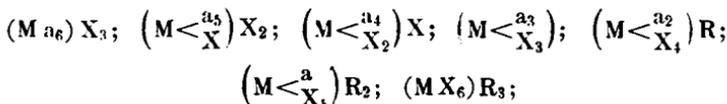


437. P. Pfeiffer: Nitriladditionen an Trichlorotripyridinchrom und Dirhodonatodiäthylendiaminchromsalze.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die Aminadditionsproducte an Salze dreiwertiger Metalle lassen sich bekanntlich nach A. Werner¹⁾ in folgendes System einordnen:



hierin bedeuten M ein dreiwertiges, R ein einwertiges Metallatom, a ein Monaminmolekül und X einen einwertigen negativen Rest. Falls mehrwertige negative Reste und Polyamine vorliegen, sind die bezüglichen Formeln aus obigen leicht abzuleiten. Erwähnt mag werden, dass ein Molekül Aethylendiamin bei der Addition die Rolle von zwei Molekülen eines Monamins übernimmt.

Von keinem Metall existiren bisher Repräsentanten sämtlicher obiger Formeln. Am vollständigsten sind in dieser Beziehung die Verbindungen des Kobalts erforscht. Man kennt jedoch noch keine Kobaltsalze, welche dem vorletzten Schema entsprechen, während beim Chrom ausserdem noch Diacidotetramin- und Triacidotriamin-Körper vollständig fehlen. Es schien mir daher lohnend, die Darstellung der Letzteren zu versuchen, zumal gerade bei ihnen, nach den Erfahrungen von Jörgensen²⁾ und Werner³⁾ beim Kobalt, interessante Isomerie- und Polymerie-Fälle zu erwarten sind.

Eine Triacidochromverbindung habe ich vor Kurzem beschrieben⁴⁾ und zwar das Trichlorotripyridinchrom, $CrCl_3Py_3$ ⁵⁾. Leider liess sich wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser nicht feststellen, ob dieselbe, wie die Werner'sche Theorie verlangt, kein Chloratom in Lösung als Ion abspaltet, doch weist die gute Löslichkeit in Chloroform wohl darauf hin, dass wir einen nicht dissociirenden Complex vor uns haben. Wie ich neuerdings fand, vermag sich dieser Körper mit 2 Molekülen Acetonitril zu einem lockeren Additionsproduct zu verbinden, welches an freier Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wieder in die Componenten $CrCl_3Py_3$ und $CH_3.CN$ zerfällt. Im Gegensatz zu $CrCl_3Py_3$ ist $CrCl_3Py_3 + 2CH_3.CN$ in Acetonitril un-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 267 ff.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 159 u. 177 ff. Journ. für prakt. Chem. [II] 41, 440.

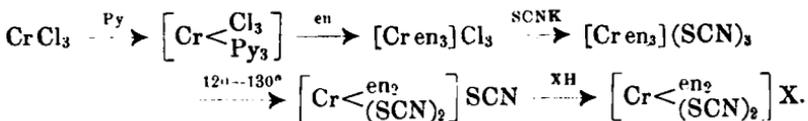
³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 123.

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 282.

⁵⁾ Py = Abkürzung für C_5H_5N .

löslich, sodass sich beim Schütteln von Chromchloridpyridin mit Acetonitril zunächst eine klare, grüne Lösung bildet, welche sich meist nach einigen Secunden, oft auch erst beim Reiben mit dem Glasstab, unter Abscheidung des grünen, krystallinischen Additionsproductes entfärbt. In Betreff der Constitution desselben lässt sich nichts Bestimmtes aussagen. Man könnte versucht sein, in ihm einen Repräsentanten des obigen zweiten Verbindungstypus zu sehen, ihm also die Formel $(\text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Py}_3 \\ (\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{X}_2$ zuzuertheilen, jedoch entsprechen seine Eigenschaften in keiner Weise denen der Acidopentamminsalze, welche in Wasser lösliche, sehr beständige Verbindungen von rother bis violetter Farbe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) sind, und in wässriger Lösung normal in die Ionen $(\text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{X} \end{smallmatrix} \right\rangle^{++} + 2\text{X}^-$ zerfallen. Vielleicht, dass der ganze Complex $(\text{CrCl}_3\text{Py}_3)$ die Fähigkeit besitzt, weiter aufbauend zu wirken und so labile Additionsproducte zu bilden. Auch Propionitril und Benzonitril werden mit Leichtigkeit von CrCl_3Py_3 addirt, jedoch zeigen die entstehenden Producte keine einfache Zusammensetzung.

Eine weitere, in der vorigen Abhandlung¹⁾ schon festgestellte Eigenthümlichkeit des Chromchloridpyridins besteht darin, mit Aethylendiamin, unter anderen Producten, in einer Ausbeute von etwa 50 pCt., Triäthylendiaminchromchlorid, $(\text{Cren}_2)\text{Cl}_3$ ²⁾, zu liefern, in welchem Salze die Chloratome leicht durch verschiedenartige negative Reste ersetzt werden können, vor Allem auch durch den Rhodanrest, indem so eine Verbindung der Formel $(\text{Cren}_3)(\text{SCN})_3$ entsteht. Erhitzt man nun dieses Salz auf etwa 120—130°, so wird ein Molekül Aethylendiamin abgespalten und es bildet sich die Verbindung $[\text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{en}_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{SCN}$, aus der man durch Erwärmen mit Säuren Körper der allgemeinen Formel $[\text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{en}_2 \\ (\text{S} \cdot \text{CN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{X}$, Dirhodanodiäthylendiaminchromsalze, erhält. Auf diese Weise gelingt es also, ausgehend von CrCl_3Py_3 , Diacidochromsalze darzustellen. Die einzelnen Phasen des Bildungsprocesses möge folgendes Schema veranschaulichen:

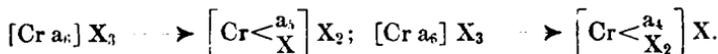


¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 286.

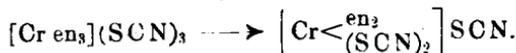
²⁾ en = Abkürzung für ein Aethylendiaminmolekül.

Dass in der That der Verbindung $\text{Cren}_3(\text{SCN})_3$ die angegebene Constitutionsformel zukommt, nach der das Rhodanid eines complexen positiven Radicals $(\text{Cr} < \overset{\text{en}_3}{(\text{SCN})_2})^{\text{I}}$ vorliegt, ergibt sich daraus, dass nur eine SCN-Gruppe bei schwachem Erwärmen mit verschiedenen Säuren durch Säurereste ersetzt wird, indem Salze der Formel $(\text{Cr} < \overset{\text{en}_3}{(\text{SCN})_2})\text{X}$ entstehen. Hiermit ist auch in Uebereinstimmung, dass das Rhodanid mit Eisenchlorid die gewöhnliche Rhodanreaction giebt, dieselbe aber bei den letzteren Salzen vollständig ausbleibt¹⁾. Gegen Lakmus reagiren die Verbindungen, welche insgesamt orange-roth gefärbt und gut krystallisirt sind, neutral. Unentschieden muss noch bleiben, ob in diesen Salzen die intraradicalen Rhodanreste durch das Schwefel- oder das Stickstoff-Atom mit dem Chromatom verbunden sind, ob also Repräsentanten der Rhodanato- oder Iso-rhodanato-Verbindungen vorliegen (entsprechend den Rhodanestern und Senfölen). Bekanntlich ist es Werner und Bräunlich²⁾ vor Kurzem gelungen, bei den Kobaltsalzen beide isomeren Verbindungsreihen darzustellen und gut zu charakterisiren.

Bemerkenswerth ist der durch einfaches Erhitzen bewerkstelligte leichte Uebergang von Hexaminsalz in Diacidotetraminsalz, welcher bisher weder beim Kobalt noch beim Chrom beobachtet worden ist. Während man Hexaminkobaltsalze überhaupt noch nicht durch Abbau in experimentelle Verbindung mit Acidoreihen hat bringen können, war es bisher beim Chrom nur möglich, zu Monacidopentaminsalzen zu gelangen, und zwar erhielt Jörgensen³⁾ aus $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, dem Hexamminchromchlorid, durch Behandeln mit Salzsäure $[\text{Cr} < \overset{\text{Cl}}{(\text{NH}_3)_5}] \text{Cl}_2$, Chloropentamminchromchlorid, analog aus dem Bromid das zugehörige Bromosalz. Es lassen sich also nun experimentell die folgenden beiden Reactionen durchführen:



Beispiele:



¹⁾ Um die Formeln vollständig einwandfrei zu beweisen, soll noch die molekulare Leitfähigkeit der Salze in wässriger Lösung bestimmt werden.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 123.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **30**, 1.

Experimentelles.

1. Acetonitriladditionsproduct an Trichlorotripyridinchrom, $\text{Cr}_3\text{Cl}_3\text{Py}_3 + 2\text{CH}_3.\text{CN}$.

Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur Trichlorotripyridinchrom mit Acetonitril, so geht ein Theil mit grüner Farbe in Lösung. Lässt man nun einen Augenblick stehen, so trübt sich die Lösung unter Ausscheidung eines hellgrün gefärbten Niederschlages, während sich die Flüssigkeit fast vollständig entfärbt. Gleichzeitig wandelt sich auch der Bodenkörper in das Additionsproduct um. Der so gewonnene Körper erscheint unter dem Mikroskop in Gestalt kleiner Blättchen von meist rhombischer Form, die in dünnen Schichten durchsichtig sind. Er ist, wie aus Obigem hervorgeht, im Gegensatz zum CrCl_3Py_3 bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich in Acetonitril, löst sich jedoch bei starkem Erwärmen mit grüner Farbe auf. An freier Luft verliert er seinen Acetonitrilgehalt rasch, noch schneller natürlich bei höherer Temperatur.

Zur Analyse wurden die rasch getrockneten Krystalle bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erhitzt. Dass der Rückstand aus CrCl_3Py_3 bestand, zeigte eine Cr-Bestimmung desselben. Gef. 13.3 pCt. Cr; ber. 13.2 pCt. Cr.

$\text{CrCl}_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3(\text{CH}_3.\text{CN})_2$. Ber. $\text{CH}_3.\text{CN}$ 17.2.

Gef. » 1) 17.3, 2) 17.3, 3) 17.1, 4) 17.1, 5) 17.4.

Bei 1), 2) und 3) waren die Componenten einige Stunden, bei 4) 12 Stunden und bei 5) 8 Tage lang in Berührung mit einander.

Bei 2) wurde die Substanz an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen.

2. Propionitril- und Benzonitril-Additionsproducte.

Das Verhalten des Propionitrils gegen Chromchloridpyridin ist durchaus analog dem des Acetonitrils. Das Additionsproduct besteht aus unter dem Mikroskop durchsichtigen, grünen Kryställchen, die sich beim Erwärmen mit tief grüner Farbe in Propionitril lösen, in der Kälte dagegen ausserordentlich schwer löslich sind. Die Analysen gaben kein ganz eindeutiges Resultat. Sie stimmen annähernd auf die Addition von einem Molekül Propionitril; doch kommen, namentlich bei wochenlanger Berührung der Componenten, Abweichungen bis zu $1\frac{1}{2}$ pCt. vor.

$\text{CrCl}_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5.\text{CN})$. Ber. $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CN}$ 12.2.

$\text{CrCl}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5.\text{CN})_2$. Ber. » 21.8.

Gef. 1) 12.65, 2) 12.5, 3) 12.0, 4) 12.9, 5) 13.5.

Bei 1), 2), 3) Componenten 2—3 Tage, bei 4) 8 Tage, bei 5) 14 Tage lang in Berührung mit einander. Bei 1), 2), 4), 5) wurden die Proben bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erhitzt, bei 3) an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

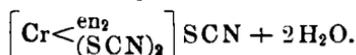
Auch mit Benzonnitril verbindet sich CrCl_3Py_3 bei längerer Berührung zu einem Additionsproduct, welches jedoch erheblich beständiger ist, als die Vorigen, und auch bei 100° seinen Nitrilgehalt nur sehr langsam verliert.

In Acetonitril löst es sich zunächst mit grüner Farbe auf, bald jedoch erfolgt Abscheidung eines grünen Pulvers, indem die Mutterlauge fast farblos wird.

Die Analysen stimmen nur in erster Annäherung auf ein monomolekulares Verhältniss der Componenten. (Es wurden Cr-Bestimmungen des Additionsproductes gemacht.)

Versuche, an CuCl_2Py_2 und ZuCl_2Py_2 Acetonitril zu addiren, verliefen negativ.

3. Dirhodanatodiäthylendiaminchromirhodanid,

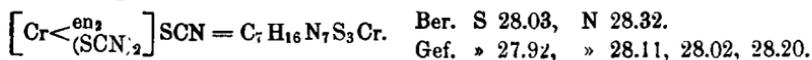


Das in der vorigen Abhandlung beschriebene Triäthylendiaminchromrhodanid, $(\text{Cren}_3)(\text{SCN})_3 + \text{H}_2\text{O}$, wurde so lange auf $120-130^\circ$ erhitzt, bis der Gewichtsverlust annähernd dem von $\text{en} + \text{H}_2\text{O}$ gleichkam; die weitere Gewichtsabnahme war dann, auch nach mehrstündigem Erhitzen, nur noch sehr gering. Das so entstandene, gleichmässig gelblich-roth gefärbte Product wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und die Concentration so gewählt, dass erst nach vollständigem Erkalten der Lösung das Rhodanid langsam auszukrystallisiren begann. Es wurden so flache, centimeterlange, orange gelbe Nadeln erhalten, die undurchsichtig waren und schön glänzten. So dargestellt, krystallisirt das Rhodanid mit 2 Molekülen H_2O (ber. 9.4; gef. 9.8), verliert jedoch einen Theil seines Wassergehaltes beim Liegen an der Luft (wenigstens bei Sommertemperatur), ohne dass eine bestimmte Verbindung zu entstehen scheint. Je nach den äusseren Verhältnissen wechselt der Wassergehalt und zwar zwischen $1-1\frac{1}{2}$ Molekülen H_2O . In Wasser ist das Rhodanid in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löslich, gut löslich dagegen, auch in der Kälte, in Pyridin; beim Verdunsten der Lösung scheiden sich orangefarbene, flache Nadeln ab.

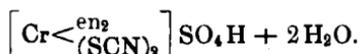
Uberschichtet man die Rhodanidkrystalle mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich unter starker Wärmeentwicklung und Ausstossung rothbrauner Dämpfe eine klare, rothe Lösung. Wendet man dagegen halbconcentrirte Salpetersäure an, so geht ein Theil mit gelbrother Farbe in Lösung; erwärmt man nun schwach, so verwandeln sich die orangerothen Krystalle in (unter dem Mikroskop) durchsichtige, mehr gelb gefärbte, während die Mutterlauge fast farblos wird. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure geht das Rhodanid vollständig in Lösung; beim Erkalten

scheiden sich dann orange gelbe Nadeln aus, welche aus saurem Chlorid, resp. Bromid bestehen, aus denen man leicht die neutralen Salze darstellen kann. Das Verhalten gegen Schwefelsäure siehe weiter unten.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

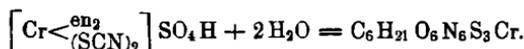


4. Saures Dirhodanatodiäthylendiaminchromsulfat,



Zur Darstellung des Sulfats wurden 3.5 g rohes Rhodanid mit etwa 50 ccm halbcconcentrirter Schwefelsäure schwach erwärmt, bis die Gasentwicklung fast verschwunden war; die Lösung wurde dann durch Glaswolle filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich bald orange farbene Krystalle ab, welche aus gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure, in welcher sie in der Wärme gut, in der Kälte wenig löslich sind, umkrystallisirt wurden. Man erhält so centimeterlange, durchsichtige, orangefarbene Prismen, welche an der Luft nicht verwittern und sehr leicht löslich in Wasser sind. Im Gegensatz zum Rhodanid geben sie keine Rhodanreaction; ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer gegen Lakmus und färbt sich, auf dem Wasserbade erwärmt, bald rothviolett.

Bei 100° zersetzen sich die Krystalle; über concentrirter Schwefelsäure verlieren sie ihren Wassergehalt nur äusserst langsam. Analysirt wurde das lufttrockne Product.



Ber. N 19.95, S 22.80 (Gesamtschwefel), S 7.60 (von SO₄H).

Gef. » 19.86, » 22.80 » , » 7.75, 7.61 » .

Ausser dem Rhodanid und Sulfat wurden noch das Chlorid, Bromid und Nitrat der Reihe erhalten und sollen demnächst beschrieben werden. Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die obige Reaction zur Darstellung von Diacidosalzen auf die Ammoniakreihe zu übertragen.

Würzburg, Chem. Universitäts-Laboratorium.