

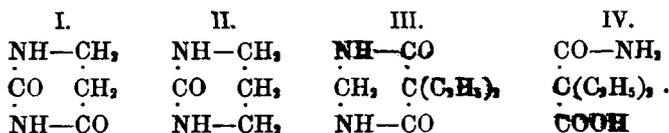
**649. Julius Tafel und Herbert Bryan Thompson:
Elektrolytische Reduktion der Äthyl-barbitursäuren.**

[Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 19. Oktober 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

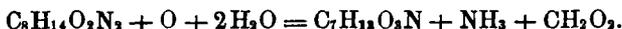
Vor sieben Jahren haben Tafel und Weinschenk¹⁾ über die elektrolytische Reduktion der Barbitursäure berichtet, welche Hydrouracil (I) neben Trimethylenharnstoff (II) lieferte.

Wir haben das Verfahren auf die als Arzneimittel leicht zugängliche 5.5-Diäthyl-barbitursäure (Veronal) ausgedehnt, welche wesentlich schwerer reduzierbar ist, als die Barbitursäure selbst.



Aus dem Reduktionsprodukt haben wir nur einen krystallisierten Körper isolieren können, welcher seiner Zusammensetzung, sowie allen bisher an Ureiden gemachten Erfahrungen nach von vornherein als ein Diäthylhydrouracil anzusehen war. Diese Auffassung hat sich jedoch als unrichtig erwiesen.

Als wir nämlich versuchten, den Körper, analog dem von Fischer²⁾ beim Hydrouracil eingeschlagenen Verfahren, zu bromieren, wirkten 2 Atome Brom auf 1 Molekül unter Spaltung und Bildung von Ameisensäure, Bromammonium und des (bisher unbekanntes) Halbamids der Diäthylmalonsäure (IV) ein. Das Brom wirkte ausschließlich oxydierend nach der Gleichung



Ein solches Verhalten ist für ein Hydrouracilderivat nicht wohl anzunehmen, aber leicht erklärlich, wenn man dem Reduktionsprodukt des Veronals die Formel (III) zuschreibt, also annimmt, daß in diesem Falle die elektrolytische Reduktion nicht an der Kohlenstoffkette des Ureids, sondern am Harnstoff-Carbonyl angreift.

Eine Bestätigung dieser Auffassung brachte die Barytspaltung des Körpers C₈H₁₄O₂N₂, welche direkt Diäthylmalonsäure liefert.

Der neue Körper ist als 5.5-Diäthyl-4.6-dioxy-2.5-dihydro-pyrimidin³⁾ zu bezeichnen. Wir werden aber auch den kürzeren Namen 2-Desoxyveronal gebrauchen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3383 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3759 [1901].

³⁾ Die Bezeichnung ist analog derjenigen der Oxypurine gebildet.

Wir haben dann auch die 5-Monoäthyl-barbitursäure in der gleichen Weise untersucht. Sie wird wesentlich leichter reduziert, wie das Diäthylderivat, und die einzigen krystallisierbaren Produkte waren, analog wie früher für die Barbitursäure selbst gefunden, 5-Äthylhydrouracil und 5-Äthyl-trimethylenharnstoff.

Wir heben jedoch ausdrücklich hervor, daß sowohl die Barbitursäure, als ihre beiden Äthylderivate bei energischer elektrolytischer Reduktion reichliche Mengen nicht krystallisierender Substanz liefern. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß dieselbe z. T. aus Produkten besteht, welche gleichzeitig in der Kohlenstoffkette und am Harnstoff-Carbonyl reduziert sind.

Der beobachtete auffallende Unterschied im Verlauf der elektrolytischen Reduktion an der Barbitursäure und dem Monoäthylderivat einerseits und der Diäthylbarbitursäure andererseits ist zweifellos damit zu erklären, daß in den beiden ersteren die Malonyl-Carbonyle elektrolytisch wesentlich leichter reduziert werden, als das Harnstoff-Carbonyl, daß aber der Eintritt einer zweiten Äthylgruppe in Stellung 5 die Angreifbarkeit der Carbonyle der Kohlenstoffkette so stark herabsetzt, daß nun das an sich sehr schwer reduzierbare Harnstoff-Carbonyl immer noch leichter angegriffen wird, als jene.

Dieser dominierende Einfluß einer doppelten Äthylierung in Stellung 5 auf die Reduzierbarkeit der Malonyl-Carbonyle der Barbitursäure erinnert an analoge Beobachtungen von E. Fischer und Dilthey¹⁾ über die Bildung von Malonamiden durch Einwirkung von Ammoniak auf substituierte Malonsäureester, welche später Hans Meyer²⁾ noch weiter ausgedehnt hat³⁾.

Experimentelles.

Reduktion von Veronal.

Das Veronal löst sich zwar schon in 60-prozentiger Schwefelsäure beim Erwärmen auf, fällt aber teilweise beim Abkühlen wieder aus, so daß wir stets mit einer warm bereiteten Lösung in 75-proz. Schwefelsäure (1 g in 10 ccm) gearbeitet haben, welche bei 10° auch bei längerem Stehen nichts abscheidet.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 844 [1902].

²⁾ Monatsh. für Chem. **27**, 31 [1906].

³⁾ Ich habe Versuche darüber in Angriff genommen, wie weit einerseits die Analogie der Reduzierbarkeit der substituierten Barbitursäuren mit der Amidierbarkeit der Malonester sich verfolgen läßt und ob andererseits ein Parallelismus zwischen Reduzierbarkeit und Verseifbarkeit der substituierten Barbitursäuren besteht. Ich bitte, mir die Bearbeitung der beiden Fragen zu überlassen.

Das von E. Merck bezogene Präparat läßt sich direkt nicht reduzieren, vermutlich weil es von der Fabrikation her eine minimale metallische Verunreinigung enthält, welche die Kathode unwirksam macht, und welche sich entfernen läßt, wenn man das Präparat mehrmals in konzentrierter Schwefelsäure löst, filtriert und mit Wasser wieder fällt.

Aber auch ein dermaßen gereinigtes Präparat wird an Bleielektroden unter der gewöhnlich, z. B. bei der Reduktion der Barbitursäure, angewendeten Stromdichte von 12 Ampere pro qdm, nur sehr langsam reduziert, und selbst eine Erhöhung der Stromdichte auf das 5-fache und der Temperatur auf 50° hat die anfängliche Stromausbeute nicht über 25 % steigen lassen.

Bei einem so schwer reduzierbaren Körper lassen sich ziemlich beträchtliche Schwankungen der Stromausbeute und des Gesamtwasserstoffverbrauchs bei den einzelnen Versuchen schwer vermeiden, so daß wir auf die Wiedergabe unserer Einzelresultate im geschlossenen Apparat verzichten. Dagegen sei kurz das Verfahren geschildert, welches wir zur Reduktion größerer Mengen Veronal angewendet haben.

20 g gereinigtes Veronal in der oben beschriebenen Lösung wurden unter Benutzung einer 80 mm weiten, porösen Zelle als Kathodenraum mit einer zylindrischen, mit Wasser gekühlten Bleikathode von 20 mm Durchmesser und 30 Ampere 7 Stunden lang bei 48—53° elektrolysiert. Als Anode diente ein Bleibecker und als Anodenflüssigkeit 60-proz. Schwefelsäure. Die Kathode war nicht präpariert, sondern mit Sand abgerieben, wurde jedoch während des Versuches einmal gegen eine frisch gereinigte Kathode ausgewechselt. Die reduzierte Flüssigkeit wurde mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Bariumcarbonat, der Rest durch Bariumhydroxyd entfernt und die sulfatfreie Lösung im Vakuum zur Trockne abdestilliert. Dabei blieb eine teilweise kristallinische, etwas klebrige Masse (18 g) zurück.

5.5-Diäthyl-4.6-Dioxy-1.2-Dihydropyrimidin. (Desoxyveronal.)

Die eben erwähnte Masse wurde mit 30 g Essigester gekocht, wobei ein Drittel in Lösung ging. Der in heißem Essigester sehr schwer lösliche Rückstand wurde mehrmals mit 200—300 ccm Essigester ausgekocht, bis alles gelöst war. Aus der erkalteten Lösung kristallisierten 6 g Substanz aus. Aus der eingeeengten Mutterlauge wurden noch 2 g der gleichen Substanz gewonnen. Eine Probe der 6 g wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

0.1958 g Sbst.: 0.4041 g CO₂, 0.1520 g H₂O. — 0.2074 g Sbst.: 0.4230 g CO₂, 0.1592 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 0.3125 g CO₂, 0.1166 g H₂O. — 0.1954 g

Sbst.: 27.9 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1984 g Sbst.: 29.1 ccm N (22°, 752 mm).
 — 0.1681 g Sbst.: 24.3 ccm N (19.5°, 751 mm).

$C_8H_{14}O_2N_2$.

Ber. C 56.5, H 8.24, N 16.47.

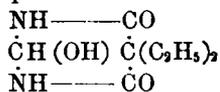
Gef. » 56.3, 55.7, 56.63, » 8.64, 8.53, 8.61, » 16.27, 16.44, 16.38.

Die aus Essigester umkrystallisierte Substanz bildet borsäureähnliche Blättchen, welche in reinem Zustand bei 292° schmelzen. Sie sublimieren bei raschem Erhitzen unzersetzt. Von kochendem Wasser braucht die Substanz ca. 8 Teile, von kaltem etwa 20 Teile zur Lösung. Aus der heiß gesättigten Lösung erscheint sie beim Abkühlen in körnigen Krystallen mit vorzüglich ausgebildeten Flächen. Sehr leicht löslich ist der Körper in kaltem Alkohol, schwer in Äther, heißem Essigester und Aceton, noch schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin. In verdünntem, kaltem Alkali löst sich die Substanz sehr leicht und wird durch Essigsäure wieder ausgefällt. In verdünnten Mineralsäuren scheint sie nicht leichter löslich zu sein als in Wasser. Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Kochen nicht reduziert.

Der in Essigester leicht lösliche Teil des rohen Reduktionsproduktes aus Veronal blieb beim Verdunsten des Lösungsmittels als ein gelbes Harz zurück. Aus diesem haben wir auf keine Weise ein krystallisiertes Produkt abscheiden können.

Diäthyltrimethylenharnstoff scheint nicht darin enthalten zu sein, weil die wäßrige Lösung mit Pikrinsäure kein Salz ausfallen ließ, was von dem ersteren wohl zu erwarten wäre.

Wir haben das Harz in ähnlicher Weise, wie unten bei Desoxyveronal beschrieben, mit Baryt bei 160° gespalten und dabei neben Diäthylmalonsäure eine beträchtliche Menge von Ameisensäure nachgewiesen, so daß es sehr wahrscheinlich ist, daß ein großer Teil des Harzes aus einem Körper der Konstitution



besteht.

Spaltung des Desoxyveronals mit Baryt.

2 g des Desoxyproduktes wurden mit 12 g krystallisiertem Bariumhydroxyd und 500 ccm Wasser 20 Stunden in der Bombe auf 140° erhitzt. Dann wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die Lösung eingedampft. Noch während des Eindampfens schied sich ein krystallinisches Bariumsalz aus, welches aber nicht einheitlich war, sondern aus einem Gemenge der Bariumsalze der Diäthylmalonsäure und ihres Halbamids bestand, von denen das stickstofffreie Salz schwerer löslich ist. Die Gesamtmenge der Bariumsalze

betrug 3 g. Die Trennung der beiden Salze, sowie der freien Säure durch Krystallisation ist sehr umständlich. Wir haben daher vorgezogen, das in dem Gemenge enthaltene Halbamid ebenfalls in die Diäthylmalonsäure überzuführen. Zu diesem Zweck wurde aus dem Bariumsalz das Gemenge der freien Säuren dargestellt, dieses in fünf Teilen konzentrierter Schwefelsäure¹⁾ gelöst, mit einer Lösung von 1 Teil Natriumnitrit in 5 Teilen Wasser unter Eiskühlung tropfenweise versetzt und allmählich auf 100° erhitzt, wobei kräftige Stickstoffentwicklung stattfand. Nach dem Erkalten wurde die Lösung sorgfältig ausgeäthert. Der Äther hinterließ 1.2 g eines Öls, das auf Zusatz einiger Tropfen Wasser rasch erstarrte. Zur Analyse wurde die Substanz aus Wasser umkrystallisiert.

0.2065 g Sbst.: 0.3956 g CO₂, 0.1369 g H₂O. — 0.1759 g Sbst.: 0.3389 g CO₂, 0.1162 g H₂O.

C₇H₁₂O₄. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. » 52.24, 52.54, » 7.37, 7.34.

Der Schmelzpunkt der Säure war 125°. In der Literatur finden sich für die Diäthylmalonsäure zwei Schmp. 121°²⁾ und 125°³⁾ angegeben. Zum Überfluß haben wir die Diäthylmalonsäure durch Destillation in die Diäthyl-essigsäure übergeführt und diese durch Analyse, Siedepunkt (190°, 753 mm) und Silbersalz identifiziert.

0.1879 g Sbst.: 0.2202 g CO₂, 0.0827 g H₂O, 0.0907 g Ag.

C₆H₁₁O₂Ag. Ber. C 32.30, H 4.93, Ag 48.43.
Gef. » 31.96, » 4.89, » 48.28.

Bromierung des Desoxyveronals. (Diäthyl-malonaminsäure.)

4 g des Desoxyveronals wurden mit 3.8 g (2 Atomgew.) Brom in 16 ccm Eisessig 2¹/₂ Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Das Brom ist dann verschwunden. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde mit Essigester versetzt, wobei 0.7 g Bromammonium ausfielen. Beim Abdestillieren des Filtrats im Vakuum auf dem Wasserbad blieb ein brauner, teilweise krystallinischer Rückstand. In dem Destillat ließ sich eine beträchtliche Menge Ameisensäure nachweisen. Auf Zusatz von 5 ccm Wasser zu dem Rückstand nahm die Krystallisation zu. Nach mehrstündigem Stehen betrug die Ausbeute 2.5 g. Der Körper wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 26, 2783 [1895] und Bouveault, Bull. Soc. Chim. [3] 9, 370.

²⁾ Conrad, Ann. d. Chem. 204, 138.

³⁾ Daimler, Ann. d. Chem. 249, 180.

0.1518 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.1133 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 752 mm).

C₇H₁₃O₃N. Ber. C 52.8, H 8.18, N 8.80.
Gef. » 52.6, » 8.29, » 8.87.

Die Diäthyl-malonaminsäure schmilzt in reinem Zustand bei 144°. Sie ist sehr leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Essigester, Aceton und heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther.

Zur Identifizierung haben wir einen Teil der Säure durch Erhitzen auf 150° in das aus Petroläther sehr schön krystallisierende Diäthyl-acetamid vom Schmp. 108—109° übergeführt und aus einem anderen Teil durch 16-stündiges Kochen mit konzentrierter Barytlösung die Diäthyl-malonsäure bereitet, welche, aus Äther und Ligroin umkrystallisiert, bei 124.5° schmolz.

0.1999 g Sbst.: 0.3839 g CO₂, 0.1342 g H₂O.

C₇H₁₂O₄. Ber. C 52.5, H 7.50.
Gef. » 52.4, » 7.46.

Reduktion von 5-Monoäthyl-barbitursäure.

Wir haben die Säure nach der von E. Fischer¹⁾ angegebenen Methode dargestellt. Sie ist in Schwefelsäure noch schwerer löslich als Veronal, so daß wir die Reduktion in 75-prozentiger Schwefelsäure nur mit einer Anfangskonzentration von 7.5 g in 100 ccm durchführen konnten. Trotzdem wurde ein wesentlich höherer Nutzeffekt erzielt als bei Veronal, nämlich bei 12 Ampere pro Quadratdezimeter ca. 40 %. Der Gesamtwasserstoffverbrauch ist stark von Temperatur und Stromdichte abhängig und so auch die Natur der Produkte.

Bei niedriger Temperatur und Stromdichte wird in der Hauptsache Äthylhydrouracil gebildet; bei höherer Temperatur und Stromdichte tritt dieses stark zurück, und es entsteht hauptsächlich Äthyltrimethylenharnstoff.

5-Äthyl-hydrouracil.

9 g Äthylbarbitursäure, in 120 ccm 75-prozentiger Schwefelsäure gelöst, wurden an einer präparierten Bleikathode von 1.70 qdm Fläche mit 15 Amp. bei 7—15° 4 Stunden lang reduziert und die Reduktionsflüssigkeit, genau wie beim Veronal beschrieben, verarbeitet. Beim Abdestillieren der schwefelsäurefreien Flüssigkeit blieben 8 g eines festen, teilweise krystallinischen Rückstandes, welcher offenbar zum größten Teil aus Äthylhydrouracil bestand. Das letztere konnte aber nur unter starken Verlusten von leichter löslichen Produkten getrennt

¹⁾ Ann. d. Chem. 335, 334.

werden. Ein Teil des Körpers bleibt zurück, wenn man das gelb gefärbte Rohprodukt mehrmals mit kaltem Alkohol auszieht, aber ein anderer beträchtlicher Teil geht in die alkoholische Lösung, trotzdem das reine Produkt recht schwer in Alkohol löslich ist. Nach dem Einengen der alkoholischen Auszüge krystallisierte wieder ein Teil der Substanz aus. Im ganzen wurden so 5 g krystallinisches Produkt erhalten, welches zur Analyse mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Die farblose, lufttrockne Substanz verliert bei 100° kein Wasser.

0.1521 g Sbst.: 0.2850 g CO₂, 0.1009 g H₂O. — 0.1763 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.1156 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 26.2 ccm N (20°, 761 mm). — 0.1497 g Sbst.: 26.3 ccm N (20°, 742 mm).

C₆H₁₀O₂N₂. Ber. C 50.7, H 7.04, N 19.72.
Gef. » 51.1, 50.6, » 7.37, 7.28, » 19.53, 19.60.

Der Schmelzpunkt der mehrmals aus Wasser umkrystallisierten Substanz liegt bei 274°, und sie läßt sich beim raschen Erhitzen zum Teil unzersetzt sublimieren. In heißem Wasser ist sie sehr leicht, in kaltem schwer löslich; sie krystallisiert daraus in übereinander gelagerten, spitzwinkligen Blättchen. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. In Äther, Chloroform, Benzol, Essigester und Ligroin ist die Substanz nur sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und Aceton. Auch kalte, verdünnte Natronlauge nimmt sie schwer auf, und beim Ansäuern fällt nichts aus.

5-Äthyl-uracil.

Das reine Äthylhydrouracil wurde mit 2 Atomgew. Brom in 15-prozentiger Eisessiglösung 1½ Stunde in geschlossenem Rohr auf 100° erhitzt. Das Brom war dann fast völlig verschwunden; es war kein Druck vorhanden, und es hatten sich reichliche Mengen farbloser Krystalle abgeschieden. Aus der Mutterlauge wurde durch Einengen noch mehr derselben gewonnen.

Die Gesamtmenge war etwa die des Ausgangsmaterials. Der Körper war bromhaltig. Wir haben ihn direkt in der fünffachen Menge 20-prozentiger Natronlauge gelöst und nach einer halben Stunde die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei fast völlig bromreiche Krystalle in einer Menge von 60 % des Bromkörpers ausfielen, welche zur Analyse aus heißem Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet wurden.

0.1131 g Sbst.: 0.2129 g CO₂, 0.0621 g H₂O.

C₆H₈O₂N₂. Ber. C 51.43, H 5.71.
Gef. » 51.34, » 6.09.

Das Äthyl-uracil färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen gegen 300° und schmilzt bei 303° zusammen. Es ist in heißem Wasser und Methylalkohol ziemlich schwer, in heißem Äthylalkohol noch schwerer löslich. Aus der wäßrigen Lösung erscheinen schlecht ausgebildete, körnige Krystalle, aus der methylalkoholischen zu Bündel vereinigte Nadeln, aus der äthylalkoholischen eigentümliche, haarbüschelähnliche Gebilde. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. In Eisessig ist der Körper leicht löslich, sehr schwer oder unlöslich in Aceton, Essigester, Benzol, Äther und Chloroform.

5-Äthyl-trimethylenharnstoff.

10 g Monoäthylbarbitursäure wurden in 135 ccm 75-prozentiger Schwefelsäure gelöst und bei 38—45° mit 12 Amp. reduziert. Die (nicht präparierte) Kathodenfläche betrug 0.47 qdm. Nach 7 Stunden wurde ein Teil der Kathodenflüssigkeit herauspipettiert und im kleinen, geschlossenen Apparat weiter elektrolysiert, wobei keine Reduktion mehr statt hatte. Die weitere Verarbeitung geschah, wie beim Veronal beschrieben. Das Rohprodukt wog 8 g, war gelb und nur zum kleinen Teil krystallinisch. Der Rückstand wurde mit im ganzen 40 ccm reinem Alkohol erwärmt, wieder abgekühlt und filtriert, wobei das meiste in Lösung blieb. Aus dem Ungelösten konnten wir außer geringen Mengen Äthylhydrouracils nichts Definiertes abscheiden. Die alkoholische Lösung ließ beim Verdünnen mit Alkohol auf 100 ccm und längeren Stehen etwa 1 g eines farblosen Körpers ausfallen, der in Wasser sehr leicht löslich war, aber nicht in reiner Form gewonnen werden konnte. Die alkoholische Mutterlauge desselben wurde zur Trockne gebracht, wobei ein hellgelbes, klares Harz zurückblieb. Beim Verreiben mit wenig Wasser löste sich weitaus das meiste auf, während etwa 0.2 g Äthylhydrouracil zurückblieben.

Die wäßrige Lösung wurde mit warmer Pikrinsäurelösung versetzt, wobei ein dickes, dunkelbraunes, beim Erkalten langsam erstarrendes Öl ausfiel. Die Masse enthielt aber reichliche Mengen Pikrinsäure. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser wurde dieselbe unter großen Verlusten entfernt und das Äthyltrimethylenharnstoff-pikrat rein erhalten. Es wurde bei 100° getrocknet, wobei es kein Wasser verliert.

0.1675 g Sbst.: 0.2488 g CO₂, 0.0719 g H₂O. — 0.1441 g Sbst.: 24.6 ccm N (19°, 748 mm).

C₁₂H₁₅O₃N₃. Ber. C 40.34, H 4.21, N 19.60.
Gef. » 40.49, » 4.77, » 19.31.

Das Salz schmilzt bei 131—133°. Es löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich leicht, weit leichter in heißem Wasser und in Alko

hol, sehr leicht in Aceton. Die konzentrierte Acetonlösung wird durch wenig Wasser gefällt. Schwer löst sich das Salz in Benzol und Äther.

Das Pikrat wurde nach der früher für die Isolierung von Trimethylenharnstoff gegebenen Vorschrift¹⁾ in den Äthyl-trimethylenharnstoff übergeführt und dieser aus der konzentrierten, alkoholischen Lösung durch vorsichtige Zugabe von Äther kristallisiert. Dabei fielen zuerst einige amorphe Flocken aus, von denen vor der weiteren Zugabe von Äther abfiltriert wurde.

0.0494 g Subst.: 9.6 ccm N (23°, 746 mm).

$C_6H_{12}ON_2$ Ber. N 21.87. Gef. N 21.50.

Der Harnstoff schmilzt bei 170°, kristallisiert aus Äther und Alkohol²⁾ in kurzen, dicken, zu Zwillingen verwachsenen Säulen und ist in Wasser recht leicht, in Alkohol schwerer löslich.

650. J. Sand und G. Bökman: Mehrkernige Kobaltipentammine.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaft. zu München.]
(Eingeg. am 19. Oktober 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Großmann.)

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltosalzen entstehen zwei verschiedene Verbindungsreihen²⁾. Die Salze der einen Gruppe: die Kobalto-nitroso-pentammine enthalten zweiwertiges Kobalt und bilden glänzend schwarze, wasserzersetzbare Krystalle; diese schwarzen Verbindungen isomerisieren sich zu den roten Kobaltipentamminen mit dreiwertigem Kobalt, die gegen Wasser sehr beständig sind.

In letzter Zeit hat uns die große Reaktionsfähigkeit namentlich der schwarzen Kobalto-nitroso-pentammine zu erneuter Bearbeitung dieses Gebietes veranlaßt. Wir haben zunächst eine Einwirkung von schwefeliger Säure und von Halogenen auf das schwarze Chlorid $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_6Cl_4$, und auf das entsprechende Nitrat studiert; in der folgenden Arbeit sind zunächst die Kobaltverbindungen beschrieben, die wir durch Behandlung der schwarzen Salze mit alkoholischer Jodlösung erhielten.

Das schwarze Kobalto-nitro-pentamminchlorid und das entsprechende Nitrat liefern unter siedender, alkoholischer Jodlösung grüne Sub-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3386 [1900].

²⁾ J. Sand und F. Genssler, diese Berichte **36**, 2083 [1903]; Ann. d. Chem. **329**, 194 [1903].