

Das 1-Phenyl-2-methyl-4-propyl- und -4-butyl-urazol enthalten, wie nachgewiesen wurde, den *n*-Propyl- und *n*-Butylrest. Das Diazo-propylen reagierte nur sehr langsam und lieferte ein Allylderivat, das noch nicht mit dem Produkt der Einwirkung von Allyljodid auf das Natriumsalz des 1-Phenyl-2-methyl-urazols verglichen worden ist.

Diese Abhandlung wurde im November und Dezember 1907 niedergeschrieben und in der Sitzung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft vom 1. Januar 1908 in Chicago vorgetragen; einige Anmerkungen und Zitate wurden später eingefügt und das Manuskript dann im Mai 1908 an die Redaktion der »Berichte« abgeschickt.

Der Carnegie-Institution in Washington möchten wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für die Förderung der vorliegenden Arbeit aussprechen.

Johns-Hopkins-Universität.

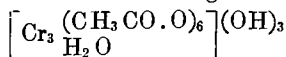
525. R. F. Weinland: Über Salze einer Acetatochrombase.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August 1908.)

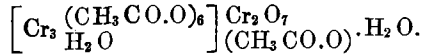
In Gemeinschaft mit M. Fiederer hatte ich im Sommer 1907 gefunden, daß sich durch Erwärmen von Chromsäure mit Eisessig zwei gut krystallisierte Verbindungen darstellen lassen, die beide 3- und 6-wertiges Chrom und Essigsäure enthalten. Die Analyse ergab, daß der eine, braunschwarze, Körper auf 3 Atome dreiwertiges Chrom 7 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Chromsäure, der andere, dunkelgrüne, auf 3 Atome dreiwertiges Chrom 7 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Chromsäure enthält. In der wäßrigen Lösung der Salze war die Chromsäure durch lösliche Bleisalze direkt nachweisbar, dagegen wurde das dreiwertige Chrom durch Ammoniak und Laugen in der Kälte nicht gefällt, erst bei längerem Kochen schied sich Chromhydroxyd aus¹⁾.

Die weitere, im Verein mit Th. Schumann und P. Dinkelacker ausgeführte Untersuchung der Verbindungen ergab, daß sie vermutlich Chromatacetate einer dreisäurigen Acetatochrombase



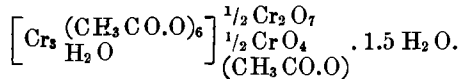
¹⁾ Aus einer Lösung von Chromsäure in Eisessig haben Pictet und Genequand (diese Berichte **36**, 2215 [1903]) durch Zusatz von Benzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff eine amorphe, dunkelbraune Masse erhalten, die sie als eine Acetylchromsäure ansehen. Ich vermute, daß diese Substanz nach ihrer Bildungsweise dreiwertiges Chrom enthalten hat.

darstellen, und zwar das braunschwarze Salz das Bichromatacetat, das dunkelgrüne das Chromatacetat derselben:

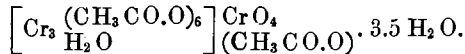


Wir konnten von dieser Base noch zwei weitere Chromatacetate, ein Chloridchromat, ein Salz der Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure, ein Chloridacetat, ein Nitratacetat und ein Biacetat darstellen. Außerdem existieren schwerlösliche Salze der Zinnchlorid-chlorwasserstoffsäure und der Hexachlorantimonsäure, welche wir noch nicht näher untersucht haben.

Jene Salze erhält man auf folgende Weise: Zerreibt man das Bichromatacetat mit wenig Wasser, so löst es sich zunächst auf, sehr bald aber scheidet sich ein neues dunkelolivengrünes Salz aus, welches auf 1 Mol. der Base wiederum 1 Mol. Essigsäure, aber 1.5 Mol. Chromsäure enthält:

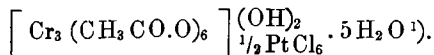


Krystallisiert man andererseits das Bichromatacetat aus mehr Wasser um, so erhält man das erstmals aus Chromsäure und Eisessig dargestellte dunkelgrüne Chromatacetat:



Fügt man zur konzentrierten Lösung des Bichromatacetates Salzsäure im Überschuß, so scheidet sich rasch ein Chloridchromat der Formel $\left[\text{Cr}_3 (\text{CH}_3 \text{CO.O})_6 \right] \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{CrO}_4 \end{matrix} \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}^1)$ in schönen dunkelgrünen Krystallen aus.

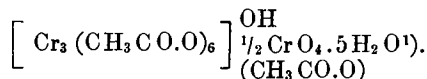
Setzt man zur konzentrierten wäßrigen Lösung eines der Chromatacetate Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich ziemlich rasch eine in grünen, vierseitigen, gerade abgeschnittenen, häufig zu Büscheln vereinigten Säulen krystallisierende Verbindung aus, die ein basisches Salz der Base vorstellt. Es enthält auf 2 Mol. der Base einen Rest PtCl_6 :



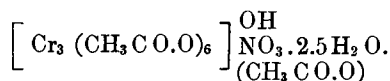
Dieses charakteristische Chloroplatinat erhält man aus allen bis jetzt von uns dargestellten Salzen der Base, da es verhältnismäßig schwer löslich ist.

¹⁾ Wieviele dieser Wassermoleküle zum Kation zu rechnen sind, haben wir noch nicht festgestellt.

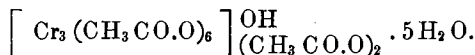
Versetzt man die konzentrierte Lösung des Bichromatacetates mit soviel Bleiacetat, daß auf 1 Mol. Base nur noch $\frac{1}{4}$ Mol. Chromsäure in der Lösung enthalten ist, so erhält man das basische Chromat-acetat:



Basische Salze derselben Sättigungsstufe sind ferner das Chlorid- und das Nitrat-acetat; sie werden dargestellt, indem man aus einem der Chromatacetate mit Bleiacetat in mäßigem Überschuß die Chromsäure fällt, den Überschuß des Bleis mit Schwefelwasserstoff beseitigt, die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert und dann die betreffende Säure²⁾ in geringem Überschuß hinzufügt, z. B. das Nitratacetat:



In der von der Chromsäure mit Bleiacetat befreiten Lösung befinden sich Acetate der Base. Aus dieser bis zur Sirupdicke konzentrierten Lösung konnten wir das Biacetat zur Abscheidung bringen, indem wir sie mit einer Probe dieses Salzes impften, welches wir bei dem Versuche, die freie Base darzustellen, erhalten hatten (s. u. S. 3239). Es kommt ihm die Formel zu:

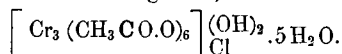


Die Chromiacetate hat Recoura³⁾ untersucht. Er beschreibt vier Salze der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{CH}_3 \text{CO.O})_3 \cdot \text{H}_2 \text{O}$. Sie sind teils grün, teils violett, und sie unterscheiden sich nach Recoura dadurch von einander, daß die Essigsäurereste in wäßriger Lösung ganz oder teilweise ionisiert sind. Wie das von uns dargestellte grüne, basische Biacetat mit ihnen zusammenhängt, haben wir noch nicht untersucht.

Was die Konstitution der Salze betrifft, so muß man wohl aus den angegebenen Bildungsweisen den Schluß ziehen, daß man es bei ihnen mit einem stets gleich bleibenden positiven Komplex von 3 Atomen Chrom mit 6 Essigsäureresten und Wasser zu tun hat. Er

1) Die Anzahl Wassermoleküle, die zum Kation gehören, haben wir noch nicht bestimmt.

2) Bei der Darstellung des Chloridacetates auf diese Weise beobachteten wir außerdem das Auftreten eines grünen, basischen Chlorides,



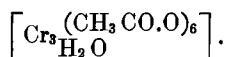
Auch ein solches Sulfat scheint zu existieren. Die genaue Untersuchung dieser Salze steht noch aus.

3) Compt. rend. 129, 158, 208, 288 [1899].

bleibt bei den angeführten Umsetzungen der Verbindungen mit Salzen oder Säuren erhalten.

Fügt man zur konzentrierten Lösung des Biacetates eine ebenfalls konzentrierte Lösung von Silbernitrat, so scheidet sich sogleich Silberacetat aus, ein Beweis, daß in der Lösung Essigsäureionen sich befinden. Macht man diesen Versuch mit dem Nitratacetate, so erhält man keine Abscheidung von Silberacetat, der außerhalb der Koordinationssphäre stehende Essigsäurerest ist also in konzentrierter Lösung wenig dissoziiert. Damit stimmt überein, daß dieser bei manchen Umsetzungen der Salze dem negativen Teil erhalten bleibt. Wir hielten es daher eine Zeit lang für möglich, daß auch dieser zum Kation zu rechnen wäre, indessen spricht die Zusammensetzung des Chloroplatinates, des Chloridchromates und eines Chlorids dafür, daß 6 Essigsäurereste zum Kation gehören.

Um festzustellen, wie viele der Wassermoleküle zum Kation gehören, haben wir einige der Salze im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierbei blieb bei den in dieser Hinsicht bis jetzt von uns untersuchten Chromatacetat die 1 Mol. entsprechende Menge Wasser zurück, und dieses ist hiernach zum Kation zu rechnen. Somit kommt ihm in diesen Salzen die Formel zu:



Bei den basischen Salzen sind wir mit den Entwässerungsversuchen noch beschäftigt.

Die Frage, ob die eine Hydroxylgruppe von einem Teil der basischen Salze oder die zwei Hydroxylgruppen beim Chloroplatinat und Chlorid innerhalb oder außerhalb der Koordinationssphäre sich befinden — Hydroxosalze nach Werner und Pfeiffer —, haben wir noch nicht entscheiden können. Wir schreiben in dieser Abhandlung die Hydroxylgruppen außerhalb des Kations, ohne damit über ihre Stellung etwas aussagen zu wollen.

Die normalen Salze der Base reagieren in wäßriger Lösung stark sauer, die basischen mit 1 Hydroxylgruppe, wie das Chloridacetat, ganz schwach sauer. Die frisch bereitete Lösung des 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Chloroplatinats reagiert neutral, sie wird aber langsam schwach sauer.

Alle Salze der Base mit farblosen Säuren sind grün.

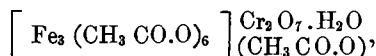
Die freie Acetatochrombase läßt sich auf folgende Weise in wäßriger Lösung darstellen: Man zerreibt in einer konzentrierten Lösung des Chloridacetats etwas überschüssiges Silberoxyd und filtriert nach kurzer Zeit. Man erhält eine tief dunkelgrüne, alkalisch reagierende Flüssigkeit. Diese behält ihre alkalische Reaktion nicht bei, sondern sie wird all-

mählich neutral und schließlich schwach sauer; es wandern Essigsäurereste aus dem Kation aus, und die Lösung liefert beim Verdunsten zunächst etwas Silberacetat und dann das oben (S. 3238) erwähnte Biacetat¹⁾. Während die Acetatobase in saurer Lösung ganz beständig ist, zersetzt sie sich hiernach in freiem Zustand allmählich. Fügt man zu der noch alkalisch reagierenden Lösung Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich sogleich das charakteristische Chloroplatinat aus.

Die Base und ihre Salze gehören zu den bei den Metallammoniakverbindungen als mehrkernig bezeichneten Verbindungen.

Wie ich neuerdings in Gemeinschaft mit E. Gußmann feststellte, bildet sich die Acetatochrombase mit 6 Essigsäureresten nicht nur auf die oben angegebene Weise durch Erhitzen von Chromsäure mit Eisessig, sondern sie ist auch in einer Lösung von Chromhydroxyd in Eisessig enthalten. Aus einer solchen Lösung schied sich nach Zusatz von Chromsäure das dunkelgrüne Chromatacetat aus.

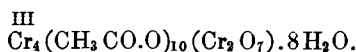
Ebenso ist eine dieser Chrombase entsprechende Eisenbase in einer Lösung von Ferrihydroxyd in Eisessig enthalten. Durch Zusatz von Chromsäure zu einer solchen Lösung erhielten wir ein in granatroten Säulen krystallisierendes Bichromatacetat der Formel



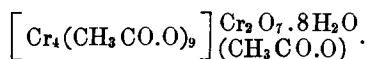
völlig entsprechend dem Acetatochrombichromatacetat.

Desgleichen ließen sich durch Erhitzen von Chromsäure mit Propionsäure Chromatpropionate einer der Acetatobase ganz entsprechenden Propionatobase darstellen.

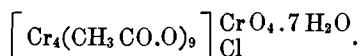
Durch Erhitzen von Eisessig mit Chromylchlorid im Rohr hat Etard²⁾ früher eine grüne Verbindung erhalten; der er folgende Formel zuschreibt:



Diese Verbindung könnte das Bichromatacetat einer Base sein, welche sich dadurch von der oben beschriebeneu unterscheidet, daß im Kation 1 Mol. Chromiacetat mehr enthalten ist:



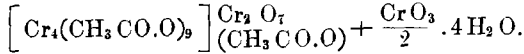
Unsere Versuche, das Etardsche Salz darzustellen, führten bis jetzt zu einem Chloridchromat dieser Base:



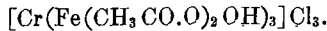
¹⁾ Auf diese Weise erhielten wir dieses Salz zum erstenmal krystallisiert.

²⁾ Compt. rend. 84, 128 [1877].

Dagegen erhielten wir durch sehr langes Erhitzen von Chromsäure mit Eisessig ein sehr saures Chromacetat der Etardschen Base:



Endlich beobachteten wir, daß sich durch Erhitzen von 5 g Chromsäure mit 21 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 60 g Eisessig ein in schwarzen, 4-seitigen Prismen mit rhombischem Querschnitt krystallisierendes Salz bildet, welches auf 1 Atom Chrom 3 Atome Eisen, 3 Atome Chlor, 6 Essigsäurereste und 3 Hydroxygruppen enthält. Es erscheint nach der Wernerschen Auffassung der basischen Salze als ein Chromchlorid, in das sich 3 Mol. $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{OH}$ eingelagert haben:



Ebenso scheint ein der letzteren Verbindung ähnlicher Aluminiumacetatkörper zu existieren.

Alle diese Salze geben mit Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure schwer lösliche, teilweise rote Salze.

Schließlich sei noch erwähnt, daß wir durch Erhitzen von Chromsäure mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure eine Verbindung in der Form eines sehr hygroskopischen, grünen Pulvers erhalten haben, welche aus 3-wertigem Chrom, Essigsäure und Schwefelsäure besteht.

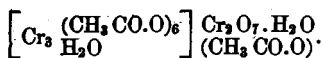
Experimenteller Teil.

1. Bichromat-acetat.

Man übergießt 1 Tl. Chromsäure mit 2 Tln. Eisessig und unterstützt die von selbst eintretende Reaktion durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet. Hierauf läßt man erkalten und fügt noch eine geringe Menge Eisessig hinzu, worauf die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des Salzes erstarrt. Man wäscht es auf der Nutsche mit Eisessig und trocknet es über Natronkalk. Das Salz ist direkt rein. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Bichromat bildet im auffallenden Lichte braunschwarze, unter dem Mikroskop braungrüne Kryställchen, welche als doppeltbrechende, 4-seitige Prismen mit Domen erscheinen.

0.1620 g Sbst.: 23.7 ccm $\frac{1}{20}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6-wertiges Cr). — 0.1200 g Sbst.: 43.7 ccm $\frac{1}{20}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ges. Cr). — 0.7120 g Sbst.: 60.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (indirekte Essigsäurebestimmung)¹⁾.

¹⁾ Siehe hierüber Genaueres in der ausführlichen Abhandlung.

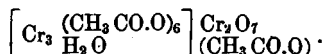


Ber. Cr (ges.) 31.70, Cr (6-wertig) 12.68, $\text{CH}_3 \text{CO.O}$ 50.27.

Gef. » » 31.64, » » 12.71, » » 50.20.

Analyse des bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure getrockneten Salzes:

0.1416 g Sbst.: 26.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ges. Cr). — 0.1278 g Sbst.: 9.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6-wertiges Cr).



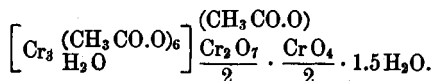
Ber. Cr (ges.) 32.42, Cr (6-wertig) 12.97.

Gef. » » 32.00, » » 12.99.

2. Chromat-acetat mit 1.5 Mol. CrO_3 .

Darstellung siehe oben S. 3237. Das Salz bildet olivengrüne, längliche Täfelchen von rhombischem Umriß.

0.1850 g Sbst.: 10.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6-wertiges Cr). — 0.1536 g Sbst.: 26.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ges. Cr). — 0.3329 g Sbst.: 14.7 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Cr (6-wertig) 10.05, Cr (ges.) 30.05, $\text{CH}_3 \text{CO.O}$ 52.91.

Gef. » » 10.04, » » 29.70, » » 52.12.

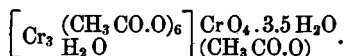
3. Einfaches Chromat-acetat.

I. Aus dem Bichromatacetat nach S. 3237 dargestellt. Das Salz bildet teils kleine grüne, teils große dunkelschwarzgrüne, sehr gut ausgebildete Krystalle und zwar ungleich 6-seitige Säulen oder ebensolche Platten.

0.1200 g Sbst.: 9.4 ccm $\frac{1}{20}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6-wertiges Cr). — 0.1300 g Sbst.: 40.7 ccm $\frac{1}{20}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ges. Cr). — 0.8770 g Sbst.: 33.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

II. Aus einer Lösung von Chromihydroxyd in Eisessig unter Zusatz von Chromsäure erhalten.

0.1060 g Sbst.: 4.03 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6-wertiges Cr). — 0.1178 g Sbst.: 18.42 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ges. Cr). — 0.2072 g Sbst.: 0.1640 g CO_2 .



Ber. Cr (6-wertig) 6.80, Cr (ges.) 27.20, $\text{CH}_3 \text{CO.O}$ 53.88.

Gef. » » 6.85, » » 27.20, » » 52.90.

» » » 6.60, » » 27.16, » » 53.10.

4. Chloroplatinat.

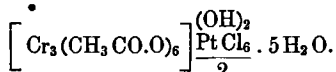
Man fügt zur konzentrierten Lösung irgend eines der Salze Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure. Die Abscheidung des grünen Salzes beginnt fast sogleich.

I. Salz aus Bichromat-acetat.

0.2698 g Sbst.: 0.0309 g Pt. — 0.3804 g Sbst.: 0.192 g Ag Cl. — 0.4591 g Sbst.: 0.1249 g Cr₂O₃. — 0.3416 g Sbst.: 12.0 cmm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

II. Salz aus Nitrat-acetat.

0.2346 g Sbst.: 0.0286 g Pt. — 0.2830 g Sbst.: 30.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na₂S₂O₃. — 0.1141 g Sbst.: 0.0710 g CO₂. — 0.3044 g Sbst.: 10.66 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Pt 11.62, Cr 18.66, Cl 12.69, CH₃CO.O 42.24.

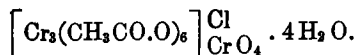
Gef. » 11.45, » 18.63, » 12.50, » 41.50.

» » 11.93, » 18.81, » —, » 41.70, 41.30.

5. Chlorid-chromat.

Man setzt zu einer konzentrierten Lösung des Bichromatacetats konzentrierte Salzsäure in etwa derselben Menge, als Bichromatacetat gelöst ist. Das Salz bildet schöne, dunkelgrüne Krystalle, unter dem Mikroskop ungleich 6- oder 8-seitige Tafeln, auch lange, gerade abgeschnittene Tafeln.

0.3078 g Sbst.: 49.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S₂O₃Na₂ (Gesamtchrom). — 0.323 g Sbst.: 13.17 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S₂O₃Na₂ (6-wertiges Cr). — 0.2108 g Sbst.: 8.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S₂O₃Na (6-wertiges Cr) — 0.5558 g Sbst.: 0.1129 g Ag Cl. — 0.3078 g Sbst.: 12.50 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH (indirekte Essigsäurebestimmung).



Ber. Cr (gesamt) 28.40, Cr 6-wertig 7.10, Cl 4.83, CH₃CO.O 48.24.

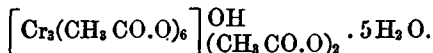
» » » 28.00, » » 7.08, 7.17, » 5.02, » 47.94.

6. Biacetat.

Man fügt zu konzentrierten Lösungen eines der Chromatacetat etwas mehr als die berechnete Menge Bleiacetat, filtriert vom Bleichromat sorgfältig ab, beseitigt den Bleiüberschuß mit Schwefelwasserstoff und konzentriert die Lösung auf dem Wasserbad bis zur Sirupdicke. Die erste Krystallisation dieses Salzes erhielten wir nicht aus dieser Lösung, sondern, wie oben beschrieben, aus der Lösung der freien Base bei deren freiwilliger Verdunstung. Als wir mit diesem Salz die obige Lösung impften, erhielten wir bald eine reichliche

Abscheidung des Biacetats. Es bildet ein hellgrünes, feinkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop vier- und sechsseitige Täfelchen.

0.2222 g Sbst.: 27.12 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.2608 g Sbst.: 32.42 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.2608 g Sbst.: 13.52 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

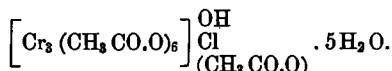


Ber. Cr 21.26, $CH_3CO.O$ 64.2.
Gef. » 21.21, 21.56, » 61.7¹⁾.

7. Chloridacetat.

Darstellung s. S. 3238. Das Salz bildet grüne 4- und 6-seitige Blättchen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser verliert das Salz Salzsäure und geht in basischere, noch zu untersuchende Salze über.

1.5902 g Sbst.: 0.3430 g AgCl. — 0.1976 g Sbst.: 0.0636 g Cr_2O_3 . — 0.4102 g Sbst.: 19.46 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.2020 g Sbst.: 0.1704 g CO_2 , 0.0876 g H_2O .

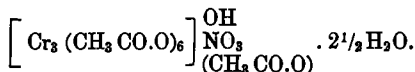


Ber. Cl 4.99, Cr 21.9, $CH_3CO.O$ 58.05, H 4.50.
Gef. » 5.33, » 22.0, » 56.01, 56.60, » 4.85.

8. Nitratacetate.

Darstellung s. S. 3238. Grüne, länglich 6-seitige Täfelchen.

0.2166 g Sbst.: 0.0716 g Cr_2O_3 . — 0.6786 g Sbst.: 0.3821 g Nitronnitrat. — 0.2112 g Sbst.: 0.1818 g CO_2 .



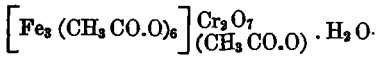
Ber. Cr 22.55, NO_3 8.94, $CH_3CO.O$ 59.60.
Gef. » 22.70, » 9.31, » 57.75.

9. Bichromat-acetat der Ferriacetatobase.

Man löst breiiges Ferriacetat und Chromsäure in Eisessig und stellt zur Krystallisation über Schwefelsäure. Das Salz bildet dunkel granatrote, 4-seitige Prismen mit Domen. Ammoniak fällt aus der wäßrigen Lösung fast sogleich Ferrihydroxyd, ein Beweis, daß der positive Komplex in diesen Salzen weniger fest ist, als in den Chromi-acetatosalzen.

0.2921 g Sbst.: 0.0866 g Fe_2O_3 . — 0.2921 g Sbst.: 19.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3$. — 0.3024 g Sbst.: 12.61 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

¹⁾ Dieser Wert ist zu niedrig, da das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure verliert.



Ber. Cr 12.78, Fe 20.57, $\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{O}$ 50.69.

Gef. » 11.80, » 20.74, » 49.21.

Tübingen, August 1908.

**526. Richard Willstätter und Jean Piccard: Über
meri-Chinon-imine II.**

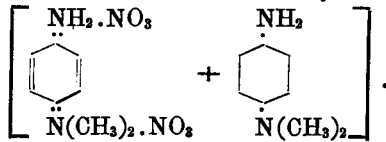
(XVII. Mitteilung¹⁾ über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laborat. des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 14. August 1908.)

I. Reihe des *p*-Phenylendiamins.

Asymmetrisches *meri*-Chinon-dimethyldiimoniumnitrat,



Das Rot von Wurster aus Aminodimethylanilin ist bisher nur als Bromid beschrieben worden. Die Isolierung des entsprechenden Nitrats ist von Interesse, weil sich dieses Salz aus stark sauren Lösungen als eine Verbindung von Imoniumsalz mit der Ausgangsbasis (nicht mit dem Salz derselben) abscheidet.

In die Lösung von 2 g Dimethylphenylendiamin in 75 ccm Alkohol (96-proz.) und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure werden unter Kühlung mit Eis-Chlorcalcium nitrose Gase eingeleitet, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt, durch Brom keine Verstärkung der Farbe mehr zeigt. Das *meri*-chinoide Salz fällt krystallinisch aus, es wird auf dem Filter mit Alkohol und Äther gewaschen.

Das Nitrat ist in Substanz grün, in Lösung rot, ebenso wie das Bromid; wie dieses läßt es sich aus Holzgeist umkrystallisieren. Es bildet dann unregelmäßig begrenzte, auch oft sechseckige Blättchen; sie sind in der Durchsicht grün; dünne Krystalle erscheinen aber unter dem Mikroskop hellblau und, wenn mehrere übereinander liegen, dunkelblau. Den Krystallen des Nitrats ist schöner, kupfriger Metallglanz eigen, den auch das Pulver beim Verreiben auf dem Uhrglas zeigt; das Bromid hingegen ist nie kupfrig.

¹⁾ Fortsetzung der XV. Mitteilung, diese Berichte 41, 1458 [1908].