

25. F. Hein: Notiz über Chromorganoverbindungen.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. November 1918.)

Die in letzter Zeit mehrfach über metallorganische Verbindungen veröffentlichten Arbeiten veranlassen mich, kurz das bisherige Ergebnis meiner Untersuchungen über Chromorganoverbindungen mitzuteilen.

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf wasserfreies Chromchlorid wurde neben anderen, noch nicht untersuchten Chromphenylverbindungen vorwiegend eine orangefarbene, amorphe Substanz erhalten, die bis jetzt auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte, sich aber nach vielen vergeblichen Reinigungsversuchen über eine Quecksilberchlorid-Additionsverbindung in ein festes, lockeres Pulver überführen ließ, das seinem ganzen Verhalten nach als ein chemisch ziemlich einheitliches Produkt anzusehen war. Dieser Verbindung läßt sich auf Grund der Analysen mit ziemlicher Sicherheit die Formel $(C_6H_5)_5CrBr$ beilegen.



Ber. C 69.63, H 4.87 Cr 10.05, Br 15.45.
 Gef. » 67.58, 67.79, 68.66, » 4.91, 5.32, 4.88, » 9.69, » 14.11, 14.12.

Sie leitet sich demnach vom 6-wertigen Chrom ab und ist als Pentaphenylchrombromid zu bezeichnen; sie ist wohl die erste bekannt werdende Chromorganoverbindung und wird sich nach einer an die Entstehung der Bleitetraalkyle aus Bleichlorid¹⁾ erinnernden Reaktion bilden, etwa nach der Gleichung:



Bestätigt wurden die Analysen des Pentaphenylchrombromids durch die quantitative Untersuchung der erwähnten Quecksilberchlorid-Additionsverbindung, die in weit reinerem, aber auch nicht krystallisierten Zustande erhalten wurde und auf 1 Mol. Pentaphenylchrombromid 1 Mol. Quecksilberchlorid enthält.

$(C_6H_5)_5CrBr, HgCl_2$. Ber. Cr 6.59, Hg 25.37.
 Gef. » 6.59, 6.59, 6.70, » 25.31, 26.10.

Zufolge der Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform ist das Pentaphenylchrombromid in seinen Lösungen monomolekular, enthält aber, wie sich auch aus den Analysen ergibt, noch geringfügige Verunreinigungen.

Lösungsmittel: Chloroform, mol. Erhöhung 3600.

Lösungsmittel	abgew. Subst.	Siedeerhöhung	Molgewicht	
30.52 g	0.1380	0.040	408	ber. 517.3.
	0.3048	0.075	480.	

¹⁾ P. Pfeiffer, B. 37, 1126 [1904].

Nachdem sich die aus Chromtrichlorid dargestellte Verbindung als ein Derivat des 6-wertigen Chroms erwiesen hatte, lag es nahe zu versuchen, sie auch direkt aus anorganischen Derivaten des 6-wertigen Chroms zu erhalten. In der Tat entsteht das Pentaphenylchrombromid auch aus Chromylchlorid und Phenylmagnesiumbromid neben anderen Chromphenylverbindungen. Durch diese zweite Synthese wird somit auch der eigenartige Reaktionsverlauf bei der Bildung aus Chromtrichlorid bestätigt.

Pentaphenylchrombromid wird im Gegensatz zu den Beobachtungen von J. Sand und F. Singer¹⁾, die vergeblich versucht hatten, durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Chromylchlorid Chromorganoverbindungen zu erhalten, und ihren Mißerfolg auf die Unbeständigkeit der Chrom-Kohlenstoff Bindung gegenüber Wasser zurückgeführt hatten, von Wasser nicht angegriffen, zersetzt sich jedoch bei längerer Berührung mit Säuren ziemlich schnell.

Alles Nähere bleibt einer zusammenfassenden Publikation über Chromorganoverbindungen vorbehalten, ebenso die erfolgreichen Versuche, das Chrom nach den gleichen Methoden mit anderen organischen Gruppen, namentlich auch mit Alkylradikalen zu verketten, und ich richte daher an die verehrten Fachgenossen die Bitte, die Chromorganoverbindungen mir zur weiteren Bearbeitung überlassen zu wollen.

¹⁾ A. 329, 190 [1903].

Berichtigungen.

- Jahrg. 51, Heft 14, S. 1575, 19 mm v. o. lies: »Pikrate« statt »Bromverbindungen«.
- » 51, » 14, S. 1579, 16 mm v. o. lies: »farblosen« statt »gelben«.
 - » 51, » 14, S. 1581, 53 mm v. o. lies: »0.1842« statt »1.1842«.
 - » 51, » 14, S. 1584, 28 mm v. o. lies: »flüssig« statt »flüchtig«.