

NEUE SUBSTITUTIONSPRODUKTE
VON $K_3[Cr(NCS)_6]$ MIT *meta*- UND *para*-XYLIDIN

I. GĂNESCU, A. POPESCU und M. PROTEASA

*Institut der anorganischen und analytischen Chemie
der Universität, Craiova, Rumänien*

Eingegangen am 29. September 1970

Es wurden Substitutionsreaktionen mit entwässertem $K_3[Cr(NCS)_6]$ und stellungsisomeren Xylidinen (*m*- und *p*-Xylidin), ohne Verwendung von Lösungsmitteln, durchgeführt. Die Zusammensetzung der neuen reineckeatähnlichen stellungsisomeren Komplexanionen: $[Cr(NCS)_4 \cdot (m\text{-Xylidin})_2]^-$ und $[Cr(NCS)_4(p\text{-Xylidin})_2]^-$ wurde bei einer Reihe von doppelten Umsetzungsreaktionen mit den Chlorhydraten einiger heterocyclischen Aminen und Alkaloiden, bzw. mit Übergangsmetallsalzen festgestellt.

Für die Klärung einiger Strukturfragen wurden spektrophotometrische Untersuchungen im UV und IR durchgeführt und die thermische Stabilität bzw. der Mechanismus des Pyrolysevorganges mit derivatographischen Messungen verfolgt.

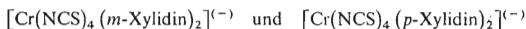
In früheren Arbeiten haben wir über Substitutionsreaktionen vom entwässerten $K_3[Cr(NCS)_6]$ mit primären aromatischen Aminen (*pK*-Werten 9 bis 16) in An- oder Abwesenheit von Lösungsmitteln berichtet^{1,2}. Bei Verwendung von polaren organischen Lösungsmitteln, wie Alkohole, Dimethylformamid, Ketone haben wir keine Substitutionsprodukte erhalten. Durch Wechselwirkung einiger aromatischer Amine, wie Anilin, *p*-Toluidin, *p*-Anisidin und *p*-Phenetidin, in flüssigen Zustand mit entwässertem $K_3[Cr(NCS)_6]$ sind neue Reinecke-salz ähnliche Verbindungen nach der Gleichung (A) entstanden:



Von den aromatischen Aminen, wurden die isomeren *m*- und *p*-Xylidine (mit *pK*-Werten 10,5–11) für koordinationschemischen Zwecke sehr wenig untersucht. Ripan und Mitarbeiter^{3,4} haben festgestellt, daß diese Amine sich unter der Bildung von $[Co(A)_2(m\text{-Xylidin})_2]^+$ und $[Co(B)_2(m\text{-Xylidin})_2]^+$ -Kationen wo A Diacetyldioxim und B 1,2-Cyklohexandiondioxim bedeuten zum Kobalt(III)-dioximin-Gruppe sehr leicht koordinieren. Koordinationsverbindungen des Chrom(III) mit diesen Alkyl-substituierten Anilin-derivaten wurden nicht beschrieben.

Wir haben nun beobachtet, daß die Xylidine wie das Anilin, in Abwesenheit von Wasser sich zum (Chrom(III) ebenso leicht koordinieren unter der Bildung der Komplexe $[Cr(NCS)_4(m\text{-Xylidin})_2]_2$, bzw. $[Cr(NCS)_4(p\text{-Xylidin})_2]_2$. Diese Komplexanionen können je nach der Stellung der zwei Aminmoleküle in zwei geometrisch isomeren Modifikationen (*cis*- und *trans*) auftreten. Es ließ sich auf chemischem Wege nicht entscheiden, welches der beiden Isomeren in unserem Falle vorlag.

Die Zusammensetzung der zwei neuen Komplexanionen:



wurde auf präparativem Wege bestimmt. Diese Komplexanionen bilden sehr schwer lösliche Salze mit einigen ein- und zweiwertigen Übergangsmetallen, wie Thallium, Silber, Quecksilber und Palladium (Tab. I). Die Salze mit organischen heterocyclischen N-Basen und insbesondere mit Alkaloiden sind auch schwer löslich (Tab. III). Es wurden 42 Salze dieser Anionen mit Metallen, Alkaloiden und N-Basen dargestellt und charakterisiert.

Mit Hilfe von derivatographischen Untersuchungen konnten die thermischen Stabilitätsbereiche der Substanzen bestimmt und das Mechanismus des Pyrolysevorganges geschätzt werden. Nach der Untersuchungen von Krausz und Kovacs⁵

TABELLE I

Charakteristik der Komplexsalze $Me^I[Cr(NCS)_4(Xylidin)_2]$ und $Me^{II}[Cr(NCS)_4(Xylidin)_2]_2$

Me Farbe	Isomer des Xylidins	Mol. - Gew. (Ausbeute. %)	Berechnet/Gefunden		
			% Cr	% S	% Me
Ag rotviolett		634,6	8,19	20,22	17,00
	<i>m</i>	(94)	8,29	20,34	17,19
	<i>p</i>	(96)	8,30	20,35	17,12
Tl hellrot		731,1	7,11	17,55	27,96
	<i>m</i>	(92)	7,22	17,66	27,85
	<i>p</i>	(94)	7,29	17,69	27,85
Hg rosa		1 254	8,29	20,56	16,00
	<i>m</i>	(87)	8,35	20,62	16,12
	<i>p</i>	(89)	8,39	20,60	16,16
Pd rotbraun		1 160	8,96	22,11	9,18
	<i>m</i>	(94)	8,82	22,23	9,28
	<i>p</i>	(98)	8,80	22,06	9,30

sowie von Boda und Mitarbeiter⁶ wurde festgestellt, daß bei der Thermolyse des $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ und der Reineckeate verschiedener N-Basen die freie Reinecke-säure $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$, sowie $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ als thermische Abbauzwischenprodukte auftreten. In unseren früheren Arbeiten¹⁻² wurde beobachtet, daß bei dem thermischen Abbau der Amin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ Salzen (Amin = Anilin, Toluidin, Phenetidin) die Verbindung $[\text{Cr}(\text{NCS})_3, \text{Amin}]$ als drittes Zwischenprodukt erscheint. 15 Salze vom Typus $\text{Amin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(m\text{-Xylidin})_2]$, bzw. $\text{Amin} \cdot \text{H} \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-Xylidin})_2]$ mit flüchtigen Aminkomponenten in der Äußeren Koordinationssphäre wurden jetzt derivatographisch untersucht. Es ist wahrscheinlich, daß auch im vorliegenden Falle die Basen der äußeren Koordinationssphäre in der ersten Phase der Pyrolyse in Freiheit gesetzt werden (Gleichung (B)).



Die so entstandene freie Säure zerfällt dann schnell nach der Gleichung:

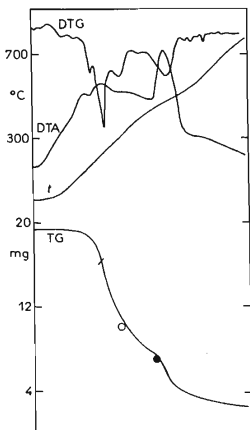
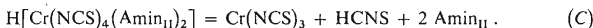


ABB. 1

Derivatographische Kurven von *m*-Xylidin.
 $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(m\text{-Xylidin})_2]$

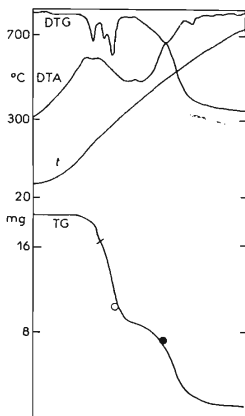


ABB. 2

Derivatographische Kurven von Piperidin.
 $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-Xylidin})_2]$

Wie aus den Abb. 1 und 2 hervorgeht ist die Bildung der $H[Cr(NCS)_4 \cdot (Xylidin)_2]$ bei der Thermolyse der *m*-Xylidin. $H[Cr(NCS)_4(m\text{-Xylidin})_2]$ bzw. der Piperidin. $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Xylidin})_2]$ ungewiß nachweisbar. Die DTA-Kurven zeigen, daß dieser Prozeß exotherm ist. Die Aminabspaltung ist bei einer Heizungsgeschwindigkeit von $12^\circ C/min$ um $210\text{--}220^\circ C$ beendet.

Der zweite Inflexionspunkt der thermogravimetrischen Kurven um $290\text{--}330^\circ C$ entspricht – bei flüchtigeren Aminderivaten – dem Additionsprodukte $[Cr(NCS)_3 \cdot Xylidin]$, dessen thermischer Zerfall in Luftatmosphäre über $Cr(NCS)_3$ zu Cr_2O_3

TABELLE II

Charakteristik der isomeren Amin. $H[Cr(NCS)_4(Xylidin)_2]$ -Verbindungen

Amin Isomer	Charakteristik ^a	Mol.-Gew. (Ausbeute)	Berechnet Gefunden	
			% Cr	% S
Pyridin		606,8	8,51	21,14
<i>m</i>	rb. Platten	(75)	8,62	21,01
<i>p</i>	rv. Prismen	(71)	8,60	21,22
2-Picolin		620,8	8,37	20,67
<i>m</i>	rv. Prismen	(77)	8,48	20,55
<i>p</i>	rv. Platten	(75)	8,50	20,70
2,6-Lutidin		634,9	8,19	20,21
<i>m</i>	große Tafeln	(88)	8,22	20,17
<i>p</i>	hexagon. Prismen	(85)	8,22	20,19
sym. Collidin		648,9	8,02	20,05
<i>m</i>	rv. Aggregate	(69)	8,24	20,10
<i>p</i>	lange Prismen	(73)	8,06	19,95
Chinolin		656,9	7,91	19,53
<i>m</i>	rektangul. Prismen	(81)	7,83	19,42
<i>p</i>	rhomb. Prismen	(80)	7,88	19,46
8-Hydroxychinolin		672,9	7,72	19,17
<i>m</i>	rv. Nadeln	(92)	7,80	19,16
<i>p</i>	rv. Platten	(94)	7,82	19,30
Acridin		759,0	6,85	16,90
<i>m</i>	g. Tafeln	(87)	7,26	18,04
<i>p</i>	g. Tafeln	(86)	7,28	18,18
N,N-Dimethylanilin		648,9	8,01	19,77
<i>m</i>	bv. Nadeln	(97)	8,14	19,85
<i>p</i>	bv. Prismen	(90)	8,10	19,65

TABELLE II
 (Fortsetzung)

Amin Isomer	Charakteristik ^a	Mol.-Gew. (Ausbeute)	Berechnet Gefunden	
			% Cr	% S
Atropin		817,1	6,35	15,70
<i>m</i>	rv.	(96)	6,44	15,59
<i>p</i>	rv.	(98)	6,50	15,81
Piperidin		612,9	8,46	20,93
<i>m</i>	rhomb. Platten	(59)	8,39	21,03
<i>p</i>	rhomb. Platten	(60)	8,43	21,10
Chinin		852,2	6,10	15,06
<i>m</i>	bv.	(79)	6,15	15,17
<i>p</i>	bv.	(77)	6,18	15,20
Brucin		922,2	5,64	13,91
<i>m</i>	—	(88)	5,60	13,82
<i>p</i>	—	(83)	5,61	13,78
Cinchonidin		822,1	6,32	15,61
<i>m</i>	rv.	(91)	6,30	15,72
<i>p</i>	rv.	(89)	6,28	15,70
Koffein		741,9	7,01	17,22
<i>m</i>	rv.	(97)	7,05	17,26
<i>p</i>	rv.	(98)	7,16	17,22
Pyramidon		759,0	6,85	16,90
<i>m</i>	rv.	(98)	6,82	16,98
<i>p</i>	rv.	(97)	6,86	16,82
Sparteïn		762,1	6,82	16,84
<i>m</i>	rv.	(82)	7,00	16,96
<i>p</i>	rv.	(86)	7,03	16,86

^a r rot, v violett, b braun, g gelb.

führt nur das bei 650–700°C in stöchiometrischen Verhältnisse entsteht. Die Bildung von $[\text{Cr}(\text{NCS})_3 \cdot \text{Xylidin}]$ ist auch ein exothermer Prozeß. Die Oxydation von $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ geht mit einer erheblicher Wärmetönung hervor. Die Bildung von $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ bei diesem thermolytischen Vorgang ist weniger gut ausgeprägt als im Falle der Pyrolyse der Reineckeate verschiedener N-Basen^{5,6}. Der thermische Stabilitätsbereich dieser Verbindungen wird von der Natur der in der äußeren Koordinationssphäre gebundenen Amine bestimmt. Zersetzungstemperaturen: 150–220°C.

Für die Erklärung einiger Strukturfragen wurden spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereiche des Spektrums durchgeführt. Die Absorptionsspektren zeigen 4 Maxima (Tab. III). Die wichtigsten Spektraldaten für Picolin. $H[Cr(NCS)_4(Xylidin)_2]$ Verbindungen (Abb. 3) sind in Tabelle III zusammengestellt. Die $\nu(C\equiv N)$ -Valenzschwingungen der koordinierten NCS-Gruppe erscheinen in diesen Fällen um $2050-2090\text{ cm}^{-1}$, wie bei den Thiocyanato-chrom(III)-aminen: $[Cr(NH_3)_5(NCS)](NO_3)_2$ und $[Cr(en)_2(NCS)_2]NO_3$. Die entsprechenden

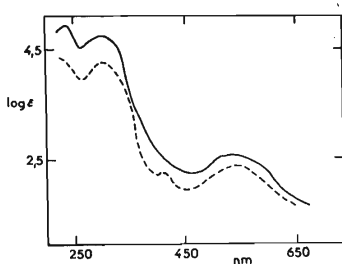


ABB. 3

Absorptionsspektrum von *p*-Xylidin...... $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Xylidin})_2]$, — $K_3[Cr.(NCS)_6]$

TABELLE III

Einige charakteristische IR-Absorptionsbanden (in cm^{-1}) der Picolin. $H[Cr(NCS)_4(Xylidin)_2]$ -Isomeren

Schwingung	<i>meta</i> ^a	<i>para</i> ^a	Schwingung	<i>meta</i> ^a	<i>para</i> ^a
$\nu(N-H)$	3 230 m	3 220—3 230 m	$\delta(NH_2)$	1 120 m	1 115 m
	3 180 m	3 180 m	$\gamma(NH_2)$	825 s	825 s
	3 110 s	3 110 s	$\nu(C-S)$	765 s	765 s
$\nu(C\equiv N)$	2 060 ss	2 080 ss	NCS	480 m	480 m
$\delta(NH_2)_s$	1 570 s	1 570 s			

^a ss sehr stark, s stark, m medium.

$\nu(\text{C—S})$ -Valenzschwingungen treten in beiden Fällen um 765 cm^{-1} auf. Diese Erscheinung spricht für die Verwirklichung der Chrom-Thiocyanat-Bindung durch das Stickstoffatom, im Gegensatz zu den Thiocyanatokomplexen des Platins, Quecksilbers und Palladiums^{7,8}. Das Auftreten der NCS-Deformationsschwingungen um 480 cm^{-1} sprechen also für die Isostruktur^{9,10}. Im Vergleich mit den analogen Kobalt(III)-aminokomplexen: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3$ sind die $\text{C}=\text{N}$ und C—S -Valenzschwingungsfrequenzen nach niederen Werten verschoben. Diese Verschiebung entspricht der Steigerung des kovalenten Charakters der Me—NCS -Bindung von Co(III) nach Cr(III) . Bei den $\text{Picolin.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4 \cdot (\text{m-Xylidin})_2]$ und $\text{Picolin.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Xylidin})_2]$ liegen die $\nu(\text{N—H})$ -Valenzschwingungen der koordinierten aromatischen Aminen bei $3220\text{—}30$ und 3110 cm^{-1} . Die Verschiebung gegen die freien, nicht koordinierten Xylidine macht $150\text{—}200\text{ cm}^{-1}$. Die Cr—N (Amin)-Bindung ist also vom kovalenten Charakter.

EXPERIMENTELLER TEIL

Xylidin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Xylidin})_2]$

53 g (0,1 mol) entwässertes $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ werden mit 36 g (0,3 mol) *m*- bzw. *p*-Xylidin vermischt und etwa 4–5 Stunden auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Umschütteln erhitzt, wodurch die anfangs blauviolette Farbe der Masse in Dunkelrot übergeht. Um das Produkt von dem entstehendem KCNS und nicht umgesetztem $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ zu befreien, wird es nach abkühlen mit verdünnter Essigsäure behandelt. Der rückständige Brei wird in 200 ml Methanol gelöst und in 1000 ml gesättigter Ammoniumchlorid-lösung tropfenweise zugesetzt. Die *m*-Xylidin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-Xylidin})_2]$ und *p*-Xylidin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Xylidin})_2]$ scheiden sich rasch als rotviolette, mikrokristalline Fällungen aus. Die Niederschläge werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 70%, bzw. 75%. Für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2]$ (651,7) berechnet: 7,98% Cr, 19,69% S; gefunden für *meta*-Isomer: 8,01% Cr, 19,66% S; gefunden für *para*-Isomer: 8,00% Cr, 19,64% S.

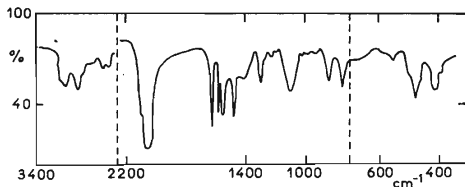


ABB. 4

Ultrarotspektrum von $\text{Picolin.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-Xylidin})_2]$

$Me^I[Cr(NCS)_4(Xylidin)_2]$ und $Me^{II}[Cr(NCS)_4(Xylidin)_2]_2$ -Verbindungen

Je 10 mol $AgNO_3$, $TiNO_3$, $Hg(NO_3)_2$ und $PdCl_2$ werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 20 mmol Xylidin. $H[Cr(NCS)_4(Xylidin)_2]$ in 100 ml 50% Äthanol behandelt. Nach 15–30 min wird die ausgeschiedene kristalline Masse auf einer Nutsche abgesaugt, 3–4 mal mit wenig Wasser gewaschen, dann bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet (Tab. I).

Amin. $H[Cr(NCS)_4(Xylidin)_2]$ -Verbindungen

Je 20 mol Amin werden mit 10 ml konz. Salzsäure behandelt und das Chlorhydrat in 80–100 ml Wasser gelöst. Diese saure Flüssigkeit wird mit 10 mmol Xylidin. $H[Cr(NCS)_4(Xylidin)_2]$ in 50 ml 50% Äthanol tropfenweise versetzt. Nach 15–30 min wird die ausgeschiedene kristalline Masse abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann an der Luft getrocknet (Tab. II).

Methoden

Der Chromgehalt der Proben wurde gravimetrisch als Cr_2O_3 , der Schwefelgehalt gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt. Die Ultrarotspektren dieser Reineckesalzanaloga wurden als KBr-Presslinge mit einem UR-10-Spektrophotometer (Carl Zeiss Jena) gemessen (Abb. 4).

Die derivatographischen Messungen wurden mit einem Derivatograph Orion GyeM, Typ OD-101, mit einer Heizungsgeschwindigkeit von 12°min^{-1} durchgeführt. Es wurden annähernd 20 mg der Substanzen zur Pyrolyse verwendet^{11,12}.

LITERATUR

1. Várhelyi C., Gănescu I.: *Monatsh.* 98, 472 (1967).
2. Várhelyi C., Gănescu I., Oprescu D.: *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem.* 13, (2) 41 (1968).
3. Ripan R., Várhelyi C., Popan G.: *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem.* 9 (2), 63 (1964).
4. Ripan R., Várhelyi C., Szotyori L.: *Z. Anorg. Chem.* 357, 149 (1968).
5. Krausz P. J., Kovács J.: *Ann. Univ. Sci. Budapest de R. Eötvös nom. Sect. Chim.* 4, 37 (1962).
6. Boda G., Várhelyi C., Mostis Á.: *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem.* 10 (2), 63 (1965).
7. Chamberlain M., Bailar J. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 81, 6412 (1959).
8. Fujita Y., Nakamoto K., Kobayashi M.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3295 (1956).
9. Lewis J., Nyholm R. S., Smith O. W.: *J. Chem. Soc.* 1961, 4590.
10. Sabatini A., Bertini J.: *J. Inorg. Chem. (Washington)* 4, 959, 1665 (1965).
11. Erdely L., Paulik F.: *Magy. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl.* 5, 461 (1955).
12. Kékedy L., Kröbl P., Szurkos Á., Kéködy E.: *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem.* 3 (1) 99 (1958).