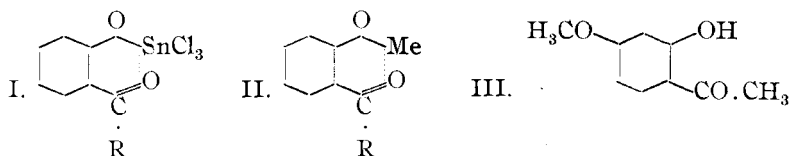


**57. P. Pfeiffer, S. Golther und Olga Angern:**  
**Über ein optisch aktives inneres Komplexsalz des Päonols (Beitrag**  
**zur Theorie der Farblacke).**

(Eingegangen am 16. Dezember 1926.)

Von den Farbstoffen der Oxy-keton- und Oxy-chinon-Reihe sind bekanntlich diejenigen besonders wertvoll, welche Hydroxyle in *ortho*-Stellung zu den Carbonylen enthalten; sie geben mit Schwermetallhydroxyden salzartige Verbindungen, die sog. Farblacke, die sich durch charakteristische Farben und große Affinität zur Textilfaser auszeichnen. Diese Farblacke gehören zur großen Gruppe der inneren Metallkomplexsalze, die in den letzten Jahren von den verschiedensten Seiten aus eingehend untersucht worden sind.

Von den inneren Metallkomplexsalzen der Oxy-ketone und Oxy-chinone kennen wir besonders gut die Zinnverbindungen<sup>1)</sup>, die im einfachsten Falle nach dem Schema I zusammengesetzt sind; wir können sie als einfachste Modelle der Farblacke betrachten. Es waren vor allem zwei Gründe



dafür maßgebend, die  $\text{SnCl}_3$ -Verbindungen als innere Komplexsalze aufzufassen. Zunächst einmal die Tatsache, daß nur in den *ortho*-Oxy-ketonen und *ortho*-Oxy-chinonen der Hydroxyl-Wasserstoff durch  $\text{SnCl}_3$  ersetzbar ist; die *meta*- und die *para*-Oxy-ketone und -chinone geben mit  $\text{SnCl}_4$  nur Additionsprodukte, die zum Unterschied von den  $\text{SnCl}_3$ -Verbindungen der *ortho*-Oxykörper nicht befähigt sind, unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung in  $\text{SnCl}_3$ -Substitutionsprodukte überzugehen, ein Gegensatz, der dann sofort verständlich wird, wenn wir in den  $\text{SnCl}_3$ -Verbindungen Affinitätsabsättigung zwischen Zinn und Carbonyl-Sauerstoff annehmen. Sie enthalten dann heterocyclische Nebervalenz-Sechsringe, deren Bildungstendenz ganz allgemein eine sehr große ist.

Dann spricht für unsere Formulierung der  $\text{SnCl}_3$ -Verbindungen die Tatsache, daß ihre Farben ganz den Gesetzen gehorchen, die uns von den  $\text{SnCl}_4$ -Additionsprodukten der Ketone her geläufig sind; diese Parallele erscheint aber selbstverständlich, wenn wir, gemäß der obigen Formel, das Zinn-Atom des  $\text{SnCl}_3$ -Restes koordinativ an den Carbonyl-Sauerstoff binden.

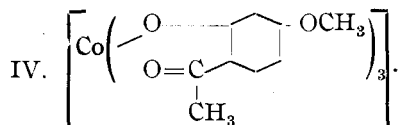
So plausibel nun auch diese Gründe für die innere Komplexnatur der  $\text{SnCl}_3$ -Verbindungen sein mögen, so schien es uns bei der großen Bedeutung der inneren Metallkomplexsalze der Oxy-ketone und Oxy-chinone für die Farbstoff-Chemie doch notwendig zu sein, Metallverbindungen herzustellen, bei denen sich die innere Komplexnatur ganz streng beweisen läßt. Ein solcher Beweis wäre dann erbracht, wenn sich bei dem Metallsalz eines Oxy-

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. **398**, 137 [1913]; über innerkomplexe Borverbindungen siehe: O. Dimroth u. Fr. Rink, A. **446**, 123 [1925].

ketons,  $\text{MeO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , nachweisen ließe, daß der Säurerest  $-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , trotzdem er einwertig ist, zwei Koordinationsstellen am Metallatom besetzt; dann müßte eben das Metallatom außer mit dem Hydroxyl-Sauerstoff noch mit einem zweiten Atom des Restes  $-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  verbunden sein, und das könnte nur der Carbonyl-Sauerstoff sein, entsprechend der Formel II.

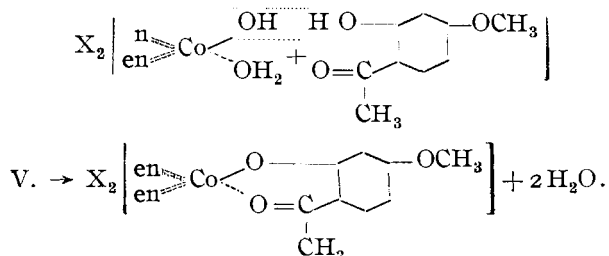
Um diesen Gedankengang<sup>1)</sup> praktisch verwirklichen zu können, mußte ein Metall gewählt werden, dessen Koordinationszahl absolut konstant ist. Als solches bot sich vor allem das dreiwertige Kobalt dar, von dem ja mehrere tausend Komplexverbindungen bekannt sind, in denen Kobalt stets die Koordinationszahl 6 hat. Als *o*-Oxy-ke-ton nahmen wir das leicht zugängliche Päonol (III), das auch schon bei der Untersuchung der innerkomplexen Zinnverbindungen als Ausgangsmaterial gedient hatte.

Als wir nun eine wäßrige Lösung von Purpureokobaltchlorid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , mehrere Minuten lang mit Päonol zum Sieden erhitzten, bildeten sich kleine, grüne Kryställchen, die sich durch Umfällen ihrer Chloroform-Lösung mit Petroläther reinigen ließen. Die grüne Verbindung war ammoniak- und chlor-frei und entsprach — als normales Salz formuliert — der Formel  $\text{Co}[-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_3$ , die sich koordinations-theoretisch zwanglos so schreiben läßt, daß Kobalt koordinativ sechswertig ist:



Mit dieser Formulierung harmoniert sehr gut die leichte Löslichkeit der Substanz in Chloroform; doch kann sie erst dann als bewiesen gelten, wenn es gelingt, die Verbindung in optisch aktive Formen zu zerlegen. Wenn nämlich unser Kobaltsalz wirklich eine innere Komplexverbindung ist, so besitzt es einen oktaedrischen Aufbau ohne Symmetrie-Ebene, so daß nach der Koordinationslehre eine Aktivierung des Salzes möglich sein muß. Praktisch stößt aber die Realisierung der Spaltung in diesem besonderen Falle auf große Schwierigkeiten, so daß dazu übergegangen werden mußte, innerkomplexe Päonol-kobaltverbindungen herzustellen, mit denen auf die übliche Art und Weise (mit Hilfe aktiver Säuren) Spaltungen versucht werden konnten.

Solche Kobaltverbindungen ließen sich relativ leicht durch Kondensation von *cis*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalzen mit Päonol in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten, gemäß der Gleichung:

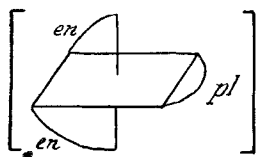


<sup>1a)</sup> Siehe hierzu A. Werner u. S. Matissen, *Helv. chim. Acta* **1**, 78 [1918].

Man gewinnt so zunächst das Bromid der Reihe, welches man durch doppelte Umsatz-Reaktionen bequem in das entsprechende Jodid, Chlorat, Perchlorat und Dithionat überführen kann. Ein zweiter Weg zur Darstellung der Päonolo-diäthylendiamin-kobaltisalze beruht auf der Einwirkung von Päonol und Alkali auf die *cis*-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalze. Da hierbei primär Hydroxo-aquo-salze entstehen, so kommt das zweite Verfahren im Prinzip auf das erste heraus.

Die Päonolo-diäthylendiamin-kobaltisalze bilden schöne, bräunlichrote Krystalle, die sich bei vorsichtigem Arbeiten ohne Zersetzung aus warmem Wasser umkrystallisieren lassen. Liegt die Temperatur der wäßrigen Lösung zu hoch, so tritt Disproportionierung ein, und es entstehen die gelben Triäthylendiamin-kobaltisalze (Luteosalze). Die päonol-haltigen Salze sind entweder wasser-frei oder verlieren ihren Wasser-Gehalt sehr leicht im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd oder beim schwachen Erwärmen.

Zeigt schon die Zusammensetzung der äthylendiamin-haltigen Päonol-kobaltisalze, daß der einwertige Päonol-Rest  $-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$



zwei Koordinationsstellen am Kobalt-Atom einnimmt, so wird doch die innere Komplex-natur der Salze erst dadurch zur Gewißheit erhoben, daß es gelingt, sie in optisch-aktive Formen zu zerlegen. Daß eine solche Spaltung der Salze — falls sie wirklich innere Komplex-verbindungen sind — möglich sein muß, geht

aus dem obigen Raumbild hervor (en = Äthylendiamin, pl = Päonol-Rest), dem jede Symmetrie-Ebene fehlt.

Die Spaltungsversuche verliefen zunächst wenig erfreulich; ein Teil-erfolg wurde erst erhalten, als das Bromid der Reihe in wäßriger Lösung mit brom-campher-sulfonsaurem Ammonium versetzt wurde. Es schied sich dann gelegentlich ein Sulfonat aus, welches nach dem Umsatz mit Jodkalium optisch aktives Jodid gab. Doch waren die Versuche nicht mit Sicherheit reproduzierbar, da im allgemeinen das brom-campher-sulfonsaure Ammonium einfach aussalzend wirkte und sich gar nicht mit dem Bromid umsetzte.

Ein einwandfreies Ergebnis wurde nach einer Reihe weiterer, wenig befriedigender Versuche erst dann erzielt, als das äthylendiamin-haltige Päonol-kobaltbromid in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge *d*-weinsäurem Silber umgesetzt und das rote Filtrat bis fast zur Sirupdicke eingedampft wurde. Es schied sich dann in fast chemisch reiner Form das *d*-weinsäure Salz des *l*-Päonolo-diäthylendiamin-kobalts aus, welches durch Umsatz mit Bromnatrium in chemisch reines, links-drehendes Päonolo-diäthylendiamin-kobaltbromid überging<sup>2)</sup>.

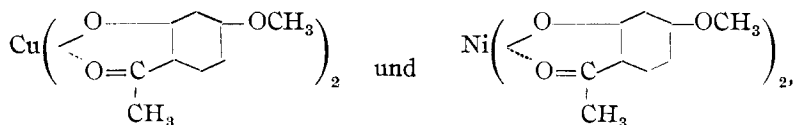
Dieser Aktivierungsversuch ist streng reproduzierbar<sup>3)</sup>. Das aktive Bromid ist ein schön krystallisiertes, braunrotes Salz, dessen spezifische Drehung bei Zimmer-Temperatur (für den roten Teil des Spektrums) bei  $-176^\circ$  liegt, so daß sich für die molekulare Drehung der hohe Wert von  $-887^\circ$  berechnet.

<sup>2)</sup> Der positive Spaltungsversuch wurde von Fr. Dr. O. Angern ausgeführt.

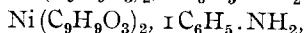
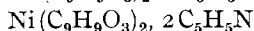
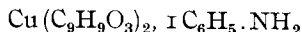
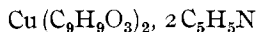
<sup>3)</sup> Die sirupöse Mutterlauge wurde vorläufig nicht weiter untersucht; ihre Aufarbeitung bietet Schwierigkeiten.

Hiermit ist für ein Schwermetallsalz eines *o*-Oxy-ketons der einwandfreie Beweis erbracht, daß ein echtes, inneres Metallkomplexsalz vorliegt, ein Ergebnis, welches sicherlich auch für die Theorie der übrigen Schwermetallsalze (also auch der Farblacke) der *o*-Oxy-ketone und *o*-Oxy-chinone von Bedeutung ist.

Im Anschluß an die Darstellung der Päonol-kobaltverbindungen wurden auch noch die Päonol-Verbindungen des Kupfers und Nickels untersucht. Es kommen diesen grüngefärbten Salzen folgende Konstitutionsformeln zu:



nach denen die zentralen Metallatome die Koordinationszahl 4 haben. Mit Pyridin und Anilin geben die beiden Salze die Additionsprodukte:



ein Zeichen, daß in ihnen noch Restaffinitäts-Beträge vorhanden sind.

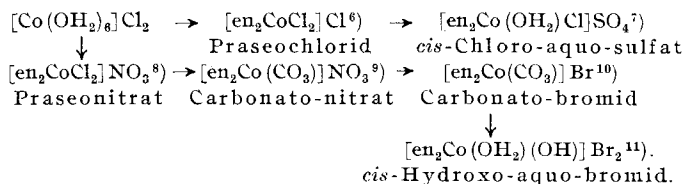
## Beschreibung der Versuche.

### 1. Ausgangsmaterialien.

Päonol<sup>4)</sup>: erhalten durch Methylieren von Resacetophenon in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat. Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisierten, farblosen Verbindung 51°.

Chloro-pentammin-kobaltichlorid: Darstellung nach Sörensen<sup>5)</sup>. Rotes, krystallinisches Pulver.

*cis*-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisulfat und *cis*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid. Die Darstellung dieser Salze erfolgte nach dem folgenden Schema:



Es seien hier nur die verbesserten Darstellungsweisen des Carbonato-nitrats und des Carbonato-bromids angeführt.

Carbonato-nitrat: Man gibt zu einer kalten Auflösung von 50 g Kaliumcarbonat in 200 ccm Wasser 75 g Praseonitrat und erwärmt das Ganze 1 Stde. auf dem Wasserbade. Die Lösung färbt sich rosenrot.

<sup>4)</sup> v. Szlagier, Dissertat., Bern 1906.

<sup>5)</sup> S. P. L. Sörensen, Ztschr. anorgan. Chem. **5**, 309 [1894].

<sup>6)</sup> A. Werner, B. **34**, 1733 [1901]; S. M. Jörgensen, Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 16 [1889].

<sup>7)</sup> A. Werner, A. **386**, 122 [1912].

<sup>8)</sup> S. M. Jörgensen, Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 23 [1889].

<sup>9)</sup> A. Werner, A. **386**, 72 [1912]. <sup>10)</sup> A. Werner, A. **386**, 73 [1912].

<sup>11)</sup> A. Werner und S. Matissen, Helv. chim. Acta **1**, 79 [1918].

Dann saugt man vom Ungelösten ab und stellt das Filtrat 24 Stdn. in den Eisschrank. Die ausgeschiedenen, blaustichig rosafarbenen, asbest-artigen Nadeln werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und neben Chlorcalcium getrocknet. Die Mutterlauge wird mit dem obigen Rückstand nochmals 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird das Filtrat auf Eis gestellt. Es erfolgt wiederum in reichlicher Menge eine Krystallisation schöner, asbest-artiger Nadeln.

Carbonato-bromid: Man löst 21 g Carbonato-nitrat auf dem Wasserbade in 70 ccm Wasser, fügt 30 g festes, feingepulvertes Bromkalium hinzu und erwärmt die Lösung  $1\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade. Nach 24-stdg. Stehen der Lösung im Eisschrank sind die Krystalle des Bromids ausgefallen; sie werden mit Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Ausbeuten an den einzelnen komplexen Kobaltsalzen waren folgende: Aus 160 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 600 g 10-proz. Äthylendiamin: 50 g chlorwasserstoff-freies Praseochlorid. Aus 160 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 600 g 10-proz. Äthylendiamin: 65 g Praseonitrat. Aus 50 g Praseochlorid: 15 g Chloro-aquo-sulfat. Aus 75 g Praseonitrat: 42 g Carbonato-nitrat. Aus 21 g Carbonato-nitrat: 18 g Carbonato-bromid. Aus 10 g Carbonato-bromid: 5.7 g Hydroxo-aquo-bromid.

## 2. Tri-päonol-kobalt, $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_3$ .

Man erhitzt 1.5 g Chloro-pentammin-kobaltichlorid mit stark 4 g Päonol (Molekularverhältnis 1:3) in 100 ccm Wasser etwa 5 Min. zum lebhaften Sieden, worauf sich die Flüssigkeit zunächst trübt und dann ein grünes Öl absetzt. Nach dem Erkalten schüttelt man das Reaktionsgemisch mit Chloroform durch, filtriert die dunkelgrüne Chloroform-Schicht ab und versetzt sie bis zur beginnenden Abscheidung eines grünen Niederschlages mit Ligroin. Nachdem sich die Komplexverbindung in kleinen, grünen Kryställchen abgesetzt hat, wird sie abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und nochmals aus Chloroform mit Petroläther umgefällt. In Anilin mit dunkelgrüner Farbe löslich; die Farbe schlägt beim Erwärmen in braunrot um; in Pyridin löslich mit olivgrüner Farbe; gut löslich auch (mit leuchtend grüner Farbe) in Benzol; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

0.1058 g Sbst. (im Trockenschrank getrocknet): 0.0282 g  $\text{CoSO}_4$ . - - 0.1395 g Sbst.: 0.0386 g  $\text{CoSO}_4$ .

$(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_3\text{Co}$ . Ber. Co 10.64. Gef. Co 10.14, 10.52.

Das frisch dargestellte Tri-päonol-kobalt ist chloroform-haltig, verliert aber den größten Teil seines  $\text{CHCl}_3$ -Gehaltes an freier Luft. Eine Substanzprobe, die über Nacht auf Ton in einer Chloroform-Atmosphäre gestanden hatte und dann schnell auf Ton abgepreßt worden war, zeigte einen  $\text{CHCl}_3$ -Gehalt von stark 1 Mol.

0.1469 g Sbst. verloren bei 90—100° 0.0306 g an Gewicht. - 0.1642 g Sbst.: 0.0371 g  $\text{CoSO}_4$ .

$(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_3\text{Co}$ ,  $\text{CHCl}_3$ . Ber.  $\text{CHCl}_3$  17.74, Co 8.75. Gef.  $\text{CHCl}_3$  20.83, Co 8.59.

## 3. Päonolo-diäthylendiamin-kobaltibromid, $[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Bei allen Salzen der Päonolo-diäthylendiamin-kobalt-Reihe muß ein allzu langes Erhitzen der Lösungen unbedingt vermieden werden, da sich leicht unter Zersetzung Luteosalze,  $[\text{en}_3\text{Co}]\text{X}_3$ , bilden.

Darstellung aus Hydroxo-aquo-bromid: Man löst 5 g Hydroxo-aquo-bromid in 15 ccm Wasser, setzt eine Lösung von 3 g Päonol in 10 ccm Alkohol hinzu und kocht 1 Stde. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Hierbei schlägt die rein rote Farbe der Lösung bald in ein schmutziges Braun um. Dann verjagt man den Alkohol auf dem Wasserbade, läßt erkalten, bringt die abgeschiedenen Tröpfchen von unverbrauchtem Päonol durch Impfen zur Krystallisation, filtriert und salzt das Päonolo-diäthylendiamin-kobaltibromid mit 10 g Bromnatrium aus. Das Bromid bildet ein rotbraunes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Eindruck macht. Ausbeute an mit Alkohol nachgewaschenem und neben Chlorcalcium getrocknetem Bromid 5.5 g.

Das Bromid läßt sich bei vorsichtigem Arbeiten aus warmem Wasser umkrystallisieren; man erhält so rotbraune, spröde Nadeln, deren Strich auf Ton rotstichig braun ist.

0.2579 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 110° 0.0102 g an Gewicht. — 0.2009 g Sbst. verloren bei 110° 0.0067 g an Gewicht.

Ber. (für Monohydrat)  $\text{H}_2\text{O}$  3.45. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  3.95, 3.33.

0.2441 g Sbst. (wasser-frei): 0.0730 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1081 g Sbst.: 0.0798 g AgBr.

Ber. Co 11.70, Br 31.71. Gef. Co 11.37, Br 31.41. Co:Br = 1:2.04.

Darstellung aus Chloro-aquo-sulfat: Man erwärmt 5 g Chloro-aquo-sulfat mit 8 ccm 10-proz. wäßrigem Alkali auf dem Wasserbade, neutralisiert genau mit 10-proz. wäßriger Salzsäure und füllt die Lösung mit Wasser auf 30 ccm auf. Dann gibt man zu der blutroten Lösung 3 g Päonol, gelöst in 10 ccm Alkohol, und kocht das Ganze etwa 1 Stde. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, wobei die Farbe in schmutzig braun umschlägt. Dann dampft man auf dem Wasserbade ein, kühlt ab, bringt die abgeschiedenen Tröpfchen von überschüssigem Päonol durch Einimpfen von Kryställchen zum Erstarren, filtriert und versetzt das Filtrat mit 25 g feingepulvertem Bromnatrium. Beim Durchschütteln scheidet sich fast augenblicklich das gesuchte Bromid als braunes Krystallpulver ab. Nachwaschen mit etwas Eiswasser und Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum. Ausbeute 2–3 g. Umkrystallisieren des an sich schon sehr reinen Bromids aus wenig heißem Wasser. Rotbraune Nadeln; aus 6.5 g Rohbromid (bei Anwendung von 25 ccm Wasser) 5.8 g umkrystallisiertes Salz.

Auf analoge Art und Weise kann man die Verbindung auch aus dem Chloro-aquo-bromid herstellen. Muß man bei der Darstellung der päonolhaltigen Verbindung von  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  ausgehen, steht einem also keine Zwischenstufe zur Verfügung, so ist der Weg über das Chloro-aquo-sulfat weniger zeitraubend als der über das Hydroxo-aquo-bromid.

N-Bestimmung des aus dem Chloro-aquo-bromid dargestellten Salzes.

$[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)]\text{Br}$ .

4.930 mg Sbst. (12 Stdn. im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet): 0.470 ccm N (24°, 776 mm). — Ber. N 11.12. Gef. N 11.19.

#### 4. Päonolo-diäthylendiamin-kobaltijodid,

$[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)]\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ .

Man gibt zu einer Lösung von 1 g des Bromids der Reihe in 20 ccm warmem Wasser einige ccm einer etwa 30-proz. Jodkalium-Lösung. Das nach längerem Stehen ausgeschiedene Jodid löst man in wenig warmem

Wasser und fällt es mit einer wäßrigen KJ-Lösung wieder aus. Dann krystallisiert man das rohe Jodid vorsichtig aus warmem Wasser um. Ausbeute an reinem Jodid 0.6—0.8 g; die Krystalle sind etwas dunkler gefärbt als die des Bromids.

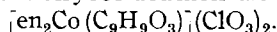
0.4009 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 105—110° 0.0104 g H<sub>2</sub>O.

Ber. (für Monohydrat) H<sub>2</sub>O 2.92. Gef. H<sub>2</sub>O 2.59.

0.1027 g Sbst. (wasser-frei): 0.0265 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1704 g Sbst.: 0.1344 g AgJ.

Ber. Co 9.86, J 42.44. Gef. Co 9.81, J 42.63. Co:J = 1:2.02.

#### 5. Päonolo-diäthylendiamin-kobaltichlorat,

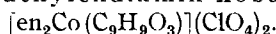


Man gibt zu einer Lösung von 1 g Bromid in 20 ccm Wasser 10 ccm einer konz. Natriumchlorat-Lösung. Nach 48 Stdn. ist das Chlorat in kleinen Krystallen abgeschieden, die noch 1-mal aus wäßriger Lösung mit Natriumchlorat umgefällt und dann vorsichtig aus warmem Wasser umkrystallisiert werden. Ausbeute 0.4—0.5 g an schönen, braunroten Krystallen. Das Salz ist fast wasser-frei (Gef. H<sub>2</sub>O 0.83).

0.1260 g Sbst.: 0.0374 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1242 g Sbst.: 0.0703 g AgCl.

Ber. Co 11.53, Cl 13.87. Gef. Co 11.29, Cl 14.00. Co:Cl = 1:2.06.

#### 6. Päonolo-diäthylendiamin-kobaltiperchlorat,



Man fügt zu einer Lösung von 1 g Bromid in 20 ccm Wasser 10 ccm einer 70-proz. wäßrigen Lösung von Überchlorsäure. Das nach einiger Zeit abgeschiedene Salz wird aus warmem Wasser mit HClO<sub>4</sub> umgefällt und dann vorsichtig aus warmem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 0.6 g an leuchtend roten Krystallen.

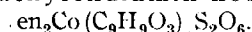
0.1991 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 105—110° 0.0031 g H<sub>2</sub>O.

Ber. (für 1/2 H<sub>2</sub>O) 1.63. Gef. H<sub>2</sub>O 1.56.

0.1467 g Sbst. (wasser-frei): 0.0409 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1181 g Sbst.: 0.0630 g AgCl.

Ber. Co 10.85, Cl 13.05. Gef. Co 10.60, Cl 13.20. Co:Cl = 1:2.07.

#### 7. Päonolo-diäthylendiamin-kobaltidithionat,



Zu einer Lösung von 1 g Bromid in 20 ccm Wasser werden einige ccm gesättigter wäßriger Natriumdithionat-Lösung gegeben. Das Dithionat scheidet sich dann nach 1—2 Stdn. in hellroten Schuppen oder Blättchen aus. Sie werden noch 1-mal aus wäßriger Lösung mit Natriumdithionat umgefällt und dann aus warmem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Dithionat etwa 0.6 g; das Salz ist wasser-frei.

0.1413 g Sbst.: 0.0433 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1999 g Sbst.: 0.1836 g BaSO<sub>4</sub>.

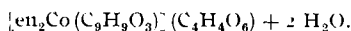
Ber. Co 11.69, S 12.71. Gef. Co 11.66, S 12.62. Co:S = 1:2.00.

#### 8. Aktivierung des Päonolo-diäthylendiamin-kobaltibromids.

Man löst 3 g inaktives Bromid in 10 ccm warmem Wasser, gibt 2.2 g feingepulvertes Silbertartrat hinzu und schüttelt mehrere Minuten kräftig durch. Dann filtriert man heiß vom Bromsilber ab und engt die klare, braunrote Lösung auf dem Wasserbade ein. Nach erneutem Filtrieren (etwas Ag-Salz bleibt zunächst kolloidal in Lösung) dampft man bis fast

zur Sirupdicke ein, worauf sich beim Erkalten feine, gut ausgebildete, braun-gelbe Kryställchen abscheiden. Diese werden auf Ton abgestrichen, 6 Stdn. zwischen 2 Tonplatten abgepreßt und dann über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.8 g  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiges Salz (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet).

0.854 mg Subst. verloren bei  $105-110^\circ$  im Vakuum 0.515 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 7.043 mg Subst.: 2.031 g  $\text{CoSO}_4$ . — 3.905 mg Subst.: 0.353 ccm N ( $20^\circ$ , 760 mm).



Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  6.83, Co 11.16, N 10.60. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  7.51, Co 10.96, N 10.53. Co:N = 1:1.04.

Drehungsmessung: Die Drehungsmessung wurde mit einem Halbschatten-Apparat ausgeführt. Zur Einstellung der Null-Lage wurde zwischen die Lichtquelle (Nitalampe) und die Optik eine inaktive Bromid-Lösung eingeschaltet, welche etwa die gleiche molekulare Konzentration wie die zu untersuchende Tartrat-Lösung besaß, also auch die gleiche tiefrote Farbe wie letztere hatte. Es konnte so ein befriedigendes Resultat erzielt werden, ohne daß mit einer einheitlichen Strahlung gearbeitet zu werden brauchte, was bei der zur Verfügung stehenden Apparatur und Lichtquelle bei der geringen Licht-Durchlässigkeit der Lösungen nicht möglich war. Die roten Salz-Lösungen ließen die Strahlen von  $700-590 \mu\mu$  durch.

0.1 g Tartrat in 10 ccm wäßriger Lösung gaben eine Drehung von  $-0.46^\circ$  bei einer Temperatur von  $19^\circ$  und einer Schichtlänge von 0.33 dm.  $[\alpha]_{\text{rot}}^{19} = -139.4^\circ$ .

0.5 g des Tartrats wurden in 5 ccm warmem Wasser gelöst; dann wurde die Lösung mit 4 g feingepulvertem Bromnatrium versetzt und 2 Min. tüchtig durchgeschüttelt; das abgeschiedene Bromid wurde scharf abgesaugt, schnell mit etwas Eiswasser gewaschen, 6 Stdn. zwischen 2 Tonplatten abgepreßt und dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 0.32 g.

Die so erhaltenen braunroten, sehr gut ausgebildeten, kleinen Krystalle des aktiven Bromids waren direkt analysenrein; sie machten unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Eindruck. Der Strich auf Ton war braunrot, die Lösungsfarbe tiefrot. Die Substanz wurde vor der Analyse 4 Tage über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum getrocknet.

8.831 mg Subst. verloren bei  $105-110^\circ$  0.013 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.301 mg Subst.: 1.636 mg  $\text{CoSO}_4$ . — 4.288 mg Subst.: 3.201 mg AgBr (Carius-Bestimmung).

Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  0.00, Co 11.70, Br 31.71. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  0.15, Co 11.74, Br 31.77. Co:Br = 1.99.

Drehungsmessung: Ausführung wie oben beim Tartrat; angewandt wurde eine ganz frische Lösung.

0.1 g Bromid in 10 ccm wäßriger Lösung zeigten eine Drehung von  $-0.58^\circ$  bei einer Temperatur von  $19^\circ$  und einer Schichtdicke von 0.33 dm.  $[\alpha]_{\text{rot}}^{19} = -175.7^\circ$ .

### 9. Di-päonol-kupfer, $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_2$ .

Man versetzt eine Lösung von 1 g Kupfersulfat in 30 ccm Wasser mit so viel wäßrigem Ammoniak, daß sich das primär abgeschiedene Kupferhydroxyd wieder auflöst, und fügt nach dem Erwärmen eine Lösung von 1.4 g Päonol in 15 ccm Alkohol hinzu. Beim Kochen scheidet sich ein grüner, pulveriger Niederschlag ab, der mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen (Substanzprobe I) und dann noch mit Äther ausgekocht wird (Substanzprobe II). Ausbeute 1—1.2 g. Löslich in Pyridin mit smaragd-



grüner, in Chloroform mit olivgrüner, in Anilin mit grüner Farbe. Aceton und Benzol lösen auch in der Wärme kaum; ganz unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff.

I. 0.1013 g Sbst.: 0.0199 g CuO. — II. 0.1419 g Sbst.: 0.0287 g CuO.

Ber. Cu 16.16. Gef. Cu 15.69, 16.16.

Di-päonol-kupfer krystallisiert aus Pyridin in grünen Krystallen, die 2 Mol. Pyridin enthalten.

0.3553 g Sbst. bei 105—110°: 0.1030 g Pyridin. — 0.1799 g Sbst.: 0.0259 g CuO. Cu(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Ber. Pyridin 28.65, Cu 11.53. Gef. Pyridin 28.99, Cu 11.50.

0.1117 g erhitztes Produkt: 0.0231 g CuO. — Ber. Cu 16.16. Gef. Cu 16.52.

Aus einer Lösung in Anilin nimmt das Di-päonol-kupfer 1 Mol. Anilin auf.

0.1499 g Sbst.: 0.0233 g CuO. — Ber. Cu 13.07. Gef. Cu 12.42.

#### 10. Di-päonol-nickel, Ni(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Man übersättigt eine Lösung von 1 g Nickelsulfat in 25 ccm Wasser mit wäßrigem Ammoniak, filtriert und setzt eine Lösung der doppelt-molekularen Menge Päonol, gelöst in wenig Alkohol, hinzu. Beim Aufkochen der Flüssigkeit beginnt sofort die Abscheidung eines hellgrünen, pulverigen Niederschlages, der abgesaugt, mit heißem Wasser und mit Alkohol gewaschen und mit Äther ausgekocht wird. Ausbeute 1.2 g. Gut löslich in Pyridin, Anilin und Chloroform; die Lösungen sind je nach der Konzentration gelbgrün bis goldgelb gefärbt. Kaum löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Äther.

0.1085 g Sbst.: 0.0207 g NiO. — Ber. Ni 15.10. Gef. Ni 14.99.

Di-päonol-nickel krystallisiert aus einer Pyridin-Lösung mit 2 Mol. Pyridin, aus einer Anilin-Lösung mit 1 Mol. Anilin. Der Gehalt an angelagertem Amin konnte nicht direkt bestimmt werden, da sich die Substanzen bereits bei 105—110° weitgehend zersetzten (Auftreten von starkem Päonol-Geruch).

Pyridin-haltige Verbindung (getrocknet in einer Pyridin-Atmosphäre): 0.1351 g Sbst.: 0.0179 g NiO. — 0.1372 g Sbst.: 0.0184 g NiO.

Ni(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Ber. Ni 10.74. Gef. Ni 10.41, 10.54.

Anilin-haltige Verbindung: 0.1539 g Sbst.: 0.0250 g NiO.

Ni(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. Ber. Ni 12.19. Gef. Ni 12.76.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.