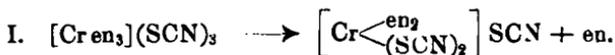


635. P. Pfeiffer: Neue Darstellungsmethode  
für Dirhodanatochromsalze.

(Eingeg. am 3. Dec. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das von mir vor Kurzem beschriebene Dirhodanodiäthylendiaminchromrhodanid<sup>1)</sup> war durch Erhitzen von Triäthylendiaminchromrhodanid auf etwa 130° gewonnen worden.

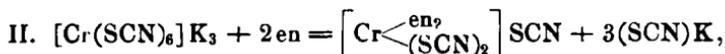


Es schien mir nun interessant zu untersuchen, ob man auch, von dem anderen Endglied der nach Werner's Principien construirbaren Reihe analoger Verbindungen:



von dem complexen Salz  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \text{K}_3$ , ausgehend, zu dem Dirhodanatokörper gelangen könnte. Dies ist nun in der That der Fall, und es lässt sich also leicht, wie es die Werner'sche Theorie vorausieht, das complexe Salz mit den Metallammoniakten verknüpfen.

Erwärmt man entwässertes Doppelt rhodanid mit wasserfreiem Aethylendiamin, so erhält man ein Reactionsgemisch, aus dem sich leicht ein orangefarbener Körper isoliren lässt; dieser ist in seinen Eigenschaften und gemäss einer Rhodanbestimmung vollständig identisch mit dem früher beschriebenen Dirhodanatorhodanid. Die Ausbeute an reinem Salz betrug etwa 22 pCt. der nach der Gleichung:



berechneten Menge (bezogen auf angewandtes complexes Salz); hierbei ist jedoch zu bemerken, dass beim Umkrystallisiren, infolge Zersetzung durch Einwirkung des Wassers, grosse Verluste entstehen, sodass in dem primären Reactionsgemisch erheblich mehr an dem Körper vorhanden gewesen sein muss.

Ogleich die ältere Methode der Gewinnung der Dirhodanatosalze weit bessere Ausbeuten gibt als die neue (es wurden damals 64 pCt. der berechneten Menge an reinem Product, bezogen auf angewandtes Luteosalz, erhalten), so ist Letztere doch, was Bequemlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung anbetrifft, weit vorzuziehen.

Ausser dem Rhodanid  $\left[ \text{Cr} \left\langle \begin{array}{c} \text{en}_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{array} \right\rangle \right] \text{SCN}$  konnten bei diesem Process auch noch ganz geringe Mengen von Luteosalz nachgewiesen werden. Etwas mehr von letzterem Körper wird gewonnen, falls man relativ mehr Aethylendiamin anwendet. So wurden aus 1.1 g

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2690 [1900]; Zeitschr. für anorgan. Chemie 29, 101 [1901].

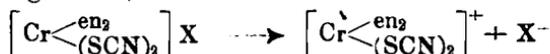
complexem Salz und 1.1 g Aethylendiamin 0.07 g Luteojodid erhalten, also reichlich 5 pCt. der nach der Gleichung:



berechneten Menge (bezogen auf angewandtes complexes Salz); Dirhodorhodanid wurde dann aber nicht mehr gebildet.

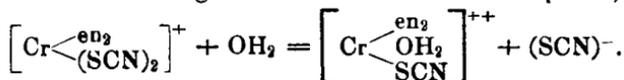
Gleichzeitig mit der Ausführung dieser Reactionen versuchte ich auch den obigen Bildungsprocess I wieder rückgängig zu machen, indem ich auf Dirhodorhodatosalz wasserfreies Aethylendiamin (käufliches) einwirken liess. Es gelang mir in der That, Luteosalz zu isoliren, jedoch nur in sehr minimaler Menge. Die grösste Ausbeute betrug etwa 6 pCt. der berechneten Menge an Luteojodid, während der umgekehrte Process, Erhitzen von  $[\text{Cren}_3](\text{SCN})_3$ , wie oben erwähnt, etwa 64 pCt. an Dirhodorhodatosalz liefert. Jedenfalls ist der Process I also reversibler Natur.

In Ergänzung der letzten Abhandlung<sup>1)</sup> mag noch nachgetragen werden, dass die dort aufgestellten Constitutionsformeln:  $[\text{Cr}\langle_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2}\rangle\text{X}]$  durch Bestimmung des Molekulargewichtes in wässriger Lösung bestätigt werden konnten; es wurde die Hälfte des der Formel Entsprechenden gefunden, was mit der Dissociation:



übereinstimmt.

Wie jedoch weiterhin gezeigt werden konnte, ist das Ion  $[\text{Cr}\langle_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2}\rangle]^+$  in wässriger Lösung sehr unbeständig. Lässt man z. B. die wässrige Lösung des Dirhodorhodatochlorids einige Zeit stehen, so giebt sie mit Eisenchlorid deutliche Rhodanreaction. Krystallisirt man fernerhin reines Dirhodorhodato-Chlorid resp. -Nitrat aus Wasser um, so erhält man, neben unverändertem Salz, regelmässig Nadeln von  $[\text{Cr}\langle_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2}\rangle]\text{SCN}$ . Diese letztere Erscheinung ist in Verbindung mit der Ersteren wohl so zu erklären, dass die Ionen  $[\text{Cr}\langle_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2}\rangle]^+$  allmählich Wasser einlagern und so Rhodanionen abspalten, z. B.:



Da nun aber  $[\text{Cr}\langle_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2}\rangle]\text{SCN}$  ein schwer löslicher Körper ist, so wird für seine Ionen bald das Löslichkeitsproduct erreicht sein und das Rhodanid also ausfallen.

<sup>1)</sup> Die experimentellen Belege zu den folgenden Thatsachen siehe in der Abhandlung über Dirhodorhodatosalze, Zeitschr. f. anorg. Chemie 29, 107 [1901].

Erwähnenswerth ist weiterhin die schwere Löslichkeit des Dirhodanonitrats, die um so auffallender ist, als das zugehörige Chlorid und Bromid leicht löslich sind. Dieselbe Thatsache ist von Werner und Bräunlich<sup>1)</sup> bei den analogen Verbindungen des Kobalts beobachtet worden, und ist dieselbe wohl nicht in Einklang zu bringen mit der Abegg-Bodländer'schen Theorie der Molekülverbindungen<sup>2)</sup>.

#### Experimentelles.

##### 1. Darstellung des Dirhodanodiäthylendiaminchromrhodanids.

2 g bei 120° getrocknetes Chromrhodanidrhodankalium wurden mit 0.7 g käuflichem, wasserfreiem Aethylendiamin 3 Stunden auf dem Wasserbade in einem Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, bis die anfangs violette Masse gelbroth geworden und fast ganz erstarrt war. Sie wurde dann mit wenig Wasser (etwa 8 ccm) verrieben und das Ungelöste abgesaugt; es blieben so 1.2 g eines gelbrothen Pulvers zurück. Das schwach gelblichroth gefärbte Filtrat desselben musste das Luteorhodanid enthalten, falls solches überhaupt gebildet war, und wurde daher zur Abscheidung desselben mit concentrirter Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach einigen Stunden hatten sich wenige, rein gelbe, durchsichtige Nadeln abgeschieden, welche allem Anschein nach aus Luteobromid bestanden. Das gelbrothe Pulver liess sich leicht aus warmem Wasser umkrystallisiren, wobei ein reichlicher, rother Rückstand blieb, der in Wasser fast unlöslich, etwas löslich dagegen in Pyridin war; aus dem Filtrat desselben schieden sich bald centimeterlange, orange gelbe, glänzende, mehr oder weniger flache Nadeln ab und zwar etwa 0.3 g. Diese waren, gemäss Eigenschaften (äusserer Krystallhabitus, Löslichkeit) und Analyse vollständig identisch mit dem früher dargestellten Körper  $\left[ \text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{P}^{119} \\ (\text{SCN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \right] \text{SCN}$ . Bei längerem Liegen verloren die Krystalle ihren Glanz und zerfielen; in wässriger Lösung zeigten sie starke Rhodanreaction mit Eisenchlorid. Zur weiteren Identificirung wurden sie, gemäss den früheren Angaben, in das zugehörige Nitrat  $\left[ \text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{en}_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \right] \text{NO}_3$  übergeführt (Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, und Umkrystallisiren der nach einiger Zeit gebildeten Nitratkrysalte aus warmem Wasser). Auch dieses erwies sich laut Analyse und Aussehen als identisch mit dem früher erhaltenen Nitrat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 22, 138 [1900].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 20, 453 [1899].

Aus der Mutterlauge der Dirhodanatorhodanidkrystallisation schieden sich gewöhnlich rothe bis orangerothe Krystalldrusen aus, die noch nicht näher untersucht wurden. Sollte, wie es bisweilen vorkommt, das Rhodanatosalz mit diesen verunreinigt sein, so genügt nochmaliges Umkrystallisiren aus warmem Wasser, um es davon zu befreien.

Bei einer zweiten Darstellung des Dirhodanatosalzes wurde fast dieselbe Ausbeute wie oben erhalten.

$\left[ \text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{en}_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \right] \text{SCN}$ : 0.1518 g Sbst., bei 100° getrocknet (das verwitterte Salz war schon fast wasserfrei): 0.2164 g AgSCN.

Ber. SCN 50.3. Gef. SCN 49.9.

$\left[ \text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{en}_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \right] \text{NO}_3$ : 0.1303 g Sbst., bei 100° getrocknet: 0.1220 g AgSCN.

Ber. SCN 33.1. Gef. SCN 32.8.

## 2. Bildung von Luteosalz aus Chromrhodanidrhodankalium.

Ein Gemisch etwa gleicher Theile von wasserfreiem Aethylen-diamin und bei 120° getrocknetem  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]\text{K}_3$  wurde 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und die entstandene, syrupartige, gelbrothe Masse, welche in wenig Wasser klar löslich war, sodass keine erheblichen Mengen Dirhodanatosalz entstanden sein konnten, sodann unter guter Kühlung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) versetzt. Es schied sich bald ein gelblichweisser Krystallbrei ab, der, abgesaugt und mit wenig Wasser verrieben, ein gelbes Pulver hinterliess. Aus diesem konnten leicht, durch Lösen in Wasser und Fällen mit Jodkalium, schöne, kleine, gelbe, glänzende Krystalle erhalten werden. Letztere gaben mit Jod-Jodkalium einen braunen Niederschlag und beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, was leicht durchführbar ist, durchsichtige, gelbe, compacte Krystalle. Bei längerem Erhitzen ihrer anfangs rein gelben, wässrigen Lösung schlug die Farbe allmählich in violett um, und beim Eindampfen hinterblieb ein violetter Rückstand. Nach diesen Eigenschaften und unter Berücksichtigung der Entstehungsweise liegt unzweifelhaft Triäthylen-diaminchromjodid  $[\text{Cr en}_3]\text{J}_3$  vor. Die Ausbeute war sehr gering: aus 1.2 g complexem Salz und 1.5 g Aethylen-diamin wurden so nur 0.025 g Luteojodid erhalten, ein anderes Mal aus 1.1 g Salz und 1.1 g Aethylen-diamin 0.07 g Luteojodid.

## 3. Bildung von Luteosalz aus Dirhodanatodiäthylen-diaminchromsalz.

0.9 g  $\left[ \text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{en}_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \right] \text{SCN}$  und 0.9 g wasserfreies Aethylen-diamin wurden etwa 1¼ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und das entstandene Luteosalz dann wie oben isolirt; erhalten wurden

0.025 g an Luteojodid, im Aussehen und in den Eigenschaften übereinstimmend mit dem obigen gelben Salz. Ein anderes Mal konnten aus 0.8 g  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{l} \text{en}_2 \\ \text{(SCN)}_2 \end{array} \right] \text{Br}$ , welches mit etwa 24 Tropfen Aethylen-diamin so lange erwärmt wurde, bis alles in Lösung gegangen war (auf freier Flamme), 0.08 g Luteojodid isolirt wurden.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1901.

**636. F. Ullmann und A. Marió: Ueber Diaminoacridiniumverbindungen.**

[4. Mittheilung über Acridine].

(Eingeg. am 3. December 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor einiger Zeit haben Ullmann und Naef<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das 2'-Methyl-3'-amino-1.2-Naphtacridin, den ersten Farbstoff der Acridiniumreihe dargestellt. Es erschien uns interessant, auch die Einwirkung des Dimethylsulfates auf Diaminoacridine zu studiren. Wir wählten als Ausgangsmaterial das symmetrische 2.7-Dimethyl-3.6-Diamino-Acridin (Acridingelb), sowie das von Biehringer<sup>2)</sup> bereits untersuchte 3.6-Tetramethyldiamino-Acridin (Acridinorange) und führten dieselben in die entsprechenden Acridiniumverbindungen über. Was speciell die Acridiniumverbindung aus dem Acridingelb anbelangt, so wurde dieselbe sowohl durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Dimethyl-Diacetaminoacridin und nachherige Verseifung des Acetylderivates, dargestellt, als auch durch directe Anlagerung von Dimethylsulfat an das Dimethyl-Diaminoacridin. In beiden Fällen entsteht ein und dieselbe Verbindung. Es gelang uns nicht, durch Einwirkung von Halogenalkylen (Jodmethyl, Bromäthyl) auf die Base des Acridingelbs direct die entsprechende Diaminoacridiniumverbindung darzustellen. Die Einwirkung verlief, trotz Anwendung eines neutralen Lösungsmittels (Alkohol), hauptsächlich in der Weise, dass die Aminogruppen alkylirt wurden, während die Anlagerung am Acridinstickstoff nur in untergeordnetem Maassstabe erfolgte. Aus diesen Versuchen ist die Verschiedenheit der Wirkungsweise von Dimethylsulfat und Halogenalkylen auf Diaminoacridine klar ersichtlich<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2470 [1900].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 244 [1896].

<sup>3)</sup> Aehnlich dem Dimethylsulfat reagiren auch die Alkylester der Toluolsulfonsäuren, wie ich dies in Gemeinschaft mit Hrn. P. Werner festgestellt habe. (Chem.-Ztg. 44, 479 [1901].

F. Ullmann.