

Neue stellungsisomere reineckesalzähnliche Verbindungen mit Toluidinen

Von

Csaba Várhelyi und Ion Găneşeu

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität „Babeş-Bolyai“, Cluj (Rumänien)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 24. November 1966)

Es wurden eine Reihe von Substitutionsreaktionen mit entwässertem $K_3[Cr(NCS)_6]$ und aromatischen Aminen, ohne Verwendung von Lösungsmitteln, durchgeführt. Es wurde beobachtet, daß die sehr schwachen Basen mit p_K -Werten 14—16, wie die isomeren Mono- und Dinitro-aniline, die Anthranil- und Sulfanilsäuren, für diese Substitutionsreaktionen ungeeignet sind. Die Alkyl-anilinderivate, wie das *o*-, *m*- und *p*-Toluidin ($p_K = 10$ —11) bilden dagegen leicht reineckesalzähnliche Verbindungen: $Amin \cdot H[Cr(Toluidin)_2(NCS)_4]$. Die Zusammensetzung der neuen Komplexanionen wurde bei einer Reihe von doppelten Umsetzungsreaktionen mit den Chlorhydraten einiger heterocyclischen Aminen festgestellt.

Für die Klärung einiger Strukturfragen wurden spektrophotometrische Untersuchungen im UV und IR durchgeführt und die thermische Stabilität bzw. der Mechanismus des Pyrolysenvorganges auf thermogravimetrischem Wege verfolgt.

Substitution reactions of anhydrous $K_3[Cr(NCS)_6]$ with aromatic amines without applying of solvents were studied.

It was observed, that the very weak bases (p_K -values 14—16, e.g. isomeric mono- and dinitro-anilines, the anthranilic and sulfanilic acids) are unsuitable for substitution reactions. The alkylaniline derivatives e.g. *o*-, *m*- and *p*-toluidine ($p_K = 10$ —11) form easily reineckesalt analogous compounds: $Amin \cdot H[Cr(toluidine)_2(NCS)_4]$.

The formula of the 3 new complex anions: $[Cr(toluidine)_2(NCS)_4]^-$ was established by preparative methods, with a series of double decomposition reactions, using chlorohydrates of some heterocyclic amines for this purpose. From spectroscopical

investigations (UV and IR) some structural problems are resolved and discussed.

The thermal stability and the mechanism of pyrolysis of these salts was studied by thermogravimetric analysis.

Beim stufenweisen Austausch der NCS-Gruppen mit ein- und zwei-zähligen, neutralen Komplexbildnern im $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{-3}$ -Ion kann man sowohl Komplexanionen und -kationen als auch Nichtelektrolyte nach der *Werner—Miolatischen* Übergangsreihe erhalten: $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{-3}$, $[\text{CrA}(\text{NCS})_5]^{-2}$, $[\text{CrA}_2(\text{NCS})_4]^{-}$, oder $[\text{CrAA}'(\text{NCS})_4]^{-}$, $[\text{CrA}_3(\text{NCS})_3]$, $[\text{CrA}_4(\text{NCS})_2]^+$, oder $[\text{CrAA}'_2(\text{NCS})_2]^+$, $[\text{CrA}_5(\text{NCS})]^{+2}$, $[\text{CrA}_6]^{+3}$, $[\text{CrAA}'_3]^{+3}$, wobei „A“ ein einzähliger, neutraler Ligand, wie H_2O , NH_3 , Py, oder andere Amine, Phosphine¹⁻⁵, „AA“ ein zweizähliger Ligand, wie Äthylendiamin, Propylendiamin ist. Von diesen Verbindungen findet das Reineckesalz: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der Analyse von Metallen, Legierungen⁶⁻⁷, Arzneimitteln (organische N-Basen) und biologischen Materialien eine vielfache Anwendung⁸⁻⁹.

Pfeiffer und Mitarbeiter¹⁰⁻¹³ erhielten 1,6- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$, 1,6- $[\text{Cr}(\text{pn})_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$ und $\text{K}[\text{Cr}(\text{o-Phen})(\text{NCS})_4]$ bei der Wechselwirkung von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ mit Äthylendiamin, Propylendiamin und *o*-Phenanthrolin.

Wir haben eine systematische Arbeit über Substitutionsreaktionen mit entwässertem $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ und primären aromatischen Aminen mit p_K -Werten von 9 bis 16 mit und ohne Lösungsmittel durchgeführt.

Bei Verwendung von Methanol, Äthanol, *n*-Amylalkohol, Benzylalkohol, Dimethylformamid, Aceton, Acetylaceton und Dioxan haben wir keine Substitutionsprodukte erhalten. Wechselwirkung einiger aromatischer Amine in flüssigem Zustand mit entwässertem $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ gab dagegen neue reineckesalzanaloge Verbindungen nach der Gleichung:



Die Bildung dieser Salze ist hauptsächlich von der Natur der Aminkomponenten (p_K -Werte, Art und Stellung der Substituenten am aroma-

¹ A. Reinecke, Ann. Chem. **126**, 114 (1863).

² A. Werner, Z. anorg. Chem. **15**, 243 (1897).

³ N. Bjerrum, Z. anorg. Chem. **119**, 179 (1921).

⁴ K. Issleib, A. Tzschach und O. Fröhlich, Z. anorg. Chem. **298**, 84 (1959).

⁵ K. Issleib und A. Tzschach, Z. anorg. Chem. **297**, 121 (1958).

⁶ C. Mahr, Z. analyt. Chem. **104**, 241 (1936).

⁷ C. Mahr und W. Denck, Z. analyt. Chem. **149**, 67 (1956).

⁸ R. Coupechoux, J. Pharm. Chim. **30**, 118 (1939).

⁹ P. Duquenois und M. Faller, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 998 (1939).

¹⁰ P. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4303 (1901).

¹¹ P. Pfeiffer und M. Haimann, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1063 (1903).

¹² P. Pfeiffer und B. Werdelmann, Z. anorg. Chem. **263**, 31 (1950).

¹³ P. Pfeiffer und W. Ossan, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2115 (1906).

tischen Kern) beeinflußt. Bei gleichen Reaktionsbedingungen koordinieren sich leicht die Anilinderivate mit p_K -Werten 9—11, wie *o*-, *m*- und *p*-Toluidin, *o*- und *p*-Anisidin, *o*- und *p*-Phenetidin an Chrom.

Die viel schwächeren Basen (p_K -Werte 13—16), wie *o*-, *m*- und *p*-Nitroanilin, 2,4-Dinitroanilin, 1,2,3-Nitrotoluidin, Anthranil- und Sulfanilsäure geben keine Verbindungen vom Typus $K[Cr(Amin)_2(NCS)_4]$.

Die stellungsisomeren Toluidinderivate unterscheiden sich voneinander im allgemeinen in ihre Löslichkeit (in Wasser), Kristallform und auch in der thermischen Stabilität.

Die reineckesalzanalogen Verbindungen können je nach der Position der zwei Aminmoleküle in der inneren Koordinationssphäre des Komplexes in zwei geometrisch isomeren Modifikationen (*cis*- und *trans*-) auftreten. Es ließ sich auf chemischem Wege nicht entscheiden, welches der beiden Isomeren in unseren Fällen vorlag.

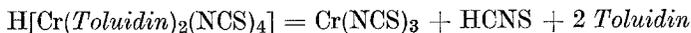
Die Zusammensetzung der drei neuen Komplexanionen: $[Cr(o\text{-Toluidin})_2(NCS)_4]^-$, $[Cr(m\text{-Toluidin})_2(NCS)_4]^-$ und $[Cr(p\text{-Toluidin})_2(NCS)_4]^-$ wurde auf präparativem Wege bestimmt. Es wurden 27 Ammoniumsalze aus der verd. alkohol. Lösung des Toluidin $\cdot H[Cr(Toluidin)_2(NCS)_4]$ durch doppelte Umsetzung mit den Chlorhydraten einiger heterocyclischen Aminen dargestellt.

Mit Hilfe von thermogravimetrischen Untersuchungen konnten die thermischen Stabilitätsbereiche der Substanzen bestimmt und Daten hinsichtlich des Mechanismus des Pyrolysenvorganges erhalten werden.

Krausz und Kovács¹⁴ sowie Boda und Mitarbeiter¹⁵ haben festgestellt, daß bei der Thermolyse des Reineckesalzes und der Reineckeate verschiedener Basen die freie Säure $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ sowie $Cr(NCS)_3$ als Abbauzwischenprodukte auftreten.

Es ist wahrscheinlich, daß auch unsere Salze vom Typ $Amin \cdot H[Cr(Toluidin)_2(NCS)_4]$ in der ersten Phase der Pyrolyse durch einen endothermen Prozeß die Basen der äußeren Koordinationssphäre in Freiheit gesetzt werden.

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



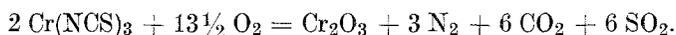
Die Bildung der freien Säure: $H[Cr(Toluidin)_2(NCS)_4]$ als Abbauzwischenprodukt der Pyrolyse konnte jedoch bei der thermogravimetrischen Analyse nicht beobachtet werden. Da der thermische Abbau dieser Verbindungen ein sehr komplizierter Vorgang ist, stehen in den meisten

¹⁴ P. J. Krausz und J. Kovács, Ann. Univ. Sci. Budap. de R. Eötvös nom. Sect. Chim. 4, 37 (1962).

¹⁵ G. Boda, Cs. Várhelyi und Á. Mostis, Studia Univ. Babeş Bolyai, Chem. 10 (2), 63 (1965).

Fällen die berechneten und die gefundenen $\text{H}[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ -Mengen nicht im guten Einklang (um 200—220° C).

Der zweite Inflexionspunkt der thermogravimetrischen Kurven um 290—320° C entspricht — bei flüchtigeren Aminderivaten — dem Additionsprodukte: $\text{Cr}(\text{NCS})_3 \cdot \text{Toluidin}$, dessen thermischer Zerfall in Luftatmosphäre über $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ zu Cr_2O_3 führt.



Die Bildung von $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ bei diesem thermolytischen Vorgang ist weniger gut ausgeprägt als im Falle der Pyrolyse von Reineckaten verschiedener Basen¹⁵.

Das Endprodukt der Thermolyse der *Amin* · $\text{H}[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ -salze ist in allen Fällen das grüne Cr_2O_3 , welches bei 650—700° C in stöchiometrischen Verhältnissen entsteht.

Der thermische Stabilitätsbereich dieser Verbindungen wird von der Natur der in der äußeren Koordinationssphäre gebundenen Amine bestimmt. Zersetzungstemperaturen: 130—220°.

Die *Amin* · $\text{H}[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ -salze mit farblosen Basen sind rotviolette kristallinische Substanzen. Ihre Löslichkeit im Wasser bei Zimmertemp. (10^{-3} — 10^{-4} Mol/l) wird von der in der äußeren Koordinationssphäre gebundenen Aminkomponente, aber auch von den isomeren Toluidinen beeinflusst.

Für die Klärung einiger Strukturfragen wurden auch spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereiche des Spektrums durchgeführt.

Experimenteller Teil

Toluidin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ -Lösung

In einem mit Korkstopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben werden 60 g (0,1 Mol) entwässertes $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ und 65 g (0,6 Mol) *o*-, *m*- oder *p*-Toluidin innig vermischt und etwa 4—5 Stdn. 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 Wasser behandelt. Der rückständige Brei wird in 500 ml Äthanol gelöst und rasch zu den Umsetzungsreaktionen verwendet.

Je 50 ml von dieser Stammlösung enthält annähernd 10 mMol Toluidinsalz der $\text{H}[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$.

Amin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ -Verbindungen

Allgemeine Darstellungsmethode: Je 20 mMol Amin werden mit 10 ml konz. HCl behandelt und das Chlorhydrat in 80—100 ml Wasser gelöst. Diese saure Flüssigkeit wird mit 50 ml *Toluidin* · $\text{H}[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ -Stammlösung tropfenweise versetzt. Nach 15—30 Min. wird die ausgeschiedene

Tabelle 1. Neue Reineckesalz-Analoga mit Toluolinen

Kationische Base	Saurer Komplex ^a	Ausb., % d. Th.	Charakteristik	Löslichkeit (22° C) in H ₂ O, Mol/l	Formel
Pyridin	<i>o</i> -Rein	50	Unregelmäßige, braunviolette Platten	1,1 · 10 ⁻³	C ₅ H ₅ N · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^b
Pyridin	<i>m</i> -Rein	60	Violette Prismen	2,7 · 10 ⁻³	C ₅ H ₅ N · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^c
Pyridin	<i>p</i> -Rein	64	Rotviolette Platten	1,9 · 10 ⁻³	C ₅ H ₅ N · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^c
γ-Picolin	<i>o</i> -Rein	45	Rhomboedrische Tafeln	1 · 10 ⁻³	C ₆ H ₇ N · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^b
γ-Picolin	<i>m</i> -Rein	50	Große rhomboedrische Prismen	3,3 · 10 ⁻³	C ₆ H ₇ N · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^c
γ-Picolin	<i>p</i> -Rein	59	Unregelmäßige rotviolette Prismen	1,8 · 10 ⁻³	C ₆ H ₇ N · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^c
2-Aminopyridin	<i>o</i> -Rein	52	Rotviolette hexagonale Prismen	2,1 · 10 ⁻³	C ₅ H ₆ N ₂ · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^b
2-Aminopyridin	<i>m</i> -Rein	42	Unregelmäßige rotviolette Platten	2,15 · 10 ⁻³	C ₅ H ₆ N ₂ · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^c
2-Aminopyridin	<i>p</i> -Rein	50	Kleine, unregelmäßige Kristallaggregate	1,4 · 10 ⁻³	C ₅ H ₆ N ₂ · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^c
2,6-Lutidin	<i>o</i> -Rein	31	Violette rhomboedrische Kristalle	4,7 · 10 ⁻³	C ₇ H ₉ N · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^b
2,6-Lutidin	<i>m</i> -Rein	50	Lange, violette Prismen	1,79 · 10 ⁻³	C ₇ H ₉ N · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^c
2,6-Lutidin	<i>p</i> -Rein	57	Braunviolette Kristallaggregate	6,9 · 10 ⁻³	C ₇ H ₉ N · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^c
2,4,6-Collidin	<i>o</i> -Rein	62	Rotviolette, kleine Kristallaggregate	4,7 · 10 ⁻³	C ₈ H ₁₁ N · C ₁₈ H ₁₉ CrN ₆ S ₄ ^b

Kationische Base	Saurer Komplex ^a	Ausb., % d. Th.	Charakteristik	Löslichkeit (22° C) in H ₂ O, Mol/l	Formel
2,4,6-Collidin	<i>p-Rein</i>	67	Rotviolette, kleine Kristallaggregate	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$C_8H_{11}N \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^c$
Chinolin	<i>o-Rein</i>	73	Rotviolette Nadeln	$1 \cdot 10^{-3}$	$C_9H_7N \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^b$
Chinolin	<i>m-Rein</i>	49	Rotviolette Prismen	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$C_9H_7N \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^c$
Chinolin	<i>p-Rein</i>	75	Rotviolette Nadeln	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$C_9H_7N \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^c$
Isochinolin	<i>o-Rein</i>	31	Lange, rhomboedrische Prismen	$1 \cdot 10^{-3}$	$C_9H_7N \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^b$
Chinaidin	<i>o-Rein</i>	30	Rotviolette, unregelmäßige Prismen	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$C_{20}H_9N \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^b$
Hydroxychinolin	<i>m-Rein</i>	54	Rotviolette Platten	$4 \cdot 10^{-4}$	$C_9H_7NO \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^c$
Hydroxychinolin	<i>p-Rein</i>	71	Rotviolette Kristallaggregate	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$C_9H_7NO \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^c$
α, α' -Dipyridyl	<i>o-Rein</i>	50	Violette Platten	$1 \cdot 10^{-3}$	$C_{10}H_8N_2 \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^b$
α, α' -Dipyridyl	<i>p-Rein</i>	68	Violette Platten	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$C_{10}H_8N_2 \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^c$
<i>o</i> -Phenanthrolin	<i>m-Rein</i>	73	Hexagonale Platten	$1 \cdot 10^{-3}$	$C_{13}H_9N \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^c$
<i>o</i> -Phenanthrolin	<i>p-Rein</i>	75	Violette Platten	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$C_{13}H_9N \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^c$
Acridin	<i>o-Rein</i>	89	Goldfarbige Nadeln	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$C_{13}H_9N \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^b$
Morpholin	<i>p-Rein</i>	42	Rotviolette, rhomboedrische Tafeln	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$C_4H_9NO \cdot C_{18}H_{19}CrN_6S_4^b$

^a *o-Rein* = H(Cr(NCS)₄(*o*-Toluidin)₂), *m-Rein* = H(Cr(NCS)₄(*m*-Toluidin)₂), *p-Rein* = H(Cr(NCS)₄(*p*-Toluidin)₂).

^b Die Analyse (Cr, N) lieferte Werte, welche den ber. innerhalb enger Fehlergrenzen entsprachen.

^c Die Analyse (Cr, S) lieferte Werte, welche den ber. innerhalb enger Fehlergrenzen entsprachen.

kristalline Masse auf einer Nutsche abgesaugt, 3mal mit wenig Wasser gewaschen, dann bei Raumtemp. an der Luft getrocknet (Tab. 1).

Der Chromgehalt der Proben wurde auf jodometrischem Wege, der Thiocyanatgehalt gravimetrisch als BaSO_4 und der Stickstoffgehalt gasvolumetrisch bestimmt.

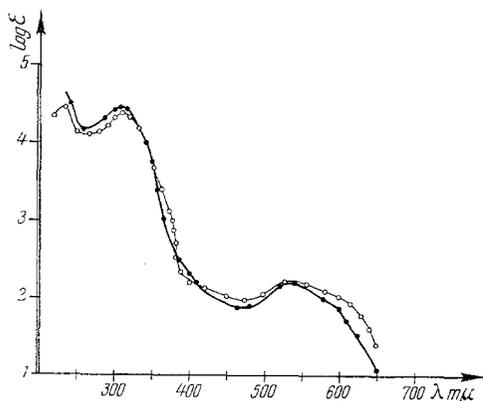


Abb. 1.

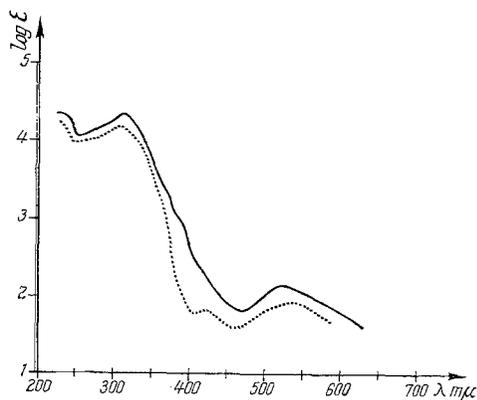


Abb. 2.

Abb. 1. Absorptionsspektrum von:

----- $\text{Py} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{ortho-Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$

o-o-o-o $\text{Py} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{meta-Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$

Abb. 2. Absorptionsspektrum von:

———— $\text{Py} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{para-Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$

..... $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

Tabelle 2. UV-Spektraldaten von Amin. H. $[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ und $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

Verbindung	λ_1 m μ	$\log \epsilon_1$	λ_2 m μ	$\log \epsilon_2$	λ_3 m μ	$\log \epsilon_3$	λ_4 m μ	$\log \epsilon_4$	λ_5 m μ	$\log \epsilon_5$
Pyridin-o-Rein.	535	2,23	410— 420 _i	2,20	385 _i	2,25	315	4,37	235 _i	4,46
Pyridin-m-Rein.	535	2,14	410— 420 _i	2,10	390 _i	2,15	310	4,63	240 _i	4,70
Pyridin-p-Rein.	540	2,21	420 _i	2,10	—	—	310	4,45	240 _i	4,52
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	550	2,01	410 _i	1,98	380 _i	1,90	310	4,24	240 _i	4,40

„i“ = Inflexionspunkt.

Die Löslichkeit der Substanzen in Wasser bei Zimmertemp. (21—22°) wurde jodometrisch bestimmt.

Spektrophotometrische Untersuchungen: Die stellungsisomeren Amin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ sind sehr ähnlich, rotviolett gefärbt. Der Vergleich der Spektren dieser reineckesalzanalogen Verbindungen mit dem Spektrum des $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ zeigt, daß beim Austausch von 2 NCS-Gruppen im

$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ gegen Toluidin die erste Absorptionsbande nach kürzeren Wellenlängen von blauviolett nach rotviolett verschoben ist. Die Licht-

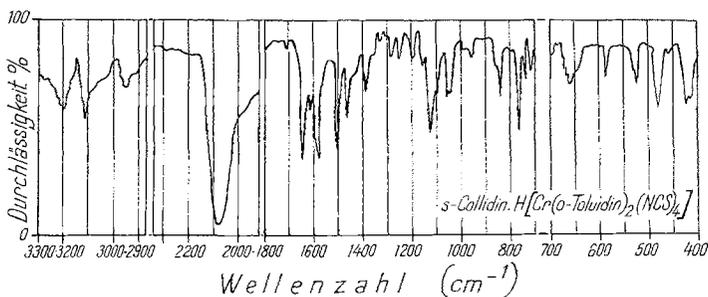


Abb. 3.

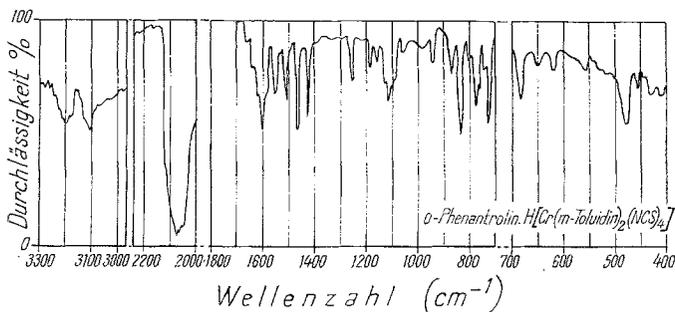


Abb. 4.

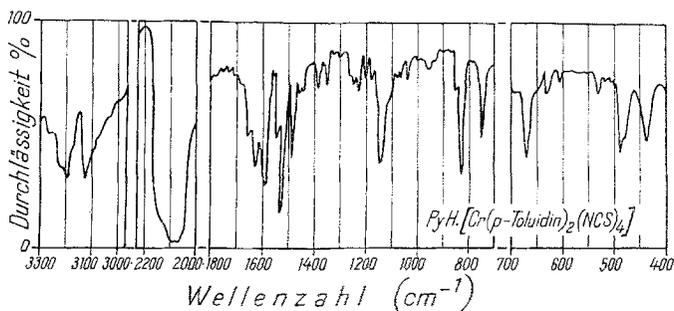


Abb. 5.

Abb. 3—5. Ultrarotspektrum von:
 $s\text{-Collidin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{o-Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$
 $o\text{-Phenantrolin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{meta-Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$
 $\text{Pyridin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{para-Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$

absorption von $\text{Pyridin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ und von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ wurde in 96proz. Methanol gemessen; sie folgt in allen Teilen dem Beerschen Gesetz.

Die Absorptionsspektren zeigen 4 Maxima (Tab. 2).

Die Ultrarotspektren der Reineckesalzanaloga wurden als KBr-Preßlinge mit einem UR 10-Spektrophotometer (Carl Zeiss, Jena) gemessen (Abb. 3—5). Die wichtigsten Spektraldaten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

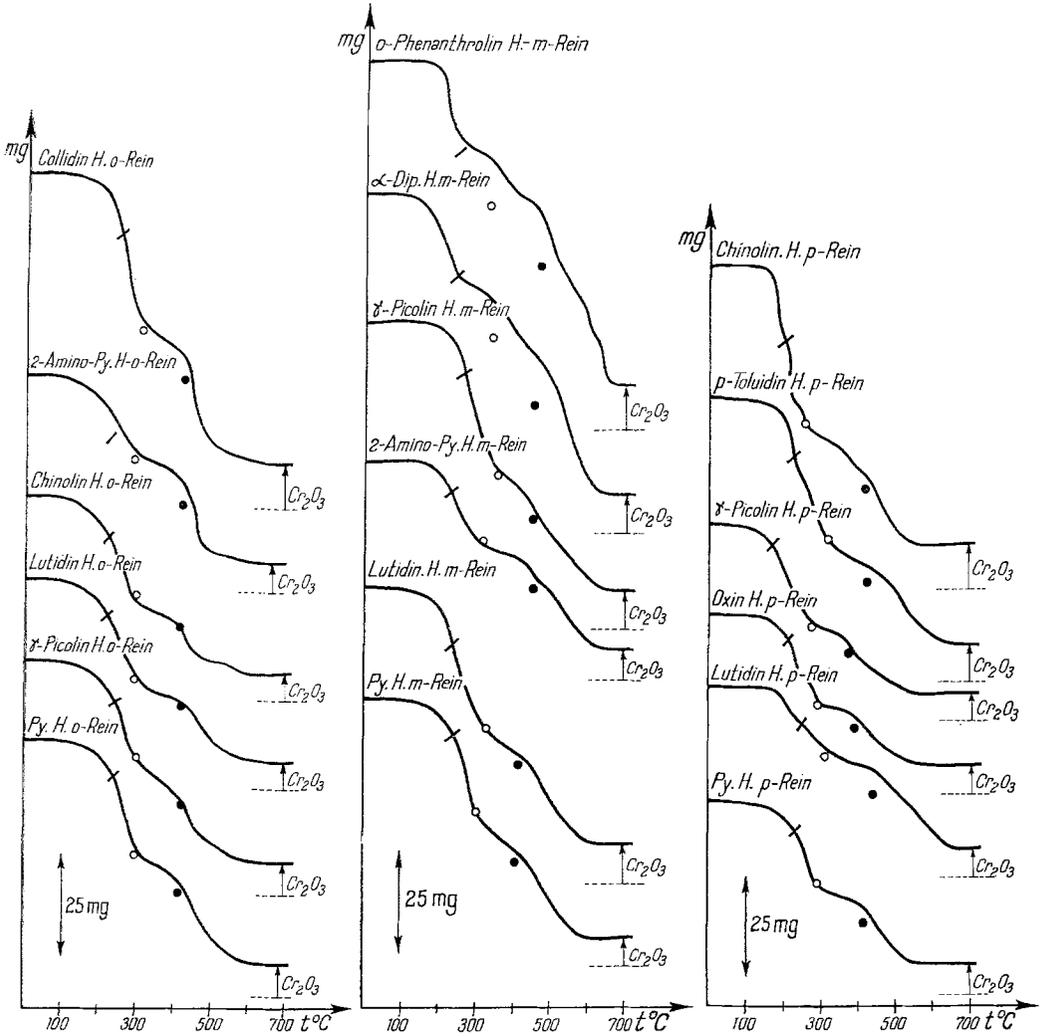


Abb. 6.

Abb. 7.

Abb. 8.

Abb. 6—8. Thermogravimetrische Kurven von einigen Amin · H[Cr(Toluidin)₂(NCS)₄]-Verbindungen

„/“ die berechnete Menge von H[Cr(Toluidin)₂(NCS)₄]

„○“ die berechnete Menge von Cr(NCS)₃-Toluidin

„●“ die berechnete Menge von Cr(NCS)₃

„↑“ die gefundene Menge von Cr₂O₃

o-, m-, oder p-Rein = [Cr(o-, m-, oder p-Toluidin)₂(NCS)₄]

Von *Chamberlain* und *Bailar*¹⁶ sowie von *Fujita* und Mitarbeitern¹⁷ wurde festgestellt, daß die $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der NCS-Gruppe bei den Rhodanato-kobalt(III)-komplexen um 2110—2140 cm^{-1} und die entsprechenden $\nu\text{C}-\text{S}$ -Valenzschwingungsfrequenzen bei 760—810 cm^{-1} auftreten. Die obenerwähnten Frequenz erscheinen im Falle der $[\text{Cr}(\text{en})_2 \cdot (\text{NCS})_2](\text{NO}_3)$ und $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ bei niedrigeren Werten, d. h. um 2060—2080 cm^{-1} bzw. um 730—750 cm^{-1} . Diese Verschiebung bezeichnet die Steigerung des kovalenten Charakters der $\text{Me}-\text{NCS}$ -Bindung von Co(III) nach Cr(III). Diese Erscheinung wurde auch auf präparativem Wege bestätigt. In den Kobalt(III)-komplexen sind höchstens zwei, in den Chrom(III)-Verbindungen aber sechs NCS-Gruppen gebunden.

Tabelle 3. Einige charakteristische IR-Absorptionsbanden der Amin $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ -Verbindungen

	<i>s</i> -Collidin $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{o-Tol.})_2(\text{NCS})_4]$ cm^{-1}	<i>o</i> -Phenanthrolin $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{m-Tol.})_2(\text{NCS})_4]$ cm^{-1}	Pyridin $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{p-Tol.})_2(\text{NCS})_4]$ cm^{-1}
$\nu\text{N}-\text{H}$	3198 s 3110 s	3200 s 3110 s	3198 s 3120 s
$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2085 s s	2075 s s	2090—2078 s s
$\delta_s\text{NH}_2$	1575 s	1560 s	1560 m 1530 s
$\delta_a\text{NH}_2$	1115 s s	1110 s	1130 s s
$\delta\text{C}-\text{N}$	970 m	955 m	960 m
γNH_2	835 s	830 s	825 s
$\nu\text{C}-\text{S}$	775 s s	780 s s 730 s s	765 s s

s s sehr stark, s stark, m medium

Bei den *s*-Collidin $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{o-Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$, *o*-Phenanthrolin $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{m-Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ und Pyridin $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{p-Toluidin})_2(\text{NCS})_4]$ erscheinen die $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen um 2085 cm^{-1} und die $\nu\text{C}-\text{S}$ -Frequenzen bei 735, 765 cm^{-1} . Diese Erscheinung ist ein direkter Beweis für den kovalenten Charakter der $\text{Cr}-\text{NCS}$ -Bindung.

In diesen Spektrogrammen liegen $\nu\text{N}-\text{H}$ -Valenzschwingungsfrequenzen bei 3200 und 3110—3130 cm^{-1} die (Verschiebung gegen die freien, nicht-koordinierten isomeren Toluidine um 150—200 cm^{-1}).

Die $\text{Cr}-\text{N}(\text{Amin})$ -Bindung hat also kovalenten Charakter.

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einer üblichen Thermowaage, mit einer Heizungsgeschwindigkeit 10°/Min. durchgeführt. Es wurden annähernd 75—100 mg der Substanzen zur Pyrolyse verwendet.

Die thermogravimetrischen Kurven von 18 Substanzen sind in den Abb. 6—8 dargestellt.

Wie aus den Thermogrammen hervorgeht, stehen die zweiten und dritten Knickpunkte der Kurven mit den berechneten $\text{Cr}(\text{NCS})_3 \cdot \text{Toluidin}$ - und $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ -Mengen (bei den flüchtigeren Amin-derivaten) in Einklang.

¹⁶ M. Chamberlain und J. C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6412 (1959).

¹⁷ Y. Fujita, K. Nakamoto und M. Kobayashi, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3295 (1956).