Kobayashi, *ibid.*, **12** (1937), 88; Kobayashi, Hagitani und Mita, *J. Chem. Soc. Japan*, **58** (1937), 391; Kashimoto und Kobayashi, dieses Bulletin, **12** (1937), 350.

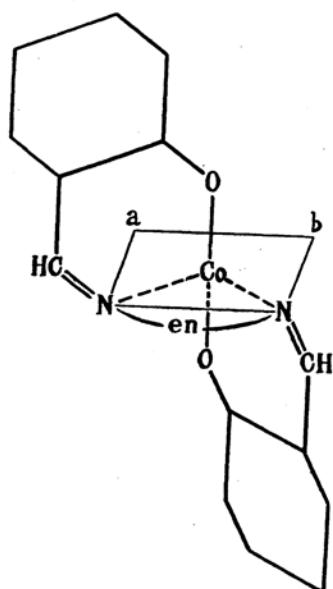


Abb. 7.

dritten Absorptionsbanden zeigen. Er zog daraus einen Schluss, dass die Theorie von Shibata erweitert werden könne, mit andern Worten, dass man die Theorie nicht nur auf Nitro-Radikale, sondern auch auf irgendwelche negative Reste, die miteinander in Trans-Stellungen die Koordinationsstellen einnehmen, anwenden könne.

Wendet man nun die Shibata-Tsuchida-sche Theorie auf meine Kobalt-Komplexsalze an, so muss die Konfiguration der Salze so aufgestellt werden, dass zwei Sauerstoffatome im Salicylaldehydrest miteinander in Trans-Stellungen die Koordinationsstellen einnehmen. Zum Beispiel, soll das Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt räumlich wie Abb. 7 formuliert werden, weil zwei Stickstoffatome im Äthylendiaminrest immer miteinander in Cis-Stellungen am Zentralmetallatom die Koordinationsstellen ausfüllen. Es besitzt also eine asymmetrische Konstitution.

Beschreibung der Versuche.

Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt + CHCl_3 . Man versetzt eine heisse Lösung von 4 g. Äthylendiamin-monohydrat in 180 c.c. Alkohol mit einer heissen Lösung von 16 g. Kobaltacetat in 80 c.c. Wasser, fügt in der Wärme 16 g. Salicylaldehyd hinzu und evakuiert sofort die Luft in dem Reaktionskolben. Es bildet sich rotbrauner Niederschlag, der schnell abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton neben Chlorcalcium im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Ausbeute 8 g. Beim Umkrystallisieren aus heissem Benzol erhält man schöne rotbraune Nadeln, die in Chloroform mit rotbrauner Farbe gut löslich sind. Verdunstet man die Chloroformlösung unter verminderter Druck bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man glänzende dunkelrote Prismen, die schnell abfiltriert und im mit Chloroformdampf gesättigten Exsikkator neben Chlorcalcium getrocknet werden. Die Verbindung enthält 1 Mol. Chloroform; diese gibt ihren Chloroformgehalt langsam an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ab und färbt sich dann allmählich dunkelbraun durch Oxydation. Beim Erhitzen der Verbindung auf 100° wird 1 Mol. Chloroform abgegeben; der Erhitzungsrückstand ist ein rotbraunes Pulver. 0.0482 g. Substanz verloren bei 100° 0.0130 g. Chloroform. (Gefunden: CHCl_3 , 26.97. Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Co} \cdot \text{CHCl}_3$: CHCl_3 , 26.86%).

Das abgegebene Chloroform wurde durch Isonitrilreaktion nachgewiesen. Die chloroformhaltige Verbindung ist leicht löslich in Äthylalkohol, Chloroform und Pyridin, wenig löslich in Benzol und Kohlenbisulfid und fast unlöslich in Tetrachlor-kohlenstoff. In heissem Benzol ist sie leicht löslich.

Das chloroformfreie, rotbraune Pulver krystallisiert aus heissem Benzol in rotbraunen Nadeln, wie in Abb. 1 gezeigt. Die Verbindung erwies sich als Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt. (Gefunden: Co, 18.47. Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2Co$: Co, 18.13%).

Sauerstoff-Anlagerungsverbindung des Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobaltes. Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt in festem Zustande absorbiert an der Luft ungefähr 1/3 Mol. Sauerstoff und geht in die schwarze Sauerstoff-Anlagerungsverbindung über. Die Anlagerung findet besonders schnell mit dem pulverförmigen Kobaltsalze statt, welches aus der oben erwähnten, chloroformhaltigen Verbindung durch Erhitzen erhalten wurde.

Die volumetrische Bestimmung des angelagerten Sauerstoffes wurde in einem Apparate (Abb. 3) durch Erhitzen der Substanz im Kohlensäurestrom auf 100° ausgeführt. 0.0665 g. Anlagerungsverbindung: 1.64 c.c. O_2 (19°, 759 mm.). 0.0308 g. Anlagerungsverbindung: 0.75 c.c. O_2 (18°, 761 mm.). (Gefunden: 1/3 O_2 , 3.29, 3.27. Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2Co \cdot 1/3O_2$: 1/3 O_2 , 3.18%).

Das aufgefangene Gas erwies sich als Sauerstoff, weil es in alkalischer Pyrogallollösung völlig absorbiert wurde.

Die Gewichtszunahme beim Stehenlassen des pulverförmigen Kobaltsalzes im Exsikkator und die Gewichtsabnahme beim Erhitzen der so erhaltenen schwarzen Anlagerungsverbindung sind gleichwertig. 0.0665, 0.0308, 0.2336 g. pulverförmige Substanz verloren bei 100° 0.0023, 0.0011, 0.0082 g. Sauerstoff. 0.0861 g. nadelförmige Substanz, welche zwei Monate lang im Exsikkator stehen gelassen wurden, verloren bei 100° 0.0033 g. Sauerstoff. (Gefunden: 1/3 O_2 , 3.46, 3.57, 3.51, 3.83. Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2Co \cdot 1/3O_2$: 1/3 O_2 , 3.18%).

Die Anlagerungsverbindung ist leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Benzol und Äthylalkohol, fast unlöslich in Äther und unlöslich in Petroleumäther.

Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalti-hydroxyd. Löst man das Rohprodukt von Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalt in heissem Chloroform, filtriert man nach dem Erkalten den zurückbleibenden Niederschlag ab und lässt man das Filtrat an der Luft stehen, so scheiden sich nach einem Tage aus der dunkelbraunen Lösung glänzende schwarzviolette Krystalle aus, die abfiltriert, mit Chloroform gewaschen, auf Ton an der Luft getrocknet und dann bei 140° bis zur Gewichtskonstante erhitzt werden. (Gefunden: Co, 17.37; N, 8.47. Berechnet für $(C_{16}H_{14}O_2N_2Co)OH$: Co, 17.23; N, 8.19%).

Die Krystalle sind leicht löslich in Eisessig, löslich in Methylalkohol und Pyridin, wenig löslich in Äthylalkohol, fast unlöslich in Chloroform und Kohlenbisulfid und unlöslich in Benzol, Petroleumäther, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Erwärmst man die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt Zersetzung unter Bildung von freiem Salicylaldehyd ein. Auch durch Kalilauge wird sie unter Bildung von Äthylen-diamin zersetzt.

Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalti-chlorid. Man versetzt eine heiße Lösung von 1 g. Salicylaldehyd-äthylendiimin-kobalti-hydroxyd in 25 g. Methylalkohol mit 3 c.c. 1 N Essigsäurelösung, fügt 200 c.c. gesättigte wässrige Lösung von Ammoniumchlorid hinzu. Es entsteht eine tief-braune Lösung, aus der sich nach einem Tage schöne, schwarzbraune Prismen absetzen. Man filtriert sie ab, wascht sie mit wässriger Lösung von Ammoniumchlorid, dann mit Wasser und schliesslich schnell mit verdünnter wässriger Methylalkohol. Ausbeute 0.7 g.

Die Substanz wurde vor der Analyse bei 160° bis zur Gewichtskonstante erhitzt.
(Gefunden: Co, 16.29, 16.45; Cl, 9.63, 9.76; N, 7.76. Berechnet für $(C_{16}H_{14}O_2N_2Co)Cl$:
Co, 16.35; Cl, 9.84; N, 7.77%.)

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Tsuchida und Herrn
Dr. M. Kobayashi für ihre freundliche Unterstützung bei der Aufnahme
der Absorptionsspektren meinen herzlichen Dank aussprechen.

Osaka-Hochschule, Osaka.
