

Mit alkalischem Hydrosulfit erhält man eine kaffeebraune Küpe, die die Baumwolle gelbbraun färbt.

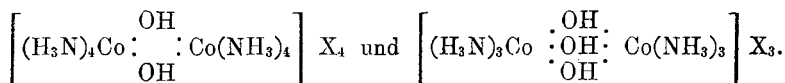
Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die besten Resultate erzielbar sind, wenn man die Kondensation in zwei getrennten Operationen vornimmt, d. h. zuerst die Halogenanilidoanthrachinone darstellt und diese mit einem zweiten Molekül Amidoanthrachinon reagieren läßt.

Genf, Universitätslaboratorium.

**605. A. Werner: Über mehrkernige Metallammoniake.
8. Mitteilung: Über die Umwandlung von Hexammin-trioldikobaltisalzen in Octammin-diol-dikobaltisalze.**

(Eingegangen am 28. Oktober 1908.)

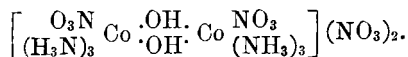
In der fünften Mitteilung¹⁾ habe ich die Octammindioldikobaltisalze und in der siebenten²⁾ die Hexammintrioldikobaltisalze beschrieben, die folgenden Konstitutionsformeln entsprechen:



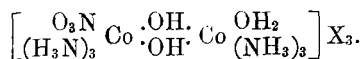
Diese Konstitutionsformeln sind ganz unabhängig von einander aus den Eigenschaften der betreffenden Verbindungen, deren Darstellungsmethoden ganz verschiedene Ausgangsprodukte verwenden, abgeleitet worden. Es mußte deshalb, unter Berücksichtigung der Neuartigkeit der für diese Olverbindungen abgeleiteten Konstitutionsformeln, von hohem theoretischen Interesse sein, die beiden Verbindungsreihen genetisch mit einander zu verbinden, weil daraus ein neuer Beweis für die entwickelten Konstitutionsvorstellungen zu erwarten war. Der einzuschlagende Weg erschien auf Grund der aufgestellten Konstitutionsformeln als vorgezeichnet. Wenn es nämlich gelang, in den Hexammintriolsalzen eine Olbrücke aufzuspalten und in die so gebildeten Hexammindioldikobaltisalze zwei Moleküle Ammoniak einzuführen, so mußte man zu den Octammindioldikobaltisalzen gelangen. Dies ist in der Tat möglich gewesen, und dadurch haben unsere Koordinationsformeln der mehrkernigen Metallammoniake eine neue, recht interessante, experimentelle Grundlage gewonnen.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4434 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 4834 [1907].

Durch Behandeln von Hexamindiolsulfat mit halbverdünnter Salpetersäure erhält man Dinitratohexamindioldikobaltinitrat:

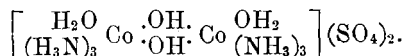


In wäßriger Lösung hydratisiert sich dieses Salz sehr rasch, und Fällungsmittel erzeugen dann Salze der Nitratoaquohexamindioldikobaltreihe:

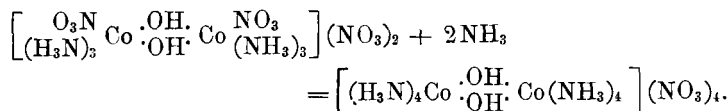


Daß das zuerst entstehende Nitrat nicht zu letzterer Reihe gehört, ergibt sich daraus, daß es in wäßriger Lösung zunächst neutral reagiert, während die Salze der Aquoreihe, wie alle Aquokobaltisalze, sauer reagieren.

Läßt man die wäßrige Lösung des Nitrats längere Zeit stehen, so scheidet sich auf Zusatz eines löslichen Sulfats schwerlösliches Diaquohexamindioldikobaltsulfat aus:



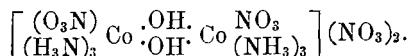
Gibt man das Dinitratohexamindioldikobaltinitrat in flüssiges Ammoniak, so nimmt es zwei Moleküle Ammoniak auf, und es bildet sich in guter Ausbeute Octamindioldikobaltinitrat:



Das Octamindiolsalz wurde in Form des Bromids rein erhalten. Zum definitiven Nachweis der Identität der neu gewonnenen Verbindungsreihe mit der früher beschriebenen Octamindioldikobaltreihe wurde ein Teil in Chlorid übergeführt und dieses mit rauchender Salzsäure bei 0° gespalten. Das Reaktionsprodukt bestand, wie erwartet, aus einem äquimolekularen Gemisch von 1,2-Diaquotetramminkobaltichlorid und 1,2-Dichlorotetramminkobaltichlorid $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ (Violeo), so daß an der Natur der entstandenen Verbindungsreihe kein Zweifel mehr bestehen kann.

Experimenteller Teil.

1. Dinitrato-hexammin-diol-dikobaltinitrat,

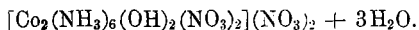


Als Ausgangsmaterial verwendet man das Hexammintrioldikobaltsulfat als feines Krystallmehl, in welcher Form man es erhält, wenn eine Lösung des Chlorids unter stetigem kräftigem Rühren mit Natriumsulfat versetzt wird.

Das Triolsulfat wird in Portionen von 1 g mit 8 ccm Wasser angerührt und mit Eis gut gekühlt. Diese Aufschlammung vermischt man auf einmal und unter gutem Rühren mit 5 ccm stark abgekühlter Salpetersäure (1:1). Das feinpulverige Sulfat löst sich mit tiefvioletter Farbe auf, und bald füllt sich die ganze Flüssigkeit mit feinen Schüppchen. Unter zeitweiligem Umrühren läßt man 5—10 Minuten in Eis stehen, saugt dann ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Aus 10 g Triolsulfat werden 6.5—7 g Rohprodukt von hellvioletter Farbe erhalten. Die tiefvioletten Mutterlaugen scheiden beim Stehen noch etwas blautichig-violettes Produkt ab und geben auf Zusatz von viel Alkohol und Äther eine dunkelviolette Substanz, die sich häufig zuerst als dicke Flüssigkeit absetzt, aber durch Behandeln mit absolutem Alkohol erstarrt und in Wasser spielend leicht mit tiefvioletter Farbe löslich ist. Höchst wahrscheinlich liegt hier Triaquotriamminkobaltnitrat vor.

Das rohe Nitrat wird in Portionen von 3 g unter Rühren und Zerdrücken möglichst rasch in ca. 150 ccm Wasser gelöst und die tiefviolette Lösung sofort in 100 ccm eiskalte, in Eis stehende Salpetersäure (1:1) einfiltriert. Es scheiden sich hellviolette, glänzende Schüppchen aus, die man absaugt und mit Alkohol und Äther wäscht. Die Mutterlauge bleibt etwas blauviolett gefärbt, scheidet aber beim Stehen nichts mehr ab. Aus 10 g Triolsulfat werden 4.1—4.4 g umgefälltes Salz erhalten. Es ist zu betonen, daß die angegebenen Versuchsbedingungen genau eingehalten werden müssen, da sonst mehr von dem dunkelvioletten Nebenprodukt gebildet wird.

0.1098 g Sbst.: 24.3 ccm N (19°, 731.5 mm). — 0.1264 g Sbst.: 0.0699 g CoSO₄. — 0.1069 g Sbst.: 0.0596 g CoSO₄. — 0.1397 g Sbst.: 31.4 ccm N (17°, 719 mm). — 0.1050 g Sbst.: 0.0583 g CoSO₄. — 0.1228 g Sbst.: 0.0685 g CoSO₄. — 0.1022 g Sbst.: 23.6 ccm N (21°, 716.5 mm). — 0.1400 g Sbst. verloren bei 60° 0.0143 g an Gewicht (10.2 %). — 0.1398 g Sbst. verloren bei 60—65° in einigen Stunden 0.0134 g (9.6 %), dann langsam noch 0.0013 g. Total 0.0147 g (10.5 %). — 0.1213 g Sbst. verloren im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid in ca. 10 Tagen 0.1333 g (10.9 %). — 0.1261 g Sbst. verloren über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum in ca. 10 Tagen 0.0137 g an Gewicht (10.9 %).



Ber. Co 21.21,

N 25.19.

Gef. » 21.04, 21.21, 21.13, 21.22, » 24.95, 25.09, 25.35.

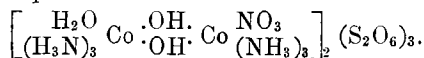
Ber. 3H₂O 9.72.

Gef. » 10.2, 10.5, 10.9, 10.9.

Die wäßrige Lösung des Dinitratohexamindioldikobaltnitrats ist blautichig rot gefärbt und reagiert anfangs neutral gegen Lackmus. Nach kurzer Zeit tritt jedoch saure Reaktion ein, die sich allmählich

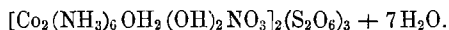
verstärkt, wobei die Farbe der Lösung weniger blautichig wird. Infolge dieser leichten Hydratation konnten andere Salze der Reihe nicht in reinem Zustande dargestellt werden, trotzdem einige, namentlich das Sulfat, schwer löslich sind. Auch wenn das feste Salz mit festem Ammoniumsulfat innig vermischt und allmählich mit einigen Tropfen Wasser zu einem Brei verrieben wird, gelingt es nicht, ein einheitliches Sulfat zu gewinnen.

Nitrato-aquo-hexammin-diol-dikobaltidithionat,



Gibt man zu einer frisch bereiteten Lösung von Dinitratonitrat Natriumdithionat, so tritt keine sofortige Fällung ein, sondern es scheiden sich erst allmählich dunkelviolette Prismen aus. Um zu einigermaßen reinem Salz zu gelangen, mußte folgendermaßen gearbeitet werden: 1 g Nitrat wurde mit 3 g fein pulverisiertem Natriumdithionat gemischt, mit etwas Wasser angerührt und dann auf Ton abgepreßt. Die Reaktionsmasse wurde hierauf, um überschüssiges Natriumdithionat zu entfernen, in einer Schale eingemalt mit Wasser behandelt, wobei die Washwässer sich rotviolett färbten, ein Zeichen, daß das Dithionat in Natriumdithionatlösung etwas löslich ist. Das ausgelaugte Produkt wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.5 g hellviolette, kleine Schüppchen.

I. 0.1034 g Sbst.: 0.0497 g CoSO_4 . — 0.1414 g Sbst.: 18.9 cem N (17°, 730.5 mm). — 0.1065 g Sbst.: 0.1232 g BaSO_4 . — II. 0.1466 g Sbst.: 0.0705 g CoSO_4 . — 0.0990 g Sbst.: 0.1135 g BaSO_4 .



Ber. Co 18.25, N 15.17, S 14.88.

Gef. » 18.29, 18.30, » 15.25, » 15.88, 15.74.

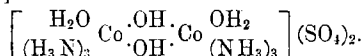
Die Mutterlaugen geben auf Zusatz von Alkohol eine Fällung, die aus einem Gemisch eines roten Salzes und Natriumdithionat besteht. Durch Zusatz von Wasser geht das Natriumdithionat in Lösung, und es bleibt ein Salz zurück, das bedeutend weniger Stickstoff enthält als das Nitratoaquodithionat und wahrscheinlich zum größten Teil aus Diaquo-hexammin-dioldikobaltidithionat besteht.

0.1210 g Sbst.: 14.8 cem N (21°, 734 mm). — 0.1004 g Sbst.: 0.0500 g CoSO_4 .

Gef. Co 18.3, N 13.75.

Das Verhältnis von Co : N beträgt 1 : 3 : 2.

Diaquo-hexammin-diol-dikobaltisulfat,



Läßt man die Lösung des Nitratonitrats längere Zeit stehen, so dissoziieren beide Nitratgruppen, und aus der Lösung fällt mit Natriumsulfat ein blauviolettes, schwer lösliches Sulfat aus, dessen Zusammensetzung etwa mit

derjenigen von Diaquohexaminsulfat übereinstimmt, das jedoch nicht in absolut reinem Zustande isoliert werden konnte.

Eine Lösung von 1 g Nitrat in 50 ccm Wasser, die nach 24-stündigem Stehen stark saure Reaktion angenommen hatte, wurde mit Natriumsulfat versetzt, wobei ein sehr schwer lösliches, intensiv blaviolettcs Sulfat ausfiel. Es wurde abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die Mutterlauge war noch stark rot gefärbt und gab auf Zusatz von Alkohol ein Gemisch eines roten, bis jetzt nicht weiter untersuchten Salzes mit Natriumsulfat.

1. Probe. 0.1111 g Sbst.: 0.0623 g CoSO_4 . — 0.1350 g Sbst.: 18.6 ccm N (21° , 730 mm).

2. Probe. 0.1172 g Sbst.: 0.0669 g CoSO_4 . — 0.1193 g Sbst.: 0.1027 g BaSO_4 .

3. Probe. 0.1098 g Sbst.: 0.0611 g CoSO_4 . — 0.1073 g Sbst.: 16.0 ccm N (25° , 711 mm).

$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2](\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 21.28, N 15.17, SO_4 34.65.
+ 3 H_2O . » » 22.00, » 15.67, » 35.80.

Gef. 1. Co 21.34, N 15.4,

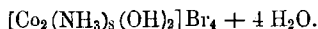
» 2. » 21.72, SO_4 35.4.

» 3. » 21.10, » 16.0.

Ueberführung von Dinitrato-hexammin-diollnitrat in Octammin-diolsalz.

1 g Dinitratonitrat wird portionenweise und unter Umrühren in flüssiges Ammoniak eingetragen und das Reaktionsgemisch in der Kältemischung stehen gelassen, bis alles Ammoniak verdunstet ist. Es findet dabei keine vollständige Lösung statt, sondern in der tiefvioletten Flüssigkeit bleibt ein Teil der Substanz suspendiert. Beim Eintrocknen entsteht eine rotviolette Masse, welche man zunächst mit wenig Wasser behandelt, wobei eine rote, alkalisch reagierende Lösung erhalten wird. Dieses Ausziehen wiederholt man so lange, bis das Wasser sich weniger stark und rein violett färbt. Das zurückgebliebene Produkt besteht in der Hauptsache aus Octammin-diollnitrat. Es wird zur Reinigung viermal mit Bromammonium und etwas Wasser verrieben, auf Ton abgepreßt, durch Ausziehen mit Wasser von Bromammonium befreit, in Wasser gelöst, filtriert und mit Bromammonium wieder ausgefällt. Dieses Umfällen wird wiederholt, bis die Mutterlauge fast farblos ist, ein Zeichen, daß reines Octammin-diollbromid vorliegt. Aus 1 g Dinitratonitrat wurden 4 g reines, umgefälltes Octammin-diollbromid erhalten.

0.1156 g Sbst.: 0.1270 g AgBr. — 0.1015 g Sbst.: 0.0464 g CoSO_4 . — 0.1292 g Sbst.: 69.0 ccm N (16° , 729.5 mm). — 0.1089 g Sbst.: 0.1204 g AgBr. — 0.1108 g Sbst.: 16.9 ccm N (19° , 711 mm). — 0.1032 g Sbst.: 0.0471 g CoSO_4 .



Ber. Co 17.35, Br 47.03, N 16.47.

Gef. » 17.40, 17.87, » 46.76, 47.04, » 16.70, 16.70.

Rohes Octammin-diolnitrat wurde durch Verreiben mit Chlorammonium und wenig Wasser in Chlorid umgewandelt. Das umgefällte Chlorid zeigte Farbe und Eigenschaften von Octammin-diolchlorid und gab durch Spaltung mit bei 0° gesättigter Salzsäure Diaquotetramminkobaltchlorid $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ und Violeochlorid $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. O. de Vries, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meines besten Dank aus.

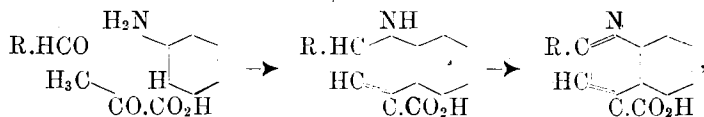
Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1908.

606. W. Borsche: Über die Synthese α -substituierter Cinchoninsäuren nach Döbner.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1908.)

Wenn man ein primäres, aromatisches Amin mit freier Orthostellung unter geeigneten Bedingungen mit Brenztraubensäure und einem Aldehyd zusammenbringt, so kann die Reaktion zwischen diesen drei Komponenten, wie bereits Döbner¹⁾ beobachtet hat, in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Entweder vereinigt sich ein Molekül Brenztraubensäure mit einem Molekül Aldehyd und einem Molekül desamins unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zu einer α -substituierten Dihydrocinchoninsäure, die sich dann spontan zur Cinchoninsäure oxydiert:



oder es reagiert ein Molekül Brenztraubensäure mit einem Molekül Aldehyd und zwei Molekülen Base unter Austritt von drei Molekülen Wasser und Bildung von Verbindungen, die von ihrem Entdecker

¹⁾ Ann. d. Chem. **242**, 265 ff. [1887].