

## 635. Emil Fischer und Hans Carl:

Zerlegung der  $\alpha$ -Brom-isocaprinsäure und der  $\alpha$ -Brom-hydrozimmtsäure in die optisch-activen Componenten.

[Aus dem 1. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1906.)

Für den Aufbau von Polypeptiden sind die  $\alpha$ -Bromisocaprinsäure<sup>1)</sup> und  $\alpha$ -Bromhydrozimmtsäure<sup>2)</sup> werthvolle Materialien, denn sie gestatten die Einführung von Leucyl- bzw. Phenylalanyl-Resten in andere Aminosäuren. Racemische Producte dieser Art sind in grösserer Anzahl bekannt. Da aber die optisch-activen Formen wegen der Beziehungen zu den Spaltproducten der Proteine ein viel grösseres Interesse besitzen, so haben wir uns bemüht, die beiden racemischen bromhaltigen Säuren in ihre optisch-activen Bestandtheile zu zerlegen. Das gelingt in beiden Fällen mit Hilfe des Brucin-Salzes. Von der  $\alpha$ -Bromisocaprinsäure glauben wir die beiden activen Formen mit dem specifischen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} - 49.43^\circ$  bzw.  $+ 48.99^\circ$  im reinen oder annähernd reinen Zustand gewonnen zu haben. Wir unterscheiden sie in der üblichen Weise nach dem Drehungsvermögen als *l*- und *d*-Verbindung. Beide Formen wurden durch Ammoniak in Leucin übergeführt. Die *d*- $\alpha$ -Bromisocaprinsäure gab *l*-Leucin und umgekehrt die *l*-Verbindung *d*-Leucin. Leider ist die Spaltung mit dem Brucinsalz ziemlich mühsam und wenig ergiebig. Für die praktische Darstellung der activen  $\alpha$ -Bromisocaprinsäuren wird man deshalb das kürzlich beschriebene Verfahren aus den activen Leucinen bevorzugen<sup>3)</sup>. Nur ist das so erhaltene Präparat nicht ganz so rein, da sein Drehungsvermögen 10—14 pCt. geringer gefunden wurde. Diese Beimischung des optischen Antipoden scheint aber für die Synthese der Polypeptide kein besonderes Hinderniss zu bilden, sodass die Bequemlichkeit der Darstellung als der grössere Vortheil erscheint.

Bei der  $\alpha$ -Bromhydrozimmtsäure haben wir bisher den einen Componenten, die *l*-Verbindung mit der spec. Drehung  $[\alpha]_D^{20} = - 8.3^\circ$  gewonnen, während der optische Antipode nur auf den Werth  $+ 7.9^\circ$  gebracht wurde. Die Isolirung dieser beiden activen Formen haben wir durch einen Kunstgriff vereinfachen können, und zwar durch Ausfrieren des Gemisches von activer und racemischer Form, wobei letztere allein sich abscheidet. Vorbedingung für die Anwendung dieser Methode war die Krystallisation der racemischen  $\alpha$ -Brom-

1) E. Fischer, diese Berichte 36, 2988 [1903].

2) E. Fischer, diese Berichte 37, 3064 [1904].

3) E. Fischer, diese Berichte 39, 2929 [1906].

hydrozimmersäure, die man bisher nur im öligen Zustand kannte. Sie gelang verhältnismässig leicht, nachdem die Säure durch Destillation unter sehr geringem Druck gereinigt war. Entfernen des Racemkörpers durch Ausfrieren aus dem Gemisch mit activer Verbindung ist in jüngster Zeit für die  $\alpha$ -Brompropionsäure von L. Ramberg<sup>1)</sup> empfohlen worden. Wir bemerken aber, dass unsere Versuche längst abgeschlossen waren, als diese Mittheilung Ramberg's erschien.

Die *l*- $\alpha$ -Bromhydrozimmersäure wird durch Ammoniak in *d*-Phenylalanin (das nicht natürliche) übergeführt. Sie hat deshalb für den Aufbau von Polypeptiden keine so grosse Bedeutung, wie ihr optischer Antipode. Da dessen Gewinnung nach unserem Verfahren schwieriger ist, so wird man für seine Darstellung auch den Umweg über das *d*-Phenylalanin bevorzugen, denn nach Versuchen des Hrn. W. Schöller, die demnächst mitgetheilt werden sollen, geht die Umwandlung dieser Aminosäure in *d*- $\alpha$ -Bromhydrozimmersäure gut von statten.

#### *l*- $\alpha$ -Brom-isocaprinsäure.

60 g inactiver  $\alpha$ -Bromisocaprinsäure werden in 800 ccm Wasser von 35–40° mit 145 g Brucin zusammen durch kräftiges Schütteln gelöst, von einem kleinen Rückstand abfiltrirt und die Flüssigkeit bei möglichst geringem Druck in einem Bade, dessen Temperatur nicht über 30° steigen darf, auf etwa ein Drittel eingedunstet. Dabei fällt eine grosse Menge des Brucinsalzes krystallinisch aus, das nach 15-stündigem Stehen bei 10–15° abfiltrirt wird. Seine Menge beträgt ungefähr 110 g. Man löst das Salz in etwa 3½ L Wasser von 30° und engt die Lösung ebenso wie das erste Mal auf etwa 250 ccm ein. Jetzt beträgt die Ausbeute an Brucinsalz etwa 60 g. Auf die gleiche Art muss das Salz im ganzen fünfmal umkrystallisirt werden, mit dem einzigen Unterschiede, dass man das dritte, vierte und fünfte Mal stärker einengt, sodass stets die Hauptmenge des Salzes zurückgewonnen wird. Zur Orientirung folgen hier die Ausbeuten: beim dritten Mal 50 g, beim vierten Mal 48 g und beim fünften Mal 45 g. Durch das Umlösen werden die Krystalle allmählich grösser und in Wasser viel schwerer löslich. Man kann deshalb zur Erleichterung auch in wenig Alkohol lösen und die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit bei geringem Druck eindampfen. Zum Schluss resultirten feine Nadeln. Zur Umwandlung in die freie Säure löst man sie in Wasser von etwa 30°, fügt etwas mehr als die berechnete Menge verdünnter Salzsäure zu und extrahirt die *l*- $\alpha$ -Bromisocaprinsäure mit Aether. Man trocknet diesen Auszug mit Natriumsulfat, ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 349, 324 [1906].

dampft den Aether am besten im Vacuum und destillirt den öligen Rückstand bei möglichst niedrigem Druck. Die Säure siedet unter 0.2—0.4 mm Druck bei ungefähr 94° (corr.).

Ein solches Präparat drehte im 1 dm-Rohr bei 20° Natriumlicht 66.81° nach links und hatte die Dichte 1.358, mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -49.20^{\circ}$$

Bei Anwendung von 60 g racemischer Säure betrug die Ausbeute an Brucinsalz (5. Krystallisation) 45 g und an activer Säure von obigem Drehungsvermögen 8.64 g, mithin 14.4 pCt. der inactiven Säure und fast 29 pCt. der Theorie.

0.2122 g active Säure: 0.2040 g AgBr.

$C_6H_{11}O_2Br$  (Mol.-Gew. 195.07). Ber. Br 40.99. Gef. Br 40.91.

Zur Prüfung der Reinheit in optischer Beziehung wurde diese Säure noch einmal mit Hülfe des Brucinsalzes gereinigt. Sie drehte dann unter den gleichen Bedingungen wie oben 67.13° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -49.43^{\circ}$$

Die Differenz von 0.23° ist so gering, dass sie auch ein Versuchsfehler sein kann; denn Temperaturschwankungen von 1° bewirken schon eine Veränderung der Drehung um 0.5°, und wir konnten bei unseren Beobachtungen die Temperatur nicht genauer als innerhalb 1/2 Grades halten.

#### *d*-Leucin aus *l*- $\alpha$ -Brom-isocapronsäure.

2 g *l*- $\alpha$ -Bromisocapronsäure mit dem spec. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = -49.07^{\circ}$  wurden in die fünffache Menge wässrigen Ammoniaks (25-proc.) nach vorheriger, beiderseitiger Kühlung durch Kältemischung eingetragen und einen halben Tag auf niederer Temperatur gehalten, dann 4 Tage in geschlossenem Gefäss bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Leucin schied sich von selbst aus. Es wurde abfiltrirt, getrocknet und ohne weitere Reinigung zur optischen Untersuchung verwendet.

0.9880 g in 20-procentiger Salzsäure gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 11.7843 g. Dichte 1.1; Drehung bei 20° und Natriumlicht  $-1.31^{\circ}$ , also

$$[\alpha]_D^{20} = -14.20^{\circ}$$

Wenn für *d*-Leucin der Werth  $-15.6^{\circ 1)}$  als richtig angenommen wird, so würde das Präparat 9 pCt. Racemkörper enthalten haben. Ein solcher Grad von Racemisirung kann wohl bei der Amidirung eintreten.

#### *d*- $\alpha$ -Brom-isocapronsäure.

Als die Mutterlauge vom Brucinsalz der isomeren Säure ohne weitere Concentration eine Woche lang bei Zimmertemperatur stehen blieb, schieden sich auf's neue Krystalle ab, die man schon äusser-

<sup>1)</sup> E. Fischer und Warburg, diese Berichte 38, 4003 [1905].

lich an der viel dickeren Form als verschieden von dem ersten Brucinsalz erkennen konnte. Die Ausbeute daran betrug 35 g auf 60 g der inactiven Säure. Wurden diese 35 g nochmals in der dreifachen Menge Wasser gelöst, die filtrirte Lösung bei 10 mm vorsichtig bis auf ungefähr  $\frac{1}{3}$  Volumen eingedampft und dann bei 0° geimpft, so schieden sich beim längeren Stehen ebenfalls bei 0° 22 g derselben derben Krystalle aus. Aus ihnen wurde die Säure wie beim optischen Isomeren isolirt und gereinigt.

Die Ausbeute betrug 4 g, das sind 13.3 pCt. der Theorie, berechnet auf die racemische Säure. Die Untersuchung des Drehungsvermögens gab für Natriumlicht im 1 dem-Rohr bei 20°  $\alpha = +66.53^{\circ}$  und Dichte = 1.358, mithin

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +48.99^{\circ}.$$

Diese Zahl entspräche, wenn der für die linksdrehende Säure gefundene höchste Werth als richtig angenommen wird, einem Gehalt an Racemkörper von nicht ganz 1 pCt.

0.1912 g desselben Präparates gaben nach Carius 0.1848 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$  (Mol.-Gew. 195.07). Ber. Br 40.99. Gef. Br 41.13.

Eine Säure aus dem nicht umkrystallisirten Brucinsalz, dessen Menge 35 g betrug, hatte ein geringeres Drehungsvermögen und zwar

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +46.85^{\circ}.$$

#### *l*-Leucin aus *d*- $\alpha$ -Brom-isocapronsäure.

Die Ueberführung in Leucin wurde ebenso wie beim optischen Antipoden ausgeführt.

Für die optische Untersuchung der Aminosäure diente wieder die Lösung in 20-procentiger Salzsäure; Gesamtgewicht der Lösung 7.9385 g. Gehalt an *l*-Leucin 0.2956 g. Dichte 1.1. Drehung im 1 dem-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.57° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13.92^{\circ}.$$

Das würde einem Gehalt von 11 pCt. Racemverbindung entsprechen, wenn man die specifische Drehung des reinen Leucins zu 15.6° annimmt.

#### $\alpha$ -Brom-hydrozimmtsäure.

Um diese bisher nur als Oel bekannte Säure<sup>1)</sup> krystallisirt zu erhalten, verfährt man folgendermaassen:

Aus reinem Benzol umgelöste und sorgfältig getrocknete Benzylbrommalonsäure wird  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde unter einem Druck von 10—15 mm im Oelbade auf 105° erhitzt. Sobald die Gasentwicklung nachlässt, wird das gelbe Oel bei einem Druck von 0.2—0.5 mm destillirt. Zuerst entwickelt sich noch eine geringe Menge Kohlensäure und Brom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3064 [1904].

wasserstoff, dann geht ein schwer flüssiges, farbloses Oel innerhalb weniger Grade über. Der Siedepunkt lag unter 0.2 mm Druck bei 138—141° (Thermometer ganz im Dampf). Je niedriger der Druck, desto besser ist die Ausbeute. Aus 55 g Benzylbrommalonsäure wurden 42 g bei 0.2 mm destillierte  $\alpha$ -Bromhydrozimmtsäure erhalten, entsprechend 91 pCt. der Theorie. Bleibt das Präparat im verschlossenen Gefäss bei 0° stehen, so beginnt in der Regel nach einigen Tagen die Krystallisation. Es bilden sich strahlige Büschel in dem Oel, und nach weiteren 4—5 Tagen ist fast die ganze Masse unter merkbarer Contraction erstarrt. Die Krystallmasse lässt sich von kleinen Mengen anhaftenden Oels durch Aufstreichen auf poröse Thonplatten befreien. Man muss sie aber dabei sorgfältig vor Feuchtigkeit schützen. Umkrystallisiren ist nicht möglich, weil die Substanz auch aus Wasser und Petroläther, in denen sie sich am schwersten löst, zuerst immer wieder ölig ausfällt. Die fettig anzufühlenden Nadeln sind leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Essigester, ein wenig schwerer in Aether. Sie schmelzen ungefähr bei 48—49°.

0.1876 g Sbst.: 0.3240 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O. — 0.1945 g Sbst.: 0.1590 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br (Mol. 229.05). Ber. C 47.15, H 3.97, Br 34.91.

Gef. » 47.10, » 4.10, » 34.79.

In Ergänzung der früheren Angaben<sup>1)</sup> erwähnen wir, dass die  $\alpha$ -Bromhydrozimmtsäure und ihre Lösungen die Haut stark angreifen und Ekzem erzeugen. Im reinen, festen Zustand lässt sie sich im verschlossenen Gefäss recht lange aufbewahren, dagegen zerfließt sie an der Luft. Die reine Säure zeigte im geschmolzenen Zustand bei 20° die Dichte 1.48.

#### *l*- $\alpha$ -Brom-hydrozimmtsäure.

Die Spaltung der racemischen Säure kann sowohl durch Brucin, wie durch Chinin bewirkt werden; wir beschreiben hier nur das erste Verfahren.

Wegen der Neigung der Bromhydrozimmtsäure, bei Gegenwart von Basen in Zimmtsäure überzugehen, müssen auch ihre Alkaloidsalze mit grosser Vorsicht behandelt werden. Abdampfen der wässrigen Lösung selbst bei geringem Druck bewirkt schon theilweise Zersetzung. Für die Krystallisation des Brucinsalzes diente deshalb folgendes Verfahren.

60 g reine, inactive  $\alpha$ -Bromhydrozimmtsäure wurden mit 105 g wasserfreiem Brucin in möglichst wenig Alkohol bei gewöhnlicher

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3064 [1904].

Temperatur gelöst und zur filtrirten Lösung die 6-fache Menge Wasser gegeben. Dabei schieden sich 110 g Brucinsalz krystallinisch aus. Es wurde fein gepulvert, wieder in möglichst wenig Alkohol von 25° gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt.

Die hierdurch gefällte Bromhydrozimmtsäure wurde mehrmals ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, filtrirt und nach dem Verdampfen des Aethers bei 0.2–0.4 mm destillirt.

Sie ging bei 138–143° über und zeigte dann im 1 dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht eine Drehung von 4.25° nach links.

Mit dieser linksdrehenden Säure wurde zum zweiten Mal das Brucinsalz wie oben dargestellt. Diesmal war die Ausbeute 49 g. Glänzende Nadeln. Die optische Untersuchung der daraus isolirten freien Säure ergab nun den Drehungswinkel  $\alpha = -8.8^\circ$ .

Nach der dritten Krystallisation (36 g) stieg der Werth auf  $-11.68^\circ$  und nach der vierten auf  $-11.96^\circ$ . Die letzte Steigerung war so gering, dass die Fortsetzung des Verfahrens zwecklos erschien. Die Ausbeute an activer Säure betrug schliesslich nur 18 pCt. der Theorie. Die Verluste werden aber viel kleiner, wenn man die öftere Isolirung der freien Säure vermeidet und das Umkrystallisiren des Brucinsalzes durch einfaches Lösen in kaltem Alkohol und Fällen mit Wasser bewirkt. Die Ausbeute betrug dann nach zweimaligem Umlösen 44 pCt. der Theorie, und das Präparat hatte die Drehung  $\alpha = -11.92^\circ$ .

Eine Probe der Säure vom Drehungswinkel  $\alpha = -11.96^\circ$  wurde analysirt. 0.1821 g Subst.: 0.1493 g AgBr.

$C_9H_9O_2Br$  (Mol. 229.05). Ber. Br 34.91. Gef. Br 34.89.

Das Präparat hatte die Dichte 1.48, mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -8.08^\circ.$$

Die *l*- $\alpha$ -Bromzimmtsäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Dagegen krystallisirte aus einer Säure, die das polarisirte Licht nur 5° nach links drehte, bei mehrtägigem Stehen bei 0° der Racemkörper so vollständig aus, dass für das abgesaugte Oel im 1 dcm-Rohr eine Drehung von 12.28° nach links oder  $[\alpha]_D^{20} = -8.3^\circ$  gefunden wurde. Das ist sogar 0.2° mehr als bei der Säure, die aus dem 4 Mal krystallisirten Brucinsalz gewonnen und destillirt war. Vielleicht rührt das von einer geringen Racemisirung bei der Destillation her. Selbstverständlich ist es vortheilhaft, die Krystallisation durch Impfen einzuleiten.

Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass bei dem Ausfrieren aller oder nahezu aller Racemkörper entfernt wird, so können wir auch nicht annehmen, dass die Säure von  $\alpha = -12.28^\circ$  schon ganz rein war.

*d*-Phenyl-alanin aus *l*- $\alpha$ -Brom-hydrozimmtsäure.

2 g Säure von  $\alpha = -11.96^\circ$  und 10 ccm wässriges Ammoniak von 25 pCt. wurden getrennt in einer Kältemischung gekühlt und dann zusammengebracht. Nachdem die Lösung einen halben Tag auf niedriger Temperatur gehalten war, blieb sie im verschlossenen Gefässe 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und abfiltrirt. Um die letzten Spuren Bromammonium zu entfernen, haben wir das Phenylalanin noch aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 0.7 g oder 50 pCt. der Theorie.

Zur optischen Untersuchung diente die wässrige Lösung. 0.2134 g Substanz, Gewicht der Lösung 18.8354 g, Dichte 1.00. Drehung im 2 dcm-Rohr bei  $20^\circ$  und Natriumlicht  $0.72^\circ$  nach rechts, Mithin

$$[\alpha]_{20}^D = +31.78^\circ.$$

Wenn man den von E. Fischer und Mouneyrat<sup>1)</sup> für *d*-Phenylalanin ermittelten Werth

$$[\alpha]_{20}^D = +35.08^\circ$$

als richtig annimmt, so hätte obiges Phenylalanin 9.4 pCt. Racemkörper enthalten.

Ein Rückschluss auf die Reinheit der *l*-Bromhydrozimmtsäure lässt sich daraus aber nicht ziehen, da die Ausbeute an Phenylalanin nur 50 pCt. der Theorie betrug, und da man auch nicht weiss, wie stark die Racemisation bei der Umwandlung der Bromverbindung in die Aminosäure ist.

*d*- $\alpha$ -Brom-hydrozimmtsäure.

Sie ist in den Mutterlauge enthalten, die beim Auskrystallisiren des *l*- $\alpha$ -bromhydrozimmtsäuren Brucins resultiren, und lässt sich daraus durch Uebersättigen mit Salzsäure und Ausäthern gewinnen. War die Menge des auskrystallisirten Brucinsalzes etwa  $\frac{2}{3}$  des Ganzen, so zeigte die gewonnene *d*-Bromhydrozimmtsäure einen Drehungswinkel von ungefähr  $7.5^\circ$ . Durch Impfen mit dem Racemkörper und mehrtägiges Aufbewahren bei  $0^\circ$ , dann Absaugen des Oeles, konnte die Activität so gesteigert werden, dass bei  $20^\circ$  und Natriumlicht  $\alpha = -11.1^\circ$  oder  $[\alpha]_D^{20} = -7.9^\circ$  war.

Wie schon erwähnt, lässt sich die Zerlegung der racemischen  $\alpha$ -Bromhydrozimmtsäure auch mit Chinin bewerkstelligen. Zur Darstellung des Chininsalzes verfährt man folgendermaassen: Man löst äquimolekulare Mengen der Säure und der Base in der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol von gewöhnlicher Temperatur. Nach kurzer Zeit tritt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2385 [1900].

ohne Hinzufügen von Wasser eine reichliche Krystallisation des Chininsalzes ein. Sie enthält ebenfalls hauptsächlich die *l*- $\alpha$ -Bromhydrozimmtsäure. Aus der Mutterlauge lässt sich dann durch Uebersättigung mit Schwefelsäure und Ausäthern die isomere Säure, natürlich im unreinen Zustand, gewinnen. Als die Menge des auskrystallisirten Chininsalzes 65 pCt. der Gesamtmenge betrug, wurde für die aus der Mutterlauge isolirte *d*- $\alpha$ -Bromhydrozimmtsäure bei 20° und Natriumlicht der Drehungswinkel 7.6° gefunden, und konnte dann durch Ausfrieren, wie oben schon erwähnt, gesteigert werden. Will man sich auf die Gewinnung der *d*- $\alpha$ -Bromhydrozimmtsäure beschränken, so würde das Chininsalz den Vorzug verdienen.

### 636. Eyvind Bødtker: Zur Berichtigung.

(Eingegangen am 8. November 1906.)

Anlässlich meiner Notiz<sup>1)</sup> über das Adipinsäure-anilid machte mich Hr. Prof. Balbiano in Rom darauf aufmerksam, dass er schon im Jahre 1902 diesen Körper dargestellt habe<sup>2)</sup>. Die diesbezügliche Arbeit ist auch im Chemischen Centralblatt<sup>3)</sup> referirt worden und zwar unter dem Titel: »Ueber italienische Erdöle.« Dass ich sie unter diesen Umständen übersehen habe, ist begreiflich.

Indessen scheint das von Hrn. Balbiano dargestellte Anilid nicht ganz rein gewesen zu sein. Er giebt nämlich den Schmp. 233° an, während ich 240° gefunden habe. Hr. Balbiano ist von 0.6 g Adipinsäure ausgegangen, während ich 10 g reine Säure angewandt habe und dazu noch ein viel einfacheres Verfahren.

Paris, November 1906.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2765 [1906].    <sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 32, I, 487 [1902].-

<sup>3)</sup> Chem. Centralblatt 1902, II, 402.

### Berichtigungen.

Jahrgang 39, Heft 12, S. 2694, 21 mm v. o. lies: »Carbonato-tetrammin-sulfat« statt »Carbonato-pentammin-sulfat«.

» 39, » 12, » 2702, 162 mm v. o. soll die Formel lauten:  
»Co(4 NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X« statt »Co(4 NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>X«.