

## Kobalt(III)-ammin-derivate einiger Reineckesalz-Analoga mit Xylidinen

Von

Ion Gănescu, Alex. Popescu und Magda Preoteasa

Aus den Laboratorien für Anorganische Chemie der Universität Craiova, Rumänien

(Eingegangen am 16. Juni 1970)

Es wurden 34 neue Komplexsalze durch doppelte Umsetzung aus wäbr.-alkohol. Lösungen der folgenden Reineckeat-Analoga:  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xylidin})_2]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xyl})_2]^-$  und Hexammin-, Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-kobalt(III)-komplexsalze erhalten. Es wurden in einigen Fällen Unterschiede in physiko-chemischen Eigenschaften, wie Farb-tönung, Kristallform, Löslichkeit und papierchromatogra-phische  $R_f$ -Werte, bei den stellungsisomeren Salzen vom Typus: Kation  $\cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$  und auch bei den Koordina-tionsisomerpaaren:  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xyl})_2]$   $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xyl})_2]$  und  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-xyl})_2]$   $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xyl})_2]$  usw. beobachtet.

*Cobalt(III) ammine Derivatives of Some Reineckate Ana-logues with Xylidines*

34 new complex salts were prepared by double conversion of the reineckate analogues  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xylidine})_2]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xyl})_2]^-$ , with the hexammine-, monoacido-pentammine- and diacidotetrammine-complexes of Co(III). In some of the posi-tion and coordination isomeres differences of the standard physico-chemical properties, i.e. color, crystal form, solubility and paper chromatography  $R_f$ -values were observed.

Ripan und Mitarb.<sup>1-2</sup> sowie Várhelyi und Boda<sup>3</sup> haben beobachtet, daß die Thiocyanato-chrom(III)-säuren, wie  $\text{H}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  und  $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ , eine Reihe gut kristallisierender Salze mit Kobalt-(III)-amminen bilden. Diese Verbindungen sind im allgemeinen sehr

<sup>1</sup> R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, *Revue roum. chim.* **11**, 473 (1966).

<sup>2</sup> R. Ripan, Cs. Várhelyi und I. Gănescu, *Revue roum. chim.* **11**, 717 (1966).

<sup>3</sup> G. Boda, Cs. Várhelyi und L. Bradu, *Anal. Univ. din Bucureşti* **14** (1), 69 (1965).

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

In einer früheren Arbeit<sup>4-5</sup> haben wir Substitutionsreaktionen mit entwässertem  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  und aromatischen Aminen (m- und p-Xylidin) ohne Verwendung von Lösungsmitteln durchgeführt und zwei neue Komplexanionen:  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xyl})^-]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xyl})_2^-]$  dargestellt. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Reihe von doppelten Umsetzungsreaktionen mit den Chlorhydraten einiger heterocyclischer Amine bestätigt.

In wäßr.-alkohol. Lösungen erleiden die  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]^-$ -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-Salzes<sup>6</sup>. Sogar die meisten Derivate mit Metallen und Metallamminen, die innerhalb 5 bis 10 Min. aus wäßr.-alkohol. Lösungen bei Zimmertemperatur ausfallen, kann man in reinem Zustande erhalten.

Die energetischen Faktoren (Ionenpotential, thermochemische Ionenradien) des Reineckeat-Ions und seiner Analoga begünstigen die Bildung von schwerlöslichen Komplexsalzen vom Typus  $AB$  bzw.  $AB_2$ , insbesondere mit Metallamminationen ohne hydrophile Liganden mit Ionenradien: 2,4—2,7 Å<sup>7</sup>.

Auf dieser Grundlage haben wir systematisch eine Reihe doppelter Umsetzungsreaktionen mit Kobalt(III)-ammin-kationen und mit Xylidin-H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$  in wäßr.-alkohol. Lösung durchgeführt und 34 neue Derivate der oben erwähnten Thiocyanato-chrom(III)-säuren dargestellt und charakterisiert.

Die neuen Komplexsalze sind unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln; sie lösen sich leicht in einigen polaren organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Methyläthylketon, Acetylaceton, Essigester, Dimethylformamid

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

<sup>5</sup> R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Z. anorg. allgem. Chem. **357**, 140 (1968).

<sup>6</sup> A. W. Adamson, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3183 (1958).

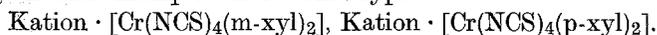
<sup>7</sup> K. B. Yatsimirski, Termochimii kompleksnih soedinenii, Izdat. Akad. Nauk SSSR, Moskwa (1961), S. 60.

und Pyridin. Ihre Löslichkeit in wäßr.-alkohol. Lösungen hängt von der Natur des Komplexkations ab.

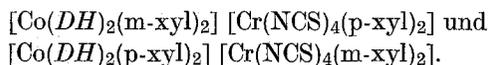
Diese Verbindungen sind beständig bis 150 oder 200° und zersetzen sich stufenweise bei höheren Temperaturen unter Abgabe von flüchtigen organischen Produkten und Wasser bzw. unter teilweiser Oxydation der organischen Liganden. Das Endprodukt der Pyrolyse ist in allen Fällen ein stöchiometrisches Gemisch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

Wegen der Koordination der stellungsisomeren Aminliganden treten bei diesen Verbindungen einiger Isomerieerscheinungen auf.

a) Stellungsisomere Komplexsalze vom Typ:



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  $R_f$ -Wert sind hier viel kleiner als im Falle der geometrischen (*cis*—*trans*)-Isomeren<sup>8-9</sup>.

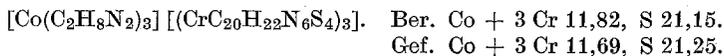
### Experimenteller Teil

#### Salze vom Hexammin-kobalt(III)-Typ

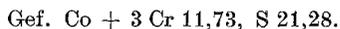
1—2.  $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]_3$

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

p-Xylidin-derivat: Dünne, braunrote Blättchen; Ausb. 49% d. Th.



m-Xylidin-derivat: Rotviolette, mikrokristalline Masse; Ausb. 54% d. Th.



\*  $\text{DH} = \text{Dimethylglyoxim}$

<sup>8</sup> G. Stefanovič und T. Janjič, *Analyt. Chim. Acta* **11**, 550 (1954).

<sup>9</sup> Y. Yamamoto, A. Nakahara und R. Tsuchida, *J. Chem. Soc. Japan* **75**, 232 (1954).

3—4.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]_3$ 

wurden aus 1,3 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3^{10}$  in 150 ml Wasser und 1,3 g Xylidin ·  $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$  in 30 ml Alkohol erhalten.

p-Xylidin-derivat: Rotbraune, mikrokristalline Masse; Ausb. 54% d. Th.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}_4]_3$ . Ber. Co + 3 Cr 12,46, S 22,10.

Gef. Co + 3 Cr 12,55, S 22,21.

m-Xylidin-derivat: Rotbraune, mikrokristalline Masse; Ausb. 49% d. Th.

Gef. Co + 3 Cr 12,50, S 22,18.

## Salze vom Monoacido-pentammin-kobalt(III)-Typ

5—6.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]_2$ 

1,3 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (5 mMol) werden in 200 ml 2proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und mit 1,3 g p-Xylidin ·  $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$  in 50 ml Äthanol versetzt. Rotviolette, mikrokristalline Masse; Ausb. 47% d. Th.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{CrC}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{S}_4]_2$ . Ber. Co + 2 Cr 13,22, S 20,80.

Gef. Co + 2 Cr 13,37, S 20,68.

m-Xylidin-derivat: Rotbraune, mikrokristalline Masse; Ausb. 43% d. Th.

Gef. Co + 2 Cr 13,36, S 20,60.

7—8. *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClPy}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

5 mMol *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  werden in 25 ml Wasser mit 2—3 ml *Py* auf dem Wasserbade eingedampft, dann in 100 ml Wasser aufgenommen<sup>11</sup> und mit 1,3 g Xylidin ·  $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$  in 50 ml Alkohol versetzt.

p-Xylidin-derivat: Rotviolette, mikrokristalline Masse; Ausb. 55% d. Th.

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{ClPy}][\text{CrC}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{S}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Co + 2 Cr 11,94, S 19,04.

Gef. Co + 2 Cr 11,87, S 19,08.

m-Xylidin-derivat: Rotviolette, mikrokristalline Masse; Ausb. 58% d. Th.

Gef. Co + 2 Cr 11,79, S 19,14.

9—10.  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\gamma\text{pic}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 

5 mMol *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  werden in 25 ml Wasser mit 5—6 mMol  $\gamma$ -Picolin in 5 ml Äthanol behandelt. Nach 24stdg. Stehenlassen wird die rotbraune Lösung filtriert, mit Wasser zu 50 ml aufgefüllt<sup>12</sup> und mit 1,3 g Xylidin ·  $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$  in 50 ml Äthanol umgesetzt.

p-Xylidin-derivat: Dunkelviolette, mikrokrist. Masse; Ausb. 50% d. Th.

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_7\text{N}][\text{CrC}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{S}_4]_2$ .

Ber. Co + 2 Cr 11,67, S 18,35.

Gef. Co + 2 Cr 11,52, S 18,40.

<sup>10</sup> G. Bauer, „Handbuch der präparativen anorganischen Chemie“, 2. Aufl., Stuttgart 1962, Bd. 2, S. 1334.

<sup>11</sup> R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Revue roum. chim. **11**, 474 (1966).

<sup>12</sup> H. Meisenheimer und E. Kiderlen, Ann. Chem. **438**, 217 (1924).

m-Xylidin-derivat: Dunkelviolette, mikrokrist. Masse; Ausb. 52% d. Th.  
Gef. Co + 2 Cr 11,50, S 18,42.

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

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

##### 11—12. *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$

1,45 g *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (5 mMol<sup>13</sup>) werden in 500 ml Wasser gelöst und mit 1,3 g Xylidin  $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$  in 50 ml Äthanol vermischt.

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

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_2] [\text{CrC}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{S}_4]$ . Ber. Co + Cr 14,29, S 16,52.

Gef. Co + Cr 14,18, S 16,55.

m-Xylidin-derivat: Gelbrote, mikrokrist. Masse; Ausb. 58% d. Th.

Gef. Co + Cr 14,19, S 16,60.

##### 13—14. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$

1,25 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  (5 mMol) werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 1,3 g Xylidin  $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$  in 50 ml Äthanol behandelt. Nach kurzer Zeit fällt eine rotviolette, mikrokrist. Masse aus.

p-Xylidin-derivat: Ausb. 54% d. Th.

$[\text{CoCN}_4\text{H}_{12}\text{O}_3] [\text{CrC}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{S}_4]$ . Ber. Co + Cr 15,55, S 17,97.

Gef. Co + Cr 15,39, S 17,94.

m-Xylidin-derivat: Ausb. 50% d. Th.

Gef. Co + Cr 15,53, S 17,91.

##### 15—34. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$

Diese Verbindungen entstehen durch doppelte Umsetzung aus der wäbr.-alkohol. Lösung von  $\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2$ -acetat<sup>14</sup> und Xylidin  $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$ .

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]$ -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  $\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (5 mMol) in 25 ml Wasser vermischt und durch einen starken Luftstrom oxydiert. Nach 2—3 Stdn. werden die gelbbraunen bzw. dunkelbraunen Flüssigkeiten filtriert und mit 50proz. Äthanol auf 200 ml aufgefüllt<sup>15</sup>.

Diese Lösung wird mit 1,3 g Xylidin  $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{xyl})_2]$  behandelt. Die Formeln, Molekulargewichte, die Ausb. der Synthesen der obenerwähnten Substanzen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Der Thiocyanatgehalt der Proben wurde gravimetrisch als  $\text{BaSO}_4$ , der Metallgehalt (Co + Cr) gravimetrisch als  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  (900°) bestimmt.

<sup>13</sup> A. Werner, Ann. Chem. **386**, 1 (1912).

<sup>14</sup> A. Tschugaeff, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2692 (1906).

<sup>15</sup> Cs. Várhelyi und S. Kövendi, J. prakt. Chem. [4], **34**, 209 (1966).

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

Nr.	Verbindung	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Gef.
15	$[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Py}_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	88	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 11,37 S 13,14	11,28 12,96
16	$[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Py}_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	94	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 11,37 S 13,14	11,27 13,22
17	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{pic})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	90	Rechteckige gelbbraune Prismen	Co + Cr 11,06 S 12,78	10,92 12,88
18	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{pic})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	91	Rechteckige gelbbraune Prismen	Co + Cr 11,06 S 12,78	11,22 12,90
19	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-tol})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	78	Rechteckige braune Platten	Co + Cr 10,75 S 12,43	10,74 12,31
20	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-tol})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	74	Rechteckige braune Platten	Co + Cr 10,75 S 12,43	10,52 12,40
21	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-tol})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	77	Gelbbraune, lange Prismen	Co + Cr 10,75 S 12,43	10,61 12,50
22	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-tol})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	76	Gelbbraune, lange Prismen	Co + Cr 10,75 S 12,43	10,60 12,53
23	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-tol})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	81	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 10,75 S 12,43	10,62 12,52
24	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-tol})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	79	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 10,75 S 12,43	10,61 12,58
25	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xy})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	69	Viereckige, gelbbraune Platten	Co + Cr 10,48 S 12,09	10,57 12,19
26	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xy})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	71	Viereckige, gelbbraune Platten	Co + Cr 10,48 S 12,09	10,51 12,21
27	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-xy})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	66	Gelbbraune Nadeln	Co + Cr 10,48 S 12,09	10,38 12,17
28	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-xy})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	70	Kleine, gelbbraune Prismen	Co + Cr 10,48 S 12,09	10,36 12,20
29	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	72	Gelbbraune, unregel- mäßige Platten	Co + Cr 13,03 S 15,06	12,95 15,16
30	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	69	Gelbbraune, unregel- mäßige Platten	Co + Cr 13,03 S 15,06	12,98 15,12
31	$[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Dyp}]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	92	Gelbbraune Kristall- aggregate	Co + Cr 11,40 S 13,17	11,36 13,12
32	$[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Dyp}]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	88	Gelbbraune Kristall- aggregate	Co + Cr 11,40 S 13,17	11,25 13,30
33	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-phen})]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	90	Gelbbraune, mikrokrist. Masse	Co + Cr 11,10 S 12,83	11,18 12,90
34	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-phen})]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	86	Gelbbraune, mikrokrist. Masse	Co + Cr 11,10 S 12,83	11,20 12,93

## 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  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (Tab. 2).

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

Nr.	Verbindung	$R_f$ -Wert
25	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xy})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	0,86
26	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xy})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	0,83
27	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-xy})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xy})_2]$	0,85
28	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-xy})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-xy})_2]$	0,81

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.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, zeigen von den stellungsisomeren Salzen die Nr. 26 bis 27 auch Koordinationsisomerie.

Die  $R_f$ -Werte der untersuchten Verbindungen sind sehr niedrig: 0,01 bis 0,03 (Unterschied der geometrischen *cis*—*trans*-Isomeren, bei welchen auch  $R_f$ -Werte 0,02—0,04 gemessen wurden).

Es ist bemerkenswert, daß alle  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]^+$ -Komplekkationen *trans*-Anordnung haben, wie aus IR-spektroskopischen Messungen hervorgeht<sup>16</sup>.

<sup>16</sup> A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 207 (1955).