

Neue rhodanilatähnliche Verbindungen mit Morpholin

Von

Ion Gănescu, Csaba Várhelyi, Gheorghe Brînzan und Liviu Boboc

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Craiova und der Babeş-Bolyai Universität, Cluj, Rumänien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Februar 1975)

New Rhodanilate Like Compounds with Morpholine

Substitution reactions of $K_3[Cr(NCS)_6]$ with morpholine were studied. The formula of the complex anion, $[Cr(NCS)_4(morph)_2]^-$, was established. 23 new complex compounds of these types have been prepared from the hydrochlorides of some aliphatic or heterocyclic amines, alkaloids and cobalt(III)ammine bases resp.

Their thermal behaviour and the mechanism of pyrolysis of these salts was studied by derivatographic methods. From UV and IR spectra some structural problems are resolved and discussed.

Die Hexathiocyanato-chrom(III)-säure¹, $H_3[Cr(NCS)_6]$, gibt mit Metallionen, besonders mit Hexammin-, Monoacido-pentammin- und Diacidotetrammin-Kobalt(III)-Komplexionen, gut kristallisierende in Wasser relativ schwer löslichen Niederschläge^{2, 3}. Ripan und Mitarb.^{4, 5} haben ammoniumsalzähnliche Verbindungen mit aliphatischen und heterocyclischen N-Basen vom Typus $Amin_3 \cdot H_3 \cdot [Cr(NCS)_6]$ erhalten, ihre thermische Stabilität und den Mechanismus des Pyrolysenvorganges auf thermogravimetrischem Wege untersucht.

Bei stufenweisem Austausch der NCS-Gruppen in $K_3[Cr(NCS)_6]$ gegen ein- und zweizählige neutrale Komplexbildner kann man sowohl Komplexanionen und -kationen als auch Nichtelektrolyte nach der Werner—Mio-latisschen Übergangsreihe erhalten:

$[Cr(NCS)_6]^{3-}$, $[Cr(NCS)_5A]^{2-}$, $[Cr(NCS)_4A_2]^-$, $[Cr(NCS)_3A_3]^0$, $[Cr(NCS)_2A_4]^+$, usw., wobei „A“ ein neutraler Ligand, wie H_2O , NH_3 , *Py*, $\frac{1}{2}$ *en*, ist.

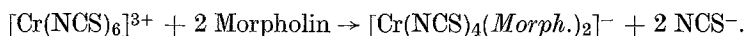
Pfeiffer und Mitarb.^{6, 7} erhielten *trans*- $[Cr(en)_2(NCS)_2](NCS)$, $[Cr(en)_3](NCS)_3$ und $[Cr(o-phen)(NCS)_4]^-$ bei der Umsetzung von $K_3[Cr(NCS)_6]$ mit Äthylendiamin bzw. mit ortho-Phenanthrolin.

Bergmann⁸ hat die erste reineckesalzanaloge Verbindung mit Anilin, das „Ammoniumrhodanilat“: $NH_4[Cr(NCS)_4(Anilin)_2] \cdot H_2O$ isoliert.

Wir haben systematische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen mit entwässertem $K_3[Cr(NCS)_6]$ und primären aromatischen Mono- und Diaminen (mit pK -Werten von 8—12) bzw. sek. und tert. Aminen, mit und ohne Lösungsmittel, durchgeführt⁹⁻¹¹.

Die viel schwächeren basischen Nitroaniline, Dinitroaniline, Nitrotoluidine, Anthranilsäuren (pK -Werte 13—16) gaben keine Verbindungen vom Typus: $Amin \cdot H[Cr(NCS)_4(Amin)_2]$ ¹².

Substitutionsreaktionen des $K_3[Cr(NCS)_6]$ mit Morpholin wurden noch nicht beschrieben; wir haben beobachtet, daß Morpholin sehr leicht an Chrom(III) koordiniert werden kann:



Diese Substitutionsprodukte wurden zur analytischen Bestimmung von Metallen (Zn, Cd, Hg, Tl, Ag, Cu) und organischen N-Basen mit pharmazeutischer und biologischer Bedeutung (Vitamin B₁, Phenthiazin-, Dibenzazepin- und Pyrazolon-Derivate) verwendet¹³⁻¹⁴.

Die Zusammensetzung des $[Cr(NCS)_4(\text{Morph.})_2]^-$ wurde auf präparativen Wege untersucht. Es wurden 12 Ammoniumsalze aus der verd. alkohol. Lösung von $NH_4[Cr(NCS)_4(\text{Morph.})_2]$ durch Umsetzung mit den Chlorhydraten einiger aliphatischer und heterocyclischer Amine bzw. Alkaloide dargestellt. Ferner wurden Salze mit Metallionen und Kobalt(III)-Komplexen vom Hexammin-, Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-Typ in kristallinem Zustand erhalten und charakterisiert.

Mit Hilfe von thermogravimetrischen Untersuchungen konnten die thermischen Stabilitätsbereiche der neuen Komplexsalze bestimmt und Daten hinsichtlich des Mechanismus des Pyrolysenvorganges erhalten werden. *Krausz* und *Kovács*¹⁵ sowie *Boda* und Mitarb.¹⁶ haben festgestellt, daß bei der Thermolyse des Reineckesalzes und der Reineckate der N-Basen $Cr(NCS)_3$ und die Säure $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ als pyrolytische Abbauzwischenprodukte auftreten. *Várhelyi* und *Gănescu*¹⁷ haben gefunden, daß bei der Thermolyse von $Amin \cdot H \cdot [Cr(NCS)_4(\text{Benzylamin})_2]$ auch $[Cr(NCS)_3 \cdot \text{Benzylamin}]$ als labiles Zwischenprodukt entsteht.

Es ist wahrscheinlich, daß auch im Falle der Morpholinderivate in der ersten Phase der Thermolyse in einem endothermen Prozeß die Basen der äußeren Koordinationssphäre frei werden:



Die so entstandene freie Säure $H[Cr(NCS)_4(\text{Morph.})_2]$ zerfällt dann schnell nach der Gleichung:



In fester Phase kann auch das Additionsprodukt: $[\text{Cr}(\text{NCS})_3 \cdot \text{Morph.}]$ als Abbauzwischenprodukt auftreten.

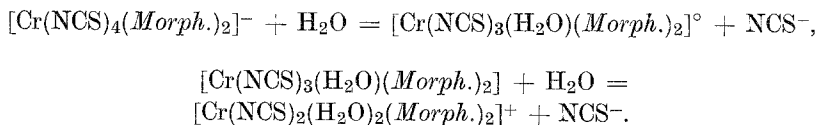
Wie aus den derivatographischen Kurven des $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ konnte die Bildung der freien Säure $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ auch mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen nicht bestätigt werden. Die stöchiometrisch ber. Säuremengen — mit „f“ bezeichnet — und der erste Knickpunkt der Thermogramme stehen nicht im Einklang. Der zweite Inflexionspunkt der thermogravimetrischen Kurven (um 320—400 °C) entspricht bei flüchtigeren äußeren Aminkomponenten dem Additionsprodukt $[\text{Cr}(\text{NCS})_3 \cdot \text{Morph.}]$, dessen thermischer Zerfall über $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ zu Cr_2O_3 führt. Der thermische Zerfall und die Oxydation der Abbauzwischenprodukte über 450 °C sind stark exotherme Vorgänge. Die Zersetzungstemperaturen liegen zwischen 150 und 200 °C.

Das Endprodukt der Thermolyse von $\text{Amin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ bzw. $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ ist in allen Fällen Cr_2O_3 . Der Rückstand der thermischen Zersetzung der Co(III)-Ammin-Komplexe ist ein Gemisch von $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, welches bei 910 °C in stöchiometrischen Verhältnissen entsteht.

Die Verbindungen: $\text{Amin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ mit farblosen N-Basen sind rotviolette, kristalline Substanzen. Ihre Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur ist hauptsächlich von der in der äußeren Koordinationssphäre gebundenen Aminkomponente bestimmt. Sie beträgt 10^{-3} bis 10^{-4} Mol/l.

Die Salze des $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]^-$ -Ions mit Silber, Quecksilber und Kobalt(III)-Amminen sind sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in apolaren organischen Lösungsmitteln, wie CCl_4 , CHCl_3 , C_6H_6 , Toluol, n-Hexan. In höheren aliphatischen Alkoholen lösen sie sich nur wenig. Die besten Lösungsmittel für diese Substanzen sind Ketone, wie Aceton, Acetylaceton, Methyläthylketon, ferner Essigester, Dimethylformamid und Pyridin.

In wäßr.-alkohol. Lösungen erleidet das $[\text{Cr}(\text{NCS})_4 \cdot (\text{Morph.})_2]^-$ -Ion weitgehende Hydrolyse nach den Gleichungen:



Die anfangs negative Farbreaktion mit Fe(III) auf freie NCS⁻-Ionen verstärkt sich mit der Zeit und die stark positive Fällungsreaktion von $[\text{Cr}(\text{NCS})_4 \cdot (\text{Morph.})_2]^-$ -Ionen mit den Chlorhydraten der Alkaloiden bleibt langsam aus.

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

Tabelle 1. *Neue Reineckesalz-Analoga vom Typ Amin · H[Cr(NCS)₄(Morph.)₂]*

Base	Ausb., %	Charakteristik	Analyse	
			Ber.	Gef.
Pyridin	68	hellrote, unregelm. Prismen	Cr 9,65 S 23,82	9,60 23,69
1,3,5-Collidin	66	hellrosa Nadelchen	Cr 9,09 S 22,44	8,94 22,35
2,6-Lutidin	70	große Tafeln, Prismen	Cr 9,17 S 22,64	9,22 22,49
Piperidin	65	rhomb. Platten	Cr 9,55 S 23,55	9,48 23,42
8-Hydroxychinolin	78	gelbrosa Nadeln	Cr 8,61 S 21,25	8,46 21,06
Dimethylamin	59	Aggregate aus hell- rosa Prismen	Cr 10,30 S 25,32	10,16 25,49
Trimethylamin	61	hellrosa, dünne Nadeln	Cr 10,03 S 27,42	9,94 24,59
Morpholin	69	rotviolett. mikrokrist.	Cr 9,91 S 23,47	9,79 23,36
Procain	82	rotviolett. Mikrokrist.	Cr 7,47 S 18,44	7,33 18,29
Papaverin	86	rotviolett. Mikrokrist.	Cr 6,51 S 16,06	6,44 15,97
Scopolamin	89	rotviolett. Mikrokrist.	Cr 6,81 S 16,82	6,86 16,72
Pilocarpin	85	rotviolett. Mikrokrist.	Cr 7,78 S 19,21	7,66 19,17

Experimenteller Teil

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$

In einem verschlossenen Erlenmeyerkolben werden 53 g (0,1 Mol) wasserfr. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ und 34,8 g (0,4 Mol) Morpholin innig vermischt und 4—5 Std. auf dem Wasserbad unter mehrmaligem Umschütteln erhitzt; um das dunkelrote Produkt von entstehendem KSCN und nicht umgesetztem $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ zu befreien, wird es nach Abkühlen mit Wasser behandelt. Der resultierende Brei wird in 500 ml Äthanol gelöst und zu

Tabelle 2. *Neue Salze der $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ -Säure mit Metallaminen und Metallen*

Base	Ausb., %	Charakteristik	Analyse, %		
			Ber.	Gef.	
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ 1 : 3*	52	gelbrosa Mikrokrist.	Co + 3 Cr		
			13,99	13,86	
$\text{Co}(\text{en})_3$ 1 : 3	55	gelbrosa Nadelchen	Co + 3 Cr		
			13,31	13,23	
$\text{Co}(\text{en})_2\text{ClPic.}^{**}$ 1 : 2	49	kl. rote Prismen	Co + 2 Cr		
			13,30	13,19	
$\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ 1 : 1	68	dünne hellrosa Nadeln	Co + Cr		
			15,66	15,61	
$\text{Co}(\text{BH})_2(\text{p-Tol.})_2$ 1 : 1	86	hexagon. braune Plättchen	Co + Cr		
			11,52	11,54	
$\text{Co}(\text{BH})_2(\text{p-Anisid.})_2$ 1 : 1	82	rotbraune, rhomboedr. Prismen	Co + Cr		
			11,15	11,06	
$\text{Co}(\text{BH})_2(\beta\text{-N})_2$ 1 : 1	89	rotbraune Prismen	Co + Cr		
			10,47	10,22	
$\text{Co}(\text{BH})_2\text{Py}_2$ 1 : 1	80	rotviolette Mikrokrist.	Co + Cr		
			12,23	12,09	
$\text{Co}(\text{DH})_2(2,2'\text{-Bipy})$ 1 : 1	78	rotbraune Mikrokrist.	Co + Cr		
			12,25	12,17	
$\text{Ag}[\text{Anion}]$	96	rotviolette Mikrokrist.	Cr	9,19	9,06
			Ag	18,75	18,64
			S	22,69	22,58
$\text{Hg}[\text{Anion}]_2$	98	braunrote Mikrokrist.	Cr	9,30	9,24
			Hg	17,94	17,86
			S	22,90	22,86

* Mol Base : Mol Anion.

 ** *Pic.* = α -Picolin, *Tol.* = Toluidin, *Anisid.* = Anisidin, $\beta\text{-N}$ = β -Naphthylamin, *Morph.* = Morpholin.

1,5—2,0 l gesätt. NH_4Cl -Lösung getropft. Das Ammoniumsalz erscheint nach einigen Minuten in hellroten Kristallen; Ausb. 60—70% d. Th.

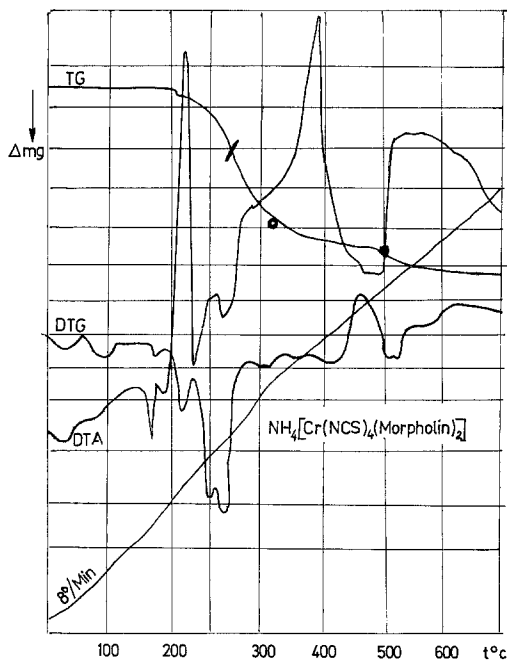
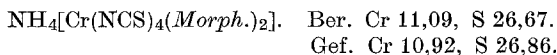


Abb. 1. Derivatographische Kurven des $\text{H}_4\text{N}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$. „/“ die ber. Menge $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$; „\” die ber. Menge $[\text{Cr}(\text{NCS})_3 \cdot \text{Morph.}]$; „●“ die ber. Menge $\text{Cr}(\text{NCS})_3$

Tabelle 3. UV-Spektraldaten von $\text{H}_4\text{N}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ und $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	nm	nm	nm	nm	nm
	log ϵ	log ϵ	log ϵ	log ϵ	log ϵ
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	550	450 ₁	380 ₁	310	240 ₁ 440
$\text{H}_4\text{N}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$	540	450	310	280	— —

Amin · $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$

20 mMol Amin und 10 ml konz. HCl werden behandelt und das entstehende Aminchlorhydrat in 80—100 ml Wasser verdünnt und eine Lösung von 10 mMol $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ in 15 ml Methanol zugesetzt. Nach 15—30 Min. Stehenlassen wird abgesaugt, mit 30proz. Äthanol gewaschen und bei Raumtemp. an der Luft getrocknet.

Derivate des $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]^-$ -Ions mit verschiedenen Kationen vom Hexammin-, Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-Typus

Je 3 mMol Kobalt(III)-amminsalze¹⁸⁻¹⁹ werden in 50–80 ml Wasser gelöst und mit 3 mMol $\text{H}_4\text{N}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ in 50 ml Methanol behandelt. Die kristallinen Niederschläge werden nach 15–30 Min. abfiltriert und mit 30proz. Äthanol gewaschen.

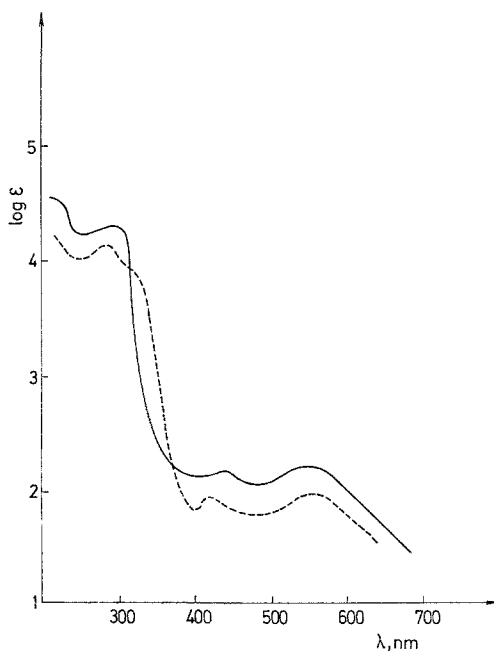


Abb. 2. Absorptionsspektrum von: — $\text{H}_4\text{N}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$;
 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{Amin})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$. Allgemeine Darstellungsmethode

Ein Gemisch aus einer Lösung von 6 mMol Dimethylglyoxim und 9 mMol (aromatisches oder heterocyclisches Amin) in 70 ml Äthanol und 3 mMol $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Wasser wird auf dem Wasserbad mit einem starken Luftstrom 2–3 Stdn. oxidiert²⁰; dann wird filtriert und mit 3 mMol $\text{H}_4\text{N}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ in 50 ml Methanol gefällt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden wie oben aufgearbeitet.

Silber- und Quecksilberderivate werden mit überschüss. 1proz. AgNO_3 - bzw. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung erhalten. Die Formeln, die Ausbeuten, die Beschreibung und die Analysendaten sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Der Chromgehalt der Proben wurde auf jodatometrischem Wege, der Thiocyanatgehalt gravimetrisch als BaSO_4 und die Summe des Kobalts und Chroms als $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ gravimetrisch bestimmt.

Die derivatographischen Messungen wurden mit einem Derivatograph M.O.M. mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $8^\circ/\text{min}$ durchgeführt. Es wurden annähernd 100 mg Substanz zur Pyrolyse verwendet, Abb. 1.

Spektrophotometrische Untersuchungen. Die Lichtabsorption von $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ wurde in Äthanol gemessen. Die Absorptionsspektren zeigen 4 Maxima (Tab. 3).

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, verursacht der Austausch von zwei NCS-Gruppen im $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ mit Morpholin eine Verschiebung der Absorptionsbande im sichtbaren Bereich nach kürzeren Wellenlängen.

Das IR-Spektrum von $\text{H}_4\text{N}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ wurde als KBr-Preßling mit einem UR-Spektrophotometer (Carl Zeiss, Jena) gemessen, Abb. 3.

Von *Chamberlain* und *Bailar*²¹ sowie *Fujita* und Mitarb.²² wurde festgestellt, daß die $\nu\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der NCS-

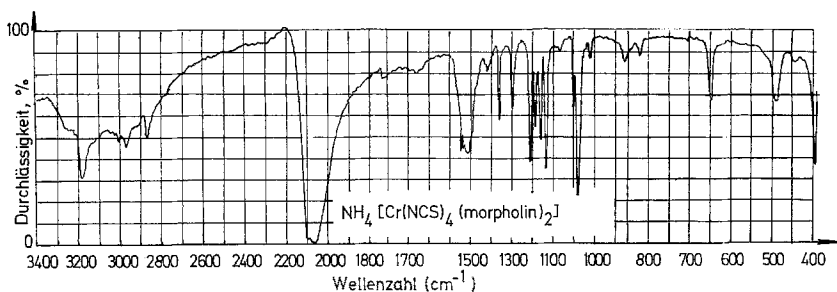


Abb. 3. Ultrarotspektrum von $\text{H}_4\text{N}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$

Gruppe den Rhodanato-kobalt(III)-Komplexen um 2110—2140 cm^{-1} und die entsprechenden $\nu\text{C}=\text{S}$ -Valenzschwingungsfrequenzen bei 760 bis 810 cm^{-1} auftreten.

Bei einigen klassischen Rhodanat-chrom(III)-Komplexen, wie z. B. $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3$, sind diese Frequenzen bei niedrigeren Werten um 2060—2080 cm^{-1} bzw. um 730—750 cm^{-1} erkennbar. Diese Verschiebung nach niedrigeren Werten zeigt die Steigerung des kovalenten Charakters der $M-\text{NCS}$ -Bindung von Co(III) nach Cr(III) an. Bei $\text{H}_4\text{N}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morph.})_2]$ erscheinen die $\nu\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen um 2095 cm^{-1} und die $\nu\text{C}=\text{S}$ -Frequenzen bei 708—710 cm^{-1} ; dies ist ein direkter Beweis für den kovalenten Charakter der $\text{Cr}-\text{NCS}$ -Bindung. In diesem Spektrum liegen die $\text{N}-\text{H}$ -Valenzschwingungsfrequenzen des Morpholins bei 3195 cm^{-1} .

Die Verschiebung gegenüber dem freien, nichtkoordinierten Amin beträgt etwa 150—200 cm^{-1} . Die $\text{Cr}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Bindung hat also kovalenten Charakter.

Literatur

¹ J. Roessler, Ann. Chem. **141**, 189 (1867).

² R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim. **11**, 473 (1966).

- ³ R. Ripan, Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Rev. Roumaine Chim. **11**, 717 (1966).
- ⁴ R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim. **11**, 1051 (1966).
- ⁵ R. Ripan, Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Rev. Roumaine Chim. **11**, 1057 (1966).
- ⁶ P. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4303 (1901).
- ⁷ P. Pfeiffer und B. Werdelmann, Z. anorg. Chem. **263**, 31 (1950).
- ⁸ M. Bergmann, J. Biol. Chem. **110**, 465 (1935).
- ⁹ Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Mh. Chem. **98**, 472 (1967).
- ¹⁰ R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Z. anorg. Chem. **357**, 140 (1968).
- ¹¹ J. Meisenheimer und E. Kinderlen, Ann. Chem. **438**, 217 (1924).
- ¹² I. Gănescu, D. Oprescu und Cs. Várhelyi, Mh. Chem. **105**, 525 (1974).
- ¹³ I. Gănescu, A. Popescu und M. Cioică, Chem. Analit. [Warszawa] **17**, 1169 (1972).
- ¹⁴ I. Gănescu, D. Oprescu, A. Popescu und Cs. Várhelyi, Chim. Anal. [Bucureşti] **2**, 52 (1972).
- ¹⁵ P. J. Krausz und J. Kovacs, Ann. Univ. Sci. Budapest Sect. Chim. **4**, 37 (1962).
- ¹⁶ G. Boda, Cs. Várhelyi und A. Mostis, Stud. Univ. Babeş-Bolyai **10**, 63 (1965).
- ¹⁷ I. Gănescu, A. Popescu und M. Proteasa, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **36**, 3088 (1971).
- ¹⁸ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Bd., 2. Aufl., S. 1334. Stuttgart: Enke. 1962.
- ¹⁹ A. Werner, Ann. Chem. **386**, 1 (1912).
- ²⁰ Cs. Várhelyi und S. Kövendí, J. prakt. Chem. **34**, 209 (1966).
- ²¹ M. Chamberlain und C. J. Bailar, J. Amer. Chem. **81**, 6412 (1959).
- ²² F. Fujita, K. Nakamoto und M. Kobayashi, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3295 (1956).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. I. Gănescu
Facultatea de Stiințe
Calea București 165
Craiova
Rumänien