kannt, eine Vereinigung von Ketonen mit α -Oxysäuren überhaupt noch nicht gelungen ist.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die Benzilsäure auf Aldehyde ebenso reagiert, wie aliphatische α -Oxysäuren und zwar in gleicher Weise wie die Thiobenzilsäure, nämlich zu äquimolekularen Mengen der Komponenten, unter Bildung cyclischer Ätherester. Auffällig ist, dass sich aliphatische α -Mercaptosäuren unter den gleichen Bedingungen anders verhalten, indem (wie bereits bekannt) je zwei Molekeln dieser Säuren mit nur einer Molekel der Aldehyde mercaptalartige, additionelle Verbindungen bilden.

Freiburg i. Uechtland, I. Chem. Laboratorium
der Universität.

Über optisch-aktive Iridiumverbindungen

von

A. Werner[†] und Al. P. Smirnof¹⁾.

(4. V. 20.)

Die Stereochemie des Iridiumatoms blieb bis in die neuere Zeit hinein ein unerforschtes Gebiet. Im Gegensatz zu Platin und Palladium wurden hier keine Isomerieerscheinungen beobachtet; seit geraumer Zeit konnte jedoch als feststehend betrachtet werden, dass die Koordinationszahl sowohl des drei- als des vierwertigen Iridiumatoms gleich sechs ist, wie dies bekanntlich bei den meisten Elementen der Fall ist.

Es war naheliegend, aus Analogiegründen anzunehmen, dass koordinativ gesättigte Iridiumkomplexe die räumliche Gestaltung

¹⁾ Einem freundlichen Vorschlag des Herrn Prof. *Karrer* folgend, habe ich die Ehre, einige Ergebnisse der letzten Untersuchungen zu veröffentlichen, mit deren Ausführung ich von Herrn Prof. *A. Werner* als dessen wissenschaftlicher Assistent s. Z. betraut worden war.

A. S.

eines Oktaëders besitzen. Der Nachweis dafür wurde zuerst von *M. Delépine* erbracht, welchem es gelungen ist, Salze der Trioxaloiridisäure in optisch-aktiven Formen zu erhalten¹⁾, wie dies der aus dem oktaëdrischen Schema sich ableitenden Molekularasymmetrie II²⁾ entspricht.

Wir beabsichtigten, denselben Beweis mit einem anderen Material zu führen, indem wir im obigen Sinne asymmetrische Iridiumkomplexe von Kationcharakter zu spalten suchten, analog wie beim Kobalt; der Erfolg schien uns wahrscheinlich, besonders auf Grund der weitgehenden Analogie zwischen komplexen Verbindungen des Iridiums einerseits und des Kobalts andererseits³⁾. Ein dazu geeignetes Material musste erst geschaffen werden, denn bis dahin waren Iridiumkomplexe mit brückenbildenden Diaminen nicht bekannt. Wiederholte Versuche haben uns belehrt, dass die Einwirkung von Äthylendiamin auf Hexahalogenkomplexe des vierwertigen Iridiums nicht zum Ziele führt: man erhält nur dunkle, nicht krystallisierende Schmierer, aus welchen sich auf keine Weise einheitliche Substanzen isolieren lassen. Behandelt man hingegen mit Äthylendiamin solche Komplexe, welche einige Nitrogruppen oder Ammoniak in Bindung mit dem dreiwertigen Iridiumatom enthalten, so erhält man ohne grosse Schwierigkeit Verbindungen mit zwei bis drei Molekeln Äthylendiamin im Komplex. Wir isolierten so eine Dinitrodiäthylendiamin-iridireihe (I) und die Triäthylendiamin-iridireihe (II):

Die beiden Reihe bilden farblose, sehr beständige Salze; die der ersten Reihen sind schwer löslich, die der zweiten ca. zehnmal leichter löslich.

Die Nitrogruppen der ersten Reihe befinden sich in so fester Bindung mit dem Metallatom, dass es nur nach stundenlangem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure gelingt, eine Abspaltung von salpetriger Säure festzustellen; daher geben die Salze dieser Reihe bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Diphenylamin nicht die bekannte blaue, sondern eine schön morgenrote Färbung, welche aber schon durch Schwefelsäure allein hervorgerufen wird.

¹⁾ *M. Delépine*, C. R. **159**, 239 (1914).

²⁾ *A. Werner*, B. **45**, 122 (1912).

³⁾ *A. Werner* und *O. de Vries*, A. **364**, 77, 78 (1909).

Im übrigen verhalten sich die neuen Reihen sehr ähnlich der Dinitro-tetrammin-iridireihe von *Werner* und *de Vries*¹⁾ resp. der Hexammin-iridireihe von *Palmaer*²⁾; sie zeigen auch dieselben Fällungsreaktionen. Wir haben nur eine Dinitroreihe aufgefunden, während theoretisch zwei solche möglich sind, nämlich die cis- und die trans-Reihe. Da es uns gelungen ist, unsere Dinitroreihe mittelst ihrer α -Camphersulfonate in optisch-aktive Komponenten zu spalten, so ist sie als die cis- oder 1,2-Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe erkannt.

Die Spaltung der Triäthylendiamin-iridireihe glückte uns ebenfalls, wie dies von der Theorie für ein oktaëdrisches Schema gefordert wird. Als Spaltungsmittel leistete hier vorzügliche Dienste der Nitrocampher, wie dies schon früher für analoge Chrom- und Rhodiumverbindungen der Fall war³⁾.

Was das Drehungsvermögen der beiden Reihen anbetrifft, so ist dieses bei der Triäthylendiaminreihe höher als bei der Dinitroreihe (s. Tabelle 1) und von ungefähr derselben Grössenordnung wie bei den analogen Rhodium- und Platinverbindungen⁴⁾.

Tabelle I.

d-[(NO ₂) ₂ Ir en ₂]NO ₃				d-[Ir en ₃](NO ₃) ₃		
	C	D	E	C	D	E
[α]	18°	27,2°	41,2°	41,2°	57,2°	75,2°
[M] ⁵⁾	84°	127°	194°	230°	320°	420°

Die beiden Reihen weisen im sichtbaren Teil des Spektrums normale Rotationsdispersion auf.

Im übrigen verweisen wir auf die Einzelheiten im experimentellen Teil.

¹⁾ A. *Werner* und O. *de Vries*, A. **364**, 95 (1909).

²⁾ W. *Palmaer*, Z. an. Ch. **10**, 376 (1895).

³⁾ A. *Werner*, B. **44**, 867 (1911); **45**, 1231 (1912).

⁴⁾ A. *Werner*, B. **45**, 1228 (1912); Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich, **62**, 563 (1917).

⁵⁾ Runde Zahlen; vgl. den experim. Teil.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Als solches diene uns das Natrium-dichloro-tetranitro-iridiat

welches leicht aus dem Natrium-hexachloro-irideat

durch Einwirkung von Natriumnitrit gewonnen wird, wobei zugleich das vierwertige Iridiumatom in das dreiwertige übergeht¹⁾.

Einwirkung von Aethylendiamin auf

In vier Einschlussröhren wurden je 5 gr von obigem Natriumsalz in 8 cm³ warmem Wasser gelöst, mit je 8 cm³ Äthylendiamin-Monohydrat versetzt, und die Röhren nach dem Zuschmelzen zehn Stunden lang auf 170° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entwich eine erhebliche Menge von stark stickstoffhaltigem Gas. Der Rohrinhalt bestand aus einer krystallisierten Substanz (prismatischen Nadeln), und — in der Hauptsache — aus einer braunen Flüssigkeit. Diese wurde von den Krystallen abgesaugt und mit 20 gr Kaliumjodid verrieben, wobei eine weisse pulverige Fällung eines Jodids (I) erhalten wurde. Das scharf abgesaugte Salz wurde mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet; seine Menge betrug 9,9 gr. Nach einigen Tagen wurden aus der Mutterlauge dieses Jodids noch 1,6 gr davon gewonnen (II).

Die früher isolierten Krystalle wurden in 50 cm³ Wasser heiss gelöst, mit Salzsäure angesäuert und ebenfalls mit Kaliumjodid gefällt. In gleicher Weise isoliert, bildete dieses Jodid (III) ein weisses, beträchtlich schwerer als I und II lösliches Krystallpulver; es wog 3 gr. Es stellte das Jodid der racemischen 1,2-Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe

¹⁾ A. Werner und O. de Vries, A. **364**, 81—2 (1909).

vor, während II das Jodid der racemischen Triäthylendiamin-iridireihe

ist.

Das Salz I erwies sich als ein Gemisch von II und III. Zur Trennung in die beiden Reihen durch Krystallisation war es infolge seiner geringen Löslichkeit weniger geeignet, als etwa ein Gemisch der beiden Bromide, wie wir es später in Händen hatten. Diese Trennung kann indessen vollkommen durchgeführt werden mit Salzen aus den beiden Reihen mit den optisch-aktiven α -Camphersulfonsäuren bezw. mit aci-Nitrocampher (s. d.).

Salze der racemischen Reihe

Jodid $1,2\text{-(NO}_2)_2\text{Ir en}_2\text{]J}$.

0,5 gr Rohjodid wurden in 10 cm³ heissem Wasser gelöst, bis auf ca. 5 cm³ eingeengt und stehen gelassen; das Jodid krystallisierte in schönen, derben, glasglänzenden Prismen aus (0,4 gr). Zur Analyse wurde dieses Salz sowohl wie die anderen an der Luft auf Ton getrocknet.

0,0703 gr Subst. gaben	0,0256 gr Ir
35,12 mgr Subst. gaben	15,40 mgr AgJ
8,12 mgr Subst. gaben	1,176 cm ³ N ₂ (19° 718 mm)
C ₄ H ₁₆ O ₄ N ₆ JIr	Ber. Ir 36,30 N 15,80 J 23,86 %
Gef. „	36,42 „ 15,99 „ 23,70 %

Das Salz ist schwer löslich in heissem Wasser.

Bromid $1,2\text{-(NO}_2)_2\text{Ir en}_2\text{]Br}$

Das gelegentlich der Spaltungsversuche (s. d.) dargestellte glasige d-(α -Brom)- π -camphersulfonat der Reihe (aus 1,2 gr Jodid) wurde mit 4 cm³ Bromwasserstoffsäure ($d = 1,48$) behandelt; auf Zusatz von etwas Alkohol begann das racemische Bromid zu krystallisieren. Es wurde in Form von feinen Nadeln erhalten (0,9 gr), welche in heissem Wasser leichter löslich sind, als das Jodid.

0,0712 gr Subst. gaben	0,0283 gr Ir
C ₄ H ₁₆ O ₄ N ₆ BrIr	Ber. Ir 39,81 % Gef. Ir 39,70 %

Nitrat 1,2-[(NO₂)₂Ir en₂]NO₃

0,4 gr rac. Bromid wurde in 6 cm³ heissem Wasser gelöst, mit der Lösung von 0,14 gr Silbernitrat in 4 cm³ Wasser versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Aus der vom Bromsilber heiss abfiltrierten und auf ca. 5 cm³ eingengten Lösung krystallisierten in einigen Stunden schöne, dünne Prismen des Nitrats aus (0,3 gr).

0,0708 gr Subst. gaben 0,0292 gr Ir

C₄H₁₆O₇N₇Ir Ber. Ir 41,32 % Gef. Ir 41,34 %

Perchlorat 1,2-[(NO₂)₂Ir en₂]ClO₄

0,3 gr racemisches Bromid wurden in 5 cm³ heissem Wasser gelöst und noch heiss mit 2 cm³ 70-prozentiger Perchlorsäure versetzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene, sehr schwer lösliche Perchlorat stellt ein weisses Krystallpulver vor.

0,0828 gr Subst. gaben 0,0317 gr Ir

C₄H₁₆O₈N₆ClIr Ber. Ir 38,26 % Gef. Ir 38,28 %

d-(α-Brom)-π-campfersulfonat:

1,2-[(NO₂)₂Ir en₂]d-C₁₀H₁₄O₄SBr.

Zwecks Spaltung der Reihe in optisch-aktive Komponenten wurden zuerst 1,2 gr racem. Jodid in 30 cm³ heissem Wasser gelöst, mit 0,99 gr bromcampfersulfonsaurem Silber versetzt und eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade digeriert. Die vom Silberjodid abfiltrierte Lösung wurde bis zur Bildung von Häutchen eingengt und über Schwefelsäure in den Exsikkator gestellt. Die Lösung erstarrte glasartig; in wenig Wasser aufgenommen zeigte die Substanz keine Neigung zur Krystallisation, weswegen sie auf Bromid (s. d.) verarbeitet wurde. Von einer Analyse musste abgesehen werden.

Spaltung der racemischen Dinitro-diäthylendiamin-iridreihe in optisch-aktive Komponenten; Trennung von der Triäthylendiamin-iridreihe.

Wir haben sowohl die reine Reihe, als namentlich das schon erwähnte Gemisch dieser mit der Triäthylendiaminreihe gespalten; die Methode und die Ergebnisse waren in beiden Fällen die gleichen. Hier soll die Behandlung des Gemisches beschrieben

werden, weil diese zugleich zur Trennung der beiden Reihen dient. 9,9 gr Jodidgemisch wurde mit der Lösung von 6,3 gr α -d-camphersulfonsäure¹⁾ Silber (berechnet auf 9,9 gr reines $[(\text{NO}_2)_2\text{Ir en}_2]\text{J}$) in 50 cm³ Wasser übergossen und eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung über dem zusammengeballten Silberjodid klar wurde. Da sie noch stark jodhaltig war, wurde solange eine 10-prozentige wässrige Lösung von Silber-d-camphersulfonat zugesetzt, bis alles Jodion als Silberjodid gefällt war. Man digerierte noch eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade, saugte die Lösung vom Silberjodid ab, wusch dieses mit heissem Wasser aus, und engte die vereinigten Filtrate auf ca. 20 cm³ ein. Über Nacht krystallisierte ein Salz in Form von weissen, fettglänzenden Täfelchen aus, die ähnlich wie Stearinsäure aussahen. Die Verbindung erwies sich als das d-Camphersulfonat der d-Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe (s. d.). Eine kleine Probe davon wurde mittelst konzentrierter Bromwasserstoffsäure ins Bromid verwandelt; dieses zeigte in 0,25-prozentiger Lösung im 10 cm-Rohr:

$$\alpha_D = +0,064^\circ; [\alpha]_D = +25,6^\circ.$$

Das Salz wurde scharf abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet (1,6 gr). Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingengt, worauf beim Abkühlen äusserst feine, faserige Nadelchen eines zweiten Salzes krystallisierten; dieses Salz ist das d-Camphersulfonat der racem. Triäthylendiamin-iridireihe, da es mit Bromwasserstoffsäure das inaktive Bromid dieser Reihe liefert.

Diese watteähnliche Krystallisation wurde nun durch Erwärmen in der Mutterlauge zur Lösung gebracht, worauf die Flüssigkeit mit 10 gr Natriumbromid verrieben wurde; dadurch wurde ein weisses Krystallmehl der Bromide der beiden Reihen ausgefällt. Es wog lufttrocken 4,4 gr. Seine wässrige Lösung war schwach linksdrehend (infolge des Gehaltes an l-Dinitroreihe).

Dieses Bromidgemisch wurde mit der Lösung von 3,2 gr Silber- α -l-camphersulfonat²⁾ (ber. auf 4,4 gr reines Dinitrobromid) in 25 cm³ Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung über dem Silberbromidniederschlag klar wurde. Da sie noch stark bromhaltig war, wurde soviel 10-prozentige Lösung von

¹⁾ A. Reychler, Bl. [3] **19**, 121 (1898).

²⁾ W. J. Pope und A. W. Harvey, Soc. **79**, 80 (1901).

Silber-l-camphersulfonat zugegeben, als zur vollständigen Ausfällung des gesamten Bromions benötigt wurde (man brauchte dazu 4,2 gr Silbersalz). Man digerierte noch eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade, filtrierte das Silberbromid ab und engte das Filtrat auf ca. 15 cm³ ein. Aus der abgekühlten Lösung krystallisierte nach einiger Zeit das l-Camphersulfonat der l-Dinitroreihe aus.

Das Salz hatte das gleiche Aussehen, wie sein Antipode; in gleicher Weise isoliert, wog es 1,6 gr. Eine Probe davon wurde ins Bromid übergeführt; dessen 0,25-prozentige wässrige Lösung zeigte im 10 cm-Rohr:

$$\alpha_D = -0,065^\circ; [\alpha]_D = -26^\circ.$$

Das Filtrat lieferte bei weiterem Einengen auf ca. 8 cm³ nur wieder das schon erwähnte watteähnliche Salz, welches ein inaktives Bromid gab. Daher wurde die Ausscheidung durch Erhitzen der Mutterlauge zur Lösung gebracht, und die Flüssigkeit mit 6 gr Natriumbromid versetzt; sofort fiel ein weisses Krystallmehl aus, dessen Menge beim Reiben mit dem Spatel grösser wurde. Abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen, wog es lufttrocken 3 gr. Es wurde in 10 cm³ Wasser von 70° gelöst, die Lösung filtriert, auf ca. 5 cm³ eingengt und erkalten gelassen. Bald schossen prächtige, lange, meistens zu Büscheln vereinigte Prismen an. Das Salz wurde nach einer Stunde abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet (2,8 gr). Es stellt das Bromid der racemischen Triäthylendiamin-iridireihe dar und ist analysenrein (s. d.). Weitere 1,4 gr vom gleichen Bromid konnten aus dem Jodid III (s. die Darstellung der Reihen) durch Umsatz mit Silberbromid und Umkrystallisieren gewonnen werden.

Salze der d-Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe

d-Camphersulfonat d-[(NO₂)₂Ir en₂] · d-C₁₀H₁₆O₄S.

Die Darstellung dieses Salzes und sein Aussehen sind bereits im vorangehenden Abschnitt beschrieben worden.

0,0982 gr Subst. gaben 0,0297 gr Ir

C₁₄H₃₁O₈N₆SiR Ber. Ir 30,39 % Gef. Ir 30,25 %

Dieses Salz diente zur Herstellung des Bromids, Perchlorats und Nitrats der Reihe.

Bromid, d-[(NO₂)₂Ir en]Br.

Zur Überführung ins Bromid wurden 0,8 gr d-Camphersulfonat der d-Reihe mit 1 cm³ Bromwasserstoffsäure (d = 1,48) überschichtet, gut verrieben und mit 3 cm³ Alkohol verrührt. Der gebildete weisse Krystallbrei wurde dann abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen, in 20 cm³ Wasser von 80° gelöst, und bis auf 5 cm³ langsam eingeengt, wobei das d-Bromid in Form von farblosen, glänzenden Polyedern erhalten wurde; der Rest krystallisierte beim Erkalten aus (0,57 gr).

0,0730 gr Subst. gaben 0,0290 gr Ir

C₄H₁₆O₄N₆BrIr Ber. Ir 39,81 % Gef. Ir 39,73 %

Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = +0,043$; $[\alpha]_C = +17,2^\circ$; $[M]_C = +83,45^\circ$

$\alpha_D = +0,065$; $[\alpha]_D = +26^\circ$; $[M]_D = +126,15^\circ$

$\alpha_E = +0,100$; $[\alpha]_E = +40^\circ$; $[M]_E = +194,07^\circ$

Perchlorat, d-[(NO₂)₂Ir en₂]ClO₄.

0,5 gr d-Camphersulfonat der d-Reihe wurden mit 2 cm³ 70-prozentiger Perchlorsäure verrieben und mit 3 cm³ Alkohol verrührt. Das erhaltene d-Perchlorat wurde aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Es stellt ein weisses Krystallmehl dar (0,37 gr).

0,0796 gr Subst. gaben 0,0304 gr Ir

C₄H₁₆O₈N₆ClIr Ber. Ir 38,36 % Gef. Ir 38,19 %

Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = +0,041$; $[\alpha]_C = +16,4^\circ$; $[M]_C = +82,77^\circ$

$\alpha_D = +0,062$; $[\alpha]_D = +24,8^\circ$; $[M]_D = +125,07^\circ$

$\alpha_E = +0,096$; $[\alpha]_E = +38,4^\circ$; $[M]_E = +193,81^\circ$

Nitrat, d-[(NO₂)₂Ir en₂]NO₃.

Dieses Salz wurde durch Verreiben von 0,5 gr d-Camphersulfonat der d-Reihe mit 1 cm³ 50-prozentiger Salpetersäure und Verrühren mit 3 cm³ Alkohol als weisses Krystallmehl erhalten. Dieses wurde in der eben nötigen Menge Wasser von 80° gelöst, wobei nach einigen Stunden das d-Nitrat in sehr schönen, flachen, glänzenden Nadeln krystallisierte (0,35 gr). Es ist gut löslich in Wasser.

0,0728 gr Subst. gaben 0,0301 gr Ir
 $C_4H_{16}O_7N_7Ir$ Ber. Ir 41,32 % Gef. Ir 41,35 %
 Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm
 $\alpha_C = +0,045$; $[\alpha]_C = +18^\circ$; $[M]_C = +84,11^\circ$
 $\alpha_D = +0,068$; $[\alpha]_D = +27,2^\circ$; $[M]_D = +127,10^\circ$
 $\alpha_E = +0,103$; $[\alpha]_E = +41,2^\circ$; $[M]_E = +194,75^\circ$

Salze der l-Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe.

Diese wurden aus dem l-Camphersulfonat der l-Reihe in gleicher Weise gewonnen, wie ihre Antipoden aus dem d-Camphersulfonat der d-Reihe. Da die Darstellung des l-Camphersulfonats bereits beschrieben ist, so mögen hier nur die Analysen und die Polarisationsergebnisse mitgeteilt werden.

l-Camphersulfonat, $l-[(NO_2)_2Ir en_2] \cdot l-C_{10}H_{15}O_4S$

0,0912 gr Subst. gaben 0,0267 gr Ir
 $C_{14}H_{31}O_8N_6S Ir$ Ber. Ir 30,39 % Gef. Ir. 30,26 %

Bromid, $l-[(NO_2)_2Ir en_2]Br$.

0,0686 gr Subst. gaben 0,0272 gr Ir
 $C_4H_{16}O_4N_6Br Ir$ Ber. Ir 39,81 % Gef. Ir 39,65 %
 Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm
 $\alpha_C = -0,044$; $[\alpha]_C = -17,6^\circ$; $[M]_C = -85,39^\circ$
 $\alpha_D = -0,065$; $[\alpha]_D = -26^\circ$; $[M]_D = -126,15^\circ$
 $\alpha_E = -1,100$; $[\alpha]_E = -40^\circ$; $[M]_E = -194,07^\circ$

Perchlorat, $l-[(NO_2)_2Ir en_2]ClO_4$.

0,0803 gr Subst. gaben 0,0307 gr Ir
 $C_4H_{16}O_8N_6Cl Ir$ Ber. Ir 38,26 % Gef. Ir 38,23 %
 Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm
 $\alpha_C = -0,042$; $[\alpha]_C = -16,8^\circ$; $[M]_C = -84,79^\circ$
 $\alpha_D = -0,064$; $[\alpha]_D = -25,6^\circ$; $[M]_D = -129,20^\circ$
 $\alpha_E = -0,098$; $[\alpha]_E = -39,2^\circ$; $[M]_E = -197,85^\circ$

Nitrat, $l-[(NO_2)_2Ir en_2]NO_3$.

0,0688 gr Subst. gaben 0,0284 gr Ir
 $C_4H_{16}O_7N_7 Ir$ Ber. Ir 41,32 % Gef. Ir 41,28 %

Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm

$$\alpha_C = -0,044; [\alpha]_C = -17,6^\circ; [M]_C = -82,24^\circ$$

$$\alpha_D = -0,067; [\alpha]_D = -26,8^\circ; [M]_D = -125,23^\circ$$

$$\alpha_E = -0,104; [\alpha]_E = -41,6^\circ; [M]_E = -194,40^\circ$$

Salze der racemischen Triäthylendiamin-iridireihe.

Bromid, $[\text{Ir en}_3]\text{Br}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Das Salz, dessen Darstellung bereits beschrieben worden ist, krystallisiert aus Wasser in prachtvollen, bis zu 2 cm langen Prismen, welche meistens büschel- oder rosettenförmig angeordnet sind und infolge von Streifung undurchsichtig erscheinen. Es ist etwa zehnmal leichter löslich in Wasser von 80° , als das Bromid der racemischen Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe.

0,0746 gr Subst. gaben 0,0216 gr Ir

0,3481 gr Subst. gaben 0,0278 gr H_2O (105°)

31,16 mgr Subst. gaben 25,82 mgr AgBr

10,29 mgr Subst. gaben $1,1762 \text{ cm}^3$ (korr.) N_2 (20° , 722 mm)

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Br}_3\text{Ir} + 3 \text{H}_2\text{O}$	Ber. Ir 28,94	H_2O 8,09	Br 35,95	N 12,60 %
	Gef. „ 28,95	„ 7,99	„ 35,76	„ 12,65 %

Nitrat, $[\text{Ir en}_3](\text{NO}_3)_3$.

0,5 gr rac. Bromid wurden in 5 cm^3 Wasser gelöst, mit 0,3821 gr Silbernitrat versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die hierauf vom Silberbromid abfiltrierte Lösung wurde auf ca. 2 cm^3 eingeeengt und über Schwefelsäure stehen gelassen. Das Nitrat schied sich allmählich in Form von kleinen glänzenden Kryställchen aus (0,25 gr), welche an der Luft getrocknet wurden.

0,0695 gr Subst. gaben 0,0239 gr Ir

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_3\text{Ir}$ Ber. Ir 34,52 % Gef. Ir 34,39 %

Perchlorat, $[\text{Ir en}_3](\text{ClO}_4)_3$.

0,5 gr rac. Bromid wurden in 3 cm^3 Wasser gelöst und allmählich unter Reiben mit dem Spatel mit Natriumperchlorat versetzt, so lange dabei noch eine Fällung erfolgte. Hierauf wurde diese abgesaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Schwer lösliches Krystallpulver (0,3 gr).

0,0802 gr Subst. gaben 0,0230 gr Ir

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{Ir}$ Ber. Ir 28,75 % Gef. Ir 28,66 %

Spaltung der racemischen Triäthylendiamin-iridireihe in optisch-aktive Komponenten.

2,6 gr rac. Bromid wurden in 15 cm³ Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit ca. 7 gr Natrium-d-camphernitronat unter Reiben mit dem Spatel versetzt, wobei zuerst eine flockige Fällung entstand, welche sich aber rasch in ein schweres Krystallpulver verwandelte. Dieses wurde abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet; es stellt das d-Camphernitronat der l-Triäthylendiamin-iridireihe vor.

Das Filtrat versetzte man mit Kaliumjodid, wodurch das d-Jodid als weisses Pulver ausgefällt wurde (lufttrocken 1,3 gr).

Eine Probe des obigen Camphernitronates lieferte durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure ein Bromid, dessen 0,25-prozentige Lösung folgende Drehung im 10 cm-Rohr zeigte:

$$\alpha_D = -0,117^\circ; [\alpha]_D = -46,8^\circ$$

Unter den gleichen Bedingungen polarisiert, ergab das d-Jodid:

$$\alpha_D = +0,104^\circ; [\alpha]_D = +41,6^\circ$$

Salze der d-Triäthylendiamin-iridireihe.

Jodid, d-[Ir en₃]J₃.

Das Rohjodid der d-Reihe wurde aus warmem Wasser, in welchem es sich leicht löst, umkrystallisiert, und so in kleinen farblosen Kryställchen erhalten.

0,0881 gr Subst. gaben 0,0224 gr Ir

C₆H₂₄N₆J₃Ir Ber. Ir 25,61 % Gef. Ir 25,43 %

Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm

$$\alpha_C = +0,075^\circ; [\alpha]_C = +30^\circ; [M]_C = +226,20^\circ$$

$$\alpha_D = +0,105^\circ; [\alpha]_D = +42^\circ; [M]_D = +316,72^\circ$$

$$\alpha_E = +0,140^\circ; [\alpha]_E = +56^\circ; [M]_E = +422,30^\circ$$

Nitrat, d-[Ir en₃](NO₃)₃.

0,75 gr d-Jodid wurden mit 0,5667 gr Silbernitrat in 5 cm³ Wasser unter Erhitzen auf dem Wasserbade umgesetzt; die vom Silberjodid abfiltrierte Lösung wurde bis auf ca. 2 cm³ eingeeengt, mit einigen Tropfen Alkohol versetzt und stehen gelassen. Das

d-Nitrat schied sich in kleinen, farblosen Kryställchen (0,47 gr) aus; es ist leicht löslich in Wasser.

0,0684 gr Subst. gaben 0,0236 gr Ir

$C_6H_{24}O_9N_9Ir$ Ber. Ir 34,52 % Gef. Ir 34,50 %

Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, $L = 10$ cm

$\alpha_C = +0,103^\circ$; $[\alpha]_C = +41,2^\circ$; $[M]_C = +230,46^\circ$

$\alpha_D = +0,143^\circ$; $[\alpha]_D = +57,2^\circ$; $[M]_D = +319,97^\circ$

$\alpha_E = +0,188^\circ$; $[\alpha]_E = +75,2^\circ$; $[M]_E = +420,65^\circ$

Perchlorat, d-[Ir en₃](ClO₄)₃.

0,27 gr d-Nitrat wurden in 3 cm³ Wasser gelöst und mit festem Natriumperchlorat gefällt. Die abgesaugte Fällung des d-Perchlorates wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Das so erhaltene d-Perchlorat ist ein weisses Krystallmehl, schwerer löslich in Wasser als Jodid und Nitrat (0,18 gr).

0,0772 gr Subst. gaben 0,0221 gr Ir

$C_6H_{24}O_{12}N_6Cl_3Ir$ Ber. Ir 28,75 % Gef. Ir 28,63 %

Polarisation: 0,2-prozentige Lösung, $L = 10$ cm

$\alpha_C = +0,069^\circ$; $[\alpha]_C = +34,5^\circ$; $[M]_C = +231,75^\circ$

$\alpha_D = +0,097^\circ$; $[\alpha]_D = +48,5^\circ$; $[M]_D = +325,8^\circ$

$\alpha_E = +0,128^\circ$; $[\alpha]_E = +64^\circ$; $[M]_E = +429^\circ$

Salze der l-Triäthylendiamin-iridireihe.

d-Camphernitronat, l-[Ir en₃](d-C₁₀H₁₅O₃N)₃.

Die Darstellung dieses Salzes ist bei der Spaltung der Reihe besprochen worden. Es stellt ein grob krystallines Pulver dar und ist schwer löslich in Wasser.

0,1246 gr Subst. gaben 0,0248 gr Ir

$C_{36}H_{69}O_9N_9Ir$ Ber. Ir 20,02 % Gef. Ir 19,91 %

Bromid, l-[Ir en₃]Br₃ · 2 H₂O.

0,8 gr d-Camphernitronat der l-Reihe wurden mit Bromwasserstoffsäure ($d = 1,48$) überschichtet, gut verrieben und die durch Ausscheidung von Nitrocampher gelblich und harzig gewordene Masse mit 5 cm³ absolutem Alkohol durchgerührt, wodurch die organische Substanz zur Lösung gebracht wurde. Der

nunmehr weisse Brei wurde abgesaugt und aus 1,5 cm warmem Wasser umkrystallisiert (0,3 gr). Das l-Bromid bildet kleine farblose prismatische Krystalle und ist sehr leicht löslich in Wasser.

0,0734 gr Subst. gaben 0,0218 gr Ir

$C_6H_{24}N_6Br_3Ir + 2 H_2O$ Ber. Ir 29,71 % Gef. Ir 29,70 %

Polarisation: 0,2-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = -0,072^\circ$; $[\alpha]_C = -36^\circ$; $[M]_C = -240,16^\circ$

$\alpha_D = -0,100^\circ$; $[\alpha]_D = -50^\circ$; $[M]_D = -333,55^\circ$

$\alpha_E = -0,133^\circ$; $[\alpha]_E = -66,5^\circ$; $[M]_E = -443,63^\circ$

Nitrat, l-[Ir en₃](NO₃)₃.

0,5 gr d-Camphernitronat der l-Reihe wurden mit 1 cm³ 50-prozentiger Salpetersäure verrieben und mit 3 cm³ absolutem Alkohol verrührt. Das gebildete l-Nitrat wurde abgesaugt, in ca. 2 cm³ Wasser gelöst und durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol zur Krystallisation gebracht: sehr leicht lösliches, krystallinisches Pulver (0,28 gr).

0,0698 gr Subst. gaben 0,0240 gr Ir

$C_6H_{24}O_9N_3Ir$ Ber. Ir 34,52 % Gef. Ir 34,38 %

Polarisation: 0,2-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = -0,083^\circ$; $[\alpha]_C = -41,5^\circ$; $[M]_C = -232,14^\circ$

$\alpha_D = -0,115^\circ$; $[\alpha]_D = -57,5^\circ$; $[M]_D = -321,64^\circ$

$\alpha_E = -0,152^\circ$; $[\alpha]_E = -76^\circ$; $[M]_E = -425,12^\circ$

Perchlorat, l-[Ir en₃](ClO₄)₃.

Der aus 0,5 gr d-Camphernitronat der l-Reihe durch Verreiben mit ca. 1,5 cm³ 70-prozentiger Überchlorsäure gebildete feinkrystallinische Brei wurde mit 3 cm³ absolutem Alkohol verrührt, abgesaugt und aus 3,5 cm³ heissem Wasser umkrystallisiert. Bei langsamem Verdunsten wurde das l-Perchlorat in Form von schönen flachen Nadeln erhalten (0,25 gr).

0,0787 gr Subst. gaben 0,0225 gr Ir

$C_6H_{24}O_{12}N_6Cl_3Ir$ Ber. Ir 28,75 % Gef. Ir 28,59 %

Polarisation: 0,2-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = -0,068^\circ$; $[\alpha]_C = -34^\circ$; $[M]_C = -228,39^\circ$

$\alpha_D = -0,095^\circ$; $[\alpha]_D = -47,5^\circ$; $[M]_D = -319,07^\circ$

$\alpha_E = -0,126^\circ$; $[\alpha]_E = -63^\circ$; $[M]_E = -423,19^\circ$

Zusammenfassung.

1. Es werden zwei neue komplexe Iridiumreihen beschrieben, welche die ersten Vertreter der Iridiumkomplexe mit organischen Basen sind,

die Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe

und die Triäthylendiamin-iridireihe

2. Auf Grund der gelungenen Spaltung der beiden neuen Reihen in ihre optisch-aktive Komponenten wird die oktaëdrische Gestaltung der betreffenden Komplexe und im speziellen die cis-Stellung der Nitrogruppen in der Dinitroreihe bewiesen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität,

29. April 1920.

Sur quelques dérivés de la sulfone de l'o-crésol (o-oxytolylsulfone)

par

Frédéric Reverdin et André Roethlisberger.

(5. V. 20.)

L'*o*-oxytolylsulfone, soit la sulfone de l'o-crésol,

a été préparée en premier lieu par *Tassinari*¹⁾, qui l'obtint par oxydation, puis saponification du dérivé acétylé de l'o-dioxydiméthyl-thiobenzène et qui l'a décrite sous le nom d'o-diméthyl-oxy-sulfobenzide, fondant à 263° avec décomposition.

*J. Zehenter*²⁾ l'a préparée plus tard en faisant réagir l'acide sulfurique à 8 % de SO₃ sur l'o-crésol et l'a soumise à une étude

¹⁾ G. 19, 343 (1889).

²⁾ M. 33, 333 (1912).