

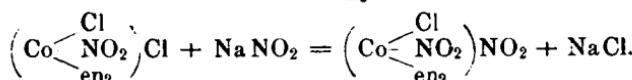
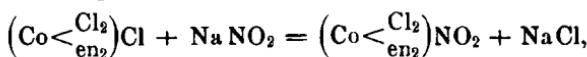
267. A. Werner und L. Gerb: Ueber 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltiverbindungen.

[IV. Mittheilung in der Serie: Ueber Isomeren bei anorganischen Verbindungen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf vollständig neutrales 1.6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid erhält man ein Gemisch von Chlorid und Nitrit des 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobalts,

$\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{en}_2 \\ \diagup \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}\right)\text{Cl}$ und $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{en}_2 \\ \diagup \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}\right)\text{NO}_2$. Die Bildung erfolgt nach folgenden Gleichungen:

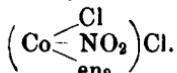


Die Einzelheiten über die experimentelle Durchführung dieses Umsatzes finden sich in der vorhergehenden Mittheilung über 1.6-Chloronitritokobaltsalze.

Am bequemsten ist es, das gewonnene Salzgemisch durch Verreiben mit conc. Salzsäure auf Chlorid zu verarbeiten.

Die für die Beurtheilung der Constitution der Verbindungen dieser Reihe maassgebendsten Eigenschaften sind 1) die Nichtfällbarkeit des zum complexen Radical gehörenden Chlors durch Silbernitrat in den frisch bereiteten Lösungen der Salze, 2) das Versagen der für dissoziirte Nitrite charakteristischen Reactionen, was schon aus der That sache hervorgeht, dass man einige der Salze aus wässrigen Lösungen durch Zusatz von Mineralsäuren ausfällen kann.

1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltichlorid,



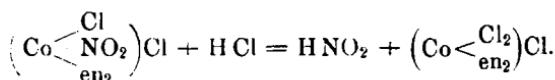
Um ein analysenreines Präparat zu erhalten, löst man 2 g des durch Verreiben mit Salzsäure dargestellten rohen Chlorids in 35 ccm Wasser unter ganz schwachem Erwärmen ($35 - 40^\circ$) auf und giebt dann 3—4 Tropfen conc. Salzsäure zur Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich hellrothe, glänzende, scharfkantige Nadeln aus, und beim schnellen Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem Brei blossrother, wolliger Nadeln.

0.1035 g Sbst.: 0.0536 g CoSO₄. — 0.0909 g Sbst.: 0.0473 g CoSO₄. — 0.1311 g Sbst.: 27.9 ccm N(13°, 724 mm corr.). — 0.1426 g Sbst.: 0.1376 g AgCl.
 $\text{CoC}_4\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$: Ber. Co 19.92, N 23.64, Cl 23.95.
 Gef. » 19.03, 19.71, » 23.89, » 23.87.

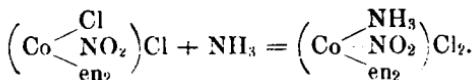
Das eben beschriebene Chlorid ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; 1 g gebraucht etwa 20 Theile Wasser bei 12°, bei 40° löst sich 1 Theil in 10 Theilen Wasser. In den conc. Lösungen erzeugen Schwefelsäure und Salpetersäure Niederschläge von Sulfat resp. Nitrat.

In wässriger Lösung erleidet das Salz beim Erhitzen eine Umwandlung, die sich in folgender Erscheinung kundgibt. 2 g Chlorid werden in Wasser gelöst; dabei geht die Farbe der Lösung in braun über, und die gewöhnliche Menge von Salzsäure genügt nicht mehr, um Krystallisation hervorzubringen. Mit ca. 1/4 Vol. Salzsäure vermischt und 24 Stunden stehen gelassen, werden dunkelrothe, schief-abgeschnittene Prismen erhalten.

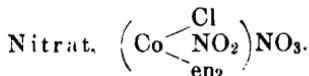
Mit conc. Salzsäure giebt das 1.2-Chloronitritodiäthylaminokobaltichlorid in der Wärme sofort, in der Kälte nach einigem Stehen 1.6-Dichlorodiäthylaminokobaltichlorid.



Bei wiederholtem Eindampfen einer Lösung des Salzes mit Ammoniak wurde nur eine geringe Menge krystallisirter Substanz, die durch ihre gelbe Farbe an Nitritpentaminoverbindungen erinnerte, erhalten.

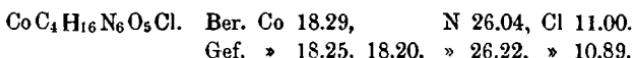


Sie wurde nicht näher charakterisiert.



Das Salz wird am reinsten aus dem Chlorid erhalten. 5 g des Letzteren werden mit 100 ccm kaltem Wasser verrieben und die abfiltrirte concentrirte Lösung allmählich mit 80 ccm Salpetersäure versetzt. Das Nitrat scheidet sich sofort in blassrothen, schimmernden Blättchen aus, die nach und nach die ganze Flüssigkeit durchsetzen und sich bald am Boden ansammeln; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit erscheint nur schwach gelb gefärbt. Man muss bei der Darstellung ein zu rasches Zusetzen der Salpetersäure vermeiden, weil zu starke Temperatursteigerung den glatten Umsatz stört. Das mit Alkohol und Aether gewaschene Präparat gab bei der Analyse folgendes Resultat:

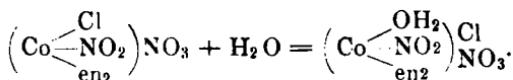
0.0974 g Sbst.: 0.0467 g CoSO₄. — 0.1189 g Sbst.: 0.0521 g AgCl. — 0.0847 g Sbst.: 0.0405 g CoSO₄. — 0.1085 g Sbst.: 25.4 ccm N (13°, 722 mm corr.).



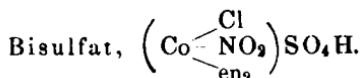
Die für das blosse Auge als Blättchen erscheinenden Krystalle werden unter dem Mikroskop als büschelartige Vereinigungen von Nadeln erkannt.

Das Nitrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, dennoch wird es aus der Lösung durch Salpetersäure ausgefällt, was zur Reinigung derselben Verwendung finden kann.

4 g Nitrat werden mit 1 L Wasser kräftig durchgeschüttelt und dem nur schwach gelb gefärbten Filtrat 250 ccm concentrirte Salpetersäure zugesetzt. Nach einigen Minuten scheidet sich das Nitrat aus. Ausbeute 2 g. Es ist zu bemerken, dass die wässrige Lösung frisch bereitet sein muss, denn schon nach kurzer Zeit entsteht durch Salpetersäure keine Fällung mehr. Versetzt man die durch Schütteln mit kaltem Wasser bereitete Lösung mit Silbernitrat, so tritt keine Trübung ein, es scheidet sich kein Chlorsilber ab; erwärmt man aber, so trübt sie sich sehr rasch, bis sich zum Schluss das Chlorsilber als dicker, käsiger Niederschlag abscheidet. In heissem Wasser löst sich das Nitrat langsam auf, doch ist es wahrscheinlich, dass dabei ein Uebergang in Nitrito aquosalz stattfindet, denn die Lösung nimmt eine viel heller gelbe Farbe an.



Wird die mit kochendem Wasser gebildete Lösung zwei bis dreimal eingedampft, so erhält man duukelbraune, derbe Krystalle, die sich als eine mit dem Ausgangsproduct isomere Verbindung erwiesen haben. Sie geben mit Silbernitrit 1.6-Dinitritodiaethylendiaminkobalsatz, während das rothe Nitrat, wie alle Salze der hier beschriebenen Verbindungsreihe, 1.2-Dinitritoverbindungen geben.

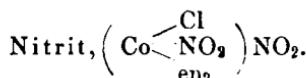


Eine in der Kälte bereite Lösung von 5 g Chlorid in 100 ccm Wasser wird unter Umrühren mit 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag, der durch weiteren Zusatz von etwas Schwefelsäure noch vermehrt wird, durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure jedoch wieder verschwindet. Bei vorsichtigem Arbeiten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer rothen Masse. Abgesaugt, stellt die Verbindung ein ziegel-

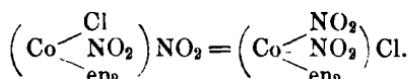
rothes compactes Pulver dar, an dem auch unter der Lupe keine krystallinische Structur zu beobachten ist. In kaltem Wasser ist das Bisulfat fast unlöslich, dagegen löst es sich in warmem auf; auch hier tritt wahrscheinlich ein Uebergang in die Aquoverbindung ein, denn eine concentrirte Lösung des Salzes schied selbst bei wochenlangem Stehen nichts ab; beim vollständigen Eintrocknen blieb ein harziges, dunkelrothes Product zurück.

0.1021 g Sbst.: 0.0444 g Co SO₄. — 0.1202 g Sbst.: 21 ccm N (12°, 720 mm corr.) — 0.1274 g Sbst.: 0.0853 g Ba SO₄. — 0.0974 g Sbst.: 0.0438 g Co SO₄.

Co C₄H₁₇N₅SO₆. Ber. Co 16.50, N 19.58, S 8.95.
Gef. » 16.54, 16.84, » 19.60, » 9.15.

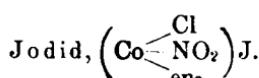


Eine fünfprozentige, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung von Chlorid, giebt beim Verreiben mit Natriumnitrit einen reichlichen rothen, feinkristallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop kurze Prismen erkennen lässt. Er wurde von der Lauge getrennt, mit etwas kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Das Nitrit ist in kaltem Wasser löslich, dagegen unlöslich in concentrirter Natriumnitritlösung; in warmem Wasser löst es sich rasch auf, wobei die Farbe von roth in braun umschlägt. Es tritt dabei eine Umwandlung in die isomere Verbindung, Dinitritodiethylendiaminkobaltchlorid, ein.



0.0956 g Sbst: 0.0484 g Co SO₄. — 0.0983 g Sbst.: 0.0499 g Co SO₄. — 0.1274 g Sbst.: 31.8 ccm N (15°, 723 mm corr.) — 0.1317 g Sbst.: 0.0603 g Ag Cl.

Co C₄H₁₆N₆O₄Cl. Ber Co 19.24, N 27.40, Cl 11.58.
Gef. » 19.26, 19.33, » 27.71, » 11.33.

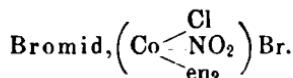


Versetzt man eine kalt bereitete Lösung des Chlorids mit festem Jodkalium, so sondert dieselbe bald einen feinkristallinischen rothen Niederschlag ab. Die Ausbeute an letzterem Jodid, ist nahezu quantitativ. In kaltem Wasser ist dasselbe fast unlöslich, in warmem unter Veränderung löslich.

Die Analyse der exsiccatorgetrockneten Substanz ergab:

0.091 g Sbst.: 0.0368 g CoSO₄. — 0.0942 g Sbst.: 0.0381 g CoSO₄. — 0.1264 g Sbst.: 20,7 ccm N (13,5°, 723 mm corr.). — 0.1343 g Sbst.: 0.1305 g Halogensilber, davon verloren 0.0942 g beim Durchleiten von Chlor 0.0225 g.

CoC₄H₁₆N₆O₂ClJ. Ber. Co 15.23, N 18.06, Cl 9.16, J 32.77.
Gef. » 15.39, 15.39, » 18.32, » 9.56, • 33.15.

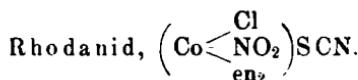


Man stellt das Bromid in gleicher Weise dar wie das Jodid, unter Verwendung von festem Bromkalium. Dasselbe stellt ein krystallinisches Pulver dar, das in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser unter Veränderung leicht löslich ist.

Die Analysen des mit Alkohol und Aether gewaschenen, im Exsiccator getrockneten Salzes gaben folgendes Resultat:

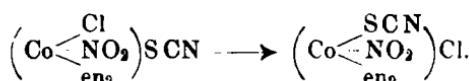
0.0923 g Sbst.: 0.0421 g CoSO₄. — 0.0988 g Sbst.: 0.0453 g CoSO₄. — 0.1314 g Sbst.: 24,3 ccm N (11°, 720 mm corr.) — 0.1421 g Sbst.: 0.1376 g Halogensilber; 0.1012 g Halogensilber verloren beim Durchleiten von Chlor 0.0135 g.

CoC₄H₁₆O₂ClBr. Ber. Co 17.33, N 20.55, Cl 10.42. Br. 23.49.
Gef. » 17.36, 17.45, » 20.83, » 11.46, » 23.22.



2 g Chlorid werden in 20 ccm Wasser bei 30—40° gelöst und mit 1 g festem Rhodankalium versetzt. Der sich sofort bildende, dunkel ziegelrothe Rhodanidniederschlag besteht aus mikroskopischen, durch Pyramiden zugespitzten Prismen.

Das Salz ist in Wasser schwer löslich; heißes Wasser lagert es in Rhodanatonitritdiäthylendiaminkobaltisalz um.



Die kalt bereitete Lösung giebt die Rhodanreaction. Vor der Analyse wurde die Verbindung mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.1041 g Sbst.: 0.0504 g CoSO₄. — 0.1171 g Sbst.: 27,6 ccm N (140, 721 mm corr.). — 0.1247 g Sbst.: 0.0935 g BaSO₄. — 0.1372 g Sbst.: 0.0603 g AgCl (Carius).

CoC₅H₁₆N₆SCl. Ber. Co 18.52, N 26.37, S 10.04, Cl 11.14.
Gef. » 18.42, » 26.25, » 10.29, » 10.87.

Ueber die Einwirkung von Silbernitrat auf 1.2-Chloro-nitritodiäthyldiaminkobaltchlorid.

Zum Studium dieser Reaction wurde die wässrige Lösung von $(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} \text{NO}_3)_\text{Cl}$ mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Silbernitrat versetzt und auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden lang erhitzt. Nach Entfernung des Chlorsilbers wurde die gelbe Lösung etwas concentrirt, worauf sich nach einiger Zeit ein gelbes Salz abschied. Dieses wurde in heissem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung mit Salpetersäure versetzt, wodurch sich sofort ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge abschied.

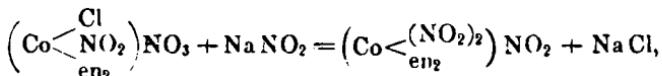
Die Analyse des gewaschenen (Alkohol und Aether) und getrockneten Salzes hat das Vorliegen eines Nitritonitratotetrats von folgender Zusammensetzung $(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} \text{NO}_3)_\text{NO}_3$ bewiesen.

0.1002 g Sbst.: 0.0447 g CoSO_4 . — 0.0988 g Sbst.: 0.0437 g CoSO_4 . — 0.0995 g Sbst.: 24.9 ccm N (14°, 728 mm corr.). — 0.1542 g Sbst.: 0.0759 g CO_2 , 0.0655 g H_2O .

$\text{CoC}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_8$. Ber. Co 16.90, N 28.08, C 13.75, H 4.58.
Gef. » 16.98, 16.83, » 28.00, » 13.42, » 4.72.

Ueber die Einwirkung von Natriumnitrit auf 1.2-Chloro-nitritodiäthyldiaminkobaltinitrat.

Der bei dieser Einwirkung zu erwartende Reactionsverlauf ist der folgende:



der natürlich erst in der Wärme oder beim längeren Stehen in der Kälte eintritt, da das Chlor nicht direct ionisirbar ist.

1 g Nitrat und 0.6 g Nitrit wurden mit etwa 10 ccm Wasser überschichtet und auf freier Flamme erhitzt. Es entstand eine braune Lösung, die beim Abkühlen ein Salz abschied. Beim Umkrystallisiren aus Wasser wurden die charakteristischen hohlen 1.2-Dinitritonitrat-prismen erhalten.

Die mit etwas Salpetersäure versetzte Mutterlauge ergab beim Eindunsten noch eine kleine Menge desselben Salzes. Ein anderes Salz wurde nicht beobachtet.

Ueber die Einwirkung von Silbernitrit auf 1.2-Chloro-nitritodiäthyldiaminkobaltinitrat.

1 g Nitrat und 0.14 g Silbernitrit wurden mit 5 ccm Wasser überschichtet und erhitzt; nach Zusatz von etwas Kochsalz wurde die

heisse braune Lösung abfiltrirt. Beim Abkühlen derselben schied sich 1.2-Dinitritonitrat aus, dessen Ausbeute durch Eindampfen der mit etwas Salpetersäure versetzten Mutterlauge sich noch vermehrte. Auch hier konnte kein 1.6-Dinitritosalz aufgefunden werden.

Universitätslaboratorium Zürich. Mai 1901.

268. C. Neuberg und J. Wohlgemuth: Ueber das Verhalten der drei Arabinosen im Thierkörper.

[Aus dem chem. Laboratorium des patholog. Instituts der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 30. Mai 1901: vorgetragen in der Sitzung am 13. Mai von Hrn. C. Neuberg.)

Auf die Bedeutung, von welcher die Betrachtung stereochemischer Probleme für die physiologische Chemie in gleicher Weise sein kann, wie sie es für die reine Chemie gewesen ist, hat Emil Fischer¹⁾ im Laufe seiner Untersuchungen in der Kohlehydratreihe des öfteren hingewiesen. Gleichzeitig betont E. Fischer, dass die Zuckerarten für Untersuchungen über der Einfluss der Configuration auf den Verlauf biologischer Processe besonders geeignet sind; denn auf keinem Gebiete der Chemie von gleichzeitig physiologischem Interesse ist die räumliche Lagerung der Atomcomplexe genauer, die genetische Beziehung zwischen den einzelnen Gliedern sicherer bekannt als in der Zuckerguppe.

In der That ist die Mehrzahl aller Beobachtungen über einen Zusammenhang zwischen molekularem Bau und physiologischer Thätigkeit — abgesehen von den Versuchen Bertrand's²⁾, Buchner's³⁾ und denen, die wir der Initiative Hofmeister's⁴⁾ verdanken — von E. Fischer, z. Th. in Gemeinschaft mit Thierfelder und anderen Autoren, mit dem reichen Material gesammelt, das ihm in den synthetischen Zuckern und Glucosiden, sowie in den natürlich vorkommenden Vertretern beider Körperflassen zur Verfügung stand.

Die bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete betreffen in erster Linie das Studium der einfachen fermentativen Processe, die von der lebenden Zelle trennbar sind, wie alkoholischer Gährung und enzymatischer Spaltung der Glucoside.

Ueber das Verhalten stereoisomerer Zucker im höher entwickelten Organismus, in welchem fermentative Processe, ähnlich den erwähnten, unzweifelhaft eine wichtige Rolle spielen, liegen bis-

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie 2⁴, 60.

²⁾ Compt. rend. 126, 762.

³⁾ Diese Berichte 25, 1162 [1892].

⁴⁾ A. Brion, Zeitschr. f. physiol. Chem. 25, 281.