

**686. A. Werner: Über 1,2-Dichloro-tetrammin-kobaltisalze.  
(Ammoniak-violesalze.)**

(Eingegangen am 21. November 1907.)

Für folgende Kobaltialsalze mit komplexen Radikalen:  $\text{Co} \frac{\text{A}_4}{\text{B}_2}$ , ist die Existenz von zwei stereoisomeren Reihen nachgewiesen worden:

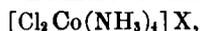
1.  $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}^1)$ , 2.  $[(\text{O}_2\text{S})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{R}^2)$ , 3.  $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{X}^3)$ ,
4.  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}^4)$ , 5.  $\left[ \begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{O} \\ \text{ON} \cdot \text{O} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}^5)$ , 6.  $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co en}_2]\text{X}^6)$ ,
7.  $[\text{Br}_2\text{Co en}_2]\text{X}^7)$ , 8.  $\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_3^8)$ , 9.  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co en}_2]\text{X}_3^9)$ ,
10.  $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{Co en}_2]\text{X}_3^{10)}$ , 11.  $[\text{Cl}_2\text{Copp}_2]\text{X}^{11)}$ .

Diese Übersicht zeigt, daß ein großes Mißverhältnis zwischen der Zahl der stereoisomeren reinen Ammoniakverbindungen und der Zahl der äthylendiaminhaltigen Verbindungen besteht. In der Tat muß es als eine Lücke empfunden werden, daß bis jetzt nur bei den Dinitro- und den Disulfittotetramminsalzen Stereoisomerie nachgewiesen werden konnte, und daß von diesen nur die Dinitrosalze in sterische Beziehungen zu den äthylendiaminhaltigen Verbindungen gebracht werden konnten. Es ist mir deshalb auch von befreundeten Forschern gelegentlich der Einwand gemacht worden, es handle sich bei der Stereoisomerie der Kobaltialsalze doch hauptsächlich um Isomeren bei aminhaltigen Verbindungen mit teilweise organischem Charakter. Dieser Einwand ist zwar sicher nicht stichhaltig, könnte aber doch für dem Gebiete Fernerstehende den Anschein der Berechtigung haben. Seit Jahren habe ich deshalb immer wieder von neuem versucht, auch bei den einfachsten Diacido-tetramminverbindungen, den Dichloro-tetrammin-kobaltisalzen,  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ , die theoretisch vorausgesehenen stereoisomeren Reihen aufzufinden. Da es nämlich bei diesen

<sup>1)</sup> W. Gibbs, *Proceed. Americ. Acad.* **10**, 2 [1875]; S. M. Jörgensen, *Ztschr. für anorgan. Chem.* **5**, 162 [1893]. <sup>2)</sup> K. A. Hofmann und S. Reinsch, *Ztschr. für anorgan. Chem.* **16**, 389 [1898]; A. Werner und H. Gröger, *Zeitschr. für anorgan. Chem.* **16**, 412 [1898]. <sup>3)</sup> S. M. Jörgensen, *Journ. für prakt. Chem.* [2] **41**, 440 [1890]. <sup>4)</sup> A. Werner u. L. Gerb, diese *Berichte* **34**, 1739 [1901]; A. Werner, diese *Berichte* **34**, 1733 [1901]. <sup>5)</sup> A. Werner, diese *Berichte* **40**, 779 [1907]. <sup>6)</sup> A. Werner u. E. Humphrey, diese *Berichte* **34**, 1720, 1726 [1901]. <sup>7)</sup> S. M. Jörgensen, *Journ. für prakt. Chem.* [2] **41**, 440 [1890]. <sup>8)</sup> A. Werner, diese *Berichte* **40**, 272 [1907]. <sup>9)</sup> A. Werner, diese *Berichte* **40**, 262 [1907]. <sup>10)</sup> A. Werner, *Ann. d. Chem.* **351**, 65 [1907]. <sup>11)</sup> A. Werner u. A. Fröhlich, diese *Berichte* **40**, 2225 [1907].

Salzen für die strukturelle Bindung der Chloratome und der Ammoniakmoleküle keine verschiedenen Formulierungsmöglichkeiten gibt, so mußte die Auffindung stereoisomerer Dichloro-tetrammin-kobaltisalzen den endgültigen Beweis für die sterische Formulierung der isomeren Verbindungen mit komplexen Radikalen:  $\left[ \text{Co} \begin{matrix} \text{A}_4 \\ \text{B}_2 \end{matrix} \right]$ , erbringen. Dieses Ziel habe ich nun endlich erreicht und zwar auf einem Weg, der gleichzeitig über die Konfiguration der isomeren Reihen keinen Zweifel mehr aufkommen läßt. Dies soll im folgenden dargelegt werden.

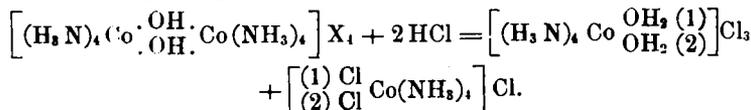
Die bis jetzt bekannte Dichloro-tetrammin-kobaltreihe:



von der einzelne Salze schon früher beobachtet worden waren, ist von A. Klein<sup>1)</sup> und mir vor zehn Jahren eingehend untersucht worden. Da die Salze dieser Reihe intensiv grüne Farbe haben, so sind sie nach dem von F. Rose<sup>2)</sup> untersuchten und als Praseochlorid<sup>3)</sup> bezeichneten Chlorid, Praseosalze genannt worden.

S. M. Jørgensen hat die den Ammoniakpraseosalzen entsprechenden äthylendiaminhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel  $\left[ \text{Cl}_2 \text{Coen}_2 \right] \text{X}$  dargestellt und gefunden, daß noch eine Reihe damit isomerer Verbindungen von violetter Farbe besteht, die er »Violeosalze« genannt hat. Violeosalze der Ammoniakreihe waren bis jetzt unbekannt.

Ich habe nun gefunden, daß das Chlorid der Violeoammoniakreihe entsteht, wenn die in der V. Mitteilung<sup>4)</sup> über mehrkernige Metallammoniakverbindungen beschriebenen Octammin-diol-dikobaltisalze mit Salzsäure gespalten werden. Arbeitet man mit gewöhnlicher, konzentrierter Salzsäure und bei gewöhnlicher Temperatur, so entstehen nur kleine Mengen dieses Salzes. Läßt man dagegen unter guter Kühlung höchst konzentrierte Salzsäure auf die Diolsalze einwirken, so erfolgt eine quantitative Spaltung im Sinne folgender Gleichung:



Es entsteht somit ein Gemisch von 1.2-Diaquo-tetrammin-kobaltichlorid und 1.2-Dichloro-tetrammin-kobaltichlorid. Die Reaktionsmasse

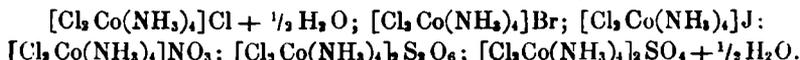
<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. 14, 28 [1897].

<sup>2)</sup> F. Rose, Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg, 1871, S. 44.

<sup>3)</sup> W. Gibbs und F. A. Genth, Researches on the Ammonia-Cobalt Bases, Washington (1856). <sup>4)</sup> Diese Berichte 40, 4434 [1907].

stellt ein blaßbläulichrotes Produkt dar, aus dem Wasser das leichter lösliche Diaquosalz herauslöst, während ein schwerer lösliches Salz von intensiv blauer Farbe zurückbleibt. Dieses besteht aus Violeochlorid, dem ganz geringe Mengen von Praseochlorid beigemischt sind. Zur Darstellung reiner Violeosalze wird das rohe Chlorid zunächst in das in Wasser fast unlösliche Dithionat übergeführt, aus dem durch Verreiben mit Chlorammonium reines Chlorid erhalten wird. Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids können durch geeignete Fällungsmittel andere Salze dargestellt werden.

Rein dargestellt und analysiert wurden das Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Sulfat und Dithionat. Sie entsprechen folgenden Formeln:

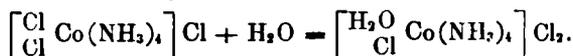


Beim Trocknen bei 60° wird das Chlorid ebenfalls wasserfrei. Die Salze haben eine intensiv violettblaue Farbe, die beim Chlorid und Bromid fast rein kobaltblau ist. Sie unterscheiden sich somit von den entsprechenden äthylendiaminhaltigen Verbindungen durch eine erhebliche Verschiebung des Farbentons nach blau hin. Die Löslichkeit nimmt vom Chlorid zum Bromid und Jodid ab; das Nitrat ist in Wasser ziemlich leicht löslich, das Sulfat und das Dithionat sind fast unlöslich. Die wäßrigen Lösungen der Salze zeigen eine intensive, violettblaue Farbe.

Daß die neuen Salze Dichloro-tetrammin-kobaltisalze sind, ergibt sich aus ihrem Verhalten beim doppelten Umsatz. Hierbei wird stets nur der extraradikal gebundene Säurerest ersetzt, so daß sämtliche Reaktionen nach folgender allgemeinen Gleichung erfolgen:



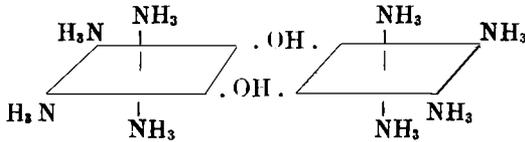
Die Beständigkeit der Salze in wäßriger Lösung ist jedenfalls etwas geringer als diejenige der entsprechenden Praseosalze, denn auch bei 0° nehmen die Lösungen rasch eine rotviolette Farbe an und enthalten dann Chloro-aquo-tetrammin-kobaltisalze:



Läßt man Violeodichlorid mit konzentrierter Salzsäure überschichtet stehen, so verwandelt es sich in Praseochlorid, weil die Praseosalze die in saurer Lösung beständigen Formen der Dichloro-tetramminsalze sind.

Über die Konfiguration der Violeodichlorotetramminkobaltisalze gibt ihre Bildungsweise Aufschluß. Wie aus der Betrachtung der Oktaederformel ohne weiteres ersichtlich ist, müssen sich die komplex gebundenen Hydroxylgruppen der Octammin-diol-dikobaltisalze, die an

einem Ringschluß beteiligt sind, in Kantenstellung, d. h. in *cis*-Stellung zu einander, befinden:



Da nun bei der Spaltung der Diolsalze mit Salzsäure diese Hydroxylgruppen durch Chloratome ersetzt werden und hierbei Violeosalze entstehen, so müssen die Violeosalze ebenfalls *cis*-Formen sein. Dieses Ergebnis stimmt mit dem früher für die äthylendiaminhaltigen Verbindungen auf Grund ganz anderer Reaktionen abgeleiteten Konfigurationsformeln vollkommen überein, sodaß dadurch die früheren Konfigurationsbestimmungen in willkommener Weise bestätigt werden.

Die Violeosalze sind deshalb als 1.2-, die Praseosalze als 1.6-Dichlorotetramminsalze zu bezeichnen.

## Experimenteller Teil.

### I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

50 g Carbonato-tetrammin-kobaltsulfat<sup>1)</sup>,  $[\text{O}_3\text{CCo}(\text{NH}_3)_4]_2\text{SO}_4$ , werden in 1 l Wasser und 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) aufgelöst, wobei lebhaft Kohlendioxidentwicklung stattfindet. Die gut abgekühlte Lösung wird langsam mit 60 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt und hierauf durch successiven Zusatz von 300 ccm Alkohol das Hydroxo-aquo-tetrammin-sulfat:  $\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{CO}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{SO}_4$ , ausgefällt.

Der hellviolettrote Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet; Ausbeute: 35 g. Durch zwölfstündiges Erhitzen des Hydroxosulfates im Trockenschrank auf 100° verwandelt es sich unter Verlust von Wasser in Diolsulfat, welches in folgender Weise in Chlorid übergeführt wird. 50 g Sulfat werden in eine Mischung von 100 g Chlorammonium und 250 ccm Wasser eingetragen und kräftig verrieben. Nach etwa fünf Minuten hat sich ein carminroter Niederschlag, der noch ungelöstes Chlorammonium enthält, gebildet. Man saugt denselben ab<sup>2)</sup>, schlämmt ihn zur Entfernung des Chlorammoniums in 200 ccm Wasser auf und saugt ihn dann wieder ab. Das Reaktionsprodukt, das nun frei von Chlorammonium ist, wird in etwa 1 l Wasser aufgelöst und aus der filtrierten Lösung durch Zusatz von

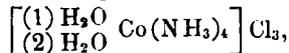
<sup>1)</sup> Jörgensen, Ztschr. für anorgan. Chem. 2, 281 [1892].

<sup>2)</sup> Die abgesaugte Mutterlauge gibt durch Alkoholfällung ein ockergelbes Salz, dessen Natur noch nicht festgestellt ist.

Chlorammonium das Chlorid ausgesalzen. Es scheidet sich in dunkel-rubinroten Kryställchen aus; Ausbeute ca. 30 g.

## II. Darstellung von Violeodithionat.

5 g Diolchlorid werden in einer kleinen Krystallisierschale unter guter Kühlung mit 10 ccm bei  $-12^{\circ}$  gesättigter Salzsäure zu einem dünnen Brei verrieben, dann sofort auf eine Tonplatte gegossen und auf dieser einmal mit absolutem Alkohol gewaschen. Die bläulichrote Reaktionsmasse wird hierauf mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und sofort abgesaugt. Auf dem Filter bleibt ein blaues Salz (rohes Violeochlorid) zurück, welches mit wenig Wasser gewaschen und dann auf einer Tonplatte getrocknet wird. Die dunkelrot gefärbte Mutterlaugē scheidet, wenn sie unter Abkühlen mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt wird, ein bläulichrotes Salz aus, welches aus 1.2-Diaquo-tetrammin-kobaltchlorid,



besteht.

Zur Reinigung des Violesalzes führt man dasselbe in Dithionat über. Hierbei ist folgendermaßen zu arbeiten:

1 g rohes Violeochlorid wird mit wenig eiskaltem Wasser durchgeschüttelt und die entstandene, dunkelblauviolette, von ungelöstem Salz abgesaugte Lösung mit festem Natriumdithionat versetzt, wobei sich das Dithionat in glänzenden, kleinen, blauvioletten Kryställchen abscheidet. Das abgeschiedene Dithionat muß sofort abgesaugt werden, weil es sich mit der Zeit wieder auflöst. Die Mutterlauge vom Violeodithionat zeigt eine rotviolette Farbe und scheidet auf Zusatz eines gleichen Volumens konzentrierter Salzsäure nach einiger Zeit Chloro-aquo-tetramminchlorid ab.

Bei der Verarbeitung des rohen Violeochlorids auf Dithionat muß stets darauf geachtet werden, daß sich die Salze nur möglichst kurze Zeit in wäßriger Lösung befinden, weil die Ausbeuten sonst sehr klein werden. Auch ist durch Arbeiten mit stark gekühlten Lösungen der Übergang des Dichlorosalzes in Chloro-aquosalz möglichst zu verlangsamen. Unter Berücksichtigung aller dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt es, aus 150 g Diolchlorid 35 g Violeodithionat zu erhalten. Das auf diese Weise gewonnene Dithionat hat zur Darstellung der analysenreinen Violesalze gedient.

III. 1.2-Dichloro-tetrammin-kobaltisalze,  $\left[ \begin{array}{l} (1) \text{Cl} \\ (2) \text{Cl} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}$ .

Chlorid,  $[\text{Cl}_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

2 g Dithionat werden solange mit 4 g Chlorammonium und 4 ccm Wasser verrieben, bis das Salz eine dunkelblaue Farbe angenommen

hat. Hierauf wird das Reaktionsprodukt abfiltriert und behufs Entferrung von überschüssigem Chlorammonium mit Wasser zu einem Brei verrieben. Wenn keine Chlorammoniumkrystalle mehr zu erkennen sind, so saugt man es von der nur schwach blau gefärbten Mutterlauge ab. Solange das Salz Chlorammonium enthält, ist es in Wasser fast unlöslich, dagegen löst es sich, wenn chlorammoniumfrei, darin leicht auf. Ist dies der Fall, so löst man es möglichst rasch in kaltem Wasser auf und fällt es aus der filtrierten Lösung durch Chlorammonium wieder aus. Das so erhaltene Chlorid wird, um anhaftendes Chlorammonium zu entfernen, zweimal mit wenig Wasser angefeuchtet und auf einer Tonplatte von der Flüssigkeit befreit. Hierauf wird es mit Alkohol und Äther gewaschen. Es bildet schöne, glänzende, violettstichig dunkelblaue Prismen und Nadeln. In Wasser ist es leicht löslich.

Die wäßrige Lösung desselben hat eine schön blaue Farbe, wird jedoch sehr rasch violett bis rotviolett, entsprechend dem Übergang des Salzes in Chloro-aquochlorid.

Die Analysenresultate ergaben, daß das Chlorid  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser enthält.

0.1232 g Sbst.: 0.0790 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1194 g Sbst.; 0.0763 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1030 g Sbst.: 0.0659 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1167 g Sbst.: 0.0746 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1013 g Sbst.: 0.1780 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1561 g Sbst.: 0.2769 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1192 g Sbst.: 25.6 ccm N (20°, 726 mm).

Ber. Co 24.38, Cl 43.94, N 23.20.

Gef. » 24.40, 24.31, 24.34, 24.32, » 43.45, 43.31, » 23.90.

Im Exsiccator über Phosphorpentoxyd verliert das Chlorid sehr langsam an Gewicht; nach 16 Stdn. hatte eine Probe 1.01 % verloren. Bei 60° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, betrug die Gewichtsabnahme 3.90 %, während sich für  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser 3.71 % berechnen. Die Analyse des getrockneten Salzes ergab folgende Daten:

0.1242 g Sbst.: 0.0826 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1122 g Sbst.: 24.3 ccm N (17°, 718 mm). — 0.1098 g Sbst.: 0.2015 g  $\text{AgCl}$ .

Ber. Co 25.28, N 24.06, Cl 45.57.

Gef. » 25.30, » 24.08, » 45.38.

In der frisch bereiteten Lösung des Chlorids erzeugen Bromammonium, Rhodanammonium, Ammoniumnitrat und -sulfat krystallinische Niederschläge der entsprechenden Salze. Durch konzentrierte Salpetersäure und halb verdünnte Schwefelsäure fallen das Nitrat und das Sulfat in Form schöner, violettblauer Krystallpulver aus. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht auch bei guter Kühlung ein stark violettstichiges Salz, dem wahrscheinlich Chloro-aquochlorid beigemischt ist. Natriumdithionat erzeugt einen blauvioletten, krystallinischen Niederschlag des Dithionats.

$K_2PtCl_4$  erzeugt blaugviolette, glänzende Schuppen; mit  $H_2PtCl_6$  fällt ein graugrüner, pulveriger Niederschlag aus. Mit  $K_2Cr_2O_7$  entsteht ein bronzefarbiger, mit  $K_2CrO_4$  ein graubrauner Niederschlag.

Keine Fällung gaben  $NaNO_2$ ,  $KClO_3$ ,  $KCN$ ,  $(NH_4)_2C_2O_4$ .

#### Bromid, $[Cl_2Co(NH_3)_4]Br$ .

2 g Dithionat werden mit 4 g Bromammonium und 4 ccm Wasser verrieben und in derselben Weise weiter verarbeitet, wie beim Chlorid beschrieben worden ist. Ausbeute 0.9 g. Beim Umfällen mit Bromammonium aus wäßriger Lösung wird das Salz in glänzenden, violettblauen, derben Kryställchen erhalten, die zu Krystallaggregaten vereinigt sind. In Wasser ist das Bromid viel schwerer löslich als das Chlorid. Die blaue Lösung desselben nimmt infolge der Bildung von Chloro-aquosalz sehr rasch einen violetten Farbenton an.

Beim Aufbewahren über Phosphorpenoxyd im Exsiccator zeigt das Bromid keine Gewichtsabnahme.

Die Analyse ergab:

0.1400 g Sbst.: 0.0785 g  $CoSO_4$ . — 0.2895 g Sbst.: 0.4947 g (2 AgCl + AgBr). — 0.1259 g Sbst.: 23.4 ccm N (20°, 721 mm).

Ber. Co 21.23, N 20.20, (2 AgCl + AgBr) 170.35.

Gef. » 21.33, » 20.54, » » 170.90.

#### Jodid, $[Cl_2Co(NH_3)_4]J$ .

2 g Dithionat werden durch Verreiben mit Chlorammonium und Wasser in Chlorid übergeführt und die wäßrige Lösung des letzteren mit Jodkalium gefällt. Das Jodid wird mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 1 g. Es besteht aus kleinen, glänzenden, graublauen Kryställchen (Nadeln); in Wasser ist es schwerer löslich als das Bromid und das Chlorid.

0.1229 g Sbst.: 0.0594 g  $CoSO_4$ . — 0.1617 g Sbst.: 0.2588 g (2 AgCl + AgJ). — 0.1324 g Sbst.: 20.6 ccm N (20°, 727 mm).

Ber. Co 18.16, N 17.29, (2 AgCl + AgJ) 160.5.

Gef. » 18.38, » 17.34, » » 159.8.

Beim Aufbewahren zersetzt sich das Jodid und nimmt eine braune Farbe an — ein Verhalten, welches mit demjenigen des 1.6-Dichlorojodids übereinstimmt.

#### Nitrat, $[Cl_2Co(NH_3)_4]NO_3$ .

Werden 2 g Dithionat durch Verreiben mit Chlorammonium in Chlorid übergeführt und die wäßrige Lösung des letzteren unter Abkühlen in Eis mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, so scheidet sich ein glänzender, violettblauer, aus sechseckigen Blättchen bestehender Niederschlag des Nitrats aus, der mit Alkohol säurefrei gewaschen und mit Äther getrocknet wird. Ausbeute 1.1 g. Über Phosphorpenoxyd aufbewahrt, zeigt das Nitrat keine Gewichtsabnahme. In Wasser ist es leicht löslich.

0.1257 g Sbst.: 0.0752 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1901 g Sbst.: 0.2097 g AgCl. —  
0.1018 g Sbst.: 25.1 ccm N (22°, 726 mm).

Ber. Co 22,70, Cl 27,28, N 27,01.

Gef. » 22,75, » 27,25, » 27,25.

#### Dithionat, [Cl<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Zur Darstellung analysenreinen Dithionats wurden 2 g des rohen Dithionats in Chlorid übergeführt und die frisch bereitete Lösung des letzteren mit Natriumdithionat gefällt. Das ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen; Ausbeute 1,2 g. Das Dithionat besteht aus kleinen, glänzenden Blättchen und Nadeln von mehr violetter Farbe und wesentlich hellerer Farbe, als die bis jetzt besprochenen Salze.

In Wasser ist das Salz fast unlöslich; über Phosphorpentoxyd zeigt es keine Gewichtsabnahme.

0.1353 g Sbst.: 0.0756 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1570 g Sbst.: 0.1608 g AgCl. —  
0.2316 g Sbst.: 0.1848 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1170 g Sbst.: 21.5 ccm N (21°, 721 mm).

CoN<sub>4</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Co 21,23, Cl 25,51, N 20,20, S 11,54.

Gef. » 21,25, » 25,33, » 20,24, » 11,88.

#### Sulfat, [Cl<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O.

Die frisch bereitete, wäßrige Lösung des aus 2 g Dithionat dargestellten Chlorids wird unter guter Kühlung tropfenweise mit halbverdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Sulfat sofort abscheidet. Es wird abgesaugt und mit Alkohol säurefrei und mit Äther trocken gewaschen. Ausbeute 1 g. Es besteht aus glänzenden, blauvioletten, derben Kryställchen von der Farbe des Dithionats. In Wasser ist es fast unlöslich; über Phosphorpentoxyd tritt keine Gewichtsabnahme ein.

0.1022 g Sbst.: 0.0619 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1197 g Sbst.: 0.0725 g CoSO<sub>4</sub>. —  
0.1402 g Sbst.: 0.1518 g AgCl. — 0.1881 g Sbst.: 0.2046 g AgCl. — 0.1557 g  
Sbst.: 0.0746 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1355 g Sbst.: 27.8 ccm N (23°, 725 mm).

Co<sub>2</sub>N<sub>8</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O.

Ber. Co 23,14, Cl 27,82, N 22,03, SO<sub>4</sub> 18,83.

Gef. » 23,04, 23,0, » 26,70, 26,90, » 22,56, » 19,71.

Die Analysenresultate stimmen am besten auf eine Formel mit 1/2 Mol. Wasser. Das Salz wurde deshalb im Trockenschrank bei 70–80° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug aber nach 30-stündigem Trocknen nur 1,22 %, und da es sich dabei dunkler färbte, war bei dieser Temperatur teilweise Zersetzung eingetreten.

0.1283 g Sbst. des getr. Salzes gaben 0.0788 g CoSO<sub>4</sub> = 23,37 % Co.

Als eine Probe dieses Sulfats mit Wasser übergossen wurde, zeigte die wäßrige Lösung schwach saure Reaktion, was auf eine Beimengung von saurem Sulfat hinwies. Um dieses zu entfernen, wurde das Salz mit Wasser verrieben und dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

Die Analyse des in dieser Weise gewonnenen Salzes ergab folgende Analysenwerte:

0.1032 g Sbst.: 0.0628 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1091 g Sbst.: 0.1205 g AgCl. —  
 0.1031 g Sbst.: 20.9 ccm N (23°, 731 mm). — 0.1260 g Sbst.: 0.0582 g BaSO<sub>4</sub>.  
 Co<sub>2</sub>N<sub>6</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. Co 23.14, Cl 27.82, N 22.03, SO<sub>4</sub> 18.83.  
 Gef. » 23.10, » 27.31, » 22.49, » 19.01.

Es ist somit anzunehmen, daß das Sulfat 1/2 Mol. Wasser enthält.

Meinem Assistenten, Hrn. J. Dubsky, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1907.

### 696. Heinrich Wieland und Hans Stenzl, Über Phenyl-isocrotophenon.

[Mitteilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 25. November 1907.)

Unsere Kenntnisse über  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigte Ketone sind noch recht spärliche. Die Aufstellung, die J. Thiele in seiner bekannten Annalen-Arbeit über ungesättigte Verbindungen<sup>1)</sup> gibt, umfaßt lediglich ein von Tiemann und Krüger beschriebenes Iso-methylheptenon, dessen Konstitution  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  indeß keineswegs bewiesen ist. Dazu sind in der letzten Zeit die beiden von Thiele und Ecker<sup>2)</sup> durch Reduktion von Cinnamylidenaceton und -acetophenon erhaltenen Ketone C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>2</sub> · CH = CH · CH<sub>2</sub> · CO · CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und das von Rupe und Speiser<sup>3)</sup> bei der Reduktion der Cinnamallävulinsäure gewonnene, aber kaum untersuchte Phenylheptenon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>2</sub> · CH = CH · CH<sub>2</sub> · CO · CH<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>, gekommen. Es war uns daher erwünscht, daß wir beim Abbau des Additionsproduktes von Stickstofftetroxyd an Diphenylbutadien zu der in der Überschrift genannten einfachen Verbindung aus dieser Gruppe, dem Phenyl-isocrotophenon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · CH<sub>2</sub> · CH = CH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gelangen konnten, dessen Darstellung aus seiner Carbonsäure, der Phenacylzimsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · CH<sub>2</sub> · C = CH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, von Thiele<sup>4)</sup> vergeblich  
 COOH  
 versucht worden ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **306**, 121.

<sup>2)</sup> Dissertation, Straßburg 1906.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 1115 [1905].

<sup>4)</sup> a. a. O., S. 122.