

Als wichtiges Argument für die Formel I sieht Decker die Existenzfähigkeit des Dampfes an¹⁾. Es ist nun ein merkwürdiger Zufall, dass man gerade für den Dampf diese Formel als unzutreffend beweisen kann.

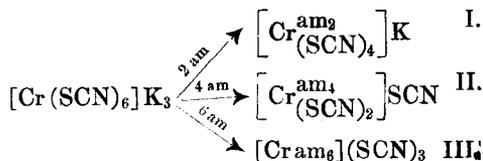
Ueberträgt man die bei Benzolderivaten gemachten Erfahrungen und schreibt den Stoffen mit blauleuchtenden Dämpfen die Dewar'sche Formel zu, so ergibt sich für den Ring der Pyridone die Riedel'sche Formel.

Stuttgart, den 19. März 1903. Techn. Hochschule, Laboratorium f. allgem. Chemie.

206. P. Pfeiffer und M. Haimann: Tripropylendiamin-chromsalze.

(Eingegangen am 26. März 1903.)

Als der Eine von uns vor Kurzem versuchte²⁾, das complexe Salz $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]\text{K}_3$ experimentell mit den Chromiaken zu verknüpfen, und zu diesem Zwecke Aethylendiamin (en) auf diesen Körper einwirken liess, erhielt er in guter Ausbeute das Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid, $[\text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_2]\text{SCN}$. Die Bildung von Triäthylendiaminchromrhodanid (Luteosalz), $[\text{Cren}_3](\text{SCN})_3$, erfolgte nur in sehr geringem Betrage. Wesentlich anders verläuft die Reaction bei Ersatz des Aethylendiamins durch sein Homologes, das 1.2-Propylendiamin (pn); es entsteht dann als Hauptproduct, in einer Ausbeute von 80 pCt., Tripropylendiaminchromrhodanid, $[\text{Crpn}_3](\text{SCN})_3$, sodass also von den drei Reactionen:



nummehr II und III verwirklicht sind.

Nach dieser Methode sind die Tripropylendiaminchromsalze leicht zugänglich; ausserdem lassen sie sich, wie schon früher³⁾ kurz berichtet, aus Chromchloridpyridin, $\text{CrCl}_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3$, durch Erwärmen

1) Decker, Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 266 [1900].

2) Diese Berichte 34, 4303 [1901].

3) Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 298.

mit Propylendiamin gewinnen, analog der Bildungsweise der Luteo-äthylendiaminchromsalze ¹⁾).

Analysirt und genauer untersucht wurden das Jodid, Rhodanid, Chromicyanid, Kobalticyanid und Chromirhodanid der neuen Salzreihe. Sie sind sämmtlich gut krystallisirt und mit Ausnahme des Chromirhodanids, welches chokoladenfarben ist, gelb gefärbt. In Farbe und chemischen Eigenschaften gleichen sie durchaus den analogen Aethylendiaminkörpern, nur sind sie im Allgemeinen leichter löslich und kleiner krystallisirt.

Gemäss der angegebenen Constitutionsformel der Propylendiaminsalze, $[\text{Crpn}_3]\text{X}_3$, welche weitgehende Dissociation in wässriger Lösung in die Ionen $[\text{Crpn}_3]^{+++} + 3\text{X}^-$ voraussetzt, verhalten sich sämmtliche negative Reste als Ionen, wie namentlich durch Fällung des Rhodanids in frisch bereiteter Lösung mit Silbernitrat bei 0° nachgewiesen werden konnte; hiermit in Uebereinstimmung werden beim doppelten Umsatz des Jodids mit $(\text{SCN})\text{K}$, $[\text{CoCy}_6]\text{K}_3$; $[\text{CrCy}_6]\text{K}_3$ und $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]\text{K}_3$ alle drei Jodatome durch die betreffenden negativen Reste ersetzt.

Ferner wurden Versuche angestellt, um mit Trimethylen-, Tetramethylen- und Pentamethylen-Diamin Chromiake zu gewinnen und dabei folgende vorläufige Resultate erhalten. Im Gegensatz zum 1.2-Propylendiamin giebt das isomere (käufliche) Trimethylendiamin mit Chromchloridpyridin unter ganz analogen Bedingungen kein Luteosalz, sondern eine rothe, in Wasser leicht lösliche Masse, aus der sich aber bisher nichts Einheitliches, Krystallisirtes isoliren liess. Tetramethylen- und Pentamethylen-Diamin erzeugen in Wasser unlösliche, grauviolette Körper; speciell beim Tetramethylendiamin ergab die Analyse des gereinigten Productes, dass in demselben auf ein Chromatom ein Atom Chlor und ein Molekül Diamin kommt, und die Verbindung daher wahrscheinlich in die Klasse der basischen Diaminsalze gehört. Berücksichtigt man, dass nach den Wernerschen Constitutionsformeln der Luteosalze von Diaminen in denselben drei Ringsysteme, bestehend aus Kohlenstoffatomen, zwei Stickstoffatomen und einem Kobaltatom, vorhanden sind, in den Verbindungen mit Aethylendiamin und Propylendiamin speciell Fünfringe, so liegt es nahe, die Nichtbildung von Luteosalzen in den letzten Beispielen auf sterische Ursachen zurückzuführen.

Experimentelles.

1. Tripropylendiaminchromjodid, $[\text{Crpn}_3]\text{J}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

a) 7.5 g Chromchloridpyridin werden in einem Kölbchen mit Steigrohr mit 6 g Propylendiaminmonohydrat so lange auf dem Wasser-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 286.

bade erhitzt, bis eine gleichmässig gelbrothe Masse entstanden ist, auf der sich eine Schicht Pyridin befindet. Letztere wird abgegossen und dann die zurückbleibende Masse in möglichst wenig Wasser gelöst. Die gelbroth gefärbte Lösung enthält als Hauptproduct Luteochlorid, welches aber wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser nur schwierig rein isolirt werden kann. Man führt deshalb das Chlorid direct in das zugehörige Jodid über, indem man die Lösung mit Jodkalium versetzt, worauf das Jodid als fein krystallinischer, gelber Niederschlag ausfällt. Aus Wasser, unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt, erscheint es in kleinen, gelben Nadeln. Die Ausbeute beträgt etwa 4.7 g an reinem Jodid, also 36 pCt. der berechneten Menge, bezogen auf Chromchloridpyridin.

b) Das aus Chromrhodanidrhodankalium mit Propylendiamin gewonnene Rhodanid (siehe weiter unten) wird in Wasser gelöst und dann mittels Jodkalium das Jodid gefällt.

Das Jodid ist mit gelber Farbe gut löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton, Eisessig, Chloroform. Setzt man zu einer wässrigen Lösung des Jodids Jod, gelöst in Jodkalium, so bildet sich ein dicker, brauner Niederschlag. Löst man diesen unter Erwärmen in Wasser, so erscheinen beim Erkalten und Verdunsten braune, glänzende Nadeln. Leitet man Salzsäuregas unter guter Kühlung in eine concentrirte Jodidlösung, so entsteht ein gelber Niederschlag, vielleicht das Chlorid darstellend, der aber zur weiteren Untersuchung nicht einlud. Wird die Lösung des Jodids mit der äquivalenten Menge Silbernitrat versetzt und dann vom gebildeten Jodsilber abfiltrirt, so erhält man eine gelbe Lösung des Luteonitrats, aus der aber, im Gegensatz zum Verhalten des Aethyldiaminkörpers, mit Alkohol kein Niederschlag ausfällt.

Die üblichen Reagentien geben mit einer wässrigen Jodidlösung, die in 12 ccm Wasser 0.5 g Jodid enthält, folgende Reactionen:

Concentrirte Kalilauge. Keine Veränderung, erst beim Kochen fällt ein grüner Niederschlag aus; die Lösung wird dann farblos.

Silberoxyd (feucht). Beim Schütteln entsteht zunächst eine stark alkalisch reagirende Lösung, während sich gleichzeitig das Silberoxyd in gelbes Silberjodid verwandelt; nach kurzer Zeit jedoch färbt sich die ganze Masse schwarz, und das Reagensglas überzieht sich mit einem schönen Silberspiegel.

Pikrinsäurelösung ruft einen gelben, in Wasser schwer löslichen Niederschlag hervor, der beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpufft.

(MnO₄)K. Brauner Niederschlag; die Farbe des Permanganats verschwindet.

$(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2\text{K}_2$. Erzeugt, in geringer Menge zugesetzt, einen dicken, gelben Niederschlag, der bei Zusatz von überschüssigem Bichromat wieder verschwindet.

$[\text{FeCy}_6]\text{K}_3$. Kleine Mengen eines feinen, grünen Niederschlags.

$[\text{CrCy}_6]\text{K}_3$, $[\text{CoCy}_6]\text{K}_3$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]\text{K}_3$. In Wasser unlösliche, krystallinische Niederschläge (siehe weiter unten).

SCNK. Gelber, krystallinischer Niederschlag des Luteorhodanids.

$[\text{Fe}_{\text{NO}}^{\text{Cy}_5}]\text{Na}_2$, $[\text{NiCy}_4]\text{K}_2$, $[\text{FeCy}_6]\text{K}_4$, $[\text{CrO}_4]\text{K}_2$, $[\text{S}_2\text{O}_3]\text{Na}_2$, CyK ,

concentrirte Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoff-Säure geben keine Niederschläge.

Analyse der bei 120° getrockneten Substanz $\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{J}_3\text{Cr}$.

0.2114 g Sbst.: 0.0251 g Cr_2O_3 . — 0.1539 g Sbst.: 0.0187 g Cr_2O_3 . — 0.5066 g Sbst.: 0.0592 g Cr_2O_3 . — 0.0980 g Sbst.: 0.1056 g AgJ. — 0.1500 g Sbst.: 0.1614 g AgJ. — 0.1036 g Sbst.: 0.0643 g CO_2 . — 0.0786 g Sbst.: 0.0474 g CO_2 , 0.033 g H_2O . — 0.1614 g Sbst.: 19 ccm N (21° , 731 mm). — 0.1317 g Sbst.: 15.6 ccm N (20° , 731 mm).

Ber. Cr 7.95, J 58.08, N 12.86, C 16.48, H 4.62.
Gef. » 8.13, 8.32, 8.00, » 58.22, 58.14, » 12.86, 13.00, » 16.92, 16.45, » 4.68.

Wasser-Best. 0.5212 g Sbst. verloren bei 100 – 120° 0.0146 g H_2O .

H_2O -Verlust gefunden 2.8 pCt.: berechnet für $[\text{Crpn}_3]\text{J}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 2.7 pCt.

Molekulargewichts-Best. in Wasser. 0.3981 g wasserfreie Sbst. in 27.2 ccm Wasser: Gefrierpunkterniedrigung 0.128° . Gef. Mol.-Gewicht 211. — 0.6566 g wasserfreie Sbst. in 27.2 ccm Wasser: Gefrierpunkterniedrigung 0.201° . Gef. Mol.-Gewicht 222.

Hiernach ist das Jodid in wässriger Lösung weitgehend dissociirt; das gefundene Molekulargewicht ist etwa $\frac{1}{3}$ des für $[\text{Crpn}_3]\text{J}_3$ berechneten (655). Vollständiger Dissociation würde $\frac{1}{4}$ des normalen Mol.-Gewichts entsprechen. Analoge Werthe hat der Eine von uns¹⁾ für die Dissociation von $[\text{Cren}_3]\text{Br}_3$ gefunden.

2. Tripropylendiaminchromrhodanid, $[\text{Crpn}_3](\text{SCN})_3$.

a) Rohes Jodid wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Rhodankalium versetzt; es scheidet sich dann ein dicker, gelber Brei aus, welcher abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus schwach erwärmtem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält so aus 4.5 g Jodid etwa 1.5 g reines Rhodanid in Form gelber, glänzender Krystalle.

b) 4 g entwässertes Chromrhodanidrhodankalium werden mit 2.4 g Propylendiaminmonohydrat (Mol.-Verhältniss $1:3\frac{1}{3}$) etwa 8 Stunden lang in einem Kölbchen, welches in einem Wasserbade sich befindet, auf 80° erwärmt. Versetzt man dann die gebildete, röthlich gelbe Masse mit wenig Wasser, so entstehen eine roth gefärbte Lösung und

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 29, 135 [1901].

ein gelber Rückstand. Letzterer ist fast reines Luteorhodanid, von dem so 2.8 g gewonnen wurden. Um dasselbe von einer geringen Menge eines beigemischten, rosarothem Körpers zu befreien, wird es mit Wasser schwach erwärmt, wodurch das Rhodanid in Lösung geht, während die rosaroth Substanz als unlöslich zurückbleibt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt dann reines Luteorhodanid aus. Wird bei diesem Prozesse weniger Propylendiamin angewandt als oben angegeben, so sinkt die Ausbeute an Luteosalz erheblich auf Kosten der rosarothem Substanz. Stellt man das Reaktionskölbchen auf's Wasserbad, so ist die Ausbeute, bedingt durch das ungleichmässige Erwärmen des Reaktionsgemisches, ebenfalls erheblich schlechter.

Tripopylendiaminchromrhodanid, ein in Wasser gut löslicher Körper, krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadelchen, die an der Luft beständig sind. Sie sind unlöslich in Pyridin und sonstigen organischen Lösungsmitteln; erwärmt man sie auf 100—120°, so färben sie sich roth, nehmen jedoch beim Abkühlen wieder ihre ursprüngliche Farbe an. Die gelbe, schwach alkalisch reagirende, wässrige Lösung des Rhodanids färbt sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade tiefroth und behält diese Farbe auch bei längerer Erwärmung bei. Im directen Sonnenlicht wird die Lösung ebenfalls roth gefärbt. Wird das Rhodanid in eiskaltes Wasser eingetragen und dann sofort Silbernitrat zugegeben, so tritt sofortige Fällung sämmtlicher Rhodanreste ein, sie haben also Ionen-Charakter.

Analyse der bei 120° getrockneten oder exsiccatorrocknen Substanz; das lufttrockne Rhodanid besitzt einen geringen Wassergehalt, der aber auf keine bestimmte Formel bezogen werden kann.

1. 0.1756 g Sbst.: 0.0300 g Cr₂O₃. — 0.1315 g Sbst.: 0.0277 g Cr₂O₃*). —
 2. 0.1176 g Sbst.: 0.1315 g AgSCN; 0.1287 g Sbst.: 0.1426 g AgSCN. —
 0.0929 g Sbst.: 0.1046 g AgSCN*).

3. 0.2098 g Sbst.: 53.8 ccm N (21°, 724 mm). — 0.1497 g Sbst.: 38 ccm N (22°, 724 mm).

4. 0.0871 g Sbst.: 0.1032 g CO₂, 0.0518 g H₂O.

C₁₂H₃₀N₉S₃Cr¹⁾.

Ber. Cr 11.61, SCN 38.83, N 28.15, C 32.07, H 6.75.
 Gef. » 11.70, 11.82*), » 38.78, 39.14, 39.41*), » 27.81, 27.72, » 32.31, » 6.61.

Mol.-Gew.-Best. in Wasser:

0.2288 g wasserfreie Sbst. in 25.4 ccm Wasser, Gefrierp.-Erniedr. 0.108°.
 Gef. Mol. 154.

0.4094 » » » » 25.4 » » Gefrierp.-Erniedr. 0.187°.
 Gef. Mol. 159.

0.4030 » » » » 25.6 » » Gefrierp.-Erniedr. 0.174°.
 Gef. Mol. 167.

1) Die Analysen rühren, mit Ausnahme der mit einem *) versehenen, von einer Substanzprobe her, gewonnen aus CrCl₃Py₃ + pn.

Das gefundene Mol.-Gew. ist etwa $\frac{1}{3}$ des nach der Formel $[\text{Crpn}_3](\text{SCN})_3$ berechneten (449), sodass die Dissociationsverhältnisse analog wie beim Jodid liegen.

3. Hexacyanochromisaures Salz $[\text{Crpn}_3][\text{CrCy}_6]$.

Versetzt man eine Lösung von 1.7 g Jodid mit 1 g Chromicyanalkalium, so entsteht sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag in einer Ausbeute von etwa 0.9 g. Wie die Analyse zeigt, liegt hier das Chromicyanid des Tripropylendiaminchroms vor. Es ist unlöslich in Wasser; Erhitzen bis 140° bewirkt keine Zersetzung.

Analyse des über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Productes. Die Substanz besass einen Wassergehalt von etwa 1.5 pCt., entsprechend $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

1. 0.1213 g Sbst.: 0.0380 g Cr_2O_3 . — 0.1231 g Sbst.: 0.0389 g Cr_2O_3 .
2. 0.1710 g Sbst.: 54 ccm N (19° , 728 mm). — 0.2106 g Sbst.: 66.6 ccm N (22° , 729 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{Cr}_2$. Ber. Cr 21.57, N 34.88.
Gef. » 21.45, 21.63, » 34.73, 34.67.

4. Hexacyanokobaltisaures Salz, $[\text{Crpn}_3][\text{CoCy}_6]$.

1.25 g Jodid werden in seiner wässrigen Lösung mit 1.2 g Kobalticyanalkalium gefällt; der gelbe, krystallinische Niederschlag (0.67 g) wird mit Wasser ausgewaschen und auf der Thonplatte getrocknet. Das Kobalticyanid ist wie das Chromicyanid unlöslich in Wasser; beim Erwärmen auf 120° färbt es sich dunkler, nimmt aber bei gewöhnlicher Temperatur die ursprüngliche Farbe wieder an.

Analyse des über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Productes. Die Substanz besass einen Wassergehalt von etwa 8.6 pCt., entsprechend $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

1. 0.1000 g Sbst.: 0.0320 g ($\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$).
2. 0.0964 g Sbst.: 29.8 ccm N (19° , 736 mm). — 0.1600 g Sbst.: 50.4 ccm N (20° , 731 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{CrCo}$. Ber. (Cr, Co) 22.68, N 34.39.
Gef. » 22.73, » 34.34, 34.57.

5. Hexarhodanatochromisaures Salz, $[\text{Crpn}_3][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$.

Reines Jodid wird in Wasser gelöst und dann Chromrhodanidrhodanalkalium zugegeben. Es entsteht ein chocoladefarbener, fein krystallinischer Niederschlag und zwar aus 0.57 g Jodid etwa 0.56 g exsiccatorrocknes Product.

Das Chromirhodanid ist in Wasser unlöslich; längere Zeit mit Wasser gekocht, geht es unter Zersetzung mit tiefrother Farbe in Lösung. Wird es auf 120° erhitzt, so färbt es sich roth; diese Farbe

behält es nunmehr auch bei gewöhnlicher Temperatur bei, im Gegensatz zum Rhodanid und Kobaltcyanid. Die hierbei vor sich gehende Umlagerung wird noch näher studirt.

Analyse des über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Productes; das lufttrockne besass einen Wassergehalt von 4.4 pCt.

1. 0.1313 g Sbst.: 0.0295 g Cr_2O_3 . — 0.1408 g Sbst.: 0.0315 g Cr_2O_3 . —

2. 0.1280 g Sbst.: 28.8 ccm N (19°, 728 mm). — 0.1592 g Sbst.: 35.9 ccm N (19°, 728 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{S}_6\text{Cr}_2$. Ber. Cr 15.41, N 24.95.

Gef. » 15.33, 15.32, » 24.70, 24.76.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium. März 1903.

207. C. Harries: Zur Kenntniss des β -Nitrosoisopropylacetons.

(Eingegangen am 21. März 1903.)

Im letzten Hefte der Berichte haben Bamberger und Seligman¹⁾ über das β -Nitrosoisopropylaceton eine eingehende Beschreibung veröffentlicht. Ich habe über diesen Körper, obwohl $4\frac{1}{2}$ Jahre seit der ersten²⁾ Publication verfloßen sind, bisher nichts Genaueres berichten wollen, weil sich noch die Untersuchungen des Hrn. Piloty vor Kurzem auf ähnlichem Gebiet bewegten.

Zur Ergänzung der oben citirten Abhandlung will ich jetzt einige Constanten dieses nach meiner Methode leicht zugänglichen Körpers mittheilen, die früher schon von mir festgestellt wurden.

Das β -Nitrosoisopropylaceton kommt wie alle wahren Nitrosokörper³⁾ in zwei Modificationen vor, der festen, dimolekularen und der flüssigen, blau gefärbten, monomolekularen Form. Erstere ist nicht flüchtig, geruchlos, Letztere sehr flüchtig, von stechendem Geruch.

Das feste Product schmilzt bei 75—76°, geht dabei in die monomolekulare Form über und siedet als solche unter 765 mm Druck bei 155—156° — bei 157—158° corr. nach Brombenzol —; es destillirt als tiefblaue Flüssigkeit, die merkwürdiger Weise beim Abkühlen Gasblasen entwickelt und dann unter Grünfärbung nicht wieder vollständig erstarrt. Bei der Destillation findet also augenscheinlich eine Zersetzung statt. Dies beobachtet man aber nicht bei im Vacuum gekochten Präparaten. Das feste Product schmilzt erst und siedet dann unter 10—11 mm Druck bei 59—60° als tiefblaue Flüssigkeit, welche sich oft mehrere Stunden in dieser Form erhält und ganz

¹⁾ Diese Berichte 36, 695 [1903].

²⁾ Harries und Jablonski, diese Berichte 31, 1379 [1898].

³⁾ Piloty, diese Berichte 31, 452 [1898].