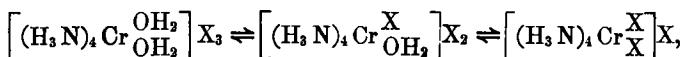


48. P. Pfeiffer: Zur Kenntnis der Bisquo-chromsalze.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Vor kurzem habe ich die Diaquotetramminchromsalze, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]X_3$ beschrieben¹⁾ und vor allem gezeigt, daß die beiden in den Verbindungen vorhandenen Wassermoleküle wesentlich für den ganzen Charakter der Salze sind. Sie können nicht aus dem Molekül entfernt werden, ohne daß gleichzeitig negative Reste ihren Ionencharakter verlieren und in direkte Bindung mit dem Chromatom treffen. Dementsprechend haben wir folgende Übergangsreihe zwischen den Diaquo- und den Diacidosalzen:



welche deutlich erkennen läßt, daß, ganz im Sinn der Koordinationslehre, je ein Wassermolekül koordinativ gleichwertig je einem negativen Rest X ist²⁾.

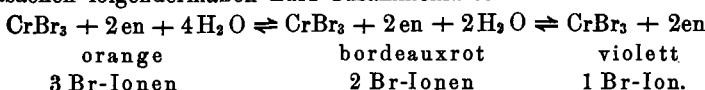
A priori sollte man nun erwarten, ganz analoge Verhältnisse bei den Diäthylendiamin-chromsalzen anzutreffen (ein Äthylendiaminmolekül ist bekanntlich koordinativ gleichwertig zwei Ammoniakmolekülen), jedoch hat die nähere Untersuchung zu wesentlich neuartigen Ergebnissen geführt.

Es gelingt, in der Diäthylendiaminchromreihe ein wasserhaltiges Bromid herzustellen, in welchem, ähnlich wie beim Diaquotetramminbromid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_3$, sämtliche Bromatome Ionencharakter haben. Dieser schön krystallisierte, orangefarbene Körper besitzt aber nicht die normale Zusammensetzung $[\text{Cren}_4(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_3$; es kommt ihm die wasserreichere empirische Formel $\text{CrBr}_3 + 2\text{en} + 4\text{H}_2\text{O}$ zu. Im Phosphorpentoxyd-Exsiccator ist er durchaus stabil; er verliert unter diesen Bedingungen kein Wasser. Dagegen verwandelt er sich in ein wasserärmeres Produkt, wenn man z. B. seine wäßrige, bromwasserstoffhaltige Lösung einige Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Das so gebildete exsiccatorbeständige, bordeauxrote Salz hat die Formel: $\text{CrBr}_3 + 2\text{en} + 2\text{H}_2\text{O}$; es hat also zwei Moleküle Wasser weniger als das ursprüngliche Salz, mithin gerade diejenige Zusammensetzung, welche für ein Bromid, dessen sämtliche Bromatome ionogen sind, erwartet wurde. Es zeigte sich aber, daß mit dem Verlust von zwei Molekülen Wasser ein Bromatom seinen Ionencharakter eingebüßt hat, so daß also auch das bordeauxrote Salz einen zu

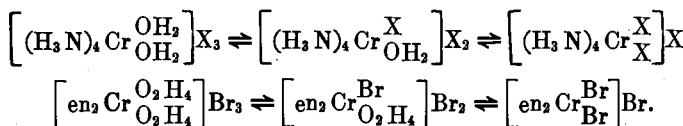
¹⁾ Diese Berichte 40, 3126 [1907].

²⁾ Eine Abhandlung über die zu den Diacidosalzen gehörenden Dirhodanatotetramminsalze ist der Ztschr. für anorgan. Chem. eingesandt worden.

großen Wassergehalt aufweist. Entfernt man nun noch die letzten beiden Wassermoleküle aus dem Bromid durch Erhitzen des trocknen Salzes oder durch Eindampfen seiner wäßrigen, bromwasserstoffhaltigen Lösung, so entsteht ein violettes Salz der Formel $\text{CrBr}_3 + 2\text{en} = [\text{Cren}_2\text{Br}_2]\text{Br}$; hier ist nur noch ein Bromatom ionogen, die Zusammensetzung des Salzes also ganz normal¹⁾). Daß die drei erwähnten Salze konstitutionell eng zusammen gehören, ergibt sich aus der Reversibilität ihrer gegenseitigen Beziehungen. Das violette Dibromomonobromid geht durch Aufnahme zweier Moleküle Wasser wieder rückwärts in das bordeauxrote Monobromodibromid und letzteres durch Zufügen zweier weiterer Moleküle Wasser wieder in das orangefarbene Tribromid über. Tabellarisch lassen sich die skizzierten Tatsachen folgendermaßen kurz zusammenfassen:



Vergleicht man nun dieses Schema mit der weiter oben angegebenen Zusammenstellung der gegenseitigen Beziehungen der Tetramminchromsalze, so erkennt man sofort, daß in der Äthylenediaminreihe je zwei Moleküle Wasser dieselbe Rolle spielen wie in der Ammoniakreihe je ein Molekül Wasser. Genau wie in der Ammoniakreihe durch Entfernen je eines Wassermoleküls jedesmal ein Halogenatom seinen Ionencharakter einbüßt, genau so bedingt in der Äthylenediaminreihe die Abspaltung von je zwei Wassermolekülen die Änderung der Natur eines Bromatoms. Diese experimentell feststehenden Tatsachen führen uns zur Annahme, daß bei den untersuchten äthylenediaminhaltigen Körpern je zwei Moleküle Wasser in einem innigen Konnex zu einander stehen, daß sie als Doppelwassermolekül O_2H_4 nur eine Koordinationsstelle besetzen, also koordinativ einwertig wirken. Wir haben dann folgende beiden Übergangsreihen, die einander vollständig entsprechen:



Das Wasser unterscheidet sich demnach dadurch wesentlich vom Ammoniak, daß es sich sowohl in monomolekularer wie auch bimole-

¹⁾ An der Luft nimmt das violette Dibromobromid, analog zahlreichen anderen Diacidosalzen, ohne Änderung der Farbe, ein Molekül Wasser auf; dieses Wassermolekül gehört aber nicht zum komplexen Radikal, wie schon daraus hervorgeht, daß z. B. das Dithionat der Dibromoreihe auch im lufttrockenen Zustand völlig wasserfrei ist.

kularer Form am Aufbau der Molekülverbindungen beteiligen kann, was ja nicht so befremdlich erscheint, wenn man berücksichtigt, daß schon das Wasser selbst im flüssigen Zustand polymerisiert ist. Es ist Sache der Einzelforschung, bei jedem einzelnen Aquosalz, am besten wohl durch genaue Untersuchung von Übergangsreihen, festzustellen, welcher Fall vorliegt. Auf die nähere Konstitution des O_2H_4 -Komplexes soll hier nicht eingegangen werden. Jedenfalls wird dieses Doppelwassermolekül, da es nach obigem koordinativ einwertig ist, ganz entsprechend dem einfachen Wassermolekül nur mit einem Sauerstoffatom an das Chromatom gebunden sein¹⁾.

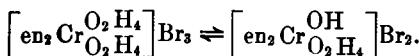
Wir kommen also auf Grund der vorliegenden experimentellen Untersuchung in der Äthylendiaminchromreihe zu einer Ansicht über das Verhalten des Wassers beim Aufbau von Molekülverbindungen, welche schon vor mehreren Jahren von Werner) scharf ausgesprochen worden ist. Werner hat z. B. mehrfach darauf hingewiesen, daß u. a. die Alaune und die höheren Chromhalogenidhydrate sich dann und nur dann systematisch gut in sein System einordnen lassen, wenn man die Existenz von Doppelwassermolekülen annimmt. Da man allem Anschein nach komplexe Verbindungen mit Doppelwassermolekülen mehr und mehr auffinden wird, so erscheint es zweckmäßig, für den Komplex O_2H_4 einen besonderen Namen einzuführen; er soll im folgenden als »Bisaquo« bezeichnet werden. Den Aquo- und Amminsalzen stellen sich demnach die Bisaquosalze an die Seite.

Die nähere Untersuchung der oben beschriebenen Bisaquosalze hat gezeigt, daß sich dieselben leicht in eine Reihe von neuen Verbindungen überführen lassen, in denen sämtlich noch Doppelwassermoleküle vorhanden sind; gleichzeitig hat sich so ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der additiven Salzbildung bei Metallhydroxyden ergeben. Läßt man auf das Dibisaquobromid, $[Cr(en)_2(O_2H_4)_2]Br_3$, Pyridin einwirken, so wird demselben ein Molekül Bromwasserstoff und ein Molekül Wasser entzogen, und es entsteht das rote basische Bromid: $[en_2Cr(O_2H_4)(OH)]Br_2$, das vollständige Analogon des basischen Bromids der Ammoniakreihe: $[(H_3N)_4Cr(OH_2)(OH)]Br_2$. Es zeigt in wässriger Lösung keine alkalische Reaktion; gibt man zu der Lösung

¹⁾ Daß in den in Betracht kommenden Verbindungen nicht etwa die Äthylendiaminmoleküle weniger als zwei Koordinationsstellen einnehmen und so anormale Zusammensetzungen bedingen, geht daraus hervor, daß die äthylendiaminhaltigen Chromsalze, so lange sie keine intraradikalen Wassermoleküle besitzen, stets normal zusammengesetzt sind.

²⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, S. 136, Werner und Gubser, diese Berichte 39, 1823 [1906].

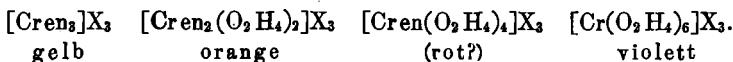
Bromwasserstoffsäure, so schlägt die Farbe sofort von rot nach orange um, und man erhält das Ausgangsprodukt, das Dibisaquobromid, zurück. Wir haben also völlig reversible Beziehungen zwischen dem normalen und dem basischen Bromid:



Vor allem konstatieren wir auch hier wieder eine additive Salzbildung; das »Substitutionsprodukt« $\left[\text{en}_2\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{O}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$ bildet sich erst sekundär aus dem primär entstandenen Anlagerungsprodukt $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}_3$, wenn man seine wäßrige, mit Bromwasserstoffsäure angesäuerte Lösung einige Zeit stehen läßt.

Verreibt man das basische Bromid mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht das dem Dibisaquobromid völlig entsprechende, orangefarbene Chlorid $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_3$; dieses Chlorid läßt sich durch Einwirkung von Pyridin wiederum in ein basisches Salz der Formel $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{O}_2\text{H}_4)(\text{OH})]\text{Cl}_2$ überführen; die Eigenschaften des letzteren stimmen völlig mit denen des basischen Bromids überein. Mit diesen basischen Salzen kann man normale doppelte Umsetzungen ausführen; so geht das basische Bromid durch Behandeln mit Jodkalium in das Jodid, $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{O}_2\text{H}_4)(\text{OH})]\text{J}_2$, über, mit Kaliumplatinchlorid in das Chloroplatinat, $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{O}_2\text{H}_4)(\text{OH})]\text{PtCl}_6$. Die Hydroxosalze verhalten sich demnach in dieser Beziehung völlig wie Acidosalze; die Hydroxylgruppe übernimmt die Rolle des Halogenatoms. Auf weitere Einzelheiten der Chemie der Bisaquochromsalze soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Betont sei nur noch, daß ganz entsprechend der Übergangsreihe zwischen den Hexamminsalzen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ und den violetten Hexahydraten (den Hexaquosalzen) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{X}_3$, eine Verbindungsreihe zu existieren scheint, die von den Triäthylendiaminkörpern zu den Dodekahydraten führt, wie folgendes Schema erkennen läßt:



Die Tetrabisaquomonooäthylendiaminsalze sind noch unbekannt; als Repräsentanten der Hexabisaquoreihe sind nach der Wernerschen Auffassung die Alaune zu betrachten, welche also so mit den Chromiaken systematisch verknüpft werden.

Im folgenden soll von dem vorliegenden experimentellen Material nur derjenige Teil veröffentlicht werden, der sich auf die Bromide bezieht. In einer demnächst erscheinenden Publikation werde ich eingehend auf die Stereochemie der einzelnen Verbindungen eingehen.

Es sei hier schon vorweg genommen, daß die behandelten Körper sämtlich der *cis*-Reihe angehören.

Ein Teil der experimentellen Angaben ist den Dissertationen der HHrn. Trieschmann und Stern entnommen; außerdem hat sich an der Untersuchung mein Assistent Hr. Dr. Prade beteiligt, dem ich für seine Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

Experimentelles.

1. Bromo-bisaquo-diäthylendiamin-chrombromid, [Cren₂(O₂H₄)Br]Br₂¹⁾.

10 g Dihydroxodiaquodipyridinchromchlorid werden auf dem Wasserbad mit ca. 18 g 10-prozentigem Äthylendiamin in einer Porzellanschale zur starken Sirupdicke eingedampft. Dann gibt man, so lange die Masse noch warm ist, etwa 25 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure hinzu und läßt das Ganze etwa 3—4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die in dieser Zeit abgeschiedenen Bromobisaquobromid-Kristalle werden abgesaugt (die Mutterlauge gibt bei noch längerem Stehen nur noch wenig Ausbeute) und zur Befreiung von beigemengtem bromwasserstoffsaurer Äthylendiamin mit wenig Wasser gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt ist zur Weiterverarbeitung rein genug; zur Darstellung eines analysenreinen Salzes wird dasselbe in wenig Wasser in der Wärme gelöst, die Lösung erkalten gelassen und mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.49) versetzt; im Verlauf eines Tages scheidet sich dann das Brombisaquobromid in schönen, violettrotten, glänzenden Kristallen verschiedener Form, in Blättchen oder mehr kompakten Kristallen ab. Das Salz wird mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Beim Verreiben geben die Kristalle ein violettstichig-bordeaux-rotes Pulver. Das Salz ist in Wasser gut mit roter Farbe löslich; läßt man die Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ändert sich die Farbe nach orange hin; diese Farbenänderung erfolgt außerordentlich schnell, wenn man die Lösung schwach erwärmt, sie beruht auf dem Übergang des Bromobisaquochromions in das Dibisaquochromion. Setzt man zur orange gewordenen Lösung Bromwasserstoffsäure hinzu, so bildet sich das Brombisaquochromion allmählich wieder zurück, welches sich dann, bei genügender Konzentration der Lösung, in Form des Bromids ausscheidet.

¹⁾ Dieses Salz ist von mir seiner Zeit (diese Berichte 37, 4275 [1904]) irrtümlicherweise als Monoaquobromid beschrieben worden; wahrscheinlich war das damals dargestellte Salz nicht ganz rein.

Um festzustellen, wieviel Bromatome in dem violettroten Bromid nichtionogenen Charakter haben, habe ich eine Substanzprobe in 10-prozentiger Salpetersäure bei 0° gelöst, eine kalte Silbernitrat-Lösung zugegeben, schnell umgerührt und den Niederschlag, sobald er sich zusammengeballt hatte, filtriert. Das zunächst klare Filtrat der primären Fällung setzte allmählich wieder Bromsilber ab; durch Erhitzen auf dem Wasserbad wurde die Abscheidung vollendet. Es wurden so aus 0.1688 g Sbst. 0.0647 g sekundäre Bromsilberfällung, entsprechend 16.31 % Brom, erhalten. Unter der Annahme, daß ein Bromatom festgebunden ist, berechnen sich 17.85 % Brom; berücksichtigt man nun, daß nach obigem das Bromobisaquochromion unter Ionisation des intraradikalalen Bromatoms sich leicht in das Dibisaquochromion umwandelt, so erscheint diese Übereinstimmung befriedigend.

Eine konzentrierte, frisch bereitete, wäßrige Lösung des Bromids zeigt folgende Reaktionen: Rauchende Bromwasserstoffsäure fällt unverändertes Bromid aus. Versetzt man sie mit festem Jodkalium, so beginnt bald, namentlich beim Reiben, die Ausscheidung eines glänzenden, krystallinischen, roten Pulvers, welches in Wasser spielend mit roter Farbe löslich ist und sich in Farbe und Löslichkeit durchaus von dem Jodid der violetten Dibromoreihe unterscheidet; konzentrierte Jodwasserstoffsäure gibt einen ähnlichen Niederschlag; in diesen Fällungen liegt wohl das Jodid der Bromobisaquoreihe vor, zumal eine konzentrierte, wäßrige Lösung des Dibisaquobromids mit Jodkalium keine Reaktion gibt. Kalium-hexarhodanatochromat erzeugt eine reichliche Ausscheidung von violettroten Nadelchen (siehe weiter unten). Keine Niederschläge werden mit konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumchromat und Kaliumbichromat erhalten. Erwärmt man die Lösung des Bromobromids mit Rhodankalium, so scheidet sich in guter Ausbeute das orangefarbene *cis*-Dirhodanatorrhodanid $[Cren_2(SCN)_2]SCN$ ab; erwärmt man sie mit Ammoniumoxalat, so erhält man das rote Doppelsalz $[Cren_2C_2O_4][Cren(C_2O_4)_2]$. Dampft man die Lösung auf dem Wasserbad mit Bromwasserstoffsäure und Quecksilverbromid ein, so entstehen in Wasser unlösliche, grüne Blättchen; ein ganz ähnlicher grüner Körper bildet sich bei entsprechender Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Quecksilberjodid. Beim Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure löst sich das Bromid zunächst auf; reibt man dann mit einem Glasstab, so scheidet sich ein orangeroter Niederschlag aus, welcher wohl das Nitrat der Reihe darstellt; es gelang aber nicht, das Salz analysenrein zu erhalten.

Analyse (der lufttrocknen Substanz; über Phosphorsäureanhydrid findet keine Gewichtsabnahme statt).

0.1104 g Sbst.: 0.0192 g Cr_2O_3 . — 0.1226 g Sbst.: 0.0214 g Cr_2O_3 . — 0.1058 g Sbst.: 0.1335 g AgBr. — 0.1097 g Sbst.: 0.1375 g AgBr. — 0.0895 g

Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 720 mm). — 0.1146 g Sbst.: 13.4 ccm N (22°, 722 mm). — 0.1994 g Sbst. gaben bei 120° 0.148 g H₂O ab; 0.1846 g des Rückstandes gaben 0.2531 g AgBr.



Ber. Cr 11.63, Br 53.56, N 12.50, H₂O 8.04.

Gef. > 11.91, 11.95, > 53.70, 53.34, > 12.53, 12.62, > 7.42.

[Cren₂Br₂]Br (Erhitzungsrückstand). Ber. Br 58.23. Gef. Br 58.35.

2. Bromo-bisaquo-diäthylendiaminchrom-Hexahydronato-chromiat, [Cren₂(O₂H₄)Br]₃[Cr(SCN)₆]₂ + 2 H₂O.

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man zu einer bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten, frischen, wäßrigen Lösung von Bromobisaquobromid eine solche von Kaliumchromrhodanid. Zweckmäßig nimmt man von beiden Salzen etwa gleiche Gewichtsmengen; ob man die Lösungen mit Essigsäure ansäuert oder nicht, ist ohne Einfluß auf das Resultat. Es krystallisiert bald in reichlicher Menge violetttrote, glänzende, durchsichtige Nadeln aus, die mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Die Krystalle müssen vor Licht geschützt aufbewahrt werden, da das Licht schnell zersetzend einwirkt. Das Salz ist unlöslich in Wasser und Äther, dagegen mit dunkelvioletter Farbe spielend löslich in Alkohol.

Analyse. Die lufttrockne Substanz verliert über Phosphorsäureanhydrid allmählich Wasser; gleichzeitig tritt langsam Zersetzung ein. Die Analysen beziehen sich sämtlich auf die lufttrockne Substanz; die Doppelanalysen röhren von Substanzen verschiedener Darstellung her. Der zu niedrige Bromgehalt ist eine Folge der leichten Ionisation des intraradikalen Bromatoms im Bromobisaquobromid.

a) Substanz hergestellt bei Gegenwart von Essigsäure.

0.1102 g Sbst.: 0.0252 g Cr₂O₃. — 0.1128 g Sbst.: 0.0250 g Cr₂O₃. — 0.1126 g Sbst.: 0.0306 g AgBr. — 0.1234 g Sbst.: 0.0352 g AgBr. — 0.1126 g Sbst.: 0.1902 g BaSO₄. — 0.1234 g Sbst.: 0.2054 g BaSO₄.

Ber. Cr 15.29, S 22.59, Br 14.12.

Gef. > 15.66, 15.18, > 23.19, 22.85, > 11.56, 12.14.

b) Substanz hergestellt ohne Zusatz von Essigsäure.

0.1069 g Sbst.: 0.0236 g Cr₂O₃. — 0.1226 g Sbst.: 0.0324 g AgBr. — 0.1226 g Sbst.: 0.2052 g BaSO₄.

Ber. Cr 15.29, S 22.59, Br 14.12.

Gef. > 15.12, > 22.98, > 11.25.

3. Hydroxo-bisaquo-diäthylendiamin-chrombromid, [Cren₂(O₂H₄)OH]Br₂.

Die zweckmäßigste Darstellungsweise dieses Salzes ist die folgende: Man gibt zu 1 g Bromobisaquobromid 1.5 ccm Wasser und dann 0.8 ccm Pyridin.

Schon nach wenigen Minuten, nachdem ein großer Teil des Bromobisaquabromids in Lösung gegangen ist, beginnt die Abscheidung des basischen Bromids. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden filtriert man die entstandenen roten Krystalle ab und wäscht sie mit etwas Wasser. Die Ausbeute beträgt ca. 0.5 g. Gewöhnlich ist das basische Bromid mit einer geringen Menge eines krystallinisch blauvioletten Pulvers verunreinigt; man trennt es von demselben durch Schlämmen mit Alkohol. Läßt man das basische Bromid länger als $1\frac{1}{2}$ Stunden mit der Mutterlauge in Berührung, so tritt eine derartig starke Vermehrung der blauvioletten Beimengung ein, daß eine Reinigung durch Schlämmen nur noch mit großen Verlusten durchzuführen ist.

Das basische Bromid läßt sich auch aus dem Bromobisaquobromid so darstellen, daß man mehr Wasser nimmt, als oben angegeben ist und dann zur Abscheidung des Salzes außer Pyridin noch Alkohol oder Bromkalium hinzufügt; ferner entsteht es noch aus dem Dibisaquobromid durch Einwirkung von Pyridin.

Das basische Bromid stellt bordeauxrote, kompakte Krystalle dar, die in Wasser mit tiefroter Farbe gut löslich sind, sich dagegen in Alkohol und Äther nicht lösen. Die wäßrige Lösung zeigt keine alkalische Reaktion und gibt mit AgNO_3 reines AgBr , dem kein Ag_2O beigemengt ist. Die rote Farbe der wäßrigen Lösung schlägt auf Zusatz von Mineralsäuren sofort unter Bildung von Dibisaquosalzen in gelborange um; ebenso bildet sich aus festem basischem Bromid durch Behandeln mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure sofort Dibisaquobromid und zwar als orangefarbenes Pulver. Wird das basische Bromid mit soviel konzentriertem Ammoniak verrieben, daß eine klare, violette Lösung entsteht, und wird dann die Lösung ruhig verdunsten gelassen, so bleibt eine dickflüssige Masse zurück, aus der sich beim Verreiben mit etwas Wasser ein blauviolettes Pulver abscheidet. Dasselbe löst sich in viel Wasser mit violetter Farbe; setzt man zur violetten, wäßrigen Lösung Jodkalium, so fällt ein blauviolettes Pulver aus, welches sich umfallen läßt.

Die konzentrierte wäßrige Lösung des basischen Bromids zeigt folgende Fällungsreaktionen: Mit Jodkalium gibt sie in reichlicher Menge einen schön roten, krystallinischen Niederschlag, der das Jodid der basischen Reihe darstellt; eine ähnliche Fällung entsteht mit Bromkalium; festes Natriumdithionat gibt in fast quantitativer Ausbeute kleine, rote, in Wasser sehr schwer mit rosaroter Farbe lösliche Nadelchen; mit Kaliumchromrhodanid bildet sich ein quantitativer violetter, mit Natriumchloroplatinat ein gelber Niederschlag. Keine Fällungen werden erhalten mit Chlornatrium, Rhodankalium, Ammoniumsulfat, Kaliumchromat und blauem Kaliumchromoxalat.

Analysen. Die Substanz verlor über Phosphorpentoxyd kein Wasser.

a) Substanz, hergestellt unter Zusatz von Alkohol.

0.1629 g Sbst.: 0.0326 g Cr₂O₃. — 0.0783 g Sbst.: 0.0778 g AgBr. — 0.1131 g Sbst.: 0.0225 g Cr₂O₃. — 0.1062 g Sbst.: 0.1049 g AgBr. — 0.0825 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 729 mm).

Ber. Cr 13.53, Br 41.55, N 14.54.

Gef. » 13.70, 13.61, » 42.25, 41.99, » 14.66.

b) Substanz, hergestellt unter Zusatz von Bromkalium.

0.1350 g Sbst.: 0.1331 g AgBr.

Ber. Br 41.55. Gef. Br 41.95.

c) Substanz, dargestellt aus Dibisaquobromid.

0.1056 g Sbst.: 0.0205 g Cr₂O₃. — 0.1374 g Sbst.: 0.1347 g AgBr.

Ber. Cr 13.53, Br 41.55.

Gef. » 13.54, » 41.72.

4. Dibisaquo-diäthylendiamin-chrombromid,
[Cr en₂(O₂H₄)₂]Br₃.

Man überschichtet das basische Bromid der Reihe mit soviel konzentrierter Bromwasserstoffsäure, daß eine gelborange Lösung entsteht; schon nach wenigen Sekunden beginnt die Ausscheidung gelbroter, kleiner Krystalle, die, nach Beendigung der Krystallisation, abgepreßt und an der Luft getrocknet werden. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in möglichst wenig Wasser, filtriert die Lösung, kühlte sie mit Eis ab und versetzt sie dann mit gut gekühlter, rauchender Bromwasserstoffsäure. Das auskristallisierte Bromid wird über Natronkalk getrocknet.

Das Dibisaquobromid bildet leuchtend orangerote, durchsichtige Täfelchen, die beim Behandeln mit Alkohol nicht matt werden und beim Verreiben ein orangerotes bis ziegelrotes Pulver geben. Das Salz ist in Wasser spielend mit gelboranger Farbe löslich; die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Löst man das Bromid bei 0° in 10-proz. Salpetersäure und versetzt die frisch bereitete Lösung möglichst schnell mit einer kalten Silbernitratlösung, so wird auch unter diesen Bedingungen momentan sämtliches Brom als Bromsilber ausgefällt; hierbei tritt keine Änderung der Lösungsfarbe ein.

Gibt man zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Bromids konzentrierte Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich bald unverändertes Salz aus; läßt man nunmehr das Ganze etwa 1 Woche lang bedeckt stehen, so verschwindet allmählich das orangefarbene Dibisaquobromid zugunsten der violettrotten Blättchen des Bromobisaquobromids. Die Umwandlung des Dibisaquobromids in das violette Di-bromobromid erreicht man dadurch, daß man entweder das trockne

Salz auf 100—120° erhitzt, oder aber die wäßrige Lösung des Salzes nach Zusatz von Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade eindampft.

Von den Reaktionen der konzentrierten wäßrigen Lösung des Bromids seien noch folgende erwähnt: Versetzt man sie mit Pyridin, so schlägt zunächst die Farbe nach violett um, und es beginnt dann bald, namentlich beim Reiben, die Ausscheidung des basischen Bromids der Reihe. Festes Rhodankalium erzeugt primär keine Fällung; nach 5—10 Minuten ist das Ganze zu einem Krystallbrei von *cis*-Dirhodanato-diäthylendiaminchromrhodanid erstarrt. Bei Zusatz von festem Kaliumoxalat scheiden sich bald, speziell beim Reiben, kleine, glänzende, orangefarbene Blättchen ab, die in Wasser spielend mit oranger Farbe löslich sind und wohl das Oxalat der Reihe darstellen. Gibt man zu der konzentrierten Lösung des Bromids statt der festen Oxalatkristalle eine konzentrierte wäßrige Lösung derselben, so tritt keine Fällung ein; erst bei längerem Stehen krystallisiert ein Gemenge von orangefarbenem Oxalodiäthylendiaminchromsalz und dem bordeauxroten Doppelsalz, $[\text{Cr en}_2 \text{C}_2 \text{O}_4] [\text{Cr en} (\text{C}_2 \text{O}_4)_2]$, aus. Charakteristische Fällungen gibt die Dibisaquobromidlösung mit blauem Kaliumchromioxalat (violettbraun, glänzende Blättchen), Kaliumkobaltioxalat (grünen Niederschlag), Kaliumchromirhodanid (erdbeerenfarbenes rotes Pulver). Bromkalium, Jodkalium, Kaliumchromicyanid, Kaliumkobalticyanid, Natriumplatinchlorid geben keine Niederschläge.

Über Phosphorperoxyd findet keine Gewichtsabnahme statt.

0.1135 g Sbst.: 0.0175 g Cr_2O_3 . — 0.1115 g Sbst.: 0.1276 g AgBr. — 0.2194 g Sbst. verloren bei 120—130°: 0.0304 g H_2O . — 0.1057 g Sbst.: 0.0162 g Cr_2O_3 . — 0.1497 g Sbst.: 0.0233 g Cr_2O_3 . — 0.1007 g Sbst.: 0.1160 g AgBr. — 0.1104 g Sbst.: 0.1283 g AgBr. — 0.1021 g Sbst.: 11.3 ccm N (25°, 725 mm). — 0.1606 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 723 mm).

Ber. Cr 10.76, Br 49.58, N 11.60, H_2O 14.9.
Gef. » 10.56, 10.49, 10.66, » 48.70, 49.20, 49.45, » 12.09, 11.83, » 13.9.

5. Dibromo-diäthylendiamin-chrombromid, [Cr en₂ Br₂] Br.

Zur Darstellung des violetten Dibromobromids verfährt man am besten so, daß man reines Bromobisaquobromid in nicht zu viel warmem Wasser löst, dann einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zügigt und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft¹⁾). Gibt man zu dem trocknen Rückstand, der im wesentlichen aus dem wasserfreien Dibromobromid besteht, etwas Wasser, so verwandelt er sich in ein violettes, feinkristallinisches Pulver des Monohydrats des Dibromobromids. Das wasserfreie Dibromobromid entsteht auch als violettes Pulver durch Erhitzen von Bromobisaquobromid oder Dibisaquobromid auf 100—120°.

¹⁾ Diese Reaktion ist in kleinen Portionen durchzuführen.

Das Dibromobromid löst sich in viel Wasser mit violetter Farbe; es ist, in Form des Monohydrats, das schwerst lösliche der in dieser Abhandlung beschriebenen Bromide; es ist unlöslich in Alkohol und Äther. Läßt man die violette, wässrige Lösung mehrere Stunden stehen, oder erhitzt man sie, so geht die Farbe, indem sich unter Ionisation der intraradikalen Bromatome Dibisaquobromid bildet, in orangegegelb über. Wird eine Aufschlammung des Dibromobromids in wenig Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich eine orangefarbene Lösung gebildet hat, und wird dann das gleiche Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure zugegeben, so krystallisiert allmählich das rote Bromobisaquobromid aus; durch Zusatz von Pyridin zur orangefarbenen Lösung entsteht eine Fällung des Hydroxobisaquobromids.

Setzt man zur konzentrierten, frisch bereiteten, wässrigen Lösung des Dibromobromids (von violetter Farbe!) Jodkalium, so fällt das Jodid der Dibromoreihe in violetten, glänzenden Blättchen aus; Natrium-dithionat gibt unter den gleichen Bedingungen, schöne, blaustrichig violette, glänzende Nadeln, die das Dithionat der Reihe darstellen; dieses Salz krystallisiert wasserfrei. Eine weitere Fällung, und zwar in Form kleiner, glänzender, violetter Blättchen, wird, namentlich beim Reiben, mit Salpetersäure erhalten. Verreibt man das feste Bromid mit konzentrierter Salpetersäure, so löst es sich zunächst auf; allmählich scheidet sich dann ein violettes Pulver aus, in dem wohl das Nitrat der Reihe vorliegt; jedoch konnte es nicht analysenrein erhalten werden.

Analysen:

a) des durch Erhitzen von Bromobisaquo- und Dibisaquobromid gewonnenen wasserfreien Produktes.

* 0.0868 g Sbst.: 0.0160 g Cr₂O₃. — * 0.1281 g Sbst.: 0.1749 g AgBr. — 0.0648 g Sbst.: 0.0124 g Cr₂O₃. — 0.1214 g Sbst.: 0.1661 g AgBr. — 0.0831 g Sbst.: 0.0158 g Cr₂O₃. — 0.1281 g Sbst.: 16.1 ccm N (15°, 728 mm).

(Die mit einem Stern versehenen Analysen beziehen sich auf eine Substanzprobe, gewonnen aus Dibisaquobromid; die übrigen Analysen sind mit Proben ausgeführt, die durch Erhitzen von Bromobisaquobromid erhalten wurden.)

Ber. Cr 12.64,	Br 58.24,	N 13.60.
Gef. » 12.67, 13.10, 13.00,	» 58.10, 58.22,	» 14.09.

b) des aus der wässrigen Lösung des Bromobisaquobromids gewonnenen Monohydrats des violetten Dibromobromids.

0.1334 g Sbst. gaben bei 110—120° 0.0050 g H₂O ab. — 0.2317 g Sbst. verloren bei 100° 0.0108 g H₂O. — 0.1749 Sbst. verloren bei 100° 0.0072? g H₂O.

Ber. H₂O 4.19. Gef. H₂O 3.75, 4.66, 4.16.

Über P₂O₅ verliert das Monohydrat nur Spuren von Wasser.

c) des wasserfreien Bromids, gewonnen durch Erhitzen des Monohydrats.

0.1282 g Sbst.: 0.1746 g AgBr. — 0.1298 g Sbst.: 0.1770 g AgBr. — 0.1012 g Sbst.: 0.0192 g Cr₂O₃. — 0.1135 g Sbst.: 14.2 ccm N (24°, 730 mm).

Ber. Cr 12.64, Br 58.24, N 13.60.

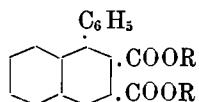
Gef. » 12.99, » 57.96, 58.23, » 13.81.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im August 1907.

549. P. Pfeiffer und W. Möller: Zur Polymerisation des Phenyl-propiolsäureesters.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Im folgenden soll über eine Beobachtung berichtet werden, die gelegentlich einer stereochemischen Untersuchung über Äthylenkörper gemacht wurde. Erhitzt man den Phenyl-propiolsäureester, C₆H₅·C·C.COOR, in einem Einschmelzrohr auf etwa 200°, so wird er allmählich dickflüssig und erstarrt dann nach dem Ausgießen in eine Schale zu einer krystallinischen Masse, die beim Umkristallisieren aus Ligroin schöne, kleine, farblose Tafeln vom Schmp. 127—128° gibt. Wie nun aus den Ergebnissen der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung und der näheren Untersuchung des Erhitzungsproduktes hervorgeht, liegt hier ein Polymerisationsprodukt des Phenyl-propiolsäureesters vor; je zwei Moleküle des Esters sind zu einem neuen Molekül zusammengetreten und zwar so, daß ein Phenyl-naphthalin-dicarbonsäureester der Formel



entstanden ist.

Das Anhydrid der zugehörigen Dicarbonsäure ist zuerst von Michael¹⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenyl-propiolsäure und kurz darauf von Lanser²⁾ durch Behandeln dieser Säure mit Phosphoroxychlorid erhalten worden. Während aber von Lanser die betreffende Dicarbonsäure als Diphenylcyclobutadien dicarbonsäure aufgefaßt wurde, zeigte Michael, daß hier eine Phenyl-naphthalindicarbonsäure vorliegt, — eine Ansicht, die durch eine ein-

¹⁾ Michael und Bucher, Amer. Chem. Journ. **20**, 93 [1898].

²⁾ Diese Berichte **32**, 2481 [1899]; s. auch Manthey, diese Berichte **33**, 3081 [1900]; Lanser und Halvorsen, diese Berichte **35**, 1407 [1902].