

Zersetzungspunkt 189°. Mit rein dunkelblauer Farbe ziemlich leicht löslich in Aceton, Eisessig und Pyridin. Die Pyridinlösung ist hier einige Zeit beständig, während bei den anderen Perchloraten bald Farbumschlag eintritt. Fast unlöslich in Äther, Benzol, Wasser. Löst man das Salz in Aceton und schüttelt mit gepulvertem Ätzkali, so schlägt die Farbe in rot um. Aus der Lösung, die beim Behandeln mit Säuren sofort die blaue Farbe regeneriert, ließ sich nichts Kristallinisches gewinnen.

Vakuumtrocknes Salz:

0.2258 g Sbst.: 0.3874 g CO₂, 0.1004 g H₂O. — 0.2756 g Sbst.: 0.0817 g AgCl.

C₁₈H₂₂O₁₁NCl. Ber. C 46.58, H 4.78, Cl 7.65.

Gef. » 46.78, » 4.98, » 7.33.

Titration mit Zinnchlorür in Eisessig:

0.2520 g Sbst. 21.2 ccm ²/₁₀-Zinnchlorür SnCl₂, entsprechend 4.06 Äqu. H.

Einwirkung von Eisessig-Salpetersäure auf andere Phenol-äther.

Hydrochinon-dimethyläther gibt ohne jede tiefere Farberscheinung direkt den Nitrohydrochinon-dimethyläther, ebenso geben α - und β -Naphthol-methyläther nur die Nitrokörper. Diphenyläther und Anthranol-methyläther gaben gar keine Farbreaktion. Brenzcatechin-dimethyläther gab eine rote, nicht tingierende Farbe, die durch Wasser zerstört wurde. Pyrogallol-trimethyläther gibt kein Farbsalz, sondern ein Dimethoxychinon neben Nitropyrogallol-trimethyläther, worin wir die Angaben Wills¹⁾ bestätigen können.

165. Hj. Mandal: Alkylamino-chromiverbindungen.

IV. Verbindungen mit Methyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amylamin.

(Eingegangen am 13. Mai 1919.)

In den früheren Mitteilungen wurde über Chloro-penta-äthylamino-²⁾ und Chloro-penta-propylamino-chromisalze³⁾ berichtet. In der vorliegenden Abhandlung sollen entsprechende Verbindungen mit Methyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amylamin beschrieben werden; im Anschluß daran wird über einige Dichloro-tetra-alkylamino-chromisalze berichtet.

Das Ausgangsmaterial zu diesen Verbindungen, das Chloro-penta-alkylamino-chromchlorid, ist immer durch Einwirkung

¹⁾ B. 21, 612 [1888]. ²⁾ B. 49, 1307 [1916]. ³⁾ B. 52, 330 [1919].

des betreffenden Amins auf sublimiertes Chromchlorid dargestellt worden. Bei Anwendung von Methyl- oder Äthylamin erhält man so, wenn während der Reaktion gut gekühlt wird, die Penta-alkylamino-Verbindung rein ohne Beimengung anderer Chromiake; bei den höheren Aminen ist kaum zu verbinden, daß auch amin-ärmere grüne Verbindungen entstehen. Wie ich schon früher ¹⁾ bemerkt habe, entstehen die grünen Verbindungen wahrscheinlich durch Aminverlust aus primär gebildeter Penta-alkylamino-Verbindung; die Reaktion verlief demnach bei sämtlichen untersuchten Aminen prinzipiell gleich, aber wegen der höheren Temperatur, bei der die Einwirkung der höheren Amine verläuft (es ist nämlich notwendig, die Reaktionsmasse fast bis zum Siedepunkte des Amins zu erwärmen, damit die Umsetzung beginnt), tritt bei diesen eine teilweise Zersetzung des Reaktionsproduktes ein ²⁾. (Daß die Bildung eines Ammoniakates ohne faßbare Zwischenprodukte direkt zur höchsten Stufe geht, ist früher von Ephraim ³⁾ ausgesprochen worden.)

Die Konstitution der bei diesen Reaktionen als Hauptprodukte entstehenden Verbindungen $\text{CrCl}_3 \cdot 5 \text{R.NH}_2$ wäre nach Werners Koordinationstheorie ohne weiteres klar, wenn nicht das große Molekularvolumen der Amine einiges Bedenken erregte, sie ohne genauere Untersuchung als Chloro-penta-alkylamino-chromichloride zu bezeichnen. Werner schreibt von der »Koordinationszahl«, nachdem er darauf hingewiesen hat, daß sie von der Valenz des Zentralatoms so ziemlich unabhängig ist: »Trifft dies zu, so muß die maximale Koordinationszahl als Raumzahl aufgefaßt werden, d. h. als Zahlenbegriff, der angibt, wieviele Atome ⁴⁾ bestimmter Art sich in der ersten Sphäre eines anderen Elementaratoms räumlich anordnen können ⁵⁾. Der Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Molekularvolumina der verschiedenen Komponenten des komplexen Moleküls wird von Ephraim in mehreren Arbeiten hervorgehoben, z. B. schreibt er Folgendes (es ist von Salzen, deren Säurereste große Raumerfüllung haben, die Rede): »In ihnen nimmt der Säurerest einen soviel größeren Raum ein als das Metallatom, daß im Raumbitter des Krystalls, in dem jedes Metallatom gemäß den Überlegungen von Pfeiffer ⁶⁾ zwischen je acht

¹⁾ B. 52 332 [1919].

²⁾ Vielleicht ist es doch möglich, daß die Reaktion auch bei niedriger Temperatur vor sich gehen kann. Denn Diäthylamin wirkt bei Zimmertemperatur auf CrCl_3 zunächst nicht ein; in einer derartigen Mischung, die mehrere Wochen ohne sichtbare Veränderung gestanden hatte, trat plötzlich Reaktion ein.

³⁾ Ph. Ch. 83, 201 [1913].

⁴⁾ »oder Atomgruppen«, mag wohl auch des Verfs. Meinung sein.

⁵⁾ Neu. Ansch., III. Aufl. [1913], S. 58. ⁶⁾ Z. a. Ch. 92, 376 [1915].

Säurereste eingebaut ist, um die Metallatome herum Höhlen entstehen müssen, die von Ammoniak-Molekülen ausgefüllt werden können, wenn überhaupt das Metallatom zu dem Ammoniak-Molekül Affinität besitzt¹⁾). Durch Anwendung von Salzen mit Säuren von großen Molekularvolumina konnte Ephraim diese Höhlen soweit vergrößern, daß er in gewissen Fällen Octammine erhielt, also die Koordinationszahl des Zentralatoms bis auf 8 zu steigern vermochte.

Bei der Bildung des Komplexes spielen demnach außer der Affinität auch die Volumverhältnisse eine wichtige Rolle; beide Faktoren bestimmen speziell die größtmögliche Anzahl der addierten Neutralteile. Aber für die Größe der ionogenen Koordinationszahl sollten, scheint es mir, die Volumenverhältnisse von ausschlaggebender Bedeutung sein können. Wenn der um das Zentralatom den addierten Komponenten zu Gebote stehende Raum ausgefüllt wäre, müßten die Säuremoleküle in die äußere Sphäre gedrängt werden, dissoziierend werden, auch wenn die Zahl der addierten Moleküle nicht der maximalen Koordinationszahl gleich wäre. Das Molekularvolumen von NH_3 , H_2O und anderen, in den komplexen Verbindungen gewöhnlicheren Neutralteilen liegen um 20–30; dasjenige von Anylamin z. B. dürfte auf etwas über 100 geschätzt werden, und es schien mir darum durchaus notwendig, zu untersuchen, wieviele Chloratome der Verbindung $\text{CrCl}_2 \cdot 5 \text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2$ dissoziierend waren. Es zeigte sich, daß sich die Verbindung normal verhielt, also die Konstitution $[\text{CrCl}(\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2)_5]\text{Cl}_2$ hatte (die Untersuchung mußte in absolut-alkoholischer Lösung vorgenommen werden, da sich die Verbindung mit Wasser zersetzt). Eine direkte Verkleinerung der ionogenen Valenzzahl des Zentralatoms als Folge der großen Molekularvolumina der Neutralteile trat also nicht ein; jedoch könnte man sagen, daß sie in einer indirekten Weise vorkommt, nämlich durch die leichte Bildung mehrkerniger Chromiake. In einer zweikernigen Verbindung mit drei Brücken sind die beiden Zentralatome von insgesamt 9 in der ersten Sphäre befindlichen Gruppen umgeben; man könnte mithin von einer »durchschnittlichen Koordinationszahl« $4\frac{1}{2}$ sprechen. Im allgemeinen ist in der mehrkernigen Verbindung der den addierten Komponenten zu Gebote stehende Raum von einer kleineren Anzahl Addenden ausgefüllt als in den einkernigen Verbindungen. Als Beispiel dieser Bildung von mehrkernigen Chromiaken, von welchen in einer späteren Mitteilung die Rede sein wird, möge angeführt werden, daß bei der Einwirkung von AgOH auf Chloro-penta-äthylamino-chromchlorid (oder der entsprechenden Propylamin-Verbindung) auch Komplexe von (wahrscheinlich) folgenden Formeln:

¹⁾ B. 51, 644 [1918].

$[(C_2H_5 \cdot NH_2)_4 Cr(C_2H_5 \cdot NH)(OH)Cr(C_2H_5 \cdot NH_2)_4]^{+++}$ und
 $[(C_2H_5 \cdot NH_2)_3 Cr(C_2H_5 \cdot NH)(OH)_2 Cr(C_2H_5 \cdot NH_2)_3]^{+++}$ entstehen.

Experimentelles.

I. Chloro-penta-methylamino-chromisalze.

Chlorid, $[CrCl(CH_3 \cdot NH_2)_5]Cl_2$.

Diese Verbindung ist zuerst von Lang und Joliffe dargestellt worden¹⁾. Sie leiteten bei -10° Methylamingas über sublimiertes Chromchlorid, extrahierten das Reaktionsprodukt mit Wasser und erhielten nach Eindampfen der Lösung im Vakuum rote Krystalle, deren Zusammensetzung sie zu $CrCl_3, 5 CH_3 \cdot NH_2$ bestimmten. Sie schlossen aus dem Aussehen der Krystalle und ihrer Entstehungsweise, daß die Verbindung dem Chloro-pentammin-chromchlorid entsprach, stellten aber nicht fest, daß das eine Chloratom wirklich nicht dissoziierend sei. Ich habe die Verbindung nach den Angaben von Lang und Joliffe dargestellt; aus der Wasserlösung fällt die Verbindung durch Zusatz von 4—5 Vol. Alkohol und dann von Äther, solange sich die dabei entstehende Trübung noch vermehrte. Als die trübe Lösung einige Zeit gestanden hatte, setzte sich daraus ein blaßroter, flockiger Niederschlag ab; derselbe wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das lufttrockene Präparat wurde analysiert.

0.1267 g Sbst. (Glühen): 0.0306 g Cr_2O_3 . — 0.1893 g Sbst.: bei Zimmertemperatur 0.1902 g AgCl, auf dem Wasserbade dann noch 0.0684 g. — 0.1584 g Sbst.: 25.19 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

Ber. Cr 16.58, 2 Cl 22.61, 3 Cl 33.92, 5 $CH_3 \cdot NH_2$ 49.50.

Gef. » 16.52, » 24.85, » 33.79, » 49.38.

Das zu hohe Resultat bei der Bestimmung des ionisierten Chlors veranlaßte eine Bestimmung bei 0° : 0.1416 g Sbst.: 0.1340 g AgCl, 22.67 ionisiertem Chlor entsprechend.

Das aus Wasser krystallisierte Präparat besteht aus Prismen mit schiefen Endflächen; die Farbe ist ungefähr dieselbe wie die der entsprechenden Äthylamino-Verbindung. Die Kanten der Krystalle sind oft krumm. Das Salz ist in etwa 1 Tl. Wasser löslich, aber nicht zerfließlich.

Die konz. Lösung des Salzes zeigte folgende Reaktionen: Kaliumbromid und Kaliumjodid fällen das Bromid, resp. das Jodid der Reihe. Platinchlorwasserstoff fällt erst nach Alkohol-Zusatz. Quecksilberchlorid gibt nur einen unbedeutenden Niederschlag, Kaliumquecksilberbromid und -jodid fällen die Lösung. Ferrocyankalium gibt sogleich einen rotvioletten, sehr schwerlöslichen Niederschlag. Ferricyankalium oder Chromicyankalium tun dies nicht; jedoch gab das erstere dieser

¹⁾ Am. Soc. 26, 417 [1904].

Reagenzien beim Stehen einen aus gelben Parallelepipeden bestehenden Niederschlag. Kaliumbichromat verursachte eine schwache Trübung, gelbes Schwefelammonium gab nach Alkohol-Zusatz eine Fällung vom Pentasulfid. Andere Niederschläge gaben $K_2Cr(C_2O_4)_3$ (dagegen nicht die entsprechende Kobaltverbindung), $K_3Cr(SCN)_6$, $H_4N[Cr(SCN)_4(NH_2)_2]$. Eine ziemlich stark salzsaure Lösung gab mit $BiCl_3$ einen Niederschlag, dagegen nicht mit $SbCl_5$.

Bromid, $[CrCl(CH_3.NH_2)_5]Br_3$.

Eine etwa 10-proz. Lösung des Chlorides wurde mit 10-proz. Bromkaliumlösung versetzt; das Bromid der Reihe fiel dann aus in der Form regelmäßig entwickelter, schief abgeschnittener Prismen mit starkem Glanze. Durch Anwendung konz. Lösungen erhält man eine bessere Ausbeute, aber schlechter entwickelte Krystalle. Die Farbe ist ein wenig mehr violett als die des Chlorides. Das Salz ist in Wasser leichtlöslich.

Zur Analyse wurde das Salz nochmals gefällt und an der Luft getrocknet.

0.1473 g Sbst.: 0.0280 g Cr_2O_3 , 0.1899 g Halogensilber und daraus 0.1575 g $AgCl$.

Ber. Cr 12.92, Cl 8.81, 2 Br 39.71.

Gef. » 13.01, » 8.89, » 39.54.

Jodid, $[CrCl(CH_3.NH_2)_5]J_2$.

Wird analog dem vorhergehenden Salze dargestellt. Die sehr kleinen Krystalle haben hexaeder-ähnliches Aussehen. Schwerer löslich als das Bromid.

0.1347 g Sbst. (nur einmal mit KJ gefällt): 0.0227 g Cr_2O_3 , 11,53 % Cr entsprechend. — 0.1532 g Sbst. (zweimal gefällt): 0.0235 g Cr_2O_3 , 10,50 % Cr entsprechend. — Ber. 10,47 % Cr.

Chloromercuroat¹⁾, $[CrCl(CH_3.NH_2)_5]Cl_2, 3 HgCl_2$.

Die Lösung des Chlorids gab mit $HgCl_2$ nur einen schwachen Niederschlag; bei Zusatz von Alkohol entstand ein blaßroter Niederschlag, der sich bei weiterem Alkohol-Zusatz wieder löste. Eine Verbindung von oben angegebener Zusammensetzung wurde in folgender Weise erhalten: Die Chloridlösung wurde mit alkoholischer $HgCl_2$ -Lösung versetzt, bis sich die zuerst entstehende Fällung wieder gelöst hatte. Die Lösung wurde dann in den Vakuum-Exsiccator gesetzt, und dieser wurde evakuiert, wobei ein Teil des Alkohols durch Sieden entfernt wurde. Es entstand dabei ein feinkrystallinischer, blaßroter Niederschlag. Das erhaltene Präparat wurde mit etwas Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

¹⁾ Werners Nomenklatur, also Hg^{II} .

0.2893 g Sbst.: 0.0197 g Cr_2O_3 . — 0.1912 g Sbst.: 0.1180 g HgS.

Ber. Cr 4.61, 3 Hg 53.35.

Gef. » 4.66, » 53.20.

Bromomercuroat, $[\text{CrCl}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_5]\text{Br}_2, \text{HgBr}_2$.

Kaliumquecksilberbromid-Lösung rief in einer Lösung des Bromids der Reihe eine fast weiße Trübung hervor, die sich bald zu einem violetten Niederschlag sammelte. Die Lösung wurde abgesaugt, das Salz mit destilliertem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Salz stellt ein rotviolettes Pulver dar; unter dem Mikroskop zeigt es farnkraut-ähnliche, gezähnte Nadeln, die gewöhnlich zu sechsspitzigen Sternen zusammengewachsen sind.

0.3452 g Sbst.: 0.0346 g Cr_2O_3 . — 0.1653 g Sbst.: 0.0505 g HgS.

Ber. Cr 6.82, Hg 26.29.

Gef. » 6.86, » 26.34.

Jodomercuroat, $[\text{CrCl}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_5]\text{J}_2, \text{HgJ}_2$.

Bei Zusatz von Kaliumquecksilberjodid zu einer Lösung des Jodids der Reihe erhält man gleich einen schwach hellroten, fast weißen Niederschlag. Er wandelt sich bald in einen roten Niederschlag um, der aus mikroskopischen, sternförmigen Krystallen besteht. Das Salz ist in Wasser schwerlöslich.

Das Präparat wurde mit destilliertem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

0.2937 g Sbst.: 0.0238 g Cr_2O_3 . — 0.1931 g Sbst.: 0.0470 g HgS.

Ber. Cr 5.47, Hg 21.09.

Gef. » 5.54, » 20.98.

Chloroplateat, $[\text{CrCl}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_5]\text{PtCl}_6$.

Platinchlorid fällt eine Lösung des Chlorids nicht. Bei Zusatz von Alkohol (ungefähr 1 Vol.) entsteht ein Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das lufttrockene Präparat wurde analysiert.

Das Chloroplateat stellt ein chamoisfarbenes Pulver dar, das sehr feinkrystallinisch ist. Es ist in Wasser ein wenig löslich, in Alkohol unlöslich.

Ber. Pt + $\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3$ 41.68, Cr 7.99, Pt 30.00.

Gef. » 41.68, » 7.92 (diff.), » 30.10.

Chlorowismutiat, $[\text{CrCl}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_5]\text{Cl}_2, \text{BiCl}_3$.

Wurde beim Versetzen einer ziemlich stark salzsauren Lösung des Chlorids der Reihe mit Wismutchlorid erhalten. Das Salz stellt einen feinkrystallinischen, blaßvioletten Niederschlag dar, der in salzsäurehaltigem Wasser sehr schwer löslich ist; die Verbindung wird von destilliertem Wasser unter Abscheidung von BiOCl zersetzt.

0.1894 g Sbst.: 0.0705 g Bi_2O_3 , 0.0226 g Cr_2O_3 .

Ber. Cr 8.28, Bi 33.12.

Gef. » 8.16, » 33.37.

Pentasulfid, $[\text{CrCl}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_5]\text{S}_5$.

Das Chlorid wurde mit gelbem Schwefelammonium im Überschuß versetzt. Ein Niederschlag entstand dabei nicht, aber bei Zusatz von Alkohol wurde die Lösung trübe. Letzterer wurde dann so lange zugesetzt, als sich die Menge des Niederschlags noch merkbar vermehrte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, zuerst mit 50-proz., dann mit 95-proz. Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Präparat wurde dann schnell zur Analyse abgewogen.

Das Pentasulfid stellt ein gelbes Pulver dar; unter dem Mikroskop wurden schlecht ausgebildete Krystalle beobachtet. In Wasser ist es leichtlöslich, in Alkohol unlöslich.

0.1463 g Sbst.: 0.0279 g Cr_2O_3 . — 0.1014 g Sbst. (nach Carius): 0.2940 g BaSO_4 . — Das Methylamin aus 0.1547 g Sbst. neutralisierte 19.10 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

Ber. Cl 12.90, 5 S 39.78, 5 $\text{CH}_3.\text{NH}_2$ 38.52.

Gef. » 13.05, » 39.83, » 38.34.

II. Chloro-penta-*n*-butylamino-chromisalze.

Chlorid, $[\text{CrCl}(\text{C}_4\text{H}_9.\text{NH}_2)_5]\text{Cl}_2$.

n-Butylamin (Sdp. 49°) reagiert wie die übrigen Amine mit sublimiertem Chromichlorid erst in der Nähe seines Siedepunktes. Das Chlorid und Amin wurden deshalb mit einander auf dem Wasserbade erhitzt; als das Amin zu sieden anfangt, trat die Reaktion ein, die nunmehr unter Zischen und Wärmeentwicklung vor sich ging. Als das Reaktionsgemisch vom Wasserbade genommen wurde, kam die Reaktion zum Stillstand; es wurde dann mehr Amin zugesetzt und das Ganze von neuem erhitzt. Dabei trat zwar nochmals Reaktion ein, aber dabei bildete sich ziemlich viel von grünen Verbindungen; gleichzeitig wurde das Reaktionsprodukt schmierig und enthielt ziemlich viel freies Amin. Es ist deshalb am besten, alles Amin auf einmal zuzusetzen und die Reaktion mit nur einer Erwärmung zu Ende zu führen; damit dabei die Temperatur nicht zu hoch steige, werden bei jeder Operation nur kleine Mengen genommen. Wegen der Zersetzlichkeit des Reaktionsproduktes mit Wasser wird die Reaktion in einem Kölbchen ausgeführt, das mit Stopfen und Steigrohr versehen ist. Man nimmt also in dem Kölbchen etwa 1 g CrCl_3 , setzt $\frac{1}{2}$ —1 g Butylamin hinzu, verschließt mit dem Stopfen, in den das

Steigrohr eingepaßt ist, und erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Reaktion beginnt; dann wird das Gefäß vom Wasserbade genommen. Sobald aber die Umsetzung weniger lebhaft wird, erhitzt man wieder, so daß die Reaktion niemals zum Stillstand kommt, bevor das Amin verbraucht ist. Man bekommt so ein von freiem Amin ziemlich reines Produkt.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in den Vakuum-Exsiccator gestellt; es wurde dann schnell zerdrückt und mit absolutem Äther gewaschen (um das freie Amin zu entfernen), im Exsiccator abfiltriert und nochmals im Vakuum Exsiccator getrocknet. Das getrocknete Präparat wurde mit absolutem Alkohol behandelt, nachdem gröbere, grüne Stücke zuvor entfernt worden waren. Die Alkohol-Lösung wurde im Exsiccator abfiltriert; da die ersten Alkohol-Extrakte vielleicht etwas von den grünen Verbindungen enthalten konnten (eine Annahme, die sich durch einige Analysen als berechtigt erwies), wurden zu den Analysen das dritte oder vierte Extrakt benutzt. Diese Lösungen waren von rein tiefvioletter Farbe und enthielten, wie die Analysen zeigten, Chloro-penta-butylamino-chromchlorid.

I. 28.40 ccm Lösung wurden mit Natronlauge destilliert; das Destillat neutralisierte 15.41 ccm 0.1-n. H_2SO_4 . Das entspricht 0.3966 g Butylamin pro 100 ccm Lösung. — II. 30.52 ccm Lösung wurden eingedampft und der Rückstand geglüht; erhalten 0.0254 g Cr_2O_3 , 0.0567 g Cr pro 100 ccm Lösung entsprechend. — III. 29.73 ccm Lösung wurden mit einer absolut-alkoholischen Lösung von $AgNO_3$ versetzt, der Niederschlag wurde durch Dekantieren von der chromhaltigen Lösung getrennt und dann in Ammoniak gelöst. Dann wurde mit HNO_3 gefällt und die Bestimmung wie gewöhnlich ausgeführt. (Ohne Auflösen in Ammoniak usw. wird der Niederschlag immer chromhaltig.) Solange der Niederschlag mit der chromhaltigen Lösung in Berührung war, wurden sämtliche Operationen unter möglichstem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Die erhaltene Chlorsilber-Menge betrug 0.0945 g, 0.0786 g ionisiertem Chlor pro 100 ccm Lösung entsprechend. — IV. 31.63 ccm Lösung wurden mit Ammoniak auf dem Wasserbade zersetzt; im Filtrat vom Chromhydrat wurde das Chlor bestimmt. Erhalten 0.0262 g Cr_2O_3 und 0.1475 g $AgCl$, 0.0567 g Cr und 0.1154 g Cl pro 100 ccm Lösung entsprechend.

Hieraus berechnen sich die Verhältnisse $Cr : C_4H_9.NH_2 : Cl$ (total) = 1 : 4.96 : 2.97. Aus III berechnet sich das Verhältnis $Cr : \text{ionisiertem Chlor} = 1 : 2.03$. Die Lösung enthält demnach die Verbindung $[CrCl(C_4H_9.NH_2)_5]Cl_2$.

Die Lösung wurde in den Vakuum-Exsiccator zum Eintrocknen gestellt, wobei ein violetter Rückstand erhalten wurde, der eine lack-ähnliche Kruste darstellte.

0.0974 g Sbst.: 0.0141 g Cr_2O_3 .

$[\text{CrCl}(\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_2)_5]\text{Cl}_2$. Ber. Cr 9.93. Gef. Cr 9.83.

Die Verbindung entspricht den früher beschriebenen Chloro-penta-alkylamino-chromverbindungen; sie ist tiefer violett als diese, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und wird von Wasser zersetzt. Bestimmungen des ionisierten Chlors in der erhaltenen festen Substanz lieferten Werte, die zwischen den für zwei und den für drei Chloratome berechneten liegen; die Substanz hatte schon angefangen, von der Luftfeuchtigkeit zersetzt zu werden, der sie bei allen den verschiedenen Operationen unvermeidlich ausgesetzt worden war. Auch wenn man bei den Extraktionen des Reaktionsproduktes anstatt absolutem gewöhnlichen 96-proz. Alkohol anwendet, bekommt man zu hohe Werte bei der Bestimmung des ionisierten Chlors.

Da die Verbindung von Wasser zersetzt wurde, konnten keine anderen Salze der Reihe durch doppelte Umsetzung erhalten werden. Mit Wasser entsteht ein graugrüner Niederschlag, ebenso mit verdünnter Salzsäure; mit Lösungen von verschiedenen Elektrolyten wurden Niederschläge erhalten, die — nach ihren Farben zu urteilen — nicht nur durch Hydrolyse, sondern auch durch doppelte Umsetzung entstanden waren. Analysen dieser Verbindungen gaben als Resultat komplizierte Verhältnisse zwischen der Anzahl der darin befindlichen Atome und Atomgruppen. Der mit Wasser erhaltene Niederschlag wies das ungefähre Verhältnis $\text{Cr}:\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_2:\text{Cl} = 8:12:9$ auf. Es liegen wahrscheinlich Mischungen mehrerer Verbindungen vor.

III. Chloro-penta-*i*-amylamino-chromsalze.

Chlorid, $[\text{CrCl}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.NH}_2)_5]\text{Cl}_2$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde in entsprechender Weise wie beim Butylamin verfahren. Es erwies sich als zweckmäßig, einen ziemlich großen Überschuß an Chromchlorid zu nehmen, etwa 2 Tle. CrCl_3 auf 1 Tl. Amin. Das erhaltene Reaktionsprodukt war gewöhnlich klebrig und roch nach Amin. Es wurde einige Stunden in den Vakuum-Exsiccator gestellt.

Beim Versetzen mit Wasser ging vom Reaktionsprodukt nichts in Lösung, aber an den Flächen der Stücke bildete sich eine hellviolette, unlösliche Verbindung. In Alkohol löst es sich mit violetter Farbe, an der Luft wird es bald klebrig.

Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde mit gewöhnlichem 95-proz. Alkohol behandelt und die Lösung bei Zimmertemperatur eingetrocknet. Die erhaltene klebrige Masse wurde im Exsiccator getrocknet; eine darin befindliche farblose Verbindung (wahrscheinlich ein Amylamin-salz) durch Spülen mit Äther entfernt und dann der Rückstand analysiert. Die Analysendaten stimmten mit den für Chloro-penta-*i*-amylamino-chromchlorid berechneten überein, jedoch mit der Ausnahme,

daß alles Chlor bei Zimmertemperatur ionisiert war. Da dies Verhältnis darauf beruhen konnte, daß die Verbindung von dem im Alkohol enthaltenen Wasser teilweise zersetzt worden sein konnte, wurde das ursprüngliche Reaktionsprodukt mit absolutem Alkohol extrahiert und die Lösung analysiert, wie bei der vorhergehenden Verbindung beschrieben wurde.

I. 29.65 ccm Lösung: 0.0171 g Cr_2O_3 . — II. 32.74 ccm Lösung: bei Zimmertemperatur 0.0739 g, beim Erwärmen noch 0.0339 g AgCl . — III. 33.61 ccm Lösung: 12.59 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

Pro 100 ccm Lösung entspricht dies: 0.0395 g Cr, 0.0558 g ionisiertem, 0.0254 g nicht ionisiertem Chlor und 0.3263 g Amylamin. Daraus berechnet sich Cr:ionis. Cl:ges. Cl:Amylamin = 1 : 2.07 : 3.02 : 4.94.

Die absolut-alkoholische Lösung wurde eingetrocknet. Vom Rückstande lieferte 0.2326 g Sbst. 0.0291 g Cr_2O_3 .

$[\text{CrCl}(\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NH}_2)_5]\text{Cl}_2$. Ber. Cr 8.76. Gef. Cr 8.56.

Das Chloro-penta-amylamino-chromichlorid krystallisiert schlecht; man erhält es als eine harte Kruste auf dem Boden der Krystallisationsschale. Es ist blauviolett, tiefer gefärbt als die Butylamino-Verbindung. Mit Wasser gibt ihre Alkohollösung einen graugrünen Niederschlag, der sich zu klebrigen Massen zusammenballt. Dieser Niederschlag ist in Alkohol mit roter Farbe löslich. Mit starker Salzsäure gibt die Alkohollösung des Penta-amylamino-chromichlorids einen aus der Tetra-amylamino-Verbindung (s. u.) bestehenden Niederschlag.

IV. Dichlor-tetra-*n*-propylamino-chromisalze.

Chlorid, $[\text{CrCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$.

Dieses Salz wird bei der Darstellung von Chlor-penta-*n*-propylamino-chromichlorid¹⁾ als Nebenprodukt erhalten. Wegen der Wärmeentwicklung bei der Reaktion zwischen Chromichlorid und Propylamin kann sich das Reaktionsgemisch teilweise so stark erwärmen, daß das Chloro-penta-propylamino-chromichlorid Propylamin verliert und in die Tetra-propylamino-chromiverbindung übergeht²⁾. Wenn das Reaktionsprodukt dann mit Wasser extrahiert wird³⁾, geht das Dichloro-tetra-propylamino-chromchlorid in die ersten Extrakte. Werden diese dann bei Zimmertemperatur zur Krystallisation gestellt, so bekommt man eine Mischung von hauptsächlich Chloro-penta-propylamino-chromichlorid mit etwas von der hier zu behandelnden Verbindung, die in tiefgrünen, beinahe schwarzen, oft mehrere Millimeter langen Prismen auskrystallisiert. Die grünen Prismen werden ausgelesen und von anhaftenden roten Krystallen befreit. Das so erhaltene Präparat ist schon rein; es kann aus Wasser bei Zimmertemperatur umkrystallisiert werden.

¹⁾ B. 52, 331 [1919].

²⁾ Vergl. loc. cit. 332.

³⁾ Ebenda.

1. 0.1023 g Sbst. (nicht umkrystallisiert): 0.0197 g Cr_2O_3 . — 2. 0.1233 g Sbst. (umkrystallisiert, ebenso das folgende) gaben beim Fällen in der Kälte mit AgNO_3 , 0.0450 g AgCl ; auf dem Wasserbade erwärmt, lieferte die Lösung noch 0.0880 g AgCl . — 3. Das Propylamin aus 0.2302 g Sbst. neutralisierte 23.30 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

Ber. Cr 13.18, Cl 8.89, 2 Cl 17.97, 4 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 59.87.

Gef. » 13.18, » 9.10, » 17.80, » 59.80.

Aus den Analysen geht hervor, daß nur ein Chloratom in der Kälte dissoziiert ist, womit die Konstitution der Verbindung bewiesen ist.

Das Salz krystallisiert gewöhnlich in Prismen, die schief abgeschnitten sind, zuweilen erhält man es in Form kleiner Blätter. Aus der grünen Farbe des Salzes wird man schließen dürfen, daß es eine *trans*-Verbindung ist.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, wobei die Krystalle auf der Oberfläche des Wassers umherfahren. Die Lösung gibt mit H_2PtCl_6 einen Niederschlag von grünen, oft millimeterlangen, zugespitzten Nadeln.

Nitrat, $[\text{CrCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_4]\text{NO}_3$.

Das Nitrat kann aus der Lösung des vorigen Salzes mit konzentrierter HNO_3 ausgefällt werden. Man kann es aber schneller direkt aus dem Dichloro-tetra-propylamino-chromichlorid-haltigen Extrakt des Reaktionsproduktes, das bei der Einwirkung von Propylamin auf Chromichlorid erhalten wird, in der folgenden Weise darstellen: Das Extrakt wird mit konzentrierter HNO_3 unter Kühlung versetzt, der Niederschlag abfiltriert und auf dem Filter mit kleinen Mengen Wasser versetzt. Dabei löst sich zuerst das rote Chloro-pentapropylamino-chrominitrat, und auf dem Filter bleibt ein grünes Salz zurück. Wenn sich alles rote Salz gelöst hat, geht auch das grüne in Lösung; diese Lösung wird für sich aufgefangen. Zum Extrahieren wird möglichst wenig Wasser angewandt; in der so erhaltenen Lösung rufen schon wenige Tropfen verdünnter Salpetersäure eine ziemlich vollständige Fällung hervor; die Flüssigkeit über dem Niederschlag ist fast farblos.

0.1927 g Sbst. wurden mit Ammoniak auf dem Wasserbade zersetzt. Der Niederschlag lieferte 0.0350 g Cr_2O_3 , das Filtrat 0.1322 g AgCl .

Ber. Cr 12.34, 2 Cl 16.84.

Gef. » 12.43, » 16.97.

Die Lösung des Salzes gab in der Kälte keinen Niederschlag mit AgNO_3 . Das lufttrockne Salz ist ein graugrünes Pulver, das aus mikroskopischen, regelmäßig entwickelten Prismen besteht.

V. Dichloro-tetra-*n*-butylamino-chromisalze.

Chlorid, $[\text{CrCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_2)_4]\text{Cl}$.

Eine Alkohollösung von $[\text{CrCl}(\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_2)_5]\text{Cl}_2$ wurde mit etwa dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Die violette Lösung wurde nach und nach dichroisierend und schließlich grün. Nach einigen Stunden begann die Bildung eines grünen Niederschlages, der nach zwei Tagen, als der Niederschlag sich nicht mehr zu vergrößern schien, abfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde scharf abgesaugt, die Mutterlauge mit etwas Alkohol verdrängt und das Präparat im Exsiccator getrocknet.

Der Niederschlag besteht aus Dichloro-tetra-*n*-butylamino-chromichlorid. Das Salz kristallisiert in kleinen grünen Prismen, ist in Alkohol etwas löslich und wird von Wasser zersetzt.

0.0781 g Sbst.: 0.0133 g Cr_2O_3 , 0.0742 g AgCl.

Ber. Cr 11.53, 3 Cl 23.60.

Gef. » 11.6, » 23.5.

VI. Dichloro-tetra-*i*-amylamino-chromisalze.

Chlorid, $[\text{CrCl}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.NH}_2)_4]\text{Cl}$.

Wie bei der Darstellung des vorhergehenden Salzes, wurde eine Alkohollösung von $[\text{CrCl}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.NH}_2)_5]\text{Cl}_2$ mit dem mehrfachen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Binnen einiger Minuten schlug die Farbe von violett in grün um, und ein graugrüner Niederschlag entstand. Dieser wurde abgesaugt, mit etwas Alkohol und dann mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

1. 0.0516 g Sbst.: 0.0075 g Cr_2O_3 . — 2. Das Amin aus 0.1261 g Sbst. neutralisierte 9.93 ccm 0.1-*n*. Säure.

Ber. Cr 10.26, 4 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.NH}_2$ 68.74.

Gef. » 10.0, » 68.6.

Die Farbe dieser beiden Verbindungen deutet an, daß sie *trans*-Verbindungen sind.

Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1919.