

Name	Mol.-Kupplungs- wärme	Kupplungswärme für eine Diazogruppe
Anilin	30.65 K	30.65 K
<i>p</i> -Toluidin	29.12 »	29.12 »
<i>o</i> -Toluidin	29.88 »	29.88 »
Benzidin	59.83 »	29.97 »
Dianisidin	60.56 »	30.28 »
α -Naphthylamin	32.49 »	32.49 »

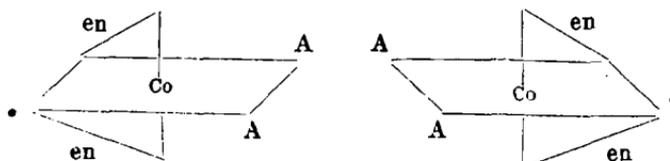
Die scheinbare Konstanz der Kupplungswärme wird aufgehoben, wenn wir die Korrekturen für die Differenzen zwischen der Neutralisationswärme der Diazoniumbasen und des Natriumhydrats einführen.
Kiew, Polytechnikum, August-Dezember 1910.

317. A. Werner: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. II

(Eingegangen am 28. Juli 1911.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ ist an den 1.2-Chloro-ammin- und 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalzen gezeigt worden, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]$ in optisch entgegengesetzt aktiven Spiegelbildisomeren bestehen.

In dieser Mitteilung soll nun die Frage behandelt werden, ob sich auch Verbindungen mit komplexen Radikalen $[\text{A}_2\text{Co en}_2]$, in denen die beiden Gruppen A in *cis*-Stellung zu einander stehen, in optisch-aktive Spiegelbildformen spalten lassen. Betrachtet man nämlich die Konfigurationsformel eines solchen Radikals, so ergibt sich, daß Bild und Spiegelbild nicht deckbar sind:



Dieser Fall ist prinzipiell verschieden von dem in der ersten Mitteilung betrachteten. Bei den Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]$ sind nämlich in der Konfigurationsformel zwei Tetraeder mit vier verschiedenen Gruppen (Co, A, B und en) enthalten, die nicht Bild und Spiegelbild sind, weil die beiden Äthylendiamine in den

¹⁾ B. 44, 1887 [1911].

beiden Tetraedern verschiedene räumliche Orientierung haben (das eine liegt in derselben Ebene mit A, das andere in derselben Ebene mit B). Dies trifft bei Verbindungen mit komplexen Radikalen $[A_2 Co en_2]$ nicht mehr zu. Von einem asymmetrischen Kobaltatom kann in diesem Fall somit nicht mehr gesprochen werden; es liegt vielmehr, weil die im Verhältnis von Bild und Spiegelbild zueinander stehenden komplexen Radikale keine Symmetrieebene haben, eine Art von Molekülasymmetrie vor. Da die Oktaederformel noch andere Molekülasymmetrien voraussehen läßt, so möchte ich die hier erläuterte als Molekülasymmetrie I bezeichnen. Diese Molekülasymmetrie ist einfacher als die bei den Kohlenstoffverbindungen nachgewiesene, weil am Kobalt nur zwei verschiedene Gruppen, Äthylendiamin und A, gebunden sind.

Es war nun theoretisch wichtig, festzustellen, ob es bei Verbindungen mit Molekülasymmetrie I möglich ist, die Spiegelbildisomeren zu isolieren, und ob sich solche Isomere auch durch entgegengesetzte optische Aktivität von einander unterscheiden. Ich habe deshalb Spaltversuche in der 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-Reihe $\left[\begin{matrix} (1) O_2 N \\ (2) O_2 N \end{matrix} Co en_2 \right] X$ (Flavoreihe) durchgeführt. Diese haben ergeben, daß sich die Spaltung in der Tat durchführen läßt und daß die Spiegelbildisomeren optisch-aktiv sind und entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen zeigen.

Um die aus der Oktaederformel sich ergebende Folgerung zu prüfen, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen $[A_2 Co en_2]$, in denen sich die beiden A in *trans*-Stellung befinden:



keine Spiegelbildisomerie zeigen können, haben wir auch die der Flavoreihe stereoisomere 1.6-Dinitrosalz-Reihe (Äthylendiamin-crocoosalze) in derselben Weise zu spalten versucht. Trotzdem wir ein prachtvoll krystallisierendes Camphersulfonat isolieren konnten, war das Ergebnis negativ; eine Spaltung konnte, in Übereinstimmung mit der Theorie, nicht erzielt werden.

Bei der Spaltung der Flavosalze ist folgende interessante, neue Analogie zwischen optisch-aktiven Kobalt- und Kohlenstoffverbindungen aufgefunden worden. Führt man bei Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Spaltversuche mit *d*- α -Bromcamphersulfonsäure

durch, so erhält man als schwerer lösliche Salze diejenigen der Linksbasen (z. B. Tetrahydrochinaldin und Tetrahydro-*p*-toluchinaldin), während sich mit Camphersulfonsäure die Salze der *d*-Formen als schwer löslich abscheiden (Iso- α -phenyl- α -methyl-piperidin). Ähnliches findet nun bei der 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-Reihe statt, nur daß die Löslichkeitsverhältnisse entgegengesetzt sind. Mit Camphersulfonsäure gibt das *l*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt-Radikal ein schwer lösliches Salz, während das Salz des *d*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt-Radikals sehr leicht löslich ist. Umgekehrt verhält sich α -Bromcamphersulfonsäure; *d*-bromcamphersulfonsaures *d*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt ist schwer löslich, während *d*-bromcamphersulfonsaures *l*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt sehr leicht löslich ist.

Die aktiven 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-Salze sind durch eine ganz hervorragende anomale Rotationsperspersion ausgezeichnet. Während nämlich die Polarisationssebene der Fraunhoferschen *D*-Linie (Natriumlicht) eine sehr starke Drehung erfährt, wird die Polarisationssebene der *C*-Linie kaum oder überhaupt nicht beeinflusst. Diese Anomalie tritt recht auffallend bei der Beobachtung der Drehung im Halbschattenapparat bei weißem Licht (Nernst-Lampe) zutage, indem die Felder ganz verschiedene Farben haben. Bei der Linksform sind bei dreiteiligem Gesichtsfeld die hellen Seitenfelder rein gelb und das dunklere Mittelfeld orange, bei der Rechtsform dagegen die dunkleren Seitenfelder orange und das Mittelfeld rein gelb. Die Einstellung auf gleiche Helligkeit ist deshalb schwierig, immerhin gelingt sie bei einiger Übung annäherungsweise. Wir haben vorderhand die Drehung für Natriumlicht bestimmt, behalten uns aber vor, die Abhängigkeit der Drehung von der Lichtgattung genauer zu verfolgen. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht der bei 1-prozentigen Lösungen der verschiedenen Salze beobachteten spezifischen Drehungswerte für Natriumlicht:

Chlorid	$[\alpha]_D = \begin{matrix} + 49^\circ \\ - 50^\circ \end{matrix}$	Bromid	$[\alpha]_D = \begin{matrix} + 42.5^\circ \\ - 44.0^\circ \end{matrix}$
Jodid	$[\alpha]_D = \begin{matrix} + 34^\circ \\ - 35^\circ \end{matrix}$	Nitrat	$[\alpha]_D = \begin{matrix} + 41.5^\circ \\ - 41.5^\circ \end{matrix}$
Perchlorat	$[\alpha]_D = \begin{matrix} + 39^\circ \\ - 39.5^\circ \end{matrix}$	Sulfat	$[\alpha]_D = \begin{matrix} + 45^\circ \\ - 45^\circ \end{matrix}$
<i>d</i> -Flavo- <i>d</i> -bromcamphersulfonat . . .	$[\alpha]_D = + 66^\circ$	<i>l</i> -Flavo- <i>d</i> -camphersulfonat	$[\alpha]_D = - 16^\circ$

Die beobachteten spezifischen Drehungswerte sind somit von derselben Größenordnung wie diejenigen der aktiven Chloro-ammin- und Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze.

Für die molekularen Drehungen berechnen sich folgende Werte:

Chlorid . . .	$[M]_D = \pm 153^\circ$	Nitrat . . .	$[M]_D = \pm 136^\circ$
Bromid . . .	$[M]_D = \pm 151^\circ$	Sulfat . . .	$[M]_D = \pm 143^\circ$
Jodid . . .	$[M]_D = \pm 139^\circ$	Perchlorat . . .	$[M]_D = \pm 144^\circ$

Bei der Verdünnung, bei der wir die Beobachtungen durchgeführt haben, macht sich also jedenfalls noch ein Einfluß des Anions auf die Größe des Drehungsvermögens geltend.

Wir haben auch die Löslichkeiten der aktiven und inaktiven Salze verglichen und dabei recht große Unterschiede festgestellt. Die beobachteten Löslichkeiten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

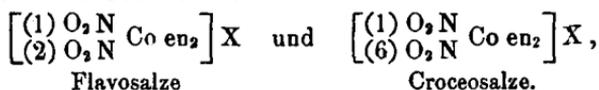
Löslichkeit in 100 ccm Wasser.

Salze	Temperatur	d-Form g	l-Form g	racemische Form g	1.6-Dinitrosalze g
Nitrat	22°	4.86	4.17	1.2	2.202
Jodid	22°	0.49	0.46	0.56	2.652
Sulfat	28°	1.68	1.71	2.55	—

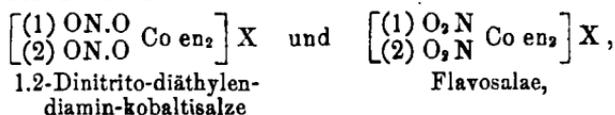
Daraus ergibt sich, daß die Löslichkeitsunterschiede bei den aktiven und den racemischen Salzen sowohl der Richtung als der absoluten Größe nach sehr verschieden sind.

Als wichtigste Resultate der vorliegenden Arbeit seien hervorgehoben: 1. Der Nachweis, daß es Kobaltverbindungen gibt, welche die Erscheinungen der Molekülasymmetrie zeigen, und daß diese Verbindungen in entgegengesetzt optisch-aktiven Isomeren bestehen. Wenn sämtliche Möglichkeiten für das Auftreten optisch-aktiver Verbindungen von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zusammengefasst werden sollen, so muß somit auf den ursprünglichen Pasteurschen Satz von den Molekülen ohne Symmetrieebene zurückgegriffen werden. 2. Der Nachweis, daß sich die *trans*-Verbindungen, deren Molekülbau nach der Oktaederformel keine Spiegelbildisomerie erwarten läßt, praktisch nicht in optische Isomere spalten lassen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die nun durchgeführte Spaltung der 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltisalze in optische Isomere unsere Kenntnis der bei Diacido-diäthylendiamin-kobaltisalzen möglichen Isomerieerscheinungen in erwünschter Weise ergänzt. Wir kennen nun folgende Isomerieerscheinungen:

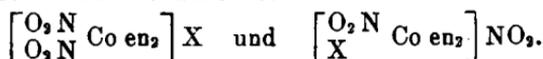
1. *cis-trans*-Isomerie:

2. Salz-Isomerie:



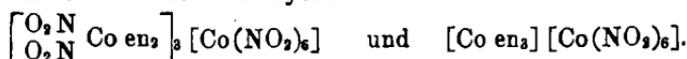
und ebenso 1.6-Dinitrito-diäthylendiamin-kobaltisalze und Croceosalze.

3. Ionisations-Metamerie:

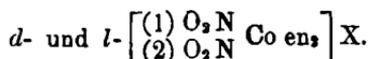


X kann Cl, Br, SCN usw. sein.

4. Koordinations-Polymerie:



5. Spiegelbild-Isomerie:



Experimenteller Teil.

Darstellung und Eigenschaften der racemischen 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltisalze habe ich gemeinschaftlich mit Ed. Humphrey¹⁾ vor längerer Zeit beschrieben; gleichzeitig wurden auch die 1.6-Dinitrosalze beschrieben. Wir haben die Darstellungsmethode dieser Verbindungen seither sehr vereinfacht, so daß sie nun zu den am leichtesten zugänglichen Kobaltammoniakten gehören.

Darstellung der inaktiven 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltisalze.

Die 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltisalze sind nach folgender Methode aus Kaliumkobaltnitrit und 10-prozentigem Äthylendiamin sehr leicht zu erhalten. 20 g Kaliumkobaltnitrit werden mit 48 g Äthylendiamin (10-proz.) auf freier Flamme bis zum Eintreten der Reaktion, die sich durch Aufschäumen bemerkbar macht, erhitzt. Die entstandene dunkelbraune Lösung wird von unverändertem Kaliumkobaltnitrit abfiltriert und scheidet beim Erkalten das 1.2-Dinitro-nitrit in braungelben Krystallen ab. Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man zunächst noch reines 1.2-Dinitrosalz, dann ein Gemisch von diesem und 1.6-Dinitrosalz, die man durch fraktionierte

¹⁾ B. 34, 1720 [1901].

Krystallisation trennen kann. Die konzentrierte Lösung des Gemisches scheidet beim langsamen Abkühlen zuerst 1.2-Dinitrosalz in braunen Nadeln und kleinen hellgelben Krystallen ab und dann das 1.6-Salz in großen, schieferartig über einander gelagerten, braunen Tafeln, die an der Luft verwittern. Durch Versetzen der heißen Lösung der Dinitronitrite mit Jodnatrium erhält man die entsprechenden Jodide, die sich krystallinisch abscheiden.

Spaltung der 1.2-Dinitroreihe mit Hilfe der campher- und bromcampher-sulfonsauren Salze.

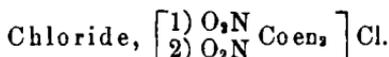
40 g Jodid werden zu einer heißen Lösung von 34.2 g campher-sulfonsaurem Silber in 200 ccm Wasser gegeben. Es scheidet sich ein Gemisch von Jodsilber und camphersulfonsaurem 1.2-Dinitrosalz aus, von dem man abzieht. Die Lösung liefert beim Erkalten verfilzte, hellgelbe Nadeln, die aus einem partiellen Racemat bestehen. Das Gemisch von Silberjodid und camphersulfonsaurem Dinitrosalz wird mit 400 ccm Wasser ausgekocht, die abfiltrierte Lösung auf die Hälfte konzentriert und dann zur Krystallisation gestellt.

Sie scheidet beim Erkalten *d*-camphersulfonsaures *l*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt in langen, bräunlichgelben, flachen, nadeligen Krystallen ab. Die weitere Verarbeitung erfolgt nun in der Weise, daß man in der Mutterlauge vom *d*-camphersulfonsauren *l*-Dinitrokobalt das aus den 200 ccm Lösung abgeschiedene partielle Racemat auflöst und diese Lösung etwas konzentriert. Sie scheidet beim Erkalten wieder *l*-Dinitro-kobalt-*d*-camphersulfonat ab. Man filtriert es ab und dämpft die Lauge ein, bis sie beim Abkühlen kein *l*-Dinitrosalz, sondern partielles Racemat abscheidet, und vereinigt sie dann mit der früheren Mutterlauge. Konzentriert, gibt diese partielles Racemat, welches wieder aus heißem Wasser umkrystallisiert wird, wobei eine neue Portion von *l*-Dinitrosalz erhalten wird. Die Laugen werden wieder vereinigt und dieselben Operationen solange durchgeführt, bis die Ausbeute an *l*-Dinitrosalz etwa 20 g beträgt.

Nun wird durch Zusatz von Jodkalium zur Mutterlauge das Jodid ausgefällt und dieses durch Umsatz mit der berechneten Menge *d*-bromcamphersulfonsaurem Silber in *d*-Bromcamphersulfonat übergeführt. Aus der heißen Lösung scheidet sich das *d*-bromcamphersulfonsaure *d*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt in braunen, nadeligen Krystallen ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ist das Salz rein.

Zur Darstellung der aktiven Salze der optisch-isomeren Reihen wurden die heißen konzentrierten Lösungen der campher- und bromcamphersulfonsauren Salze mit einem Überschuß von Jodnatrium ver-

setzt, wobei die Jodide als braune Krystallpulver abgeschieden wurden. Aus den Jodiden wurden durch Schütteln ihrer wäßrigen Aufschlämmungen mit gut ausgewaschenem Silberoxyd konzentrierte Lösungen der Basen dargestellt und diese mit den entsprechenden Säuren neutralisiert. Die Salze schieden sich krystallinisch ab und wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert.



Die aktiven Chloride krystallisieren aus heißen, wäßrigen Lösungen in gut ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen mit schiefen Endflächen. Sie unterscheiden sich recht charakteristisch von dem racemischen Chlorid, welches breite, dicke, braune Tafeln bildet, die in vertikaler Richtung tief gestreift sind und manchmal fast senkrechte Durchwachsungen zeigen. Die Farbe der Krystalle der aktiven Formen ist braungelb, diejenige der racemischen intensiv braun. Die Analysen haben ergeben, daß die aktiven Chloride wasserfrei sind wie die racemische Form.

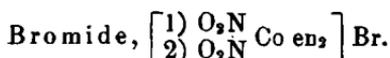
d-Salz: 0.1044 g Sbst.: 0.0526 g CoSO₄. — *l*-Salz: 0.1006 g Sbst.: 0.0514 g CoSO₄.

[(O₂N)₂Coen₂]Cl. Ber. Cl 19.3. Gef. *d*-Salz 19.2, *l*-Salz 19.4.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) *d*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.98^\circ$, $[\alpha]_D = +49^\circ$, $[M]_D = +150^\circ$.

b) *l*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -1.00^\circ$, $[\alpha]_D = -50^\circ$, $[M]_D = -153^\circ$.



Die aktiven Bromide bilden säulenförmige, gut ausgebildete Krystalle, welche im Habitus und in der Farbe den Krystallen der aktiven Chloride gleichen. Das racemische Bromid erscheint in tafelförmig ausgebildeten Krystallen, die denjenigen des Chlorids gleichen, aber viel weniger ausgeprägte Zwillingstreifung zeigen. Die aktiven Bromide sind, wie das racemische, wasserfrei.

d-Salz: 0.1087 g Sbst.: 0.0481 g CoSO₄. — *l*-Salz: 0.1220 g Sbst.: 0.0536 g CoSO₄.

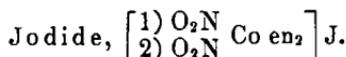
[(NO₂)₂Coen₂]Br. Ber. Co 16.81. Gef. *d*-Salz 16.85, *l*-Salz 16.72.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) *d*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.85^\circ$, $[\alpha]_D = +42.5^\circ$, $[M]_D = +148^\circ$.

b) *l*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.88^\circ$, $[\alpha]_D = -44^\circ$, $[M]_D = -154^\circ$.

Bei weißem Licht sind die dunklen Felder des Gesichtsfeldes orange, die hellen rein gelb. Bei Verwendung des Lichtfilters für Rot¹⁾ war keine Drehung zu beobachten.



Die aktiven Jodide krystallisieren in sehr schön ausgebildeten oktaedrischen Krystallen und unterscheiden sich dadurch charakteristisch von dem inaktiven Jodid, welches meistens nur in feinkrystallinischer Form oder aus verdünnter Lösung in mehr prismatischen Krystallen erhalten wird.

Die aktiven Jodide sind wie das racemische wasserfrei.

d-Salz: 0.1000 g Sbst.: 0.0392 g CoSO₄. — *l*-Salz: 0.1004 g Sbst.: 0.0387 g CoSO₄.

$[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co en}_2]\text{J}$. Ber. Co 14.8. Gef. *d*-Salz 14.92, *l*-Salz 14.7.

Die aktiven Jodide sind in Wasser weniger löslich als das racemische, wie sich aus folgenden Bestimmungen ergibt:

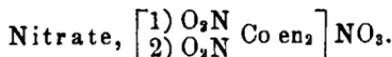
100 ccm Wasser von 22° lösen 0.49 g *d*-Jodid. — 100 ccm Wasser von 22° lösen 0.46 g *l*-Jodid. — 100 ccm Wasser von 22° lösen 0.56 g racemisches Jodid.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) *d*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.68^\circ$, $[\alpha]_D = +34^\circ$, $[M]_D = +135^\circ$.

b) *l*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.70^\circ$, $[\alpha]_D = -35^\circ$, $[M]_D = -139^\circ$.

Bei weißem Licht zeigt sich eine ausgesprochene Verschiedenheit in der Farbe der verschiedenen hellen Felder des Polarisationsapparates.



Die beiden aktiven Nitrate bilden dicke, prismatische bis säulenartige Krystalle, vollständig verschieden von den langen, schräg abgeschnittenen prismatischen Krystallen des racemischen Nitrats, die häufig hohl und durch ihren ausgesprochenen Dichroismus (gelb und braun) charakterisiert sind. Die aktiven Nitrate sind wasserfrei wie das racemische.

d-Salz: 0.1094 g Sbst.: 0.0515 g CoSO₄. — *l*-Salz: 0.1085 g Sbst.: 0.0507 g CoSO₄.

$[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$. Ber. Co 17.8. Gef. *d*-Salz 17.89, *l*-Salz 17.74.

¹⁾ B. 44, 1891 [1911].

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) *d*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.83^\circ$, $[\alpha]_D = +41.5^\circ$, $[M]_D = +138^\circ$.

b) *l*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.83^\circ$, $[\alpha]_D = -41.5^\circ$, $[M]_D = -138^\circ$.

Die aktiven Nitrate sind in Wasser viel leichter löslich als das racemische, worüber folgende Bestimmungen Aufschluß geben.

100 ccm Wasser von 22° lösen 4.36 g *d*-Nitrat. — 100 ccm Wasser von 22° lösen 4.17 g *l*-Nitrat. — 100 ccm Wasser von 22° lösen 1.2 g racemisches Nitrat.



Die aktiven Sulfate krystallisieren in flachen, prismatischen bis tafelförmigen Krystallen, die vielfach schief abgeschnittene Endflächen zeigen, und unterscheiden sich sehr von den langen, seideglänzenden, hellgelben Nadeln des racemischen Sulfats. Die aktiven Sulfate sind, wie das inaktive, wasserfrei.

d-Salz: 0.1048 g Sbst.: 0.0501 g CoSO_4 .

$[(\text{NO}_2)_2\text{Co en}_2]_2\text{SO}_4$. Ber. Co 18.4. Gef. Co 18.21.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) *d*-Form, 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = +0.9^\circ$, $[\alpha]_D = +45^\circ$, $\frac{1}{2}[M]_D = +143^\circ$.

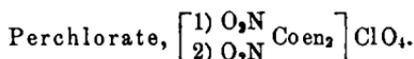
b) *l*-Form, 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = +0.9^\circ$, $[\alpha]_D = +45^\circ$, $\frac{1}{2}[M]_D = -143^\circ$.

Die aktiven Sulfate sind in Wasser viel leichter löslich als das racemische.

100 ccm Wasser von 28° lösen 1.63 g *d*-Sulfat,

100 » » » 28° » 1.71 » *l* » ,

100 » » » 28° » 2.55 » racemisches Sulfat.



Das racemische Perchlorat ist noch nicht beschrieben. Es wird sehr leicht erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung des Nitrats mit Überchlorsäure versetzt und das ausgeschiedene Salz aus konzentrierter wäßriger Lösung mit Überchlorsäure umfällt. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, wird das Salz in rhombischen Blättern von bernsteingelber Farbe erhalten, die häufig in der Längsrichtung einen ziemlich breiten helleren Mittelstreifen erkennen lassen.

0.1006 g Sbst.: 0.0424 g CoSO_4 .

$(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co en}_2\text{ClO}_4$. Ber. Co 15.95. Gef. Co 16.04.

Die aktiven Perchlorate krystallisieren aus heißem Wasser in ganz merkwürdigen Krystallaggregaten, welche aus kurzen, dicken Prismen bis Tafeln bestehen, die, schieferförmig übereinandergelagert, lange spießförmige Gebilde mit tiefen Seiteneinschnitten ergeben.

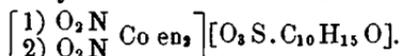
d-Salz: 0.1005 g Sbst.: 0.0416 g CoSO₄. — *l*-Salz: 0.0997 g Sbst.: 0.0416 g CoSO₄.

[(O₂N)₂Coen₂]ClO₄. Ber. Co 15.95. Gef. *d*-Salz 15.8, *l*-Salz 15.9.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

- a) *d*-Form, 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = +0.78^\circ$, $[\alpha]_D = 39^\circ$, $[M]_D = +144^\circ$.
 b) *l*-Form, 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = -0.79^\circ$, $[\alpha]_D = 39.5^\circ$, $[M]_D = -146^\circ$.

1-1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-*d*-camphersulfonat,



Dieses Salz wird durch Umsatz des Jodids mit *d*-camphersulfonsaurem Silber dargestellt. Es ist in kaltem Wasser mäßig löslich, in heißem ziemlich leicht. Aus der wäßrigen Lösung erhält man es in langen, flachen, spießigen Krystallen von goldgelber Farbe und bräunlichem Reflex.

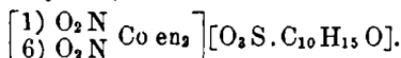
0.1314 g Sbst.: 0.0404 g CoSO₄.

[(O₂N)₂Coen₂][O₃S.C₁₀H₁₅O]. Ber. Co 11.74. Gef. Co 11.70.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;
 $\alpha = -0.32^\circ$, $[\alpha]_D = -16^\circ$, $[M]_D = -80.32^\circ$.

1.6-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-*d*-camphersulfonat,



Das Salz wird aus dem Jodid durch Umsatz mit *d*-camphersulfonsaurem Silber dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert deshalb nur aus ganz konzentrierter wäßriger Lösung. Man erhält dicke, prismatische Krystalle von bernsteingelber bis braungelber Farbe, die mehrere Zentimeter lang werden können.

0.103 g Sbst.: 0.0318 g CoSO₄.

[(O₂N)₂Coen₂][O₃S.C₁₀H₁₅O]. Ber. Co 11.74. Gef. Co 11.75.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;
 Präparat I¹⁾: $\alpha = +0.19^\circ$; Präparat II: $\alpha = +0.19^\circ$; Präparat III: $\alpha = +0.18^\circ$.
 $[\alpha]_D = +9-9.5^\circ$, $[M]_D = +45.2-47.7^\circ$.

¹⁾ Die drei Präparate stammen von verschiedenen Darstellern: I von Hrn. Dr. Larisch, II von Hrn. Dr. Zinggeler und III von Hrn. Dr. Dubsky.

Aus den Camphersulfonaten wurde durch Zusatz von Bromammonium zur konzentrierten Lösung Croceobromid dargestellt, welches sich als vollkommen inaktiv erwies.

d-1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-
d-bromcamphersulfonat.

Das *d*-1.2-Dinitro-*d*-bromcamphersulfonat wird aus dem *d*-Dinitrojodid durch Umsatz mit der berechneten Menge *d*-bromcamphersulfonsaurem Silber erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem bedeutend mehr löslich. Aus der heißen wäßrigen Lösung krystallisiert es in flachen, zentimeterlangen, braungelben Prismen, die schief abgeschnitten sind. In der Farbe ist es braunstichiger als das Camphersulfonat der *l*-Reihe.

0.1026 g Sbst.: 0.0278 g CoSO₄.

[(O₂N)₂Coen₂][O₂S.C₁₀H₁₄OBr]. Ber. Co 10.15. Gef. Co 10.24.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;

$\alpha = +1.32^\circ$, $[\alpha]_D = +66^\circ$, $[M]_D = +383.5^\circ$.

Meinem Assistenten, Hrn. H. Seibt, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.
Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1911.

318. D. Vorländer: Neue Reaktionen des Dicyans und der Acylcyanide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 2. August 1911.)

I. Einwirkung von Dicyan auf Benzol und Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet mit A. Friedberg und Ch. van der Merve.)

Durch Einwirkung von Dicyan auf Benzol bei Rotglut erhielt Merz¹⁾ Benzonitril; und Desgrez²⁾, welcher Dicyan mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zusammenbrachte, beobachtete ebenso eine mit der Chlorierung oder Bromierung zu vergleichende Cyanierung des Benzols unter Bildung von Benzonitril. Unsere Untersuchung hatte dagegen wesentlich abweichende Ergebnisse.

¹⁾ B. 10, 753 [1877].

²⁾ Bl. [3] 18, 735; B. 29, Ref. 185 [1886]; C. 1895, II, 398.