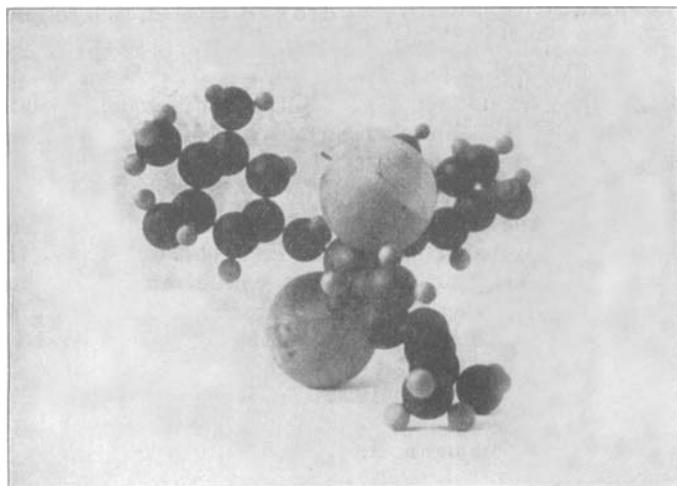


224. Fr. Hein und Fr. Wagner: Über Komplexverbindungen des 2.4.6-Triamino-toluols.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 29. April 1935.)

Nachdem eine brauchbare Methode für die Darstellung des freien Triamino-toluols gewonnen war¹⁾, die nicht nur seine Isolierung ermöglichte, sondern auch die jeweils erforderlichen Mengen in verhältnismäßig kurzer Zeit lieferte, konnte das Studium der komplex-chemischen Eigenschaften der Base in Angriff genommen werden.

Bei der Auswahl der Metallsalze, die mit dem Triamino-toluol kombiniert werden sollten, ließen wir uns von raum-chemischen Gesichtspunkten leiten. Wir gingen dabei von Molekül-Modellen aus, die unter Verwendung der Atom- und Ionen-Dimensionen, die von V. M. Goldschmidt aus seinen krystall-chemischen Studien erschlossen worden sind²⁾, aufgebaut wurden. Es bestand dabei allerdings vielfach die Schwierigkeit, daß die Art des Krystall-Gitters (Atom- bzw. Ionen-Gitter) noch nicht bekannt war und evtl. mit Übergängen gerechnet werden mußte. Indessen war doch näherungsweise eine Abschätzung der Möglichkeiten gegeben, was z. B. dem Raumbild des Triamino-toluol-Zinkchlorids (s. Fig.) entnommen werden kann³⁾. Die Modell-Betrachtung ließ u. a. auch voraussehen, daß das Triamino-toluol sich normalerweise nur koordinativ einzählig betätigen, d. h. daß nur eine NH_2 -Gruppe (wahrscheinlich in *p*-Stellung zum CH_3 -Rest) zur Restaffinitäts-Betätigung gegenüber ein und demselben Metallatom bzw. -Ion befähigt sein könne.



¹⁾ vergl. Darstellung des 2.4.6-Triamino-toluols und verwandter Amine durch katalytische Hydrierung, B. 68, 856 [1935].

²⁾ V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungs-Gesetze der Elemente; C. 1923, III 996, 1924, II 1075, 1327, 1925, II 448, 1127, 1926, I 3592, II 1930; Naturwiss. 18, 999—1013 (28. 11. 1930).

³⁾ Dem Modell wurde das Ionen-Gitter des ZnCl_2 zugrunde gelegt.

Zur Verwendung gelangten folgende Salze: ZnCl_2 , HgCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 und SbCl_3 , weiterhin CdBr_2 und CdJ_2^4).

Schon die qualitativen Versuche, die vornehmlich die Ermittlung der geeigneten Reaktionsmedien bezweckten, ließen die Fähigkeit zur Bildung charakteristischer Addukte mit dem Triamino-toluol gut erkennen. Wasser und ähnlich spaltend und zersetzend wirkende Mittel wurden im Hinblick auf die geringe Haltbarkeit der Komplexe tunlichst vermieden; am besten bewährten sich nach unseren Beobachtungen Äther, Aceton und Chloroform bzw. passend gewählte Gemische derselben.

Die Umsetzungen vollzogen sich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur, und vielfach traten sofort beim Zusammengeben der betreffenden Lösungen entsprechende Fällungen auf. Wo das nicht der Fall war, ließ sich die Abscheidung leicht, z. B. durch Zusatz von Äther, bewerkstelligen.

Folgende Komplexverbindungen wurden erhalten:

CdJ_2 , 1 B, $\frac{1}{3}$ Ac.	ZnCl_2 , 2 B	CdBr_2 , $2\frac{1}{3}$ B, $\frac{1}{3}$ Ac.
HgCl_2 , 1 B, $\frac{1}{4}$ Ac.		2 ZnCl_2 , $2\frac{1}{3}$ B, 2 Ac.
		SbCl_3 , $2\frac{1}{3}$ B, $\frac{1}{2}$ A.
		SbCl_3 , $2\frac{1}{3}$ B, $\frac{1}{3}$ Chlf.
3 HgCl_2 , $3\frac{1}{3}$ B	CoCl_2 , 5 B, 1 Ac.	FeCl_2 , FeCl_3 , $5\frac{1}{3}$ B, 2 Ac.

B = Triamino-toluol, A. = Alkohol, Ac. = Aceton, Chlf. = Chloroform.

Sämtliche Darstellungen wurden so durchgeführt, daß die Base stets im Überschuß war (meist $3\frac{1}{3}$ Mol. pro Mol. Metallsalz).

Man erkennt zunächst, daß die meisten dieser Verbindungen noch chemisch gebundenes Lösungsmittel (z. B. Aceton, Chloroform) enthalten. Weiterhin ist unverkennbar, daß die Zahl der fixierten Basen-Moleküle sehr wechselt und öfters gebrochene Werte annimmt, wobei aber der Bruch bemerkenswerterweise stets nur $\frac{1}{3}$ beträgt. Eine wahrscheinliche Deutung hierfür ergibt sich aus der struktur-mäßigen Veranschaulichung; vergl. z. B. den Antimontrichlorid-Komplex SbCl_3 , $2\frac{1}{3}$ B bzw. 3 SbCl_3 , 7 B (Formel I).

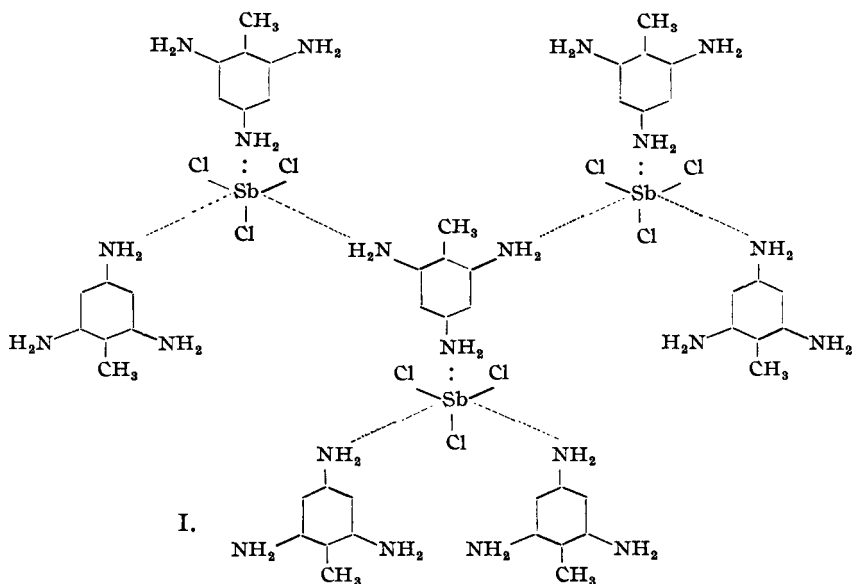
Man sieht, daß die $\frac{1}{3}$ -Brüche in einfacher und durchsichtiger Weise mit der Triamin-Natur der Base zusammenhängen, wenn man annimmt, daß eines der fixierten Basen-Moleküle nicht nur mit einer, sondern mit allen 3 NH_2 -Gruppen komplex-chemisch beansprucht ist.

Dies steht aber nicht im Widerspruch zu den räumlichen Vorbetrachtungen, nach welchen für das Triamino-toluol nur koordinative Einzähligkeit vorausgesehen wurde. Denn die hier gefundene Gesamtbetätigung des einen Basen-Moleküls erstreckt sich auf drei Metallatome, so daß also in bezug auf 1 Metallatom tatsächlich die Einzähligkeit gewahrt bleibt.

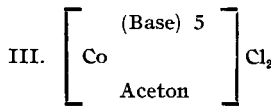
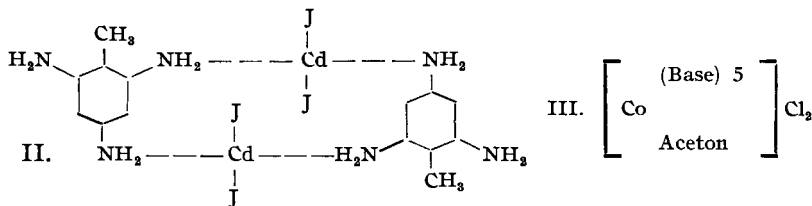
Die Tatsache der gebrochenen Liganden-Zahlen (auch für das fixierte Aceton bzw. Chloroform wurden solche Verhältnisse gefunden) führt andererseits zu der Auffassung, daß in jenen Fällen Mehrkern-Komplexe vorliegen, was am deutlichsten auch wieder aus obigem Strukturbild ersehen werden

⁴⁾ Die Halogenide wurden wegen ihrer besseren Lösungs-Eigenschaften in bezug auf organische Solvenzien vorgezogen.

kann. Das Brücken-Glied dieser mehrkernigen Gebilde stellt jenes zentrale Basen-Molekül dar, dessen gesamte NH_2 -Gruppen koordinativ fungieren.



Es scheint nicht ausgeschlossen, daß auch die Verbindungen, die pro Mol. Metallsalz relativ wenig Basen-Moleküle enthalten, diesem Mehrkern-Typ zuzuordnen sind, was beispielsweise aus dem Bild des CdJ_2 -Komplexes zu entnehmen ist (Formel II).



Doch läßt sich diese Frage erst entscheiden, wenn es gelingt, die Molekulargrößen der betreffenden Substanzen in geeigneten Solvenzien zu ermitteln, was bei ihrer geringen Beständigkeit erhebliche Schwierigkeiten bereitet⁵⁾. Das einzige Beispiel von sicherlich Einkern-Struktur ist der Kobaltkomplex (Formel III), der auch deutlich die koordinative Einzähligkeit des Triamino-toluols erkennen läßt.

Endlich sei eine Komplexverbindung des Triamino-toluols mit Chromchloräthylat erwähnt. Fr. Hein und H. Farl⁶⁾ stellten fest, daß bei Lösung

⁵⁾ Immerhin wird die obige Formulierung dadurch gestützt, daß der Komplex auf je 1 CdJ_2 noch gerade $\frac{1}{2}$ Mol. Aceton enthält.

⁶⁾ H. Farl, Dissertat., Leipzig 1929.

von Cr(II)-Chlorid in Äther eine Reaktion unter Bildung von Cr(III)-Dichloräthylat, $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, stattfindet. Die ätherische Lösung dieser Verbindung ist zur Bildung verhältnismäßig beständiger, gut abscheidbarer Komplexverbindungen mit Ammoniak und organischen Basen befähigt. So sind z. B. mit Anilin die Verbindungen $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ und $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ dargestellt worden⁷⁾. Es gelang auch, mit dem Triamino-toluol aus der ätherischen Lösung des Cr(III)-Chloräthylats eine Verbindung zu isolieren, die allerdings sehr kompliziert zusammengesetzt ist: $2[(\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_3, \text{CrCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, 2\text{Aceton}], 5\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_3$.

Bezüglich der Stabilität der isolierten Komplexverbindungen kann gesagt werden, daß die Präparate im allgemeinen bei peinlichem Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit⁸⁾ gut haltbar sind, mit Ausnahme der Zn- und Fe-Salze, die bereits unter diesen Bedingungen nach wenigen Stunden sich zu zersetzen beginnen.

Beschreibung der Versuche.

Wurde die wäßrige Basen-Lösung in die alkohol. Lösungen der Chloride von Co, Zn, Pb, Sb, Cd, Fe(II) und Hg gegeben, so entstanden bei CoCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 kristalline Fällungen. Bei Zugeben der Base in Aceton in die Lösung der genannten Metallchloride, gleichfalls in Aceton gelöst, konnten bei Zn-, Co-, Sb-, Fe(II)- und Hg-Chlorid Niederschläge erhalten werden⁹⁾. Schließlich ließen wir Base und Metallsalze in Äther miteinander reagieren und erhielten Fällungen mit ZnCl_2 , FeCl_2 , SbCl_3 , HgCl_2 , CdBr_2 und CdJ_2 .

a) Triamino-toluol-Cadmiumbromid: 0.5 g Base (3.5 Mol), in 20 ccm Aceton¹⁰⁾ gelöst, wurden mit einer Lösung von 0.3 g (1 Mol) frisch entwässertem CdBr_2 (Kahlbaum-Präparat)¹¹⁾ in 100 ccm Aceton langsam versetzt. Der gelblich-weiße Niederschlag, der erst allmählich entstand, wurde auf der Fritte gesammelt, 2-mal mit je 5 ccm Äther I¹²⁾ gewaschen, über H_2SO_4 im Vakuum gewichts-konstant gemacht und analysiert.

0.1822, 0.3014, 0.3043 g Sbst.: 5.89, 9.73, 9.82 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.0678, 0.1258 g Sbst.: 7.55, 13.92 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl ¹³⁾. — 0.1206, 0.1313 g Sbst.: 0.0417, 0.0452 g CdSO_4 ¹⁴⁾.
 CdBr_2 , $\frac{2}{3}$ Base, $\frac{1}{2}$ Aceton.

Ber. Br 25.73,	N 15.79,	Cd 18.10.
Gef. „ 25.84, 25.80, 25.79, „	15.61, 15.50, „	18.64, 18.56.

⁷⁾ H. Farl, Dissertat., Leipzig 1929, 22; Hildegard Bär, Dissertat., Leipzig 1930, 19.

⁸⁾ Im evakuierten Exsiccator über CaCl_2 .

⁹⁾ Ähnlich verhielten sich CdBr_2 und CdJ_2 .

¹⁰⁾ Das verwendete Aceton war stets durch mehrstündiges Sieden mit KMnO_4 und nachheriges Destillieren über trockenem K_2CO_3 gereinigt worden. Verwendet wurden die bei 56° übergelenden Teile. Wedekind u. Gooch, B. 49, 946 [1916].

¹¹⁾ In der Trockenpistole über P_2O_5 ; Vak. 15 mm; Temp. 61°.

¹²⁾ Äther I wurde mit Ätzkali gereinigt und dann mit Natrium in der üblichen Weise getrocknet.

¹³⁾ Die Halogen-Analysen wurden, soweit nicht anders bemerkt, stets potentiometrisch durchgeführt. Zur N-Bestimmung diente eine Halbmikro-Kjeldahl-Apparatur; vergl. B. 68, 862 [1935]. Als Katalysator wurde mit bestem Erfolg nach einem Vorschlag von Michael F. Lauro in den „Analytical Edition of the Industrial and Engineering Chemistry [1931], 401“ selenige Säure verwandt.

¹⁴⁾ Die Substanz wurde tropfenweise mit konz. H_2SO_4 durchfeuchtet und mehrmals mit je 5 Tropfen 30-proz. H_2O_2 anfangs in der Kälte, dann auf dem Wasserbade zerstört. Die farblose Sulfat-Lösung wurde schließlich zur Trockne eingedampft, der Rückstand schwach gegliht und gewogen.

b) Triamino-toluol-Cadmiumjodid: Das Präparat entstand gleichfalls als gelblich-weiße Fällung aus der Äther-Aceton-Lösung (1:1) der Komponenten bei Verwendung von 0.4 g (1 Mol) CdJ_2 (Kahlbaum-Präparat) und 0.5 g (3.5 Mol) Base. Der Niederschlag wurde mit Aceton durch wiederholtes Dekantieren gereinigt und über Schwefelsäure im Vakuum gewichtskonstant gemacht.

0.2399, 0.1767 g Sbst.: 8.96, 6.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.1122, 0.2478 g Sbst.: 6.55, 14.48 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl . — 0.1192 g Sbst.: 0.0472 g CdSO_4 .

$\text{CdJ}_2, 1 \text{ Base}, \frac{1}{2} \text{ Aceton}$. Ber. J 47.68, N 7.89, Cd 21.11.
Gef. „ 47.39, 47.03, „ 8.18, 8.18, „ 21.35.

c) Triamino-toluol-Zinkchlorid entsteht aus 0.36 g (1 Mol) wasserfreiem ZnCl_2 (Kahlbaum-Präparat pro analysi), das, in 65 ccm Chloroform gelöst und von geringem Rückstand abfiltriert, langsam zu 1.0 g (3.5 Mol) Base in 250 ccm Chloroform gegeben wird, als graues Produkt; dies wurde abgesaugt, 2-mal mit 5 ccm Chloroform, einmal mit 5 ccm Alkohol I und 5 ccm Äther I gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum gewichtskonstant gemacht.

0.1001, 0.0934 g Sbst.: 4.80, 4.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.1217, 0.1147 g Sbst.: 17.49, 16.48 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl . — 0.1801 g Sbst.: 0.0646 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7^{15)}$.

$\text{ZnCl}_2, 2 \text{ Base}$. Ber. Zn 15.92, Cl 17.28, N 20.47.
Gef. „ 15.38, „ 17.00, 16.90, „ 20.13, 20.13.

Bei einer zweiten Zinkchlorid-Triamino-toluol-Darstellung wurden 0.5 g Base (3.5 Mol) in 20 ccm Aceton gelöst, mit der filtrierten Lösung von 0.14 g (1 Mol) wasserfreiem ZnCl_2 (Kahlbaum pro analysi) in 100 ccm Aceton langsam versetzt, wobei jedoch die Verbindung erst nach Zusatz von 150 ccm Äther I als flockiger Niederschlag allmählich abgeschieden wurde. Dieser wurde auf der Fritte gesammelt, mit Äther I gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet¹⁶⁾.

0.0364, 0.0247, 0.0193 g Sbst.: 2.050, 1.403, 1.097 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.0235 g Sbst.: 2.258 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl .

$2\text{ZnCl}_2, 2\frac{1}{3} \text{ Base}, 2 \text{ Aceton}$. Ber. Cl 20.02, N 13.84.
Gef. „ 19.97, 20.10, 20.21, „ 13.46.

d) Triamino-toluol-Antimontrichlorid wurde aus 1 g (3.5 Mol) Base, in 250 ccm Chloroform gelöst, mit 0.6 g (1 Mol) SbCl_3 (Kahlbaum-Präparat) in 50 ccm Chloroform als gelbes Produkt leicht erhalten. Es wurde nach der Fällung wie die 1. Triamino-toluol-Zinkchlorid-Verbindung weiter behandelt.

Bei den Cl-Analysen ist zu bemerken, daß die eingewogenen Mengen mit 25 ccm 10-proz. Weinsäure gelöst und nach Ansäuern mit 10 ccm 2-n. HNO_3 potentiometrisch titriert wurden. — 0.1038, 0.1166 g Sbst.: 5.32, 5.94 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.0922, 0.1218 g Sbst.: 11.58, 15.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl . — 0.1528 g Sbst.: 0.0456 g $\text{Sb}_2\text{S}_3^{17)}$.

$\text{SbCl}_3, 2\frac{1}{3} \text{ Base}, \frac{1}{2} \text{ Alkohol}$. Ber. Cl 18.60, N 17.20, Sb 21.34.
Gef. „ 18.17, 18.06, „ 17.57, 17.40, „ 21.31.

¹⁵⁾ Zur Analyse gelangte ohne weiteres die wäßrige Lösung der Substanz.

¹⁶⁾ Das Präparat war durch geringe Zersetzung dunkel gefärbt.

¹⁷⁾ Die Fällung erfolgte aus der wäßrigen Lösung der Substanz.

Eine 2. Triamino-toluol-Antimontrichlorid-Darstellung wurde unter denselben Bedingungen in Chloroform durchgeführt, aber nur mit Chloroform und Äther I gewaschen und wie üblich zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.0907 g Sbst.: 10.81 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.0851, 0.0954 g Sbst.: 4.25, 4.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

SbCl₃, 2 $\frac{1}{3}$ Base, $\frac{1}{3}$ Chloroform¹⁸⁾. Ber. Cl 18.09, N 16.68.
Gef. „ 17.71, 17.65, „ 16.69.

e) Triamino-toluol-Kobaltchlorid: 0.643 g CoCl₂ + 6 H₂O (1 Mol), im Vakuum über P₂O₅ bei 113° (Sdp. der Essigsäure) in der Trockenpistole entwässert, wurden in 100 ccm Aceton-Chloroform (1:1) gelöst und zu 1 g Base (3.5 Mol) in 50 ccm Aceton-Chloroform (1:1) gebracht. Der blaugraue Niederschlag wurde mit Aceton und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.0198, 0.0246 g Sbst.: 0.450, 0.560 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃. — 0.1051 g Sbst.: 0.0567 g CoPy₄(SCN)₂ (aus der wäßrigen Lösung der Sbst. gefällt). — 0.4560 g Sbst.: 7.70 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

CoCl₂, 5 Base, 1 Aceton. Ber. Cl 8.12, Co 6.75, N 24.06.
Gef. „ 8.06, 8.07, „ 6.48, „ 23.66.

f) Triamino-toluol-Quecksilberchlorid: Es wurde 1 g Base (1 $\frac{1}{2}$ Mol) in 50 ccm Aceton gelöst, filtriert und mit 1.32 g (1 Mol) HgCl₂ (Kahlbaum pro analysi), in 100 ccm Aceton gelöst und filtriert, rasch versetzt. Die gelbe Fällung erfolgte erst nach Zusatz von 150 ccm Chloroform; sie wurde filtriert, 2-mal mit 5 ccm Chloroform, 2-mal mit 10 ccm Äther I gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1645 g Sbst. (in wäßriger Lösung): 0.0902 g HgS. — 0.1645 g Sbst.: 7.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃. — 0.0727 g Sbst.: 5.72 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

3HgCl₂, 3 $\frac{1}{3}$ Base. Ber. Hg 47.20, Cl 16.71, N 11.01.
Gef. „ 47.27, „ 16.06, „ 11.02.

Bei einer 2. Darstellung wurden 0.71 g HgCl₂ (1 Mol) in 100 ccm Chloroform + 40 ccm Aceton gelöst, von geringem Ungelösten abfiltriert, mit 1 g Base (3.5 Mol) in 250 ccm Chloroform zusammengegeben. Der goldgelbe Niederschlag entstand sofort. Er wurde $\frac{1}{2}$ Stde. absitzen gelassen, abgesaugt und in der bei dem 1. Triamino-toluol-ZnCl₂-Präparat angegebenen Weise weiter behandelt.

0.1221 g Sbst.: 0.0670 g HgS. — 0.0825 g Sbst.: 3.862 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃. — N-Bestimmung nach 3-maligem Aufschläumen mit je 10 ccm Alkohol I und Waschen mit 2-mal 5 ccm Äther I. 0.0436, 0.0670 g Sbst.: 3.217, 5.024 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

HgCl₂, 1 Base, $\frac{1}{4}$ Aceton. Ber. Hg 47.41, Cl 16.76, N 9.93.

Gef. „ 47.30, „ 16.59, „ 10.34, 10.39.

¹⁸⁾ Der Versuch, das Präparat von Chloroform durch Erhitzen im Vakuum (10 mm Druck) über geraspelttem Paraffin in der Trockenpistole bei Siedetemperatur von Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig zu befreien, führte zu folgenden Beobachtungen:

	Abnahme Gesamtabnahme	
	in g	in %
0.4963 g Einwaage		
4 Stdn. erhitzt bei 77°	0.0015	0.31
4 Stdn. erhitzt bei 120°, schwache Sublimation	0.0033	0.97
4 Stdn. weiter erhitzt bei 120°, starke Sublimation	0.0015	1.28

Für Chloroform ber. 6.76%. Der Versuch wurde wegen der Sublimation abgebrochen.

g) Triamino-toluol-Ferrochlorid-Ferrichlorid: Zur Darstellung wurden 0.538 g $\text{FeCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (Kahlbaum, pro analysi) in 100 ccm Aceton aufgeschlämmt, die entstandene Lösung abgegossen, mit 100 ccm Chloroform verdünnt, über Kieselgur filtriert und auf ihren Gehalt an Chlor analysiert.

5.00 ccm verbrauchten 1.80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , entspr. 0.0064 g Cl.

75 ccm dieser Lösung (1 Mol) wurden zu 0.5 g Base (3.5 Mol) in 50 ccm Aceton und 50 ccm Chloroform gebracht, wobei ein tief gelbbrauner Niederschlag entstand; dieser wurde schließlich wie das 1. Zn-Salz weiter behandelt¹⁹⁾.

0.0953, 0.1324 g Sbst.: 4.33, 5.96 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.0475 g Sbst.: 6.99 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.0317 g Sbst.: 0.0044 g Fe_2O_3 .

$\text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3, 5\frac{1}{3}$ Base, 2 Aceton²⁰⁾. Ber. Cl 15.60, N 19.72, Fe 9.8.

Gef. „ 16.11, 15.96, „ 20.61, „ 9.7.

h) Triamino-toluol-Chromchloräthylat: Absol., über Natrium getrockneter Äther I wurde mit CrCl_2 behandelt. Diese Lösung wurde im trocknen Wasserstoff-Strom unter Luft-Abschluß filtriert und die Fällung mit einer Lösung von 0.8 g Triamino-toluol in 70 ccm Aceton + 30 ccm Äther I erzeugt²¹⁾. Der olivgrüne Niederschlag bildete sich sofort; er wurde abgesaugt, 2-mal mit je 10 ccm Aceton, 4-mal mit je 10 ccm Äther I gewaschen und äther-feucht über Schwefelsäure in den Exsiccator gebracht.

0.1338, 0.0968 g Sbst.: 8.25, 5.98 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.1337, 0.1596 g Sbst.: 9.12, 10.77 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.1308 g Sbst.: 0.0353 g Cr_2O_3 .

2[($\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$)₃, $\text{CrCl}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, 2 Aceton], 5 Base.

Ber. Cr 18.20, Cl 21.72, „ N 9.21.

Gef. „ 18.47, „ 21.86, 21.91, „ 9.56, 9.46.

¹⁹⁾ Das Fe-Präparat war sehr empfindlich; bereits nach 2 Tagen roch das Salz, das im Exsiccator über CaCl_2 stand, merklich nach Ammoniak.

²⁰⁾ Das Vorhandensein von 3-wertigem Eisen ließ das „analysen-reine“ Ausgangsprodukt der Firma Kahlbaum nachprüfen. Beim Versetzen des FeCl_2 in wäßrig-salzsaurer Lösung mit Rhodankalium war die Reaktion so schwach, daß sie praktisch vernachlässigt werden konnte. Dagegen färbte sich die Lösung des FeCl_2 in Aceton nach Ansäuern mit verd. Salzsäure tiefrot, eine Tatsache, für die noch keine Erklärung gefunden werden konnte. Jedenfalls findet sich durch diese Beobachtung die Angabe von Alex. Naumann u. Paul Schulz (P. Schulz, Verhalten von Salzen in Aceton, Dissertat., Gießen 1901) bestätigt. Die unbeständige Substanz war schwer analysenrein zu erhalten; eine weitere N-Bestimmung ergab z. B. nur 18.24%.

²¹⁾ Die Mengen wurden so gewählt, daß die Base im Überschuß war.