

Neue Reineckesalzanaloge Verbindungen mit tertiären aromatischen Aminen

Von

I. Gănescu, D. Opreseu und Cs. Várhelyi

Aus den Laboratorien für Anorganische Chemie der Babeş Bolyai-Universität Cluj und der Universität Craiova, Rumänien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Oktober 1973)

New Reinecke Salt Analogues with Tertiary Aromatic Amines

Substitution reactions of anhydrous $K_3[Cr(NCS)_6]$ with tertiary aromatic monoamines such as *N,N*-dimethylaniline and *N,N*-diethylaniline were carried out in the absence of solvents. The tertiary amines readily form compounds analogous to Reinecke salts, $amine_2H[Cr(NCS)_4(N,N\text{-dimethylaniline})_2]$ and $amine_2H[Cr(NCS)_4(N,N\text{-diethylaniline})_2]$ respectively. The formula of the new complex anions was established by a series of double decomposition reactions with the hydrochlorides of some heterocyclic N-bases, alkaloids and cobalt(III)-ammine complexes. Some structural problems were resolved by UV and IR spectroscopic studies.

In früheren Arbeiten¹ haben wir über Substitutionsreaktionen von entwässertem $K_3[Cr(NCS)_6]$ und primären aromatischen Mono- und Diaminen mit pK-Werten von 9—12, bzw. mit Pyridinbasen, ohne Lösungsmittel (in der Schmelze) berichtet.

Wir haben beobachtet, daß die Alkyl- und Alkoxyanilin-Derivate sehr leicht am Chrom(III) koordiniert werden:



Diese Substitutionsprodukte wurden zur analytischen Bestimmung von Metallen (Zn, Cd, Hg, Tl, Cu) und organischen N-Basen mit pharmazeutischer und biologischer Bedeutung (Vitamin B₁, Phenothiazin, Dibenzazepin- und Pyrazolon-Derivate) verwendet².

Substitutionsreaktionen des $K_3[Cr(NCS)_6]$ mit sekundären und tertiären Aminen wurden noch nicht beschrieben.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß die sekundären und tertiären aromatischen Amine, wie *N*-Benzylanilin, *N*-Dimethyl- und *N*-Diäthyl-

anilin mit entwässertem $K_3[Cr(NCS)_6]$ reagieren. Die Bildung der neuen Reineckesalzanaloga findet wieder in der Schmelze statt. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist aber viel kleiner als bei primären Aminen und Pyridinbasen.

Die entstehenden, neuen Komplexanionen: $[Cr(NCS)_4(N\text{-Benzylanilin})_2]^-$, $[Cr(NCS)_4(N\text{-Dimethylanilin})_2]^-$ und $[Cr(NCS)_4(N\text{-Diäthylanilin})_2]^-$ bilden eine Reihe gut kristallisierender Salze mit heterocyclischen N-Basen, mit Alkaloiden und Kobalt(III)- bzw. Chrom(III)-amminen vom Hexammin-, Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-Typ. Die Verbindungen sind im allgemeinen sehr wenig löslich im Wasser. In analytischer Hinsicht haben die Metall(III)-amin-Derivate keine Bedeutung wegen der speziellen Synthesebedingungen. Die Komplexanionen sind aber für die Abscheidung und Charakterisierung von in Wasser sehr leicht löslichen Komplexen, wie *cis*- und *trans*- $[Co(en)_2(H_2O)_2]^{3+}$, $[Cr(en)_2(H_2O)_2]^{3+}$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$, $[Co(NH_3)_2(H_2O)_4]^{3+}$ usw., sehr geeignet.

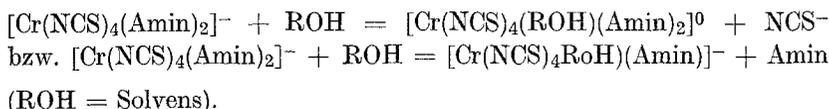
Die sehr schwer löslichen Salze mit einigen heterocyclischen N-Basen und Alkaloiden können auch für analytische Zwecke, für die gravimetrische, kolorimetrische oder oxydimetrische Bestimmung (Oxydation der NCS-Gruppe mit KJO_3 oder $KMnO_4$) dieser Substanzen verwendet werden.

Wir haben systematisch eine Reihe doppelter Umsetzungsreaktionen mit verschiedenen Kobalt(III)-amminen, Alkaloiden und N-Basen und mit $(N\text{-Dimethylanilin})_2H[Cr(NCS)_4(N\text{-Dimethylanilin})_2]$ bzw. mit $(N\text{-Diäthylanilin})_2H[Cr(NCS)_4(N\text{-Diäthylanilin})_2]$ in Methanol durchgeführt und 41 neue Derivate der obenerwähnten Thiocyanato-chrom-(III)-komplexanionen dargestellt und charakterisiert.

Die dargestellten Komplexsalze sind unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln und lösen sich leicht in einigen polaren organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Acetylaceton, Methyläthylketon, Pyridin, Dimethylformamid, und — in geringerem Maße — auch in Methanol. Alle Derivate sind bis 150—200 °C beständig und zersetzen sich stufenweise bei höheren Temperaturen unter Abgabe von flüchtigen organischen Produkten und Wasser bzw. unter teilweiser Oxydation der organischen Liganden.

Im Gegensatz zu den Analoga mit primären Aminen, wie Anilin $\cdot H[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$, Toluidin $\cdot H[Cr(NCS)_4(Toluidin)_2]$, binden die Tetrathiocyanato-diammin-chrom-komplexe mit tertiären Aminen zwei Mol N-Basen und Alkaloide in der äußeren Koordinationssphäre: $Amin_2H[Cr(NCS)_4(N\text{-Dimethylanilin})_2]$ und $Amin_2H[Cr(NCS)_4(N\text{-Diäthylanilin})_2]$. Eine analoge Erscheinung wurde von Pfeiffer³ im Falle der Pyridin₄ $\cdot H[Cr(NCS)_4(Pyridin)_2]$ und Pyridin₂ $\cdot H[Cr(NCS)_4(Pyridin)_2]$ beobachtet.

In Dimethylformamid—Wasser-Mischungen oder in 70—80proz. Methanol tritt langsam weitgehende Solvolyse ein:



Auf diese erste Stufe der Solvataion folgt eine Reihe anderer Ligandenaustauschreaktionen. (Die anfangs negative blutrote Farbreaktion auf freie NCS⁻-Ionen verstärkt sich mit der Zeit und die stark positive Fällungsreaktion der $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]^-$ -Ionen mit den Chlorhydraten der Alkaloide bleibt langsam aus.)

Die Kinetik der Aqutation einiger $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]^-$ -Komplexe mit primären Aminen wurden in früheren Arbeiten⁴ untersucht.

Die Salze mit farblosen Kationen sind rosa oder rotviolett. Die Absorptionsspektren von $\text{Amin}_2\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ (Amin = Dimethyl- bzw. Diäthylanilin) zeigen vier gut ausgeprägte Maxima: λ_1 : 554, $\log \epsilon_1$: 3,03, λ_2 : 410, $\log \epsilon_2$: 3,01, λ_3 : 306, $\log \epsilon_3$: 4,81, λ_4 : 249, $\log \epsilon_4$: 5,03.

Der Vergleich dieser Spektren mit jenem des $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ zeigt, daß die erste Absorptionsbande beim Austausch von zwei NH₃-Gruppen gegen tertiäre Amine nach längeren Wellenlängen verschoben wird.

In den IR-Spektren von $(\text{N-Dimethylanilin})_2\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{N-Dimethylanilin})_2]$ und $(\text{N-Diäthylanilin})_2\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{N-Diäthylanilin})_2]$ erscheinen die $\nu \text{C}=\text{N}$ -Schwingungsfrequenzen bei 2080 bzw. 2085 bis 2100 cm^{-1} , und die $\nu \text{C}-\text{S}$ -Frequenzen bei 765, 740 cm^{-1} bzw. 770 cm^{-1} .

Von Chamberlain und Bailar⁵ sowie Fujita und Mitarb⁶ wurde festgestellt, daß die $\nu \text{C}=\text{N}$ - und $\nu \text{C}-\text{S}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der NCS-Gruppe bei anderen Rhodanato-chrom(III)-komplexen, wie z. B. $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3$ um 2060—2080 cm^{-1} bzw. um 730—750 cm^{-1} auftreten. Im Falle der analogen Kobalt(III)-derivate ist eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen ($\nu \text{C}=\text{N}$ 2110—2120 cm^{-1} , $\nu \text{C}-\text{S}$: 800 cm^{-1}) erkennbar. Diese Verschiebung zeigt die Steigerung des kovalenten Charakters der $\bar{M}-\text{NCS}$ -Bindung von Co(III) nach Cr(III) an. Die Position dieser Banden bestätigt also, daß die Cr—NCS-Bindung, im Gegensatz zu den Thiocyanato-komplexen des Platins, Quecksilbers und Palladiums, durch das Stickstoffatom erfolgt.

Experimenteller Teil

*Amin*₂H[Cr(NCS)₄(*Amin*)₂]

In einem Erlenmeyerkolben werden 0,1 Mol entwässertes $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (54 g) und 0,5 Mol N-Dimethyl- bzw. N-Diäthylanilin (62 g bzw. 70 g) innig vermischt und etwa 16—19 Std. auf dem Wasserbade unter mehr-

Tabelle 1. Neue Komplexsalze des Typs $\text{Amin}_2\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$

Kationische Base	Ausb., % d. Th.	Saurer Komplex *	Beschreibung	Formel **
Pyridin	58	HLA	rotviolette mikrokrist. Masse	$2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{CrN}_6\text{S}_4$
Pyridin	53	HLB	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CrN}_6\text{S}_4$
γ -Picolin	55	HLA	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{CrN}_6\text{S}_4$
γ -Picolin	56	HLB	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CrN}_6\text{S}_4$
Piperidin	61	HLA	kleine rotviolette Nadeln	$2 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{CrN}_6\text{S}_4$
Piperidin	64	HLB	rotviolette un- regelmäß. Platten	$2 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CrN}_6\text{S}_4$
2,4,6-Collidin	66	HLA	rotviolette recht- eckige Prismen	$2 \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{CrN}_6\text{S}_4$
2,4,6-Collidin	59	HLB	kurze rotviolette Prismen	$2 \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CrN}_6\text{S}_4$
Chinolin	72	HLA	braunviolette mikrokrist. Masse	$2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{CrN}_6\text{S}_4$
Chinolin	77	HLB	braunviolette mikrokrist. Masse	$2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CrN}_6\text{S}_4$
α, α' -Dipyridyl	80	HLA	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{CrN}_6\text{S}_4$
α, α' -Dipyridyl	80	HLB	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CrN}_6\text{S}_4$

o-Phenanthrolin	80	HA	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{ C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{CrN}_6\text{S}_4$
o-Phenanthrolin	80	HB	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{ C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CrN}_6\text{S}_4$
Trypaflavin	82	HA	braunviolette krist. Masse	$2 \text{ C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClN}_3 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{CrN}_6\text{S}_4$
Trypaflavin	78	HB	braunviolette mikrokrist. Masse	$2 \text{ C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClN}_3 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CrN}_6\text{S}_4$

* HA = $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{N-Dimethylamin})_2]$, HB = $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{N-Diäthylamin})_2]$.

** Die angegebenen Bruttoformeln wurden durch Analyse (S- und Cr-Bestimmung) gesichert.

Tabelle 2. Neue Komplexsalze des Typs $(\text{Alkaloid})_2\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$

Kationische Base	Ausb., % d. Th.	Saurer Komplex *	Beschreibung	Formel **
Codein	95	HA	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{ C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{CrN}_6\text{S}_4$
Strychnin	88	HA	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{ C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{CrN}_6\text{S}_4$
Strychnin	90	HB	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{ C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CrN}_6\text{S}_4$
Papaverin	92	HB	rotviolette mikro- krist. Masse	$2 \text{ C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CrN}_6\text{S}_4$

* HA = $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{N-Dimethylamin})_2]$, HB = $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{N-Diäthylamin})_2]$.

** Alle Bruttoformeln wurden analytisch (Bestimmung von Cr und S) gesichert.

Tabelle 3. Neue Komplexsalze des Typs Kation · [Cr(NCS)₄(Amin)₂] mit Kobalt(III)-aminen

Kation von Co(III)- aminen	Ausb., % d. Th.	Saurer Komplex	Beschreibung	Formel *
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	60	A ₃ · 2 H ₂ O	rotbraune mikro- krist. Masse	Co ₃ N ₆ H ₁₈ · 3 C ₂₀ H ₂₂ CrN ₆ S ₄ · 2 H ₂ O
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	60	B ₃ · 2 H ₂ O	rotbraune mikro- krist. Masse	Co ₃ N ₆ H ₁₈ · 3 C ₂₄ H ₃₀ CrN ₆ S ₄ · 2 H ₂ O
[Coen ₃] ³⁺	49	A ₃	braunviolette mikro- mikrokrist. Masse	Co ₃ C ₆ H ₂₄ N ₆ · 3 C ₂₀ H ₂₂ CrN ₆ S ₄
[Coen ₃] ³⁺	52	B ₃	braunviolette mikrokrist. Masse	Co ₃ C ₆ H ₂₄ N ₆ · 3 C ₂₄ H ₃₀ CrN ₆ S ₄
[Coen ₂ ClPy] ²⁺	53	A ₂	braunviolette mikrokrist. Masse	Co ₃ C ₄ H ₁₆ N ₄ ClPy · 2 C ₂₀ H ₂₂ CrN ₆ S ₄
[Coen ₂ ClPy] ²⁺	50	B ₃	braunviolette mikrokrist. Masse	Co ₃ C ₄ H ₁₆ N ₄ ClPy · 2 C ₂₄ H ₃₀ CrN ₆ S ₄
<i>trans</i> -[Coen ₂ Cl ₂] ⁺	73	A	hellgrüne mikro- krist. Masse	Co ₃ C ₄ H ₁₆ N ₄ Cl ₂ · C ₂₀ H ₂₂ CrN ₆ S ₄
<i>trans</i> -[Coen ₂ Cl ₂] ⁺	75	B	hellgrüne mikro- krist. Masse	Co ₃ C ₄ H ₁₆ N ₄ Cl ₂ · C ₂₄ H ₃₀ CrN ₆ S ₄

A = [Cr(NCS)₄(N-Dimethylanilin)₂].B = [Cr(NCS)₄(N-Diäthylanilin)₂].

* Alle Bruttoformeln wurden analytisch (Bestimmung von Cr + Co und von S) gesichert.

Tabelle 4. *Neue Komplexsalze des Typs* $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin}^*)_2]$

Verbindung	Bruttoformel*	Ausb., (%)	Charakteristik
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Naphthylamin})_2] \cdot A$	$\text{C}_{48}\text{H}_{55}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	73	dunkelbraune kurze Prismen
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Naphthylamin})_2] \cdot B$	$\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	77	dunkelbraune rechteckige Prismen
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot A$	$\text{C}_{48}\text{H}_{55}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	69	unregelmäß. braune Krist.
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot B$	$\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	71	dunkelbraune mikrokrist. Masse
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Xylidin})_2] \cdot A$	$\text{C}_{44}\text{H}_{59}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	68	braune mikro- krist. Masse
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Xylidin})_2] \cdot B$	$\text{C}_{48}\text{H}_{67}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	66	braune mikro- krist. Masse
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2] \cdot A$	$\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	70	dunkelbraune dünne Platten
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2] \cdot B$	$\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	72	dunkelbraune unregelmäß. Plättchen
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot A$	$\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	58	dunkelbraune mikrokrist. Masse
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot B$	$\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	55	dunkelbraune mikrokrist. Masse
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})_2] \cdot A$	$\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	64	rotbraune Dendrite
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})_2] \cdot B$	$\text{C}_{44}\text{H}_{59}\text{CoCrN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	66	rechteckige rotbraune Platten

* Alle Bruttoformeln wurden durch Analyse (S-Bestimmung, Summe Co + Cr) gesichert.

maligem Umschütteln erhitzt, wodurch die Farbe der Masse in Dunkelrot übergeht. Um das Produkt von dem entstehendem KCNS und von dem überschüss. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ zu befreien, wird, nach Abkühlen, mit verdünnter Essigsäure behandelt. Der rückständige Brei wird in 250 ml Methanol gelöst, dann werden 1500 ml gesätt. NH_4Cl -Lösung zugesetzt. Die rotvioletten $\text{Amin}_2 \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ -Salze scheiden sich rasch aus; Ausb. 65 bis 70%.

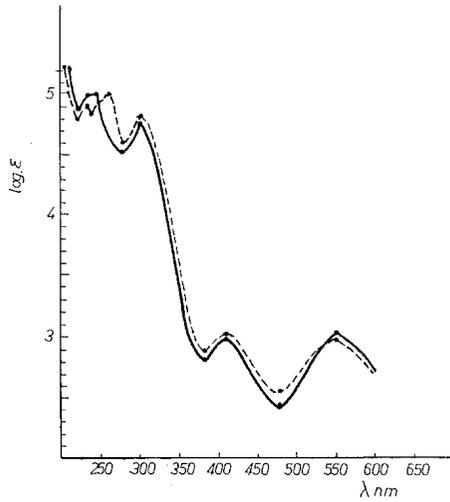


Abb. 1. Absorptionsspektren von (Dimethylanilin)₂H[Cr(NCS)₄(Dimethylanilin)₂] und ——— (Diäthylanilin)₂H[Cr(NCS)₄(Diäthylanilin)₂]

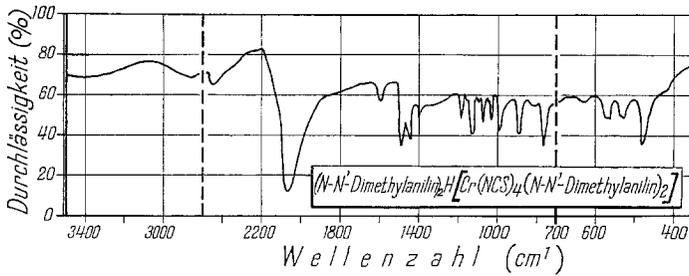


Abb. 2. Infrarotspektrum
von (Dimethylanilin)₂H[Cr(NCS)₄(Dimethylanilin)₂]

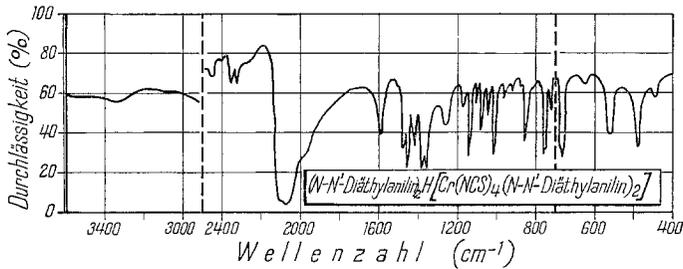


Abb. 3. Infrarotspektrum
von (Diäthylanilin)₂H[Cr(NCS)₄(Diäthylanilin)₂]

Analyse: (N-Dimethylanilin)₂H[Cr(NCS)₄(N-Dimethylanilin)₂] · H₂O = C₃₆H₄₈CrN₈S₄O: Cr ber. 6,60, gef. 6,50, H₂O ber. 2,28, gef. 2,00.

(N-Diäthylanilin)₂H[Cr(NCS)₄(N-Diäthylanilin)₂] · H₂O = C₄₄H₆₄CrN₈S₄O: Cr ber. 5,77, gef. 5,89, S ber. 14,24, gef. 14,38, H₂O ber. 2,00, gef. 1,90.

*Amin*₂ · H[Cr(NCS)₄(*Dimethyl- bzw. Diäthylanilin*)₂]

Allgemeine Darstellungsmethode. Je 20 mMol Amin oder Alkaloid werden mit 10 ml konz. HCl behandelt und das Chlorhydrat in 80—100 ml Wasser gelöst. Nach Zufügen von 10 mMol (Dimethylanilin)₂- bzw. (Diäthylanilin)₂-H[Cr(NCS)₄(Diäthylanilin)₂] in 50 ml Methanol wird 10—15 Min. stehengelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit 30proz. Äthanol gewaschen und bei Raumtemp. an der Luft getrocknet (Tab. 1 und 2).

Darstellung der Kation · [Cr(NCS)₄(*Dimethylanilin*)₂] und

Kation · [Cr(NCS)₄(*Diäthylanilin*)₂]-Salze mit Kobalt(III)amminbasen

5 mMol Kobalt(III)ammin-Salze von Hexammin-, Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-Typ [Co(NH₃)₆]Cl₃, [Co(en)₃]Cl₃, [Co(en)₂Cl-Pyridin](NO₃)₂, *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl und [Co(DH)₂(Amin)₂]acetat werden in 100—150 ml Wasser bzw. verdünntem (1:3) Äthanol gelöst und mit 5—10 mMol (Dimethylanilin)₂H- bzw. (Diäthylanilin)₂-H[Cr(NCS)₄(Diäthylanilin)₂] in 50 ml Methanol behandelt (DH₂ = Dimethylglyoxim).

Nach 5—10 Min. werden die ausgeschiedenen Niederschläge filtriert, mit verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen und dann bei Raumtemp. an der Luft getrocknet (Tab. 3).

Die [Co(DH)₂(Amin)₂]acetat-Komplexe wurden aus Kobalt(II)acetat, DH₂ und den entsprechenden Aminen (mol/Verhältnis 1:2:3) in 80proz. Äthanol durch Luftoxydation erhalten⁷.

Der Thiocyanatgehalt der Proben wurde gravimetrisch als BaSO₄, und der Metallgehalt als Cr₂O₃ bzw. als Co₃O₄ + Cr₂O₃ bestimmt.

Die Lichtabsorption von (Dimethylanilin)₂H[Cr(NCS)₄(Dimethylanilin)₂] und (Diäthylanilin)₂H[Cr(NCS)₄(Diäthylanilin)₂] wurde in Methanol gemessen (Abb. 1).

Die IR-Spektren der obenerwähnten Substanzen wurden an KBr-Preßlingen mit einem IR 20 Spektrometer (Carl Zeiss Jena) gemessen (Abb. 2 bzw. Abb. 3).

Literatur

¹ I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim. **12**, 395 (1967); Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Mh. Chem. **98**, 472 (1967); Cs. Várhelyi, I. Gănescu und D. Opreșcu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **13** (1), 41 (1968); R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Z. anorg. allgem. Chem. **357**, 140 (1968); I. Gănescu, Cs. Várhelyi und M. Proteasa, Rev. Chim. Minér. [Paris], im Druck.

² I. Gănescu, Cs. Várhelyi und Al. Popescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **15** (1), 145 (1970); D. Opreșcu, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **16** (2), 19 (1971); Chimija Analitiezna [Warschau], im Druck; I. Gănescu, D. Opreșcu, Al. Popescu und Cs. Várhelyi, Chimie analitică [București] **2**, 52 (1972); D. Opreșcu, Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **17** (1), 23 (1972); I. Gănescu, Cs. Várhelyi und T. Naviu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., im Druck.

³ P. Pfeiffer, Z. anorg. allgem. Chem. **29**, 107 (1902).

⁴ J. Zsakó, Cs. Várhelyi, I. Gănescu und L. Zöldi, Mh. Chem. **99**, 2235 (1968); J. Zsakó, Cs. Várhelyi, I. Gănescu und J. Turós, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **61** (2), 167 (1969); J. Zsakó, I. Gănescu, Cs. Várhelyi und Al. Popescu, Z. anorg. allgem. Chem. **380**, 216 (1971); J. Zsakó, Cs. Várhelyi, I. Gănescu und D. Oprescu, Proc. of the XVth Inter. Conf. on Coord. Chem., Cracow-Zakopane, Poland, 1970, Vol. I, S. 25.

⁵ M. Chamberlain und J. C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6412 (1959).

⁶ Y. Fujita, K. Nakamoto und M. Kobayashi, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3295 (1956).

⁷ Cs. Várhelyi und S. Kövendi, J. prakt. Chem. [4] **34**, 209 (1966).

Dr. I. Gănescu
Chemische Fakultät
Universität Craiova
Calea București 165
Craiova
Rumänien