

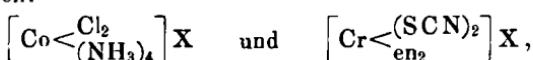
kologische Wirksamkeit einer Substanz von der stereochemischen Configuration, die Art der pharmakologischen Wirkungen¹⁾ dagegen mehr von der chemischen Constitution abhängig sind.

Wenn wir von dem Ausbleiben der Muskelstarre nach 6-Oxypurin und des Tetanus nach 8-Oxypurin absehen, da diese Abweichungen, wie oben erwähnt, wahrscheinlich durch besondere Resorptionsverhältnisse bedingt sind, so hat sich in allen übrigen Fällen ergeben, dass durch den Eintritt von Sauerstoff und von Alkylgruppen in den Purinkern nur die Wirksamkeit im Allgemeinen und das gegenseitige Stärkeverhältniss der verschiedenen Wirkungen verändert wird. Eine Gesetzmässigkeit in der Beeinflussung dieser Verhältnisse durch die Anzahl und die Stellung der Sauerstoffatome und der Alkylgruppen im Molekül lässt sich aber nicht erkennen. Es bleibt sogar zweifelhaft, ob bei einer solchen Veränderung der gegenseitigen Stärke der Wirkung die eine abgeschwächt wird und die andere deshalb schärfer hervortritt, oder ob es sich um eine direkte Verstärkung der in den Vordergrund tretenden Wirkung handelt. Auch hier spielen vielleicht die Resorptionsverhältnisse in dem oben angegebenen Sinne eine hervorragende Rolle.

396. P. Pfeiffer: Ueber die Existenz des Trichlorotriaquochroms.

(Eingeg. am 12. Juli 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

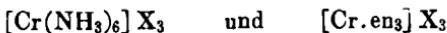
Wie Werner vor Kurzem experimentell bewiesen hat²⁾, müssen dem Chromchloridtetrahydrat, $\text{CrCl}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$, und dem graublauen Hexahydrat, $\text{CrCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$, die Formeln $[\text{Cr} < \text{Cl}_2 \text{ } (\text{OH}_2)_4] \text{Cl}$ resp. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6] \text{Cl}_3$ zuertheilt werden, indem ersteres Salz in seiner Zusammensetzung und seinen Dissociationsverhältnissen vollständig den Diacidosalzen:



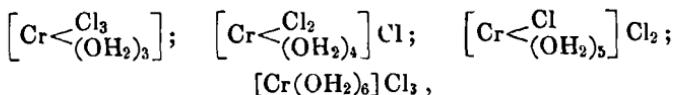
¹⁾ Die Pharmakologie ist die Wissenschaft, welche zur Erforschung gewisser Verhältnisse der Lebensvorgänge mit chemischen Agentien am lebenden Organismus physiologische Reactionen ausführt. Die durch solche Reactionen hervorgerufenen Veränderungen der normalen oder physiologischen Zustände und Vorgänge im Organismus kann man zum Unterschiede von den physiologischen Wirkungen, z. B. der Nahrungsstoffe, als pharmakologische Wirkungen bezeichnen.

²⁾ Diese Berichte 34, 1579 [1901].

Letzteres den Luteo- oder Hexamin-Salzen:



entspricht. In der nach der Werner'schen Theorie der Molekülverbindungen zu erwartenden Reihe der einfachsten Chromchloridhydrate:



fehlen demnach noch die Triaquo- und die Pentaquo-Salze.

Im Folgenden soll nun der Beweis erbracht werden, dass das erste Glied der obigen Reihe, das Trichlorotriaquochrom: $\left[\text{Cr} < \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{OH}_2)_3 \end{smallmatrix} \right]$ ebenfalls existenzfähig erscheint.

Vor Kurzem habe ich ein gelbbraunes Doppelsalz des Chromchlorids beschrieben¹⁾, dem nach der Analyse die Formel



zukommt. Diese Zusammensetzung erscheint um so auffallender, als die bekannten Chromchloriddoppelsalze (mit Rb, Cs, K, Li) entweder 1 Mol. Wasser oder deren vier besitzen und im ersten Falle roth, im letzteren grün gefärbt sind. Während Werner nun für die rothen Doppelsalze mit einem Molekül Wasser in seiner oben erwähnten Abhandlung die Formel $\left[\text{Cr} < \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right] \text{Me}_2$ beweist (es konnte in einem Falle nachgewiesen werden, dass primär in wässriger Lösung kein Chloratom als Ion abdissociirt), sie also in Parallele stellt mit der Hofmann'schen blauvioletten Prussidverbindung $\left[\text{Fe} < \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{C}_5 \end{smallmatrix} \right] \text{Na}_2$ ²⁾, nimmt er in Betreff der grünen Salze an, dass dieselben ein Additionsproduct von 2 Molekülen ClMe an das Dichlorotetraquochromchlorid darstellen: $\left[\text{Cr} < \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl} + 2 \text{ClMe}$.

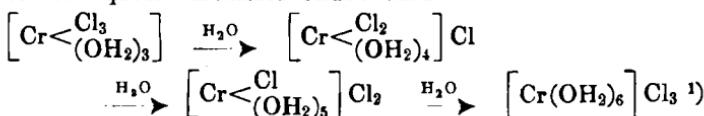
Ueberträgt man Werner's Anschauung auf das gelbbraune Salz, so erhält man für dasselbe die Formel $\left[\text{Cr} < \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{OH}_2)_3 \end{smallmatrix} \right] + 2 \text{ClHPy}$, wonach also eine Anlagerung von salzaurem Pyridin an Trichlorotriaquochrom vorliegt.

Entspricht diese Constitution dem thatlichen Verhalten des Körpers, so müssen wir erwarten, dass in wässriger Lösung primär Spaltung in $\left[\text{Cr} < \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{OH}_2)_3 \end{smallmatrix} \right]$ und PyHCl stattfindet, welch' letztere Verbindung natürlich sofort in die Ionen $(\text{PyH})^+ + \text{Cl}^-$ zerfallen wird;

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chemie 24, 284 [1900].

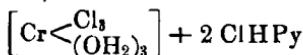
²⁾ Ann. d. Chem. 312, 18 [1899].

mit anderen Worten, wir haben dann in der wässrigen Lösung die Existenz des gesuchten Hydrats $[\text{Cr} < \text{Cl}_3 \text{ } (\text{OH}_2)_3]$ anzunehmen. Vergegenwärtigt man sich nun, dass nach Werner und Gubser das Dichlorosalz, $[\text{Cr} < \text{Cl}_2 \text{ } (\text{OH}_2)_4] \text{Cl}$, in wässriger Lösung schon bei 0° langsam unter Wasseraufnahme in $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6] \text{Cl}_3$ übergeht, so ist eine ähnliche Einschiebung von Wassermolekülen in noch erhöhtem Maasse bei der Trichloroverbindung zu erwarten, indem sich daraus zunächst das Dichlorotetraquochromchlorid bilden wird:

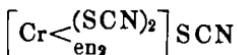


$[\text{Cr} < \text{Cl}_3 \text{ } (\text{OH}_2)_3]$ wird demnach nur vorübergehend in Lösung beständig sein können. Auf folgendem Wege glaube ich jedoch die primäre Existenz dieses Körpers zum wenigsten sehr wahrscheinlich gemacht zu haben, und damit auch das aufgestellte Constitutions-schema des gelbbraunen Salzes.

Nach den obigen Auseinandersetzungen sind in der wässrigen Lösung des Doppelsalzes, falls man ihm die Formel

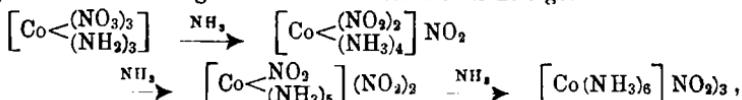


zuertheilt, primär nur 2 Chloratome als Ionen vorhanden, während die übrigen 3 Chloratome Bestandtheile des Complexes $[\text{Cr} < \text{Cl}_3 \text{ } (\text{OH}_2)_3]$ sind und ähnlich wie etwa die beiden intraradicalen SCN-Gruppen in

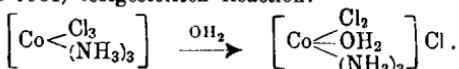


oder das intraradikale Chloratom in $[\text{Cr} < \text{Cl} \text{ } (\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_2$ nicht als Ionen wirken können, wenigstens solange diese Verbindung als solche existiert. Danach darf mit Silbernitrat im ersten Augenblick nur $\frac{2}{3}$ der vorhandenen Chlormenge ausgefällt werden. Diesbezügliche Versuche wurden zunächst ausgeführt und zwar nach den Angaben von

¹⁾ Eine derartige Einwirkung des Wassers findet ihre vollständige Analogie in der von Jörgensen untersuchten Reactionsfolge:



oder etwa in der von Werner und Bindschedler (Bindschedler, Dissertation, Zürich 1901) festgestellten Reaction:



Werner und Gubser bei 0° in stark salpetersaurer Lösung; doch konnte, wohl infolge zu schneller Hydratisirung des Triaquocomplexes, kein eindeutiges Resultat erhalten werden. Daraufhin schlug ich folgende Versuchsanordnung ein:

Eine wässrige Silbernitratlösung (etwa 30 ccm) von bekanntem Gehalt wurde mit etwa 10 Tropfen Salpetersäure versetzt und auf 0° abgekühlt. Zu dieser Lösung gab ich dann in einem bestimmten Zeitmoment das abgewogene Doppelsalz (est ist in Wasser schnell und leicht löslich) und rührte mit einem Glasstab gleichmässig und schnell um. Die Zeit wurde nun notirt, bis zu welcher sich der Chlorsilberniederschlag vollständig zusammengeballt hatte und Klärung der Flüssigkeit eingetreten war. Hierbei stellte sich heraus, dass, solange die Silbernitratmenge höchstens im Stande war, 2–2.1 Atome Chlor des Doppelsalzes auszufällen, die Klärung der Flüssigkeit fast momentan erfolgte (in etwa 10 Secunden). Entsprach die Silbernitratmenge jedoch einer Halogenmenge von etwa 2.4 Atomen, so stieg die Zeitdauer sofort auf etwa 80–100 Secunden, obgleich die insgesamt auszufällende Chlorsilbermenge in diesem Falle überhaupt nicht oder nicht erheblich grösser war als im ersten. Wurde noch mehr Silbernitrat angewandt, so änderte sich die Zeitdauer nicht mehr merklich. Zahlreiche derartige Versuche wurden ausgeführt.

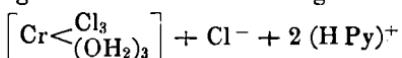
Da nun bei einem Körper, der direct als solcher Ionen abspaltet, dies momentan geschieht, so lassen sich meines Erachtens diese Versuchsergebnisse nur so deuten, dass 2 Chloratome des Doppelsalzes sofort nach der Auflösung in der wässrigen Lösung als Ionen vorhanden sind, die übrigen drei dagegen zunächst in nichtionogener Bindung am Chrom sitzen, dass aber von den letzteren Chloratomen eines mit relativ grosser Geschwindigkeit Ionencharakter annimmt, wobei natürlich eine Änderung mit dem Chlorchromcomplex (Hydratation) vor sich gehen muss. Ferner ist zu schliessen, dass, je mehr Chlor sich schon als Ion abgespalten hat, desto langsamer die weitere Umwandlung erfolgt, bis schliesslich dieselbe zu langsam verläuft, als dass sie eine Klärung der Flüssigkeit, wenigstens für einige Secunden, verhindern könnte.

Mit diesen Versuchen in Uebereinstimmung steht noch die That-sache, dass sich das Doppelsalz bei 0° in reinem oder salpetersäurehaltigem Wasser im ersten Moment mit einer charakteristischen grüngelben Farbe löst; diese Lösung nimmt aber bald, langsamer bei Gegenwart von Salpetersäure, die grüne Farbe der wässrigen Dichlorotetraquochromchloridlösung an.

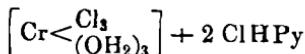
Hiernach scheint mir bewiesen zu sein, dass die Verbindung



in wässriger Lösung zunächst in die oben angenommenen Bruchstücke

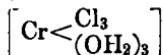


zerfällt, dass ihr demnach die Constitutionsformel



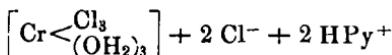
zukommt. Ferner ist anzunehmen, dass das in der Lösung primär vorhandene Trichlorotriaquochrom in derselben eine gelbgrüne Farbe besitzt.

Auf Grund der Werner'schen Theorie lässt sich für das Doppelsalz noch eine etwas andere Formel entwickeln, welche im Wesentlichen auf die Obige herauskommt, aber geeignet ist, uns näheren Aufschluss über die Bindungsweise der beiden ClHPy-Moleküle zu geben. Berücksichtigen wir, dass nach Obigem der Körper

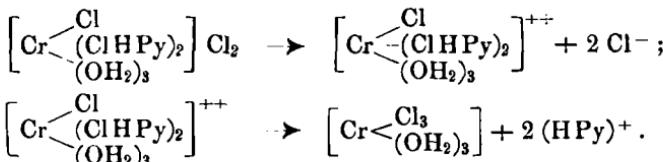


die Tendenz zeigt, Wasser zwischen Chrom und Chlor einzulagern, unter Ionisation der betreffenden Chloratome, so können wir uns theoretisch leicht vorstellen, dass auch eine analoge Additionsmöglichkeit für andere Moleküle, z. B. ClMe, vorhanden sein wird. Nehmen wir nun Einlagerung für 2 Moleküle ClHPy an, so ergibt sich eine

Verbindung der Structur $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{(ClHPy)}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2$, die etwa dem Purpureochromchlorid, $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{(NH}_3\text{)}_5 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2$, an die Seite zu stellen ist, resp. ein ClHPy-Substitutionsproduct des noch unbekannten Pentahydrats $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{(OH}_2\text{)}_5 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2$ darstellt. Dass diese Zusammensetzung nicht nur der empirischen Zusammensetzung nach unserem Doppelsalz entspricht, sondern auch den oben erwiesenen Zerfall desselben in



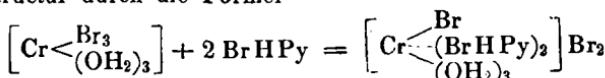
richtig wiederzugeben gestattet, zeigt folgendes Schema:



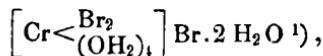
Im Anschluss hieran mag noch erwähnt werden, dass ein dem Chlorokörper analoges Bromosalz existiert, welches ebenfalls 3 Moleküle Wasser enthält, dem also die Zusammensetzung



zukommt. Aus Analogiegründen dürfen wir wohl schliessen, dass man seine Structur durch die Formel



ausdrücken muss, dass es also in wässriger Lösung unter Anderem primär das Tribromotriaquochrom, $[\text{Cr} < \text{Br}_3 \text{ } (\text{OH}_2)_3]$, als Spaltungsproduct liefern wird. Letzterem scheint in Lösung eine gelbbraune Farbe zukommen, wenigstens löst sich das rothbraune Salz im ersten Moment bei 0° mit dieser Farbe in Wasser, welche aber schon nach 2–3 Secunden in Grün umschlägt, indem sich die Ionen des Dibromotetraquochrombromids,



bilden werden.

Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsresultate.

Angewandte Substanzmenge g	Menge AgCl , welche insgesamt ausgefällt werden kann g	Anzahl der Chloratome, welche durch das zugesetzte AgNO_3 jedesmal ausgefällt werden können	Zeit bis zur Klärung der Flüssigkeit
0.1830	0.0888	1.5	10 Secunden
0.1792	0.1043	1.8	10 "
0.2114	0.1231	1.8	10 "
0.3150	0.1936	1.9	10 "
0.2332	0.1353	1.9	10 "
0.2588	0.1674	2.0	12 "
0.1602	0.1036	2.0	10 "
0.3342	0.2162	2.0	15 "
0.2552	0.1734	2.1	11 "
0.2200	0.1566	2.2	60 Secunden
0.2062	0.1468	2.2	60 "
0.2971	0.2114	2.2	35 "
0.2254	0.1604	2.2	55 "
0.1412	0.1005	2.2	40 "
0.2363	0.1692	2.2	25 "
0.2118	0.1576	2.3	30 "
0.2066	0.1537	2.3	35 "
0.2180	0.1692	2.4	100 Secunden
0.1805	0.1401	2.4	80 "
0.1704	0.1823	2.4	95 "
0.2101	0.1631	2.4	85 "
0.2070	0.1607	2.4	95 "
0.1565	0.1215	2.4	100 "
0.2296	0.1931	2.6	110 "
0.2024	0.1833	2.8	95 "
0.1702	0.1762	3.2	105 "

Zürich, im Juli 1901.

¹⁾ Gubser, Dissertation, Zürich 1900.