

Hr. Prof. Dr. Heintz-Erlangen hat sowohl das  $\alpha$ -Methyltetrahydroberberinhydrochlorid wie auch das  $\alpha$ -Methyldihydroberberinhydrochlorid untersucht, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken. Er berichtet:

**$\alpha$ -Methyl-tetrahydroberberin-hydrochlorid.**

In Wasser wenig löslich. Ist offenbar wegen dieser Schwerlöslichkeit ohne ausgeprägte physiologische Wirkungen; 0.25 g, einem Kaninchen in den Magen gegeben, erwiesen sich als wirkungslos. Wirkungen auf die Gefäße waren nicht zu konstatieren. Lokal wirkt die Substanz wenig reizend, etwas die Sensibilität herabsetzend.

**Äthyl-dihydroberberin-hydrochlorid.**

Die Substanz hat ausgeprägte lokalschädigende Wirkungen; 0.1-prozentige Lösung tötet einzellige Lebewesen rasch ab, bringt Muskeln zur Erstarrung, lähmt weiße Blutkörperchen usw. Wird das Krystallpulver ins Auge eingestäubt, so erzeugt es sofort Verätzung; auch noch in 2-prozentiger Lösung erzeugt es Trübung der Cornea. (Auch andere lebende Gewebe macht 2-prozentige Lösung trübe, undurchsichtig.) Am Frosch erzeugt es keine ausgesprochene resorptive Wirkungen, ebenso auch nicht beim Warmblüter. Es wurde speziell die Wirkung auf das Gefäßsystem (im Blutdruckversuch) untersucht. Das Äthyldihydroberberinhydrochlorid erzeugt, zu 0.01—0.025—0.05 direkt in das Gefäßsystem injiziert, ausgesprochene Pulsbeschleunigung und Atmungsbeschleunigung — wie das Hydrastinin und Cotarnin in ähnlicher Weise tun —, aber es kommt nicht, wie bei diesen, zu Blutdrucksteigerung durch Gefäßverengung. Das Präparat kommt also als gefäßverengendes, blutstillendes Mittel nicht in Betracht, abgesehen davon, daß es auch wegen seiner lokalschädigenden Wirkung zu praktischer Verwendung nicht geeignet wäre.

**355. A. Werner: Zur Kenntnis der Rutheniumammoniakverbindungen.**

**Beitrag III zur Theorie der Hydrolyse.**

(Eingegangen am 16. Mai 1907.)

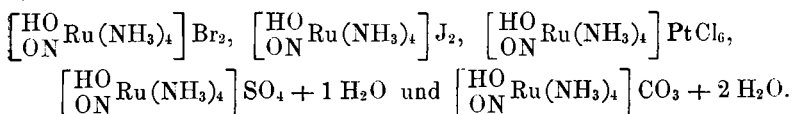
Die ersten Beobachtungen über ammoniakalische Rutheniumverbindungen verdanken wir C. Claus<sup>1)</sup>, der durch Einwirkung von Ammoniak auf das rote Ammoniumrutheniumchlorid, dem er die Formel  $[\text{RuCl}_6](\text{NH}_4)_2$  zuschrieb, ein Rutheniumammoniakchlorid erhielt, welches er als  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  formulierte. A. Joly hat vor einigen Jahren gezeigt<sup>2)</sup>, daß das rote Ammoniumrutheniumchlorid eine ganz andere

<sup>1)</sup> N. Petersb. akad. Bull. 1, 122; 4, 455.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 107, 994 [1888].

Zusammensetzung hat, nämlich die folgende:  $\left[ \text{Ru} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{Cl}_5 \end{smallmatrix} \right] (\text{NH}_4)_2$ , also nitrosopentachlororuthenesaures Ammonium ist. Ferner wies er nach, daß die Nitrosogruppe bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Nitroschlorosalze nicht austritt, sondern mit dem Ruthenium verbunden bleibt. Die gebildete Rutheniumammoniakverbindung entspricht infolgedessen nach den Untersuchungen von A. Joly nicht der von Claus aufgestellten Formel, sondern der folgenden:  $\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2$ <sup>1)</sup>.

Nach dieser Zusammensetzung konnte dieselbe zur Klasse der Hydroxometallammoniake gehören, nämlich Hydroxonitrosotetramminruthenechlorid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_2$  sein, und dann mußten den anderen von Joly dargestellten Verbindungen dieser Reihe folgende Konstitutionsformeln zukommen:



Da die Resultate der Untersuchungen von A. Joly nur in zwei kurzen Mitteilungen in den Comptes rendus niedergelegt sind und die in Aussicht gestellte ausführliche Publikation nicht erschienen ist, so liegen nur unvollständige Angaben über diese Verbindungen und ihr Verhalten vor. Ein endgültiges Urteil über die Konstitution derselben konnte deshalb nur von einer erneuten Untersuchung erwartet werden, und da die genaue Kenntnis der vermuteten Hydroxonitrosoruthenverbindungen für die gegenwärtig von mir bearbeitete Frage nach dem Verhalten von direkt an Metallatomen gebundenen Hydroxylgruppen von Wichtigkeit erschien, so habe ich die Untersuchung der Rutheniumammoniakverbindungen wieder aufgenommen.

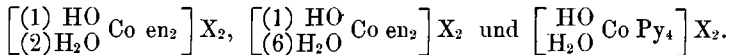
Die oben für die Konstitution der aus Nitrosopentachlororutheneaten entstehenden Ammoniak-Einwirkungsprodukte aufgestellten Formel hat sich bestätigt. Die Verbindungen sind als Hydroxonitrosotetramminruthenesalze zu bezeichnen. Ich habe das Chlorid, Bromid, Jodid und Nitrat untersucht, und von A. Joly<sup>2)</sup> sind ferner das Sulfat, Carbonat und Chloroplateat dargestellt worden. Es sind schwefelgelbe, schön krystallisierte Verbindungen, die in wäßriger Lösung gegen Lackmus vollkommen neutral reagieren. In den Lösungen der Halogensalze ist sämtliches Halogen durch Silbernitrat sofort fällbar und befindet sich somit in ionogener Bindung. Die Salze der Reihe entsprechen folgender Konstitutionsformel:  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$ , und sie

<sup>1)</sup> Compt. rend. **108**, 1300 [1889].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **108**, 1302 [1889].

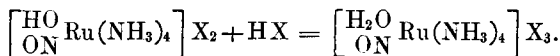
stellen sich deshalb den in großer Zahl bekannten Platinammoniaken der Formel  $[X_2Pt(NH_3)]X_2$  an die Seite. Die von A. Joly ausgesprochene Ansicht, daß die Rutheniumammoniakverbindungen keiner Gruppe von Metallammoniakverbindungen der Platinelemente entsprechen, stimmt somit nicht mit den Tatsachen überein. Mit Silberoxyd erhält man aus den Halogensalzen der Hydroxonitrosotetramminruthenereihe eine wäßrige Lösung der freien Base, die außerordentlich stark alkalisch reagiert. Beim Eindunsten zersetzt sie sich unter Bildung von Nitrosotrihydroxodiamminruthenium<sup>1)</sup>.

Aus dem vollkommen neutralen Verhalten der Nitrosohydroxotetramminruthenesalze gegen Lackmus ergibt sich, daß die an Ruthenium gekettete Hydroxylgruppe zur Bindung von Wasserstoffionen nur noch viel weniger befähigt ist als die Hydroxylgruppen in den bis jetzt beschriebenen Hydroxometallammoniakverbindungen:



Daß aber diese Fähigkeit doch nicht vollständig verschwunden ist, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen. Schon A. Joly hatte bemerkt<sup>2)</sup>, daß man beim Eindampfen von Lösungen der Hydroxonitrosotetramminsalze mit Salzsäure oder Salpetersäure neben schwerlöslichen Salzen noch leichter lösliche erhält, die sich durch orangegelbe Farbe auszeichnen. Das von ihm in dieser Weise dargestellte Chlorid entsprach der Formel  $\left[ \begin{array}{c} \text{ON} \\ \text{HO} \end{array} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , das Nitrat der Formel  $\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{ON} \end{array} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ . A. Joly faßte diese Verbindungen, weil sie sich in Wasser mit stark saurer Reaktion auflösen, als saure Salze auf.

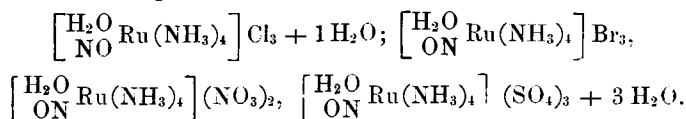
Ich habe nun gefunden, daß es bei der Darstellung dieser Salze nicht notwendig ist, die Lösungen der Hydroxonitrosotetramminruthenesalze mit den betreffenden Säuren zu kochen. Die in reinem Wasser schwerlöslichen Hydroxonitrosotetramminruthenesalze sind nämlich in mineral-säurehaltigem Wasser viel leichter löslich, und aus diesen sauren Lösungen erhält man beim Eindunsten oder Versetzen mit einem Überschuß von Säure Salze, die als Nitrosoaquotetramminruthenesalze aufzufassen sind:



<sup>1)</sup> Auf die Eigenschaften dieser Verbindung und ihrer Salze werde ich später zurückkommen.

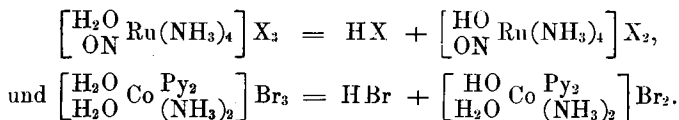
<sup>2)</sup> Compt. rend. **111**, 970 [1890].

Ich habe folgende Nitrosoaquotetramminruthenesalze dargestellt:



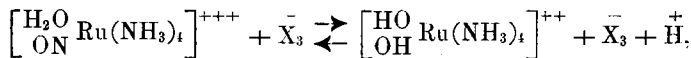
Die unter Vermeidung von Erhitzen mit Säuren dargestellten Salze zeigen die von A. Joly hervorgehobene gelbrote Farbe nicht, sondern bilden blaß-chamoisfarbige Krystalle, die schon äußerlich von den rein schwefelgelben Salzen der Hydroxonitrosotetramminruthene-reihe leicht zu unterscheiden sind. Stellt man die Verbindungen jedoch durch Krystallisation aus heißen, säurehaltigen Lösungen dar, so erhält man intensiver farbige, rotgelbe Krystalle, die beim Verreiben ebenfalls ein blaß-chamoisfarbiges Pulver geben.

Die Aquonitrosotetramminsalze werden außerordentlich leicht hydrolysiert. Übergießt man die Krystalle mit wenig Wasser, so zerfallen sie, und es scheiden sich die schwerer löslichen Hydroxonitrososalze ab. Dieses Verhalten entspricht demjenigen des Diaquodipyridindiamminkobaltbromids, welches fast ebenso leicht in Hydroxo-aquodipyridindiamminkobaltbromid übergeht:



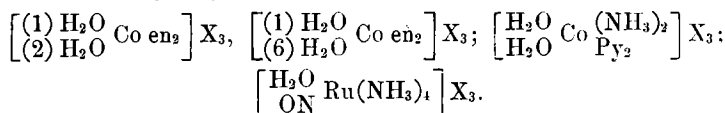
Auch beim Waschen mit Alkohol gehen die Nitrosoaquotetramminruthenesalze in die entsprechenden Hydroxoverbindungen über und stimmen hierin ebenfalls mit den Diaquodipyridindiamminkobaltsalzen überein. Mit Aceton können sie aber, genau wie letztere, gewaschen werden, ohne sich zu verändern.

Aus den infolge weitgehender Hydrolyse stark sauer reagierenden wäßrigen Lösungen erhält man durch Fällung mit Metallsalzen immer nur die vollkommen neutral reagierenden Hydroxosalze, und mit Platinchlorwasserstoffsäure entsteht das Chloroplateat der Hydroxoreihe. Dadurch wird bewiesen, daß der Gleichgewichtszustand folgender reversiblen Reaktion:



noch viel mehr im Sinne der Bildung von Hydroxosalzen verschoben ist, als bei den Diaquodipyridindiamminkobaltsalzen, welche von den bis jetzt untersuchten Aquometallammoniake die stärkste Hydrolyse zeigen. Die Diaquodipyridindiamminkobaltsalze sind somit stärker hydrolysiert als die Aquonitrosotetramminruthenesalze, was sich auch daraus ergibt, daß die Hydroxo-aquodipyridindiamminkobaltsalze in

wäßriger Lösung gegen Lackmus schwach alkalisch reagieren, während die Hydroxonitrosotetramminruthenesalze vollkommen neutrale Reaktion zeigen. In bezug auf den Grad der Hydrolyse ordnen sich die bis jetzt untersuchten Aquometallammoniaksalze in folgende Reihe, in der das erste Glied in wäßriger Lösung am schwächsten, das letzte am stärksten hydrolysiert ist:



Vergleicht man das Verhalten der zugehörigen Hydroxosalze, so ergibt sich folgendes Bild:

$\left[ \begin{array}{l} (1) \text{HO} \\ (2) \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$ : schwach alkalisch reagierend, in Essigsäure viel mehr löslich als in Wasser, absorbiert Kohlensäure. Aus essigsaurer Lösung fällt erst nach vollständigem Sättigen mit Bromkalium, Jodkalium usw. Hydroxosalz aus; aus mineral-sauren Lösungen werden durch Metallsalze stets Aquosalze gefällt.

$\left[ \begin{array}{l} (1) \text{HO} \\ (6) \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$ : schwach alkalisch reagierend, absorbiert Kohlen-säure; in Essigsäure mit der Farbe der Aquosalze viel löslicher als in Wasser. Aus essigsaurer Lösung fällt auf Zusatz von Bromkalium ziemlich schnell, auf Zusatz von Jodkalium sofort Hydroxosalz aus; aus mineral-sauren Lösungen werden stets Aquosalze gefällt.

$\left[ \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co} \begin{array}{l} \text{Py}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{X}_2$ : schwach alkalisch reagierend; in Essigsäure mit der Farbe der Aquosalze löslicher als in Wasser; aus 50-prozentiger Essigsäure fallen Metallsalze stets Hydroxosalze; sogar aus mineral-sauren Lösungen kann man unter Umständen mit Mineralsäuren (z. B. Bromwasserstoffsäure) Hydroxo-aquosalze ausfällen; gewöhnlich erhält man jedoch Diaquosalze.

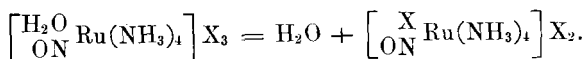
$\left[ \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{NO} \end{array} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$ : neutral reagierend; in Essigsäure weniger löslich als in reinem Wasser; aus mineral-sauren Lösungen erhält man durch Fällung mit Metallsalzen stets Hydroxosalze<sup>1)</sup>.

In der aufgestellten Reihe nimmt somit die Fähigkeit der an Metall gebundenen Hydroxogruppen, sich mit Wasserstoffionen zu

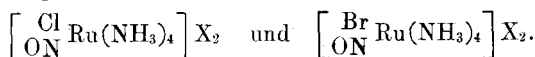
<sup>1)</sup> Die von P. Pfeiffer untersuchten Hydroxodipyridinchromsalze ordnen sich wahrscheinlich zwischen die Hydroxo-aquodipyridindiammoniakcobaltsalze und die Hydroxonitrosotetramminruthenesalze ein.

verbinden, stetig ab, und die nächste Aufgabe wird deshalb sein müssen, nachzuweisen, daß diese Fähigkeit in gewissen Fällen vollständig verschwinden kann.

Die Nitrosoaquotetramminruthenesalze können wie alle Aquometallammoniakalze unter Austritt von Wasser in wasserfreie Verbindungen übergehen, in denen ein Säurerest seine ionogene Funktion verloren hat:



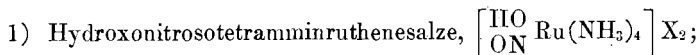
Schon A. Joly hat einige hierher gehörige Verbindungen dargestellt, jedoch den speziellen Charakter der direkt an Ruthenium gebundenen Säurereste nicht erkannt. Ich habe die Chloronitroso- und die Bromonitrosotetramminruthenesalze genauer charakterisiert. Dieselben entsprechen folgenden Konstitutionsformeln:



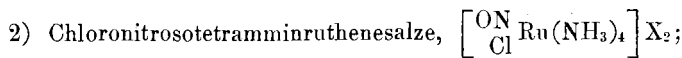
Das intraradikal gebundene Halogen ist durch Silbernitrat nicht direkt nachzuweisen. Erst beim längeren Kochen der wäßrigen Lösungen der Salze mit Silbernitrat tritt langsam Fällung von Halogensilber ein.

Aus den Beobachtungen von A. Joly läßt sich ferner entnehmen, daß auch Nitrosnitrate- und Nitrososulfatotetramminruthenesalze bestehen. Da ihre Untersuchung jedoch keine neuen theoretischen Gesichtspunkte erwarten ließ, so habe ich auf ihre Bearbeitung verzichtet.

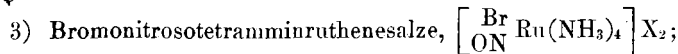
Fassen wir die durch meine und Jolys Arbeiten klargelegten Rutheniumammoniakreihen zusammen, so erhalten wir folgende Übersicht:



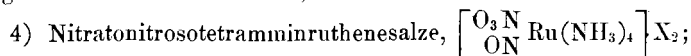
dargestellte Salze: Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Chloroplateat, Sulfat und Carbonat.



dargestellte Salze: Chlorid, Bromid und Nitrat.



dargestellte Salze: Bromid, Nitrat.



dargestellte Salze<sup>1)</sup>: Nitrat.

<sup>1)</sup> A. Joly, Compt. rend. 111, 971 [1890].

5) Sulfatonitrosotetramminruthenesalze,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{O}_4\text{S} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_3$ ;  
dargestellte Salze<sup>1)</sup>: Bisulfat, Sulfat.

6) Nitrosoaquotetramminruthenesalze,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_3$ ;  
dargestellte Salze: Chlorid, Jodid, Nitrat, Sulfat und Bisulfat.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung des Ausgangsmaterials.

Als Ausgangsprodukt kam das käufliche Ruthenichlorid,  $\text{RuCl}_3$ , zur Verwendung, welches zunächst in Nitrosoruthenenitrat,  $\text{Ru} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ (\text{NO}_3)_3 \end{smallmatrix} + x \text{H}_2\text{O}$ , übergeführt wurde. Die Überführung gelingt in glatter Weise, wenn man nach den Angaben von A. Joly<sup>2)</sup> das Ruthenichlorid in konzentrierter Salpetersäure auflöst und in einem Kolben längere Zeit auf dem Sandbade erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wird ziemlich rasch gelbstichig und nimmt zum Schluß eine leuchtend gelbrote Farbe an. Ist dieser Farbenumschlag eingetreten, so versetzt man mit etwa der achtfachen Menge konzentrierter Salzsäure und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis die Lösung eine violettrote Farbe angenommen hat, wozu in der Regel etwa drei Tage notwendig sind. Noch geeigneter zur Überführung des Ruthenichlorids in Chloronitrosorutheneat hat sich folgendes Verfahren erwiesen: 50 g Ruthenichlorid werden im Kolben mit der 10-fachen Menge konzentrierter Salpetersäure zweimal bis zur Dickflüssigkeit der Masse eingedampft. Hierauf wird diese Masse zweimal mit der 10-fachen Menge konzentrierter Salzsäure bis zur Hälfte des Volumens konzentriert. Vermischt man die entstandene salzsaure Lösung mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium, so scheidet sich das Kaliumpentachloronitrosorutheneat als blauroter, krystallinischer Niederschlag aus. Ausbeute aus 50 g Ruthenechlorid: 32 g Kaliumchloronitrosorutheneat. Beim Konzentrieren der zurückbleibenden Mutterlauge erhält man Gemische dieses Salzes mit Chlorkalium, denen das letztere durch Behandeln mit kleinen Mengen Wasser entzogen werden kann. Die Ausbeute aus diesem Gemisch betrug noch 15 g; das zuletzt gewonnene Salz war aber viel weniger rein als das zuerst ausgeschiedene.

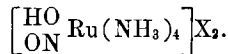
Die Einwirkung von Ammoniak auf nitrosopentachlororuthene-saures Kalium wird vorteilhaft in folgender Weise durchgeführt:

<sup>1)</sup> A. Joly, Compt. rend. 111, 971 [1890].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 108, 854 [1889].

5 g  $\left[ \text{Ru} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{Cl}_5 \end{smallmatrix} \right] \text{K}_2$  werden in 50 g kaltem Wasser gelöst und mit 10 g konzentriertem Ammoniak versetzt. Die entstandene rotviolette Lösung wird dann auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sie eine braungelbe Farbe angenommen hat. Dann versetzt man sie mit einer konzentrierten Lösung von Bromkalium, wobei ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden wird. (Ausbeute: 2.5 g.) Dieser Niederschlag besteht aus Hydroxonitrosotetramminruthenebromid:  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Br}_2$ . Statt Bromkalium kann man zur Fällung auch Bromwasserstoffsäure verwenden. Man vermischt die abgekühlte ammoniakalische Lösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.47), worauf sich das Reaktionsprodukt nach kurzer Zeit in schönen, goldgelben Blättchen abscheidet. Diese bestehen zum Teil aus Nitrosoaquotetramminruthenebromid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Br}_2$ , welches beim Waschen mit Wasser in das Hydroxonitrosobromid übergeht. Die Ausbeute ist etwa die gleiche wie beim Ausfällen mit Bromkalium.

1. Hydroxo-nitroso-tetrammin-ruthenesalze,



Das in der oben beschriebenen Weise dargestellte rohe Bromid wird unter Erwärmen auf dem Wasserbade in der gerade ausreichenden Menge 10-prozentiger Essigsäure aufgelöst. Aus der Lösung krystallisieren beim Erkalten schwefelgelbe, blättrige Krystalle aus. In reinem Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, leichter in mit Mineralsäuren angesäuertem.

Da bei den Rutheniumbestimmungen beim direkten Glühen der Substanz leicht Verluste durch Verstäuben eintraten, so wurde immer zuerst mit etwas konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und der schwarze Rückstand dann vorsichtig geglüht. War die Zersetzung vollständig, so wurde der bedeckte Tiegel zum Schluß zum starken Glühen erhitzt.

0.1112 g Sbst.: 0.0300 g Ru. — 0.1565 g Sbst.: 0.1570 g AgBr.

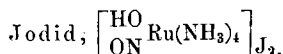
Ru N<sub>5</sub> H<sub>13</sub> O<sub>2</sub> Br<sub>2</sub>. Ber. Ru 26.99, Br 42.50.  
Gef. » 26.98, » 42.70.

In reinem Wasser ist das Bromid leichter löslich als in essigsaurem, wie folgende Bestimmungen zeigen.

1 ccm wäßrige Lösung von 14° enthält 1.4 g Bromid gelöst, 1 ccm 10-proz. essigsäure Lösung enthält 1.28 g Substanz. 1 g Wasser von 14° löst 1.51 g Bromid; 1 g 10-proz. Essigsäure dagegen nur 1.28 g.



Wäßrige Lösungen des Bromids reagieren vollkommen neutral.



Zur Darstellung des Jodids versetzt man eine gesättigte Lösung von Bromid mit dem halben Volumen einer gesättigten Jodkaliumlösung. Das Jodid fällt sofort als citronengelbes Krystallpulver aus, das abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird.

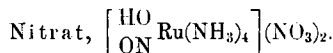
0.1614 g Sbst.: 0.0346 g Ru. — 0.1335 g Sbst.: 0.1332 g AgJ.

RuN<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. Ru 21.62, J 53.95.

Gef. » 21.45, » 53.50.

1 g Wasser von 14° löst 0.713 g Jodid, 1 g 10-proz. Essigsäure 0.627 g.

Das Jodid ist somit in Wasser viel weniger löslich als das Bromid. In 10-proz. Essigsäure ist es weniger löslich als in reinem Wasser, ein Beweis, daß Essigsäure kein Aquosalz gibt.



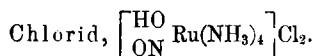
Das Hydroxonitrat wurde aus dem im folgenden Abschnitt beschriebenen Aquonitrat dargestellt. Zu diesem Zweck werden 2 g des letzteren in einem Becherglas mit etwa 15 ccm gewöhnlichem Alkohol überschichtet, wobei sich die rötlichgelben Krystalle sofort in ein gelbes Krystallpulver verwandeln.

Dieses wird abgesaugt und noch einmal in gleicher Weise mit Alkohol behandelt. Die vollständige Umwandlung in Hydroxosalz erkennt man daran, daß der Alkohol keine saure Reaktion mehr annimmt.

0.1168 g Sbst.: 0.0351 g Ru. — 0.1533 g Sbst.: 42.4 ccm N (22°, 706 mm).

RuN<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>. Ber. Ru 29.82, N 28.82.

Gef. » 30.06, » 29.02.



2 g Aquochlorid werden zweimal mit der zehnfachen Menge Alkohol gut durchgeschüttelt. Die rotgelbe Farbe des Aquochlorids geht dabei in die citronengelbe der Hydroxosalze über<sup>1)</sup>.

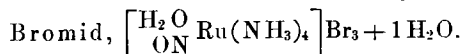
Das Hydroxochlorid ist ein citronengelbes Krystallpulver und in Wasser leichter löslich als das Bromid. Die wäßrige Lösung reagiert vollkommen neutral.

0.1271 g Sbst.: 0.0455 g Ru.

RuN<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Ru 35.36. Gef. Ru 35.56.

<sup>1)</sup> Dieses Chlorid ist von A. Joly auch direkt durch Einwirkung von Ammoniak auf  $\left[ \text{Ru} \begin{array}{c} \text{NO} \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right] (\text{NH}_4)_2$  dargestellt worden (Compt. rend. 108, 1301 [1889]).

2. Aquo-nitroso-tetrammin-ruthenesalze,  $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{array} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_3$ .



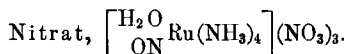
Wird eine wäßrige Lösung von Hydroxonitrosotetramminruthenebromid mit wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt, so fällt nichts aus. Setzt man aber unter guter Kühlung mehr konzentrierte Bromwasserstoffsäure zu, so scheidet sich nach etwa 20 Minuten aus der stark bromwasserstoffsäuren Lösung eine blättrige Krystallmasse von rötlichgoldgelber Farbe aus. Die entstandenen glänzenden Krystalle sind sehr veränderlich; durch Wasser und Alkohol werden sie sofort matt; auch an der Luft nehmen sie ein verwittertes Aussehen an. Dagegen lassen sie sich ohne Veränderung mit Aceton und absolutem Äther waschen.

0.1058 g Sbst.: 0.0226 g Ru. — 0.2019 g Sbst.: 0.2385 g Ag Br.

$\text{Ru N}_5\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ru 21.40, Br 50.45.

Gef. » 21.35, » 50.28.

Übergießt man das Aquobromid mit genügend Wasser, so geht es mit stark saurer Reaktion in Lösung; bei ungenügender Menge von Wasser bleibt ein Rückstand von Hydroxonitrosotetramminruthenebromid zurück.

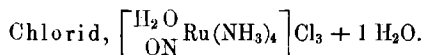


Eine gesättigte Lösung von Hydroxonitrosotetramminruthenebromid wird unter guter Kühlung tropfenweise mit farbloser, konzentrierter Salpetersäure versetzt. Nachdem etwa das gleiche Volumen von Salpetersäure zugesetzt ist, fällt langsam ein blättrig-krystallinischer Niederschlag von goldgelber Farbe aus, der abfiltriert und mit Aceton und absolutem Äther säurefrei gewaschen wird. Mit etwas Wasser überschichtet, zerfallen die Krystallblätter sofort zu einem gelben Pulver von Hydroxonitrosinitrat, und das Wasser nimmt stark saure Reaktion an.

0.1052 g Sbst.: 0.0263 g Ru. — 0.1448 g Sbst.: 35.6 ccm N (17°, 730 mm).

$\text{Ru N}_8\text{H}_{14}\text{O}_{11}$ . Ber. Ru 25.20, N 27.82.

Gef. » 25.00, » 27.71.



Hydroxonitrosotetramminruthenebromid wird mit abgekühlter, konzentrierter Salzsäure zu einem dünnen Brei verrieben und dann tropfenweise mit Wasser versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Zu der erhaltenen rötlichgelben Lösung setzt man etwa die anderthalbfache Menge konzentrierter Salzsäure zu und stellt das Ganze in eine gute Kältemischung. Nach einiger Zeit scheiden sich goldgelbe Krystallfitter ab, deren Menge sich nach etwa

einer halben Stunde nicht mehr vermehrt. Sie werden abgesaugt und mit Aceton und Äther säurefrei gewaschen.

Das so gewonnene Chlorid besteht aus kleinen Krystallnadeln von bräunlich-rotgelber Farbe. Durch Wasser zerfallen die Krystalle sofort unter Abscheidung von Hydroxosalz, wobei das Wasser stark saure Reaktion annimmt.

0.1446 g Sbst.: 0.0431 g Ru. — 0.1194 g Sbst.: 0.1490 g AgCl. — 0.1404 g Sbst.: 21 ccm N (20°, 726 mm).

$\text{Ru N}_5 \text{H}_{14} \text{O}_2 \text{Cl}_3 + 1 \text{H}_2 \text{O}$ . Ber. Ru 29.75, N 20.50, Cl 31.10.  
Gef. » 29.80, » 20.19, » 30.85.

Wird die bei der Darstellung des Chlorids erhaltene, stark salzsaure Mutterlauge auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich in derselben ein pulveriger Niederschlag zu bilden beginnt, und dann auf dem Wasserbade langsam erkalten gelassen, so scheiden sich aus derselben lange Prismen von kaliumbichromatähnlicher Farbe aus. Dieselben wurden vor der Analyse mit Aceton und Äther gewaschen.

0.1039 g Sbst.: 0.0317 g Ru. — 0.1223 g Sbst.: 0.1543 g AgCl.

$\text{Ru N}_5 \text{H}_{14} \text{O}_2 \text{Cl}_3 + 1 \text{H}_2 \text{O}$ . Ber. Ru 29.75, Cl 31.10.  
Gef. » 30.51, » 31.18.

Die Krystalle bestehen somit trotz ihrer intensiven Farbe ebenfalls aus Nitrosoaquotetramminruthenechlorid. An der Luft werden sie dementsprechend matt, und beim Behandeln mit Wasser zerfallen sie unter Abscheidung von Hydroxochlorid als gelbes Pulver. Beim Verreiben der Krystalle erhält man ein blaßchamoisfarbiges Pulver. Zu einem reinen, schön krystallisierten Chlorid gelangt man sehr schnell nach folgender Methode:

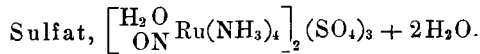
Hydroxobromid wird unter Kühlung mit konzentrierter Salzsäure zu einem dünnen Brei verrieben, durch tropfenweisen Zusatz von Wasser in Lösung gebracht und die erhaltene gelbrote Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Abscheidung eines pulverigen Niederschlags eingedampft. Läßt man dann die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade langsam erkalten, so scheiden sich büschelförmig angeordnete, nadelige Krystalle von gelbroter Farbe aus, die reines Aquochlorid sind. An der Luft und gegen Wasser zeigen dieselben das schon beschriebene Verhalten.

0.1374 g Sbst.: 0.0405 g Ru. — 0.1260 g Sbst.: 0.1572 g AgCl. — 0.1562 g Sbst.: 27.50 ccm N (15°, 733 mm).

$\text{Ru N}_5 \text{H}_{14} \text{O}_2 \text{Cl}_3 + 1 \text{H}_2 \text{O}$ . Ber. Ru 29.75, N 20.5, Cl 31.1.  
Gef. » 29.50, » 20.2, » 30.9.

Die wäßrige Lösung des Aquochlorids reagiert, wie schon erwähnt, stark sauer. Durch Zusatz von Brom- und Jodkalium oder Ammoniumnitrat werden aus der Lösung reine Hydroxonitrosotetramminruthenesalze gefällt. Platinchlorwasserstoffsäure erzeugt einen Niederschlag von Hydroxonitrosotetramminruthenechloroplateat.

Beim Erhitzen im Trockenschrank verliert das Chlorid Wasser und Salzsäure und verwandelt sich in ein Gemisch von Chloronitrosotetramminruthenechlorid und Hydroxonitrosotetramminruthenechlorid.



Hydroxonitrosotetramminruthenebromid wird in einem Becherglas unter guter Kühlung tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, bis ein dicker, gelber, durchsichtiger Brei entstanden ist. Ist alles in Lösung gegangen, so versetzt man unter guter Kühlung tropfenweise mit Wasser, wobei keine Erwärmung eintreten soll. Nachdem man etwa das doppelte Volumen Wasser hinzugefügt hat, versetzt man die klare Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol. Hierbei scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der abgetrennt und hierauf unter Erwärmen auf dem Wasserbade in möglichst wenig Wasser aufgenommen wird. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich aus dieser Lösung kleine rötlichgelbe Krystallnadeln, beim schnellen Abkühlen gelbweiße Nadelchen ab. Durch Alkohol wird das Salz nicht verändert. Vor der Analyse wurde es mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen.

0.1042 g Sbst.: 0.0276 g Ru. — 0.1694 g Sbst.: 0.1496 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1598 g Sbst.: 0.1520 g BaSO<sub>4</sub>.

Ru<sub>2</sub>N<sub>10</sub>H<sub>28</sub>O<sub>16</sub>S<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Ru 26.77, S 12.67.

Gef. » 26.49, » 12.13, 13.07.

Die Krystalle verlieren über Schwefelsäure ihre Durchsichtigkeit, geben also Krystallwasser ab.

Das Aqusulfat ist das einzige Salz, welches aus wäßriger Lösung durch Alkohol umgefällt werden kann. Dies ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß das Hydroxonitrosotetramminsulfat leichter löslich ist als das 'Aqusulfat.

Neben dem hier beschriebenen neutralen Sulfat besteht noch ein saures von der Formel:  $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{array} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{SO}_4 \text{SO}_4\text{H} + 1\text{H}_2\text{O}$ , welches von A. Joly<sup>1)</sup> beim langsamen Eindunsten einer schwefelsäurehaltigen Lösung von Hydroxonitrosotetramminruthenesulfat erhalten worden ist.

3. Chloro-nitroso-tetrammin-ruthenesalze,  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{ON} \end{array} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$ .



Als Ausgangsmaterial verwendet man Hydroxonitrosotetramminruthenebromid. Dieses wird in heißem Wasser gelöst und nach Hinzufügen von etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Nach einiger Zeit scheidet sich ein blaßfleischfarbiges Krystallpulver aus, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 111, 972 [1890].

Das Chlorid entsteht auch durch direktes Erhitzen von Hydroxynitrosotetramminruthenebromid mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade, ist aber dann nicht rein.

Als sehr geeignet zur Gewinnung des Chloronitrosochlorids hat sich folgende Darstellungsmethode erwiesen. 1 g Hydroxonitrosotetramminruthenebromid wird in einem Bombenrohr mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure während fünf Stunden auf 130—140° erhitzt. Das ausgeschiedene, fleischfarbene Salz wird von der Salzsäure getrennt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0.4 g.

0.1061 g Sbst.: 0.0995 g AgCl (direkt gefällt). — 0.1004 g Sbst.: 0.0331 g Ru. — 0.1066 g Sbst.: 0.1005 g AgCl (direkt ausgefällt).

$\text{RuN}_5\text{H}_{12}\text{OCl}_3$ . Ber. Ru 33.23, 2 Cl 23.13.

Gef. » 33.00, » 23.00, 23.30.

In Wasser ist das Chlorid sehr schwer löslich. Durch Lösen in viel heißem Wasser und Abkühlen erhält man ein fein krystallinisches, orangerotes Produkt.

Durch Platinchlorwasserstoffsäure fällt aus der Lösung des Chlorids das schwerlösliche Chloroplateat  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{PtCl}_4$  <sup>1)</sup> aus.

Jodid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{J}_2$ .

Das Chlorid wird in der gerade ausreichenden Menge warmem Wasser gelöst und die erkaltete, filtrierte Lösung mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von Jodkalium versetzt. Das Jodid scheidet sich in Form eines gelben, kleinblättrigen Niederschlags aus, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Durch einmaliges Umfällen aus Wasser mit Jodkalium wird es rein erhalten.

0.1002 g Sbst.: 0.0210 g Ru. — 0.1144 g Sbst.: 15.4 ccm N (17°, 710 mm).

$\text{RuN}_5\text{H}_{12}\text{OClJ}_2$ . Ber. Ru 20.80, N 14.36.

Gef. » 20.95, » 14.55.

Nitrat,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_2$ .

Gibt man zu einer gesättigten Lösung des Chlorids konzentrierte Salpetersäure, so scheidet sich sofort ein feinkrystallinischer, rötlichgelber Niederschlag des Nitrats aus. In Wasser ist es schwer löslich. Die kalte, wäßrige Lösung gibt, mit Silbernitrat versetzt, keine Abscheidung von Chlorsilber. Erst nach einiger Zeit stellt sich eine Trübung ein. Beim Kochen der Lösung mit Silbernitrat wird Chlorsilber abgeschieden.

0.1010 g Sbst.: 0.0288 g Ru. — 0.1268 g Sbst.: 31.6 ccm N (20°, 724 mm).

$\text{RuN}_7\text{H}_{12}\text{O}_7\text{Cl}$ . Ber. Ru 28.33, N 27.37.

Gef. » 28.52, » 27.09.

<sup>1)</sup> A. Joly, Compt. rend. 111, 970 [1890].

4. Bromo-nitroso-tetrammin-ruthenesalze,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$ .Bromid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Br}_2$ .

Aquobromid wird mit einem großen Überschuß von Bromwasserstoffsäure auf freier Flamme während etwa 1½ Stunden erhitzt. Die rötlichgelben Blätter desselben verwandeln sich dabei in ein fleischfarbenes, in Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver. Es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und durch Erhitzen auf freier Flamme in der nötigen Menge Wasser aufgenommen. Die filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten kleine orangerote Krystalle aus, während die Mutterlauge fast farblos wird. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, die Lösung ist schwach rotgelb. Das zum Radikal gehörige Bromatom ist außerordentlich fest gebunden, denn selbst beim vierstündigen Erwärmen der mit Silbernitrat versetzten Lösung wurden nur 2% mehr Brom als den beiden ionogen gebundenen Bromatomen entspricht, ausgefällt.

0.1048 g Sbst.: 0.0246 g Ru. — 0.0745 g Sbst.: 0.0174 g Ru. — 0.1547 g Sbst.: 0.1391 g AgBr (beim Erwärmen auf dem Wasserbade). — 0.1843 g Sbst.: 0.2400 g AgBr (Carius).

$\text{RuN}_5\text{H}_{12}\text{OBr}_3$ . Ber. Ru 23.15, Br<sub>2</sub> 36.03, Br<sub>3</sub> 54.55.  
Gef. » 23.45, 23.35, » 38.30, » 54.55.

Jodid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{J}_2$ .

Eine gesättigte Lösung des Bromids (0.7 g in 500 ccm Wasser) wird mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium versetzt. Das Jodid scheidet sich sofort als sehr schwer lösliches Krystallpulver von gelborangeroter Farbe aus, das von der fast farblosen Mutterlauge getrennt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute 0.9 g.

0.1010 g Sbst.: 0.0195 g Ru. — 0.2270 g Sbst.: 0.2010 g AgJ. — 0.1254 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 726 mm).

$\text{RuN}_5\text{H}_{12}\text{OBrJ}_2$ . Ber. Ru 19.07, N 13.18, J 47.60.  
Gef. » 19.34, » 13.33, » 47.83.

Nitrat,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_2$ .

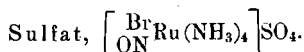
Bromonitrosotetramminruthenebromid wird mit konzentrierter Salpetersäure zu einem Brei verrieben, durch Aufstreichen auf Ton von der Säure befreit und die gleiche Behandlung ein zweites Mal wiederholt. Nach dem Trocknen wäscht man das Einwirkungsprodukt mit Alkohol und Äther und löst es dann in der gerade ausreichenden Menge Wasser auf dem Wasserbade auf. Die entstandene gelbrote Lösung scheidet beim Abkühlen kleine, glänzende, bräunlichrote Krystalle des Nitrats ab, welches in Wasser viel

leichter löslich ist als das Bromid. In der Kälte scheidet Silbernitrat kein Bromsilber ab.

0.1074 g Sbst.: 0.0273 g Ru. — 0.1156 g Sbst.: 26.2 ccm N (21°, 728 mm).

$\text{RuN}_7\text{H}_{12}\text{BrO}_7$ . Ber. Ru 25.25, N 24.40.

Gef. » 25.41, » 24.64.



Da dieses Sulfat in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so kann es nicht durch Fällung der Lösung des Bromids mit Schwefelsäure erhalten werden. Es läßt sich aber leicht durch Umsatz des Bromids mit der berechneten Menge Silbersulfat darstellen. Eine kalte, gesättigte Lösung von Bromid wird mit einer gesättigten Lösung von 1 Mol. Silbersulfat vermischt und die von Bromsilber abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbade konzentriert, bis sich das Sulfat auszuscheiden beginnt. Man erhält es beim Erkalten der Lösung als bräunlichgelbes Krystallpulver. In Wasser ist es löslicher als das Bromid. Mit Silbernitrat wird in der Kälte kein Bromsilber abgeschieden.

0.1281 g Sbst.: 21.4 ccm N (15°, 718 mm). — 0.1301 g Sbst.: 0.0799 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{RuN}_5\text{H}_{12}\text{BrSO}_5$ . Ber. N 18.17,  $\text{SO}_4$  25.57.

Gef. » 18.45, » 25.30.

Meinem Assistenten, Hrn. A. Schaarschmidt, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich. Universitätslaboratorium, Mai 1907.

### 356. G. Schroeter: Über dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure (Nachtrag).

(Eingegangen am 22. Mai 1907).

I. Aus dem kürzlich<sup>1)</sup> von mir beschriebenen gelben Anhydrid der Anthranoylanthranilsäure durch Erwärmen mit Benzolsulfochlorid, sowie aus Benzolsulfoanthranoylanthranilsäure mit Thionylchlorid hatte ich in Gemeinschaft mit Hrn. O. Eisleb einen Benzolsulfon-anthranoyl-anthranilsäure-anhydrid benannten Körper vom Schmp. 214—215° erhalten, der durch Erwärmen mit Alkali wieder Benzolsulfonanthranoylanthranilsäure, Schmp. 222°, lieferte.

Hr. Privatdozent Dr. Heller machte mich nun freundlichst darauf aufmerksam, daß das von ihm aus Anthranil durch Erhitzen mit Ben-

<sup>1)</sup> Heft 7, 1619.