

schlugen fehl; es wurde niemals ein höher schmelzendes Produkt beobachtet.

Die Darstellung des 1-Chlor-2-phenyl-4'-brom-cumaron s erfolgte genau, wie angegeben, aus dem bromierten Lacton. Der Körper bildet lange, glänzende Nadeln vom Schmp.  $119^{\circ}$  aus verdünntem Alkohol. Ansbeute ca. 60 %.

0.2861 g Sbst.: 0,3089 g AgCl + AgBr = 0.1355 g AgCl, 0.1734 g AgBr.

$C_{14}H_8OClBr$ . Ber. Cl 11.52, Br 26.01.

Gef. > 11.70, > 25.76.

Das mit Hilfe von Phosphortribromid oder -pentasulfid gewonnene 2-Phenyl-4'-brom-cumaron bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, lange, verfilzte Nadeln vom Schmp.  $38^{\circ}$ , die sich mit konzentrierter Schwefelsäure prachtvoll orangerot färben. Ausbeute ca. 20 % der Theorie.

0.2120 g Sbst.: 0.4775 g  $CO_2$ , 0.0646 g  $H_2O$ . — 0.1625 g Sbst.: 0.1109 g AgBr.

$C_{14}H_8OBr$ . Ber. C 61.54, H 3.29, Br 29.28.

Gef. > 61.41, > 3.34, > 29.04.

Auch hier war es nicht möglich, die durch Phenylwanderung entstehende 1-Phenylverbindung zu isolieren.

Rostock, im Juni 1911.

#### 245. Arthur Rosenheim und A. Garfunkel: Zur Kenntnis der Kobaltinitrite.

(Eingeg. am 20. Juni 1911; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung der komplexen Kobaltinitrite fanden A. Rosenheim und I. Koppel<sup>1)</sup> eine Reihe von Salzen, die weniger als sechs Nitritgruppen im komplexen Anion enthielten. Da in Bestätigung der Wernerschen Theorie alle bisher untersuchten Komplexverbindungen des dreiwertigen Kobalts sechs Gruppen um das Zentralatom »koordiniert« enthalten, so mußten in diesen Anionen Sauerstoffatome, Hydroxylgruppen oder Wassermoleküle die an der Zahl sechs fehlenden Nitritgruppen ersetzen. Die Untersuchung solcher hydroxylhaltigen komplexen Anionen, von denen bisher nur wenige bekannt sind<sup>2)</sup>, ist für die Kenntnis der Komplexverbindungen von wesentlichem Interesse.

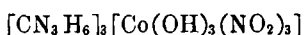
<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 17, 35 [1898].

<sup>2)</sup> Vergl. Z. a. Ch. 65, 173 [1909].

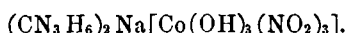
Neuerdings haben K. A. Hofmann und K. Buchner<sup>1)</sup> zwei Salze eines Kobalt-3-hydroxo-3-nitrit-Anions dargestellt, ohne die Beziehung dieser Verbindungen zu den oben erwähnten festzustellen, eine Lücke, zu deren Ausfüllung die folgende Untersuchung unternommen wurde. Es gelang hierbei nachzuweisen, daß alle diese Salze derselben Körperklasse angehören, und es wurde die Existenz zweier isomeren Kobalt-3-hydroxo-3-nitrite sehr wahrscheinlich gemacht, eine Isomerieart, die nach der Wernerschen Theorie existieren mußte, die aber, soweit uns bekannt ist, bisher noch in keinem Falle experimentell realisiert werden konnte. Ferner wurde bei diesen Versuchen eine neue Verbindungsreihe, die Kobalt-2-acetylacetonato-2-nitrite, dargestellt.

### I. Kobalt-3-hydroxo-3-nitrite.

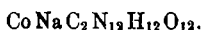
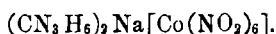
K. A. Hofmann und K. Buchner haben durch Zusatz von Guanidiniumcarbonat zu einer gemischten Lösung von Kobaltsulfat, Natriumnitrit und Essigsäure zwei Verbindungen erhalten: ein in roten Nadeln krystallisierendes, in Wasser mit rosa Farbe lösliches Kobalt-3-guanidinium-3-hydroxo-3-nitrit:



und ein in großen granatroten Prismen krystallisierendes, in Wasser mit bräunlich gelbroter Farbe lösliches natriumhaltiges Salz:



Wir gingen bei der Darstellung dieser Verbindungen direkt von konzentrierten Lösungen von reinem Kobalt-3-natrium-6-nitrit aus, was den Vorteil gegenüber der obigen Methode hat, daß die Lösungen nicht so natriumhaltig sind und die Salze daher leichter gereinigt werden können. Wurde einer konzentrierten Lösung von 1 Mol.  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ , 1 Mol. Guanidiniumcarbonat zugesetzt, so krystallisierten beim Stehen über Schwefelsäure aus der braungelben Lösung große bernsteingelbe Tafeln aus, die aus Wasser unzersetzt umkrystallisiert wurden. Das Salz war ein Kobalt-6-nitrit:



Ber. Na 4.84, Co 12.40, N 35.40, N (aus  $\text{NO}_2$ ) 17.70.

Gef. » 4.66, 4.59, » 12.35, 12.20, » 35.02, 35.08, » » » 17.29.

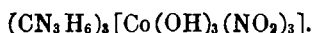
Der Gesamtstickstoff wurde nach Dumas, der Nitritstickstoff durch Kochen der Substanz mit Harnstoff<sup>2)</sup> bestimmt.

Das Salz gibt in Wasser eine braungelbe, auch in der Wärme ganz beständige Lösung und zeigt alle Reaktionen der Kobalt-6-nitrite.

<sup>1)</sup> B. 42, 3389 [1909].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 17, 39 [1896].

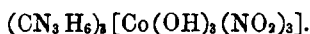
Setzt man zu einer Lösung von 1 Mol.  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  etwa 3 Mol. Guanidiniumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur zu, so nimmt die Flüssigkeit eine tiefrote Farbe an und liefert beim Einengen über Schwefelsäure zunächst große, granatrote, glänzende Krystalle, die in allen Eigenschaften mit dem zweiten der von Hofmann und Buchner beschriebenen Salze übereinstimmen. Nur erschien uns die Farbe der wäßrigen Lösung ausgesprochen tiefrot, nicht »bräunlich-gelbrot«. Die Verbindung wurde aus kaltem Wasser umkrystallisiert und war dann, abweichend von dem Befund von Hofmann und Buchner, natriumfrei<sup>1)</sup>.



$\text{CoC}_3\text{N}_{12}\text{H}_2\text{O}_9$ . Ber. Co 13.78, C 8.41, N 39.37, N (aus  $\text{NO}_2$ ) 9.84.  
Gef. » 13.87, 13.54, » 8.21, » 39.65, » » » 9.70, 9.65.

Die wäßrige Lösung der Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur durchaus beständig und zersetzt sich erst beim Kochen unter Abscheidung von Kobaltioxyd. Um einwandfrei nachzuweisen, daß die Verbindung natriumfrei sei, haben wir gewogene größere Mengen des Salzes mit Schwefelsäure abgeraucht, das Kobaltsulfat mit dem eventuell vorhandenen Natriumsulfat zur Wägung gebracht und dann den Kobaltgehalt des Sulfates elektrolytisch bestimmt.

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung, teilweise auch neben derselben, schieden sich schöne, dunkelziegelrote Nadeln in großer Menge aus. Dieses Salz, das leichter löslich war als das erstere, stimmte in allen äußeren Eigenschaften mit dem ersten der beiden von Hofmann und Buchner beschriebenen Verbindungen überein. Die Analyse führte hier in Übereinstimmung mit Hofmann und Buchner zu der Formel:



$\text{CoC}_3\text{N}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_9$ . Ber. Co 13.78, N 39.37, N (aus  $\text{NO}_2$ ) 9.84.  
Gef. » 13.58, 13.64, » 39.50, » » » 9.62, 9.55.

Hiernach sind diese beiden Verbindungen gleich zusammengesetzt. Sie unterscheiden sich, abgesehen von ihren äußeren Eigenschaften, durch ihre Löslichkeit, die noch exakter zu bestimmen ist, und einige Fällungsreaktionen. Da mithin bloßer Dimorphismus ausgeschlossen ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß hier Stereoisomerie vorliegt; denn nach dem Wernerschen Oktaederschema müssen bei Koordinationsverbindungen mit sechs koordinierten

<sup>1)</sup> Hr. Hofmann hat, wie er uns privatim mitteilt, unser Resultat bestätigen können. Arbeitet er jedoch in der früher von ihm angewandten natriumreichen Lösung, so erhält er auch jetzt das beschriebene natriumreiche Salz.

Gruppen, von denen drei sich von den anderen unterscheiden, Isomere auftreten können, indem die drei gleichartigen Gruppen entweder die drei Ecken einer Oktaederfläche einnehmen oder nicht. Dieser mögliche Fall ist, wie oben erwähnt, bisher noch nicht experimentell beobachtet; er kann hier vorliegen; doch sind uns gegenwärtig noch keine Wege bekannt, um das Bestehen dieser Isomerie zu beweisen und die Zuerteilung der Konfigurationsformeln an die einzelnen Verbindungen zu ermöglichen.

Versuche über die eventuelle Umwandlung der beiden Isomeren in einander und über ihre relative Beständigkeit stehen noch aus; es scheint, daß bei höherer Temperatur (etwa 30°) die zweite — die roten Krystallnadeln — in größerer Menge entsteht.

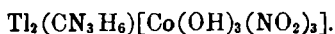
Versetzt man eine wäßrige Lösung der ersteren Verbindung — der granatroten Krystalle — mit einer Lösung von Thallonitrat, so fällt sofort ein sehr schwer löslicher, mikrokristallinischer, zinnoberroter Niederschlag aus. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab die Formel:



Co Tl<sub>2</sub> N<sub>3</sub> H<sub>4</sub> O<sub>9</sub>. Ber. Co 8.98, Tl 62.11, N 5.09.  
Gef. » 8.80, » 61.05, 60.93, » 5.15.

Das Salz ist sehr beständig und wird selbst durch siedendes Wasser nicht zersetzt.

Behandelt man in derselben Weise eine Lösung des zweiten Guanidiniumsalzes — hellrote Nadeln — mit Thallonitrat, so bleibt die Lösung zunächst klar und gibt erst nach einigen Minuten glänzende braunrote Krystallnadeln. Auch diese wurden über Schwefelsäure getrocknet und ergaben bei der Analyse die Formel:

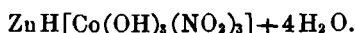


Co Tl<sub>2</sub> CN<sub>6</sub> H<sub>9</sub> O<sub>9</sub>. Ber. Co 8.44, Tl 57.08, N 11.78.  
Gef. » 8.50, » 56.50, » 11.52, 11.35.

Dieses Salz ist in Wasser viel löslicher als das zinnoberrote Salz; die wäßrige Lösung scheidet jedoch beim Kochen Kobaltioxyd ab. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Essigsäure und erwärmt, so fällt die zinnoberrote guanidinfreie Verbindung aus.

Rosenheim und Koppel haben ein Zinksalz beschrieben, das den Analysenresultaten nach — die Formel wurde damals dualistisch angegeben als 2ZnO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11H<sub>2</sub>O — offenbar zu der Gruppe der Kobalt-3-hydroxo-3-nitrite gehört. Wir haben diese Verbindung nach den früheren Angaben dargestellt: durch Einleiten nitroser Gase, entwickelt aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, in eine wäßrige Sus-

pension von je 1 Mol. frisch gefällten Kobaltcarbonats und Zinkcarbonats unter äußerer Kühlung und häufigem Umschütteln, erhält man eine tief purpurrote Lösung. Diese gibt beim Einengen über Schwefelsäure im Vakuum aus sirupöser Lauge große purpurrote Prismen, die durch Zentrifugieren getrocknet wurden. Die Analyse führte in Übereinstimmung mit den früheren Resultaten — es wurde jetzt nur 1 Mol. Wasser mehr gefunden — zu der Formel:



$\text{CoZnN}_3\text{H}_{12}\text{O}_{13}$ . Ber. Co 15.32, Zn 16.99, N 11.00.  
Gef. » 15.82, 15.95, » 16.69, 16.40, » 10.80, 10.72.

Das Salz ist in Wasser und in absolutem Alkohol leicht löslich, kann aber aus beiden Lösungen nicht wieder erhalten werden, da sie sich zersetzen. Auch in trockenem Zustande gibt es bald salpetrige Säure ab und verwittert.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes mit Thallionitrat, so scheidet sich sofort das zinnoberrote Thalliumsalz ab.

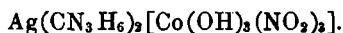
$\text{CoTl}_2\text{N}_3\text{H}_4\text{O}_9$ . Ber. Co 8.98, Tl 62.11.  
Gef. » 8.55, » 61.05.

Dadurch ist der Beweis geführt, daß das Zinksalz derselben Verbindungsklasse angehört, wie die von Hofmann und Buchner beschriebenen Guanidiniumsalze.

Durch Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Zinksalzes erhält man, wie schon Rosenheim und Koppel fanden, ein krystallinisches Silbersalz. Dieses ist übereinstimmend mit den früheren Analysenresultaten zu formulieren als:

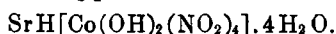


Es ist also ganz analog dem obigen zinnoberroten Thalliumsalze und steht in naher Beziehung zu einem von Hofmann und Buchner beschriebenen Silbersalze:



Als Zwischenglied zwischen den Kobalt-6-nitriten und den oben beschriebenen Kobalt-3-hydroxo-3-nitriten existiert noch eine Reihe von Kobalt-2-hydroxo-4-nitriten. Rosenheim und Koppel haben die Existenz einer Reihe dieser Salze sehr wahrscheinlich gemacht; jedoch kann man in reinem Zustand nur das Strontiumsalz darstellen. Wir haben dieses Salz in ganz analoger Weise, wie das oben beschriebene Zinksalz gewonnen. Es krystallisiert in granatroten kleinen Prismen, ist in Wasser löslich, jedoch sowohl in der Lösung wie in festem Zustande recht unbeständig, da es salpetrige Säure abgibt. Die

Analyse führte in vollständiger Übereinstimmung mit den Resultaten von Rosenheim und Koppel zu der Formel:



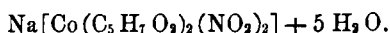
$\text{CoSrN}_4\text{H}_{11}\text{O}_{14}$ .	Ber. Co 13.48,	Sr 20.06,	N 12.82.
	Gef. » 13.60, 13.70,	» 19.83, 19.70,	» 12.75, 12.65.

## II. Kobalt-2-acetylacetonato-2-nitrite.

In dem Bestreben, die nicht sehr rationelle Darstellungsweise der Kobalt-3-hydroxo-3-nitrite zu verbessern und insbesondere andere Metallsalze dieser Reihe zu erhalten, wollten wir die Salze sehr schwacher, leicht hydrolytisch abspaltbarer Säuren auf Kobalt-3-natrium-6-nitrit einwirken lassen. Wir verwendeten zu diesem Zwecke unter anderem Metallacetylacetonate<sup>1)</sup> und erreichten hierbei allerdings nicht die beabsichtigte Wirkung, fanden aber, daß man so eine andere Verbindungsklasse erhält, Salze eines einwertigen komplexen Anions, die in mehrfacher Hinsicht theoretisches Interesse hat.

Behandelte man eine konzentrierte Lösung von Kobalt-3-natrium-6-nitrit in der Kälte mit einem Metallacetylacetonat, indem man sie einfach mit dem Salze verrieb, so ging die ursprünglich braungelbe Farbe des 6-Nitrites in purpurrot über, und aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Stehen rote Nadeln aus. Da diese keines der angewendeten Schwermetalle, sondern nur Natrium enthielten, wurde zur Darstellung der Verbindung folgendermaßen verfahren.

Aus 8 g Acetylaceton und 3.2 g Natriumhydroxyd wurde eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumacetylacetonat dargestellt und diese mit einer konzentrierten Lösung von 15 g  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  versetzt. Nach etwa zehn Minuten wurde von einem geringen Rückstande abfiltriert, und nach einigem Stehen an der Luft krystallisierten große Mengen der purpurroten Nadeln aus. Diese wurden aus kaltem Wasser umkrystallisiert; ihre Analyse führte zu der Formel

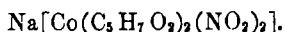


$\text{CoNaC}_{10}\text{N}_2\text{H}_{24}\text{O}_{13}$ .	Ber. Co 12.72,	Na 4.97,	N 6.05.
	Gef. » 12.90, 12.85,	» 4.81, 4.83,	» 6.10, 5.95.
	Ber. C 25.86,	H 5.48, $\text{H}_2\text{O}$ 19.40.	
	Gef. » 26.05, 26.14,	» 5.72,	» 19.18, 19.10.

<sup>1)</sup> Es wurden das bisher unbekannte Zink-acetylacetonat und Cadmium-acetylacetonat durch Einwirkung von Natrium-acetylacetonat auf die Metallsulfate dargestellt. Die Acetylacetonate krystallisieren aus warmem absolutes Alkohol in schönen, weißen Nadeln.

$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ .	Ber. Zn 24.87.	Gef. Zn 24.70.
$\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ .	» Cd 37.26.	» Cd 36.02.

Das Wasser ist in dieser Verbindung als Krystallwasser enthalten und nicht im Anion komplex gebunden. Sie verliert dasselbe beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum schon nach zwei Stunden vollständig, ohne dabei zersetzt zu werden; nur die Farbe der Krystalle wird etwas heller. Demgemäß erhält man die Verbindung auch direkt wasserfrei in dünnen, hellroten Nadeln, wenn man die Lösung bei ca. 30° krystallisieren läßt.



$\text{CoNaC}_{10}\text{N}_2\text{H}_{14}\text{O}_8$ . Ber. Co 15.54, Na 6.07, N 7.40, C 31.68, H 3.72.

Gef. » 15.40, » 6.31, » 7.30, » 31.75, » 4.20.

Von den sechs Koordinationsstellen des dreiwertigen Kobalts sind hiernach vier durch die beiden Acetylaceton-Moleküle besetzt, die einmal durch Hauptvalenzen und dann durch Nebenvalezen gebunden sind. Daß die 1.3-Diketone derartige »innere Komplexsalze« bilden, ist bei einigen Verbindungen des zweiwertigen Platins von A. Werner<sup>1)</sup>, dann an Verbindungen der Halogenide des Siliciums, Zinns und Titans von Rosenheim, Loewenstamm und Singer<sup>2)</sup> und vor allem von W. Dilthey<sup>3)</sup> gezeigt worden; der letztere hat die Konstitution dieser Verbindungen in ausgezeichneter Weise aufgeklärt<sup>4)</sup>. Die dort gemachte Annahme, daß die 1.3-Diketone wahrscheinlich in der Enolform den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metall ersetzen, also hier durch Hauptvalenz binden, dann aber mit dem Ketonsauerstoffatom durch Nebenvalezen eine zweite Koordinationsstelle besetzen, erhält durch die Auffindung der vorliegenden Stoffe eine weitere Stütze. Diese Verbindungen sind ferner Analoga der von Tschugaeff<sup>5)</sup> beschriebenen Kobalt-2-dimethylglyoximin-2-nitrite.

Die wäßrige Lösung des oben beschriebenen Natriumsalzes gibt mit den Salzlösungen einwertiger Elemente, der Alkalien, des Thalliums, Silbers sehr charakteristische, schwer lösliche Niederschläge. Mit anderen Salzen wurden bisher charakteristische Umsetzungsprodukte nicht erhalten.

Das Kaliumsalz scheidet sich quantitativ bei Zusatz von Kaliumchlorid zur verdünnten Lösung des Natriumsalzes in haarfeinen, hellbräunlichroten Nadeln ab.

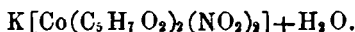
<sup>1)</sup> B. 34, 2584 [1901].

<sup>2)</sup> B. 36, 1838 [1903].

<sup>3)</sup> B. 36, 923, 1595, 3207 [1903]; 37, 588 [1904]; A. 344, 300 [1905].

<sup>4)</sup> Vergl. A. Werner, Neuere Anschauungen a. d. Gebiete d. anorgan. Chem. II. Auflage, S. 240.

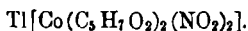
<sup>5)</sup> B. 41, 2231 [1908].



$\text{CoKN}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ . Ber. Co 14.57, K 9.66, C 29.63, H 3.48.  
Gef. » 14.55, » 9.83, » 29.41, » 3.92.

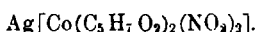
Diesem Kaliumsalz äußerlich gleich sind das Ammonium-, Caesium- und Rubidiumsalz.

Das Thalliumsalz fällt als mikrokrystallinischer, bräunlichgelber Niederschlag aus.



$\text{CoTlN}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ . Ber. Co 10.67, Tl 36.91.  
Gef. » 11.00, » 36.65.

Versetzt man eine verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Silbernitratlösung, so scheidet sich allmählich ein in rotbraunen, glänzenden Nadeln krystallisierendes Silbersalz ab.



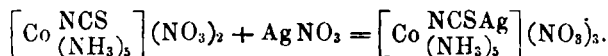
$\text{CoAgN}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ . Ber. Co 13.20, Ag 24.15, N 6.29.  
Gef. » 13.05, » 23.90, 23.85, » 6.31.

Wendet man aber eine gesättigte Lösung des Natriumsalzes an, der man eine konzentrierte Silbernitratlösung zusetzt, so fällt sofort ein dunkelgelber Niederschlag aus.



$\text{CoAg}_2\text{N}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ . Ber. Co 9.66, Ag 35.33, C 19.64, H 2.31, N 6.89.  
Gef. » 9.91, 10.05, » 35.34, 35.40, » 19.80, » 2.24, » 7.00.

Die ungezwungene Auslegung dieser Verbindung im Sinne der Wernerschen Theorie macht einige Schwierigkeiten. Werner führt zwar zahlreiche Komplexverbindungen mit koordinativ gesättigten Kationen an, die Salz-moleküle addieren<sup>1)</sup> und ordnet sie seinen Anschauungen ein, z. B.



Diese Annahmen lassen sich aber unseres Erachtens auf dieses komplexe Anion nicht ohne weiteres übertragen; man müßte annehmen, daß eins der Acetylaceton-Radikale nur eine Koordinationsstelle besetzte, was bei der Beständigkeit des Kobalt-2-acetylacetonato-2-nitrit-Anions wenig wahrscheinlich ist. Die mögliche Annahme, daß dieses Salz nicht einen dritten Nitritrest, sondern einen Nitratrest — aus der Fällung mit Silbernitrat in konzentrierter Lösung — enthielt, wurde dadurch widerlegt, daß der Stickstoffgehalt durch Kochen mit Harstoff ermittelt wurde.

Wird eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes  $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$  zum Sieden erhitzt, so scheiden sich braune, flockige Zersetzungs-

<sup>1)</sup> »Neuere Anschauungen« usw., II. Auflage, S. 181 u. ff.



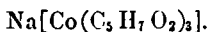
produkte und daneben tiefdunkelgrüne Krystalle ab. Die letzteren sind in Äther löslich und erwiesen sich daraus umkrystallisiert als das zuerst von Urbain und Debierne<sup>1)</sup> erhaltene Kobaltiacetylacetonat, das man so in großen Mengen darstellen kann. Schmp. 240°.



$\text{CoC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$ . Ber. Co 16.58, C 50.58, H 5.90.

Gef. » 16.49, » 50.71, » 5.75.

Setzt man zu einer Lösung, aus der das Natriumsalz,  $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$ , auskrystallisiert ist, weiter Natriumacetylacetonat hinzu, so erstarrt nach einiger Zeit die Lösung zu einem Gemenge von feinen Nadeln, die man am besten nach folgender Vorschrift erhält. Zu einer konzentrierten Lösung von 1 Mol.  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  setzt man 1 Mol. Natriumacetylacetonat. Nach dem Auskrystallisieren des oben beschriebenen Natriumsalzes gibt man zur Lauge noch 2 Mol. Acetylacetonat. Die Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei, den man absaugt, durch Waschen mit kaltem Wasser von geringen Mengen des roten Salzes befreit und dann trocknet. Die Verbindung besteht aus hellrosa gefärbten, haarfeinen Nadeln, ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich und unterscheidet sich dadurch von dem ihr äußerlich gleichen, aber in Alkohol sehr leicht löslichen Kobaltoacetylacetonat,  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ . Die Analyse zeigte, daß ein Acetylacetonat des zweiwertigen Kobalts vorliegt.



$\text{CoNaC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$ . Ber. Co 15.57, Na 6.08, C 47.49, H 5.58.

Gef. » 15.72, 15.86, » 6.01, 5.93, » 47.28, » 5.82.

Es sei noch hervorgehoben, daß diese Verbindung die Farbreaktion des Acetylacetons mit Eisenchlorid gibt, während diese bei den Lösungen der oben beschriebenen komplexen Kobalt-2-acetylacetonato-2-nitriten ausbleibt.

Andere 1,3-Diketone, wie Benzoylacetone, sowie Acetessigester, bilden, wie zu erwarten war und wie uns vorläufige Versuche bestätigt haben, schön krystallisierende komplexe Kobaltverbindungen, die den oben beschriebenen offenbar analog sind.

Berlin, 8. Juni 1911. Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

<sup>1)</sup> C. r. 129, 304 [1899].