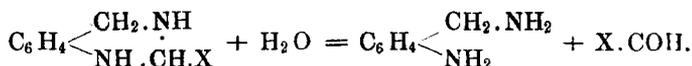


Die wichtigste derartige Spaltung ist die von Wolff¹⁾ beobachtete Zerlegung der Tetrahydrochinazoline, welche in salzsaurer Lösung zu *o*-Benzylendiamin und Aldehyden führt:



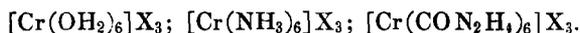
Man wird also vermuthen dürfen, dass beim Eindampfen des Chlorhydrates die Aufspaltung erfolgt ist.

Dafür, dass auch bei der vorliegenden Reaction als Nebenproduct ein Aldehyd, also Formaldehyd, auftritt, haben sich allerdings Andeutungen finden lassen, aber sie reichen im Hinblick auf die äusserst verdünnten Lösungen, die zum Nachweis vorlagen, nicht hin, die Anwesenheit des Formaldehyds als absolut sicher zu betrachten.

342. P. Pfeiffer: Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Chromchloridhydrat.

(Eingegangen am 10. Juni 1903.)

Wie Werner und Kalkmann²⁾ gezeigt haben, müssen die von E. Sell³⁾ entdeckten und gut untersuchten Hexaharnstoffchromsalze als Hexaquo- resp. Hexammin-Chromsalze aufgefasst werden, in denen die 6 Wasser- resp. Ammoniak-Moleküle durch Harnstoffmoleküle ersetzt sind:



Weiterhin konnten Werner und Kalkmann es wahrscheinlich machen, dass die Bindung der Harnstoffmoleküle an das Chromatom vermittelt der Sauerstoffatome erfolgt, sodass sich die Harnstoffkörper enger an die Chromsalzhydrate als an die Chromiäke anschliessen.

Es schien mir daher denkbar, aus Chromsalzhydraten durch Einwirkung von Harnstoff direct die Sell'schen Körper darstellen zu können, die sich bisher nur umständlich aus Harnstoff und Chromylchlorid oder Chromsäure, also Verbindungen des sechswerthigen Chroms, gewinnen liessen. Dies ist in der That der Fall. Dampft man eine mit 6 Mol. Harnstoff versetzte, wässrige Lösung des graublauen oder grünen Chromchloridhydrats stark ein (bei Anwendung von 5 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf etwa 15 ccm), so krystallisirt beim Erkalten allmählich ein Gemenge von Harnstoff und Sell'schem Chlorid aus; lässt man dagegen eine wässrige Lösung von Chromchloridhydrat und

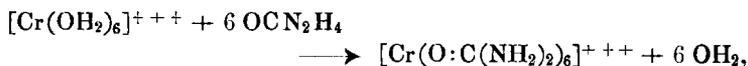
¹⁾ Diese Berichte **25**, 3030 [1892].

²⁾ Ann. d. Chem. **322**, 296 [1902].

³⁾ Jahresber. 1882, 381; 1889, 1947.

Harnstoff bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so findet die Bildung des gewünschten Körpers nicht statt. Indem das Eindampfen bis zur Trockne fortgesetzt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert wurde, gelang es, eine Ausbeute von 56 pCt. an reiner Substanz zu erhalten.

In dieser Darstellung haben wir einen directen Uebergang des Hexaquochromions in das Hexaharnstoffchromion:



eine Reaction¹⁾, die um so bemerkenswerther ist, als es bisher nicht gelungen ist, auf analoge Weise sämtliche Wassermoleküle durch Amine, wie NH_3 , NC_5H_5 , $\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, zu ersetzen. Dass dieser Process auch rückwärts verlaufen kann, haben schon Werner und Kalkmann constatirt, sodass er also reversibler Natur ist.

Es wurden weiterhin Versuche angestellt, auf analoge Weise complexe Chromsalze mit Methylharnstoff, Biuret und Thioharnstoff darzustellen. Erfolgreich waren bisher nur die Versuche mit Thioharnstoff. Die gewonnene Substanz $\text{CrCl}_3 + 3 \text{CSN}_2\text{H}_4$, dunkelrothbraune Krystalle, weicht in Eigenschaften und Zusammensetzung durchaus von dem Harnstoffkörper ab. Sie gehört wahrscheinlich in die Klasse der nicht ionisirenden Verbindungen $[\text{Cr} < \frac{\text{X}_3}{a_3}]$, zu denen man auch $\text{CrCl}_3 + 3 \text{NC}_5\text{H}_5$ und $\text{CrCl}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ rechnen muss, jedoch liess sich ein Beweis hierfür nicht erbringen, da die Substanz nur unter Zersetzung in Wasser löslich ist, indem beim Verdunsten der wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Thioharnstoff auskrystallisiert.

Experimentelles.

1. Hexaharnstoffchromchlorid, $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

5 g Chromchloridhydrat und 6.75 g Harnstoff (mol. Verh. 1:6) werden zusammen in Wasser gelöst und dann die grüne Lösung auf dem Wasserbade möglichst stark eingedampft. Den erhaltenen Rückstand verreibt man mit soviel Wasser, dass ein dicker, grüner Brei entsteht, erwärmt dann, bis sich eine klare, grüne Lösung gebildet hat und filtrirt. In kurzer Zeit scheiden sich nunmehr centimeterlange, gut ausgebildete, bläulichgrüne, durchsichtige Nadeln aus, die den gewünschten Körper darstellen. Dampft man die Mutterlauge wiederum zur Trockne ein und verfährt mit dem Rückstand nach

¹⁾ Falls man grünes Chromchloridhydrat anwendet, hat man primär das Ion $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]^{+}$, welches aber bald in $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+++}$ übergeht.

obigen, so lässt sich die Ausbeute noch vermehren. Erhalten wurden so zunächst 5 g und aus der Mutterlauge noch 1 g, sodass die Ausbeute 56 pCt. betrug.

Unterlässt man das Eindampfen zur Trockne, so sinkt die Ausbeute stark; auch empfiehlt es sich nicht, einen Ueberschuss von Harnstoff anzuwenden, indem sich dann Gemenge von Harnstoff und Hexaharnstoffchromchlorid ausscheiden, sodass häufigeres Umkrystallisiren nothwendig ist.

Laut Analyse, Aussehen und Eigenschaften stimmt das so gewonnene Salz vollständig mit dem von Sell und Werner untersuchten Körper überein.

0.4220 g lufttrocknes Salz verloren über H_2SO_4 0.0400 g H_2O . — 0.1374 g lufttrocknes Salz: 37.0 ccm N (18° , 715 mm). — 0.1501 g lufttrocknes Salz: 39.8 ccm N (18° , 726 mm). — 0.2248 g exsiccatorrocknes Salz: 0.0338 g Cr_2O_3 . — 0.1540 g exsiccatorrocknes Salz: 0.1271 AgCl.

Wasserhaltige Substanz:

Ber. H_2O 9.43, N 29.39.

Gef. » 9.48, » 29.18, 29.19.

Wasserfreie Substanz:

Ber. Cr 10.04, Cl 20.48.

Gef. » 10.29, » 20.40.

2. Trithioharnstoffchromchlorid, $[\text{Cr}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}_3]$.

2.5 g grünes Chromchloridhydrat und 2.8 g Thioharnstoff (mol. Verh. 1 : 4) werden in Wasser gelöst und die Lösung dann scharf eingedampft, indem das Reactionsgefäß in ein lebhaft siedendes Wasserbad gestellt wird. Den Rückstand verreibt man mit wenig Wasser zu einem dicken Brei, presst diesen auf einer Thonplatte ab und trennt dann das gebildete Thioharnstoffchromchlorid von unverändertem Thioharnstoff durch 50-procentigen Alkohol. Letzterer geht in Lösung, und es hinterbleiben glänzende, braunschwarze, compacte Krystalle, die beim Verreiben ein rothbraunes Pulver geben. Die Ausbeute betrug 0.9 g = 20 pCt., bezogen auf Chromchloridhydrat.

Der Thioharnstoffkörper ist bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Pyridin. In Wasser löst er sich allmählich mit grüner Farbe; hierbei tritt Zersetzung ein, indem beim Verdunsten der wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Thioharnstoff auskrystallisirt. Erwärmt man den Körper auf 120° , so tritt Zersetzung ein.

0.4256 g Sbst. verloren über H_2SO_4 0.0093 g H_2O ; für $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O berechnen sich 2.3 pCt., gefunden 2.2 pCt. — 0.2069 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.0405 g Cr_2O_3 . — 0.1443 g luftrockne Sbst.: 27.8 ccm N (18° , 725 mm). — 0.1578 g luftrockne Sbst.: 30.2 ccm N (17° , 724 mm).

Wasserhaltige Substanz: Ber. N 21.27. Gef. N 21.17, 21.10.

Wasserfreie Substanz: Ber. Cr 13.46. Gef. Cr 13.40.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium, Juni 1903.

343. M. Dittrich und C. Hassel: Ueber eine neue Methode der Analyse von Eisencyaniden.

(Eingegangen am 11. Juni 1903.)

Um in Eisencyaniden und analogen complexen Verbindungen die Metalle zu bestimmen, muss man bekanntlich dieselben mit concentrirter Schwefelsäure abrauchen und dadurch die Cyangruppen zerstören. Dies ist eine in Folge des Entweichens der giftigen Gase und der lästigen Schwefelsäuredämpfe keineswegs angenehme und ausserdem zeitraubende Arbeit, die, wenn es sich um quantitative Bestimmungen handelt, mit grosser Vorsicht — um das Spritzen zu vermeiden — ausgeführt werden muss. Die Metalle hat man dann in dem Abdampfrückstand als Sulfate und kann sie nach den üblichen Methoden trennen und bestimmen. Manchmal bilden sich dabei auch unlösliche Producte, hauptsächlich bei Gegenwart von Chrom, welche dann noch eines weiteren Aufschlusses bedürfen. Weit rascher und ohne die erwähnten Uannehmlichkeiten erfolgt die Zerlegung der Eisencyanide u. s. w. durch Kochen mit Salzen der Ueberschwefelsäure in schwach-saurer Lösung¹⁾, während die Verwendung von anderen oxydirend wirkenden Reagentien in saurer Lösung dabei erfolglos bleibt. In alkalischer Lösung wirken Persulfate nur um ein Geringes stärker als Wasserstoffsuperoxyd, also nur durch Sauerstoffabgabe oxydirend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salpeter-Säure dagegen entwickeln sich reichliche Mengen von Ozon, die eine wesentlich stärkere Wirkung ausüben. So liefert z. B. Natriumpersulfat und Natronlauge mit Mangansalzen nur einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $Mn_5O_{11} = 5MnO + MnO_2$ entspricht, während Fällung in saurer Lösung fast

¹⁾ Nach Fertigstellung vorliegender Arbeit theilte uns Hr. Prof. Jannasch mit, dass bereits vor einiger Zeit von Hrn. Dr. Storp (z. Z. in Kiantschou) im hiesigen Universitätslaboratorium ähnliche Versuche zur Zerlegung von complexen Cyaniden unternommen waren, die aber durch den Weggang des betr. Herrn unterbrochen wurden.