

Kobalt(III)ammin-derivate einiger Reineckesalz-Analoga mit Toluidinen

Von

Csaba Várhelyi, Ion Gănescu und Didina Opreșcu

Aus den Laboratorien für Anorganische Chemie der Universität „Babeș-Bolyai“, Cluj, und der Universität Craiova (Rumänien)

(Eingegangen am 23. Juli 1968)

Es wurden 39 neue Komplexsalze durch doppelte Umsetzung aus wäßrig-alkohol. Lösungen der folgenden Reineckat-Analoga: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-Toluidin})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-Toluidin})_2]^-$ und $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]^-$ und Hexammin-, Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-kobalt(III)-komplexsalze erhalten.

Es wurden in einigen Fällen Abweichungen in physikochemischen Eigenschaften, wie Farbtönung, Kristallform, Löslichkeit und papierchromatographische R_f -Werte, bei den stellungsisomeren Salzen vom Typus: Kation $\cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$ und auch bei den Koordinationsisomerenpaaren: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Toluidin})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$ und $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-Toluidin})_2]$, usw. beobachtet.

Cobalt(III)ammine Derivatives of Some Reineckate Analogues with Toluidines

39 new complex salts were prepared by double conversion of the reineckate analogues $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{o-toluidine})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{m-toluidine})_2]^-$, and $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{p-toluidine})_2]^-$ with the hexamine, monoacido-pentamine and diacido-tetrammine complexes of Co(III). In some of the position and coordination isomers deviations from the standard physico-chemical properties, i. e. color, crystal form, solubility and paper chromatography R_f -values were observed.

Ripán und Mitarb.¹⁻² sowie Várhelyi und Boda³ haben beobachtet, daß die Thiocyanato-chrom(III)-säuren, wie $\text{H}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ und

¹ R. Ripán, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Revue roum. chim. **11**, 473 (1966).

² R. Ripán, Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Revue roum. chim. **11**, 717 (1966).

³ G. Boda, Cs. Várhelyi und L. Bradu, Anal. Univ. din București **14** (1), 69 (1965).

$\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ eine Reihe gut kristallisierender Salze mit Kobalt(III)-amminen bilden. Diese Verbindungen sind im allgemeinen sehr wenig löslich in Wasser. In analytischer Hinsicht haben sie keine Bedeutung wegen der speziellen Synthesebedingungen. Die Komplexsäuren sind aber sehr geeignet für die Abscheidung und Charakterisierung von in Wasser sehr leicht löslichen Komplexen, wie $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{SO}_3]^+$, $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{ phthalat}]^+$, usw.

Diese Kobalt(III)-amin-komplexsalze bilden sich leicht und kristallisieren rasch aus ihren wässrig-alkohol. Lösungen; deshalb werden sie nicht mit den Hydrolysenprodukten der Thiocyanat-chrom(III)-komplexe verunreinigt.

In einer früheren Arbeit⁴ haben wir Substitutionsreaktionen mit entwässertem $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ und aromatischen Aminen (o-, m- und p-Toluidin) ohne Verwendung von Lösungsmitteln durchgeführt und drei neue Komplexanionen: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-Toluidin})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-Toluidin})_2]^-$ und $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]^-$ dargestellt. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Reihe von doppelten Umsetzungsreaktionen mit den Chlorhydraten einiger heterocyclischer Amine bestätigt.

In wässrig-alkohol. Lösung erleiden die $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]^-$ -Ionen einen weitgehenden Hydratationsprozeß. Bei höheren Temperaturen schlägt die anfangs rotviolette Farbe der Lösung innerhalb 5 bis 15 Min. nach Grün um. Dieser Solvolysevorgang verläuft viel schneller als im Falle des Reinecke-Salzes⁵. Sogar die meisten Derivate mit Metallen und Metallaminen, die innerhalb 5 bis 10 Min. aus wässrig-alkohol. Lösungen bei Zimmertemperatur ausfallen, kann man in reinem Zustande erhalten.

Die energetischen Faktoren (Ionenpotentialwert, thermochemische Ionenradien) des Reineckat-Ions und seiner Analoga begünstigen die Bildung von schwerlöslichen Komplexsalzen vom Typus AB bzw. AB_2 , insbesondere mit Metallaminkationen ohne hydrophile Liganden mit thermochemischen Ionenradien: 2,4—2,7 Å⁶.

Auf dieser Grundlage haben wir systematisch eine Reihe doppelter Umsetzungsreaktionen mit Kobalt(III)-amin-kationen und mit Toluidin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$ in wässrig-alkohol. Lösungen durchgeführt und 39 neue Derivate der obenerwähnten Thiocyanatochrom(III)-säuren dargestellt und charakterisiert.

Die dargestellten Komplexsalze sind unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln und lösen sich leicht in einigen polaren organischen Lösungs-

⁴ Cs. Várhelyi und I. Gănescu, *Mh. Chem.* **98**, 472 (1967).

⁵ A. W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3183 (1958).

⁶ K. B. Yatsimirski, *Termohimii kompleksnih soedinenii*, Izdat. Akad. Nauk SSSR, Moskwa (1961), S. 60.

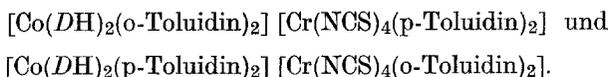
mitteln, wie Aceton, Methyläthylketon, Acetylaceton, Essigester, Dimethylformamid und Pyridin. Ihre Löslichkeit in wässrig-alkohol. Lösungen hängt mit der Natur des Komplextions zusammen.

Diese Verbindungen sind beständig bis 150 oder 200° und zersetzen sich stufenweise bei höheren Temperaturen unter Abgabe von flüchtigen organischen Produkten und Wasser bzw. unter teilweiser Oxydation der organischen Liganden. Das Endprodukt der Pyrolyse ist in allen Fällen ein stöchiometrisches Gemisch von $\frac{1}{3} \text{Co}_3\text{O}_4 + 1\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3$ (bei den Hexamminderivaten), $\frac{1}{3} \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (bei den Monoacido-pentamminderivaten) bzw. $\frac{1}{3} \text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3$ (bei den Diacido-tetrammin-salzen) (um 900—920° C).

Wegen der Koordination der stellungsisomeren Amin-liganden treten bei diesen Verbindungen einige Isomerieerscheinungen auf.

a) Stellungsisomere Komplexsalze vom Typ: Kation · $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-Toluidin})_2]$, Kation · $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-Toluidin})_2]$ und Kation · $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$.

b) Koordinationsisomere vom Typus:



Diese stellungsisomeren und koordinationsisomeren Verbindungen unterscheiden sich voneinander in einigen Fällen in der Kristallform, Farbtonung, Löslichkeit und in den papierchromatographischen R_F -Werten.

Die Unterschiede im R_F -Werte sind hier viel kleiner als im Falle der geometrischen (*cis—trans*) Isomeren⁷⁻⁸.

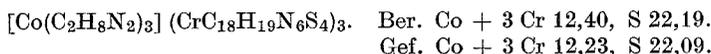
Experimenteller Teil

I. Salze von Hexammin-kobalt(III)-Typ

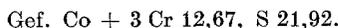
1.—3. $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]_3$

Je 1,8 g $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ (5 mMol) werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 1,3 g Toluidin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$ (2 mMol) in 30 ml Alkohol behandelt. Nach kurzer Zeit wird die ausgeschiedene Kristallmasse auf einer Nutsche abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, dann bei Raumtemp. an der Luft getrocknet.

p-Toluidin-derivat: Dünne, braunrote Blättchen. Ausb. 70% d. Th.



m-Toluidin-derivat: Rotviolette, mikrokristalline Masse. Ausb. 86% d. Th.



⁷ G. Stefanovič und T. Janjič, *Analyt. Chim. Acta* **11**, 550 (1954).

⁸ Y. Yamamoto, A. Nakahara und R. Tsuchida, *J. Chem. Soc. Japan* **75**, 232 (1954); *Chem. Abstr.* **48**, 11 243 h.

o-Toluidin-derivat: Rotviolette, mikrokristalline Masse. Ausb. 85% d. Th.
Gef. Co + 3 Cr 12,46, S 22,32.

4.—5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]_3$

wurden aus 1,3 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3^9$ in 150 ml Wasser und 1,3 g Toluidin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$ in 30 ml Alkohol erhalten.

p-Toluidin-derivat: Rotbraune, rhomboedrische Platten, Ausb. 53% d. Th.
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co + 3 Cr 12,70, S 22,73.
Gef. Co + 3 Cr 12,88, S 22,27.

o-Toluidin-derivat: Rotbraune, mikrokristalline Masse. Ausb. 60% d. Th.
Die Analyse (Co + 3 Cr, S) lieferte Werte, welche den ber. innerhalb enger Fehlergrenzen entsprachen.

6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]_3$

1,7 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (5 mMol) werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 1,3 g Toluidin · $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$ in 50 ml Äthanol behandelt. Rote, dünne Prismen. Ausb. 60% d. Th.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}] (\text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4)_3$. Ber. Co + 3 Cr 12,96, S 23,20.
Gef. Co + 3 Cr 12,45, S 22,90.

II. Salze vom Monoacido-pentammin-kobalt(III)-Typ

7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

1,3 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (5 mMol) werden in 200 ml 2proz. Schwefelsäure gelöst und mit 1,3 g *p*-Toluidin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$ in 50 ml Äthanol versetzt. Rotviolette, dicke, rhomboedrische Prismen. Ausb. 62%.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] (\text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co + 3 Cr 13,43, S 21,15.
Gef. Co + 3 Cr 13,13, S 21,19.

8.—9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]_2$

1,7 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] (\text{NO}_3)_2$ (5 mMol) werden in 200 ml Wasser gelöst und mit 1,3 g Toluidin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$ in 50 ml Äthanol versetzt.

p-Toluidin-derivat: Rotbraune, dünne Plättchen, Ausb. 55% d. Th.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] (\text{Cr}_4\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4)_2$. Ber. Co + 2 Cr 13,76, S 21,61.
Gef. Co + 2 Cr 13,85, S 21,75.

m-Toluidin-derivat: Mikrokristalline, hellrosa Masse. Ausb. 66% d. Th.
Gef. Co + 2 Cr 14,06, S 21,55.

10.—11. *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl NH}_3] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]_2$

5 mMol *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ werden in 25 ml Wasser mit 2—3 ml konz. Ammoniaklösung behandelt, auf dem Wasserbade eingedampft, dann in 100 ml Wasser aufgenommen¹⁰ und mit 1,3 g Toluidin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$ in 50 ml Alkohol versetzt.

⁹ G. Brauer, „Handbuch der präparativen anorganischen Chemie“, 2. Aufl., Stuttgart 1962, Bd. 2, S. 1334.

¹⁰ E. M. Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] 41, 440 (1890).

p-Toluidin-derivat: Rotviolette, mikrokristalline Masse, Ausb. 65% d. Th.
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl} \text{NH}_3] (\text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4)_2$. Ber. Co + 2 Cr 13,26, N 19,37.
 Gef. Co + 2 Cr 13,40, N 19,38.

m-Toluidin-derivat: Rotviolette Kristallaggregate, Ausb. 60% d. Th.
 Gef. Co + 2 Cr 13,33, N 19,20.

12.—13. *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} \text{Anilin}] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]_2$

5 mMol *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ werden in 25 ml Wasser mit 5—6 mMol Anilin in 5 ml Äthanol behandelt. Nach 24stdg. Stehenlassen wird die rotbraune Lösung abfiltriert, mit Wasser zu 50 ml aufgefüllt¹¹ und mit 1,3 g Toluidin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$ in 50 ml Äthanol behandelt.

p-Toluidin-derivat: Braunviolette, mikrokrist. Masse. Ausb. 50% d. Th.
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}] (\text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4)_2$. Ber. Co + 2 Cr 12,50, N 18,25.
 Gef. Co + 2 Cr 12,40, N 18,40.

m-Toluidin-derivat: Braunviolette, mikrokrist. Masse, Ausb. 60% d. Th.
 Gef. Co + 2 Cr 12,65, N 18,36.

Es wurden auch eine Reihe von Fällungsreaktionen mit anderen $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} \text{Amin}]^{2+}$ -Kationen in wäßr.-alkohol. Lösungen durchgeführt und braunviolette bzw. rotviolette mikrokristalline, in Wasser schwer lösliche Niederschläge erhalten (Amin- *m*- oder *p*-Toluidin, *p*-Anisidin, *p*-Phenetidin, Pyridin, γ -Picolin). Diese Verbindungen wurden nicht analysiert.

III. Salze vom Diacido-tetrammin-kobalt(III)-Typ

14.—16. *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$

1,45 g *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (5 mMol) werden in 500 ml Wasser gelöst und mit 1,3 g Toluidin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$ in 50 ml Äthanol vermischt.

p-Toluidin-derivat: Dünne, hellviolette, kleine Nadeln. Ausb. 75% d. Th.

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_2] (\text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4)$. Ber. Co + Cr 14,82, S 17,4
 Gef. Co + Cr 14,60, S 17,08.

m-Toluidin-derivat: Dünne, violette Nadeln. Ausb. 80% d. Th.
 Gef. Co + Cr 14,86, S 17,10.

o-Toluidin-derivat: Violette, mikrokrist. Masse. Ausb. 80% d. Th.
 Gef. Co + Cr 14,90, S 17,15.

17. *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$

Analoge Darstellungsmethode.

p-Toluidin-derivat: Dunkelviolette, mikrokrist. Masse. Ausb. 85% d. Th.
 Gef. Co + Cr 14,89, S 17,03.

¹¹ H. Meisenheimer und E. Kiderlen, Ann. Chem. 438, 217 (1924).

18. *trans*-[Co(en)₂Br₂] [Cr(NCS)₄(Toluidin)₂]

p-Toluidin-Derivat: Es wurde aus 2,1 g *trans*[Co(en)₂Br₂]Br¹² in 500 ml Wasser und 1,3 g Toluidin · H[Cr(NCS)₄(Toluidin)₂] in 50 ml Äthanol erhalten. Unregelmäßige, farblose Tafeln. Ausb. 65% d. Th.

[Co(C₂H₈N₂)₂Br₂] (CrC₁₈H₁₉N₆S₄). Ber. Co + Cr 13,24, S 15,32.

Gef. Co + Cr 13,01, S 15,16.

19.—20. [Co(DH)₂(NH₃)₂] [Cr(NCS)₄(Toluidin)₂]

1,25 g [Co(NH₃)₆]Cl₃ (5 mMol) werden mit 1,16 g Dimethylglyoxim in 100 ml 50proz. Äthanol auf dem Wasserbade 3 Stdn. stehengelassen¹³. Nach der Beendigung der NH₃-Entwicklung wird die Lösung filtriert, mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt und dann mit 1,3 g Toluidin · H[Cr(NCS)₄(Toluidin)₂] in 50 ml Äthanol behandelt.

p-Toluidin-derivat: Gelbrote, mikrokrist. Masse. Ausb. 60% d. Th.

[Co(C₄H₇N₂O₂)₂(NH₃)₂] (CrC₁₈H₁₉N₆S₄). Ber. Co + Cr 13,48, S 15,57.

Gef. Co + Cr 13,39, S 15,54.

m-Toluidin-derivat: Gelbviolette, mikrokrist. Masse. Ausb. 70% d. Th.

Gef. Co + Cr 13,30, S 15,49.

21—39 [Co(DH)₂(Amin)₂] [Cr(NCS)₄(Toluidin)₂]

Diese Verbindungen entstehen durch doppelte Umsetzung aus der wäbr.-alkohol. Lösung von [Co(DH)₂(Amin)₂]-acetat und Toluidin · H[Cr(NCS)₄(Toluidin)₂].

[Co(DH)₂(Amin)₂-acetat-Lösungen: 1,16 g Dimethylglyoxim (10 mMol) werden in 100 ml Äthanol unter Zugabe von 15 mMol Amin (Toluidin, Anilin, Anisidin, Pyridin, Picolin usw.) gelöst mit 1,25 g Co-Acetat · 4 H₂O (5 mMol) in 25 ml Wasser vermischt und mit einem starken Luftstrom oxydiert. Nach 2—3 Stdn. werden die gelbbraunen bzw. dunkelbraunen Flüssigkeiten filtriert und mit 50proz. Äthanol auf 200 ml aufgefüllt¹⁴.

Diese Lösung wird mit 1,3 g Toluidin · H[Cr(NCS)₄(Toluidin)₂] behandelt.

Die Formeln, Molekulargewichte, die Ausb. der Synthesen der obenerwähnten Substanzen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Der Thiocyanatgehalt der Proben wurde gravimetrisch als BaSO₄ und der Metallgehalt (Co + Cr) gravimetrisch als Co₃O₄ + Cr₂O₃ (920°) bestimmt.

Papierchromatographische Untersuchung

0,02 ml einer Lösung der Komplexverbindungen in 80proz. Methanol wurden in Methanol—*n*-Butanol (8 : 2, *v/v*) bei 24° C auf Schleicher & Schüll Nr. 2043b aufsteigend laufen gelassen. Entwicklung mit gasförmigem NH₃ und H₂S. Die Versuchsdaten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Konz. der untersuchten Substanzen: 0,400 g/l in 80proz. Methanol. Die in Tab. 2 angegebenen *R_f*-Werte sind Mittelwerte aus je 5 Messungen.

¹² A. Werner, Ann. Chem. **386**, 1 (1912).

¹³ A. Tschugaeff, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2692 (1906).

¹⁴ Cs. Várhelyi und S. Kövendi, J. prakt. Chem. [4] **34**, 209 (1966).

Tabelle 1. Neue binäre Komplexsalze vom Typus $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$

Nr.	Verbindung	Ausb. % d. Th.	Charakteristik	Formel
21	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Toluidin})_2] \cdot \text{o-Rein}$	90	Gelbbraune, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
22	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Toluidin})_2] \cdot \text{m-Rein}$	75	Gelbbraune, hexagonale Platten	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
23	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Toluidin})_2] \cdot \text{p-Rein}$	80	Gelbbraune Dendrite	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
24	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Toluidin})_2] \cdot \text{o-Rein}$	65	Aggregate aus braunen Prismen	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
25	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Toluidin})_2] \cdot \text{m-Rein}$	80	Gelbe, kleine Prismen	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
26	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Toluidin})_2] \cdot \text{p-Rein}$	90	Gelbbraune, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
27	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2] \cdot \text{o-Rein}$	60	Unregelmäßige, gelbbraune Platten	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
28	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2] \cdot \text{m-Rein}$	65	Braune, rhomboedrische Tafeln	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
29	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2] \cdot \text{p-Rein}$	85	Unregelmäßige, gelbe Tafeln	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
30	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})_2] \cdot \text{o-Rein}$	90	Braune, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
31	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Anisidin})_2] \cdot \text{o-Rein}$	90	Dunkelbraune, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
32	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Anisidin})_2] \cdot \text{p-Rein}$	95	Rotbraune, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
33	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot \text{o-Rein}$	92	Gelbviolette, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
34	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Picolin})_2] \cdot \text{o-Rein}$	90	Gelbviolette, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
35	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Picolin})_2] \cdot \text{p-Rein}$	95	Braunviolette, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
36	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Picolin})_2] \cdot \text{o-Rein}$	92	Gelbbraune, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
37	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Picolin})_2] \cdot \text{m-Rein}$	90	Braunviolette, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
38	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Picolin})_2] \cdot \text{p-Rein}$	93	Gelbviolette, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$
39	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot \text{o-Rein}$	88	Braune, mikrokrist. Masse	$\text{CoC}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{CrC}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{S}_4$

„DH“ = $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$ [Dimethylglyoxim-rest]

„o-Rein“ = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-Toluidin})_2]^-$, „m-Rein“ = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-Toluidin})_2]^-$, „p-Rein“ = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]^-$.

Die Analysenwerte (Co + Cr bzw. S-Bestimmung) entsprechen den in der Tab. 1 angegebenen Summenformeln innerhalb enger Fehlergrenzen.

Tabelle 2. R_f -Werte einiger stellungsisomeren $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Toluidin})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Toluidin})_2]$ -Verbindungen

Nr.	Verbindung	R_f -Wert
21	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Tol})_2] \cdot \text{o-Rein}$	0,88
22	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Tol})_2] \cdot \text{m-Rein}$	0,85
24	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Tol})_2] \cdot \text{o-Rein}$	0,82
25	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Tol})_2] \cdot \text{m-Rein}$	0,88
26	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Tol})_2] \cdot \text{p-Rein}$	0,84
28	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Tol})_2] \cdot \text{m-Rein}$	0,81
29	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Tol})_2] \cdot \text{p-Rein}$	0,83

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, zeigen von den stellungsisomeren Salzen die Nr. 22 und 24, 23 und 27 bzw. 26 und 28 auch Koordinationsisomerie.

Die ΔR_f -Werte der untersuchten Verbindungen erreichen nur sehr kleine Werte: 0,01—0,05 (Unterschied der geometrischen *cis*—*trans*-Isomeren, bei welchen auch 0,2—0,3 ΔR_f -Werte gemessen wurden).

Es ist bemerkenswert, daß alle $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]^+$ -Komplekationen *trans*-Anordnung haben, wie aus IR-spektroskopischen Messungen hervorgeht¹⁵.

¹⁵ A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 207 (1955).