

**215. Franz Hein: Chromorganische Verbindungen,
I. Mitteilung: Pentaphenyl-chromhydroxyd.**

[Aus d. Chem. Labor. u. Labor. f. Ang. Chem. u. Pharm. d. Univ. Leipzig.]
(Eingegangen am 19. Mai 1921.)

Bald, nachdem Frankland¹⁾ vor etwa 70 Jahren durch Einwirkung von Alkyljodiden auf metallisches Zink die Zinkalkyle als die ersten metallorganischen Verbindungen entdeckt und ihre große Bedeutung für die organische Synthese²⁾ der damaligen Zeit erkannt hatte, war man bestrebt, auch von den anderen Metallen derartige Verbindungen darzustellen. In vielen Fällen waren diese Bemühungen erfolgreich, bei manchen Metallen aber konnten trotz vielfacher Versuche solche Organoderivate nicht erhalten werden, und auch die Anwendung anderer Methoden änderte kaum etwas an dieser Sachlage. Ja, die in diesem Verhalten zutage tretenden Unterschiede waren so auffällig, daß sich schließlich sogar die Auffassung geltend machte, die fraglichen Metalle möchten überhaupt unfähig zur Bildung von organischen Verbindungen sein, und daß man daher geneigt war, dieses merkwürdige Unvermögen mit der Stellung jener Metalle im periodischen System in Zusammenhang zu bringen. Der erste derartige Versuch stammte wohl von Mendelejew³⁾ selbst, der seine Ansicht, wie folgt, formulierte: „Wenn ein Element (Metall) eine Wasserstoffverbindung vom Typus MeH_n bildet, so liefert es auch eine metallorganische Verbindung vom gleichen Typus. Metalle der ungeraden Reihen, welche zur Bildung von Wasserstoffverbindungen unfähig sind und Oxyde von der Form Me_2O , MeO , Me_2O_3 geben, können metallorganische Verbindungen, welche dem höchsten Oxyd entsprechen, bilden. Metalle der geraden Reihen geben anscheinend gar keine metallorganischen Verbindungen.“ Er hat indessen selber in einer späteren Auflage⁴⁾ seines Lehrbuches der Chemie diese Annahme wieder fallen gelassen.

Vor etwa 10 Jahren, also zu einer Zeit, da bereits die außerordentliche Wichtigkeit der Grignardschen Magnesiumorganoverbindungen für die Synthese, nicht zum wenigsten auch für die Darstellung anderer Metallorganoverbindungen festgestellt worden war, glaubte aber Zeltner⁵⁾ doch noch, derartige gesetzmäßige

¹⁾ A. 71, 713; 85. 329 [1853].

²⁾ vgl. auch Butlerow, Z. 1864, 385; 1865, 614.

³⁾ Grundlagen der Chem., russ. 6. Aufl., S. 445.

⁴⁾ Grundlagen, 8. Aufl.

⁵⁾ J. pr. [2] 77, 394 [1908].

Beziehungen zwischen der Fähigkeit, metallorganische Verbindungen zu bilden, und der Stellung der betreffenden Metalle im natürlichen System der Elemente erkannt zu haben. Er stellte nämlich die Regel auf, daß diese Fähigkeit bei den Metallen der I. Gruppe ihren Anfang nehme, in der II. Gruppe rapid ihr Maximum erreiche, um dann von den Metallen der III. Gruppe über die IV. und V. Gruppe zur VI. wieder zu fallen. Die Metalle der VI. und VII. Gruppe, also Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran und Mangan, sollten nach ihm gar keine organische Verbindungen liefern, während in der VIII. „Übergangs“-Gruppe wieder eine Neigung zur Bildung von metallorganischen Derivaten vorhanden sei.

Im Rahmen des Mendelejewischen Systems war somit allerdings eine Beziehung zwischen den zur Bildung organischer Verbindungen unfähigen Metallen hergestellt, aber das wesentliche, eine wirklich innere Begründung des abweichenden Verhaltens derselben, war dadurch doch nicht gegeben. Und aus diesem Grunde scheint die etwas willkürliche Formulierung Zeltners, die zwar bis heute nicht direkt widerlegt worden war, auch nicht allseitigen Anklang gefunden zu haben; denn es hat auch späterhin, trotz dieser einschränkenden Regeln, nicht an Versuchen gefehlt, von jenen so hartnäckigen Metallen organische Verbindungen zu gewinnen.

Die Erweiterung, welche die Chemie der Metalle seinerzeit durch die Entdeckung der metallorganischen Verbindungen erfahren hatte, ließ diese Versuche durchaus berechtigt erscheinen, und mir persönlich, der ich auch an der Richtigkeit der Zeltnerschen Vorstellungen zweifelte, erschien es besonders in der jetzigen Zeit, da durch die rapide Entwicklung der Anschauungen über das Atom und seinen Bau die Valenzprobleme wieder in den Vordergrund des Interesses gerückt sind, doppelt wünschenswert, auch von denjenigen Metallen organische Derivate herzustellen, bei welchen bisher eine Verkettung des Atoms mit Alkyl- bzw. Arylgruppen noch nicht gelungen war¹⁾.

Aus diesen Erwägungen heraus habe ich damit begonnen, durch systematische Untersuchungen festzustellen, ob die betreffenden Metalle nicht doch noch bei geeigneten Versuchsbedingungen sich mit organischen Resten verbinden lassen würden.

¹⁾ Wird es doch in der nächsten Zeit mit eine der Hauptaufgaben der Chemie sein, von chemischer Seite aus Anhaltspunkte zu liefern zur Feststellung der Elektronen-Anordnung in den äußersten der den Atomkern umgebenden Elektronen-Schalen, die ja bekanntlich als Sitz der chemischen Eigenschaften und der gewöhnlichen Optik angesehen werden.

Meine ersten Versuche galten dem Kupfer, bei welchem ich aus verschiedenen Gründen — man denke z. B. an das Acetylen-Kupfer — in erster Linie eine Fähigkeit zur Bildung von Organoderivaten vermutete. Diese Arbeiten sind aber bisher erfolglos geblieben, und es konnte nur festgestellt werden, daß die Einwirkung von Cuprichlorid bzw. -bromid auf Grignardsches Reagens ganz ähnlich der Wurtzschen oder Fittigschen Synthese unter gleichzeitiger Reduktion des Cuprisalzes zu Cuprosalz, zum Teil sogar bis zu elementarem Kupfer verläuft, was inzwischen auch schon von anderer Seite¹⁾ bestätigt worden ist.

Vollen Erfolg hatten indessen — ganz entgegen der Ansicht von Mendelejew und Zeltner und trotz der vergeblichen bereits von anderen angestellten Versuche²⁾ —, wie ich bereits vor 2 Jahren in einer Vornotiz³⁾ mitteilen konnte, meine Untersuchungen beim Chrom. Die Einwirkung von Chromchlorid bzw. Chromylchlorid auf Phenylmagnesiumbromid führte nämlich bei geeigneten Versuchsbedingungen zur Gewinnung von Polyphenylchrombromiden, aus deren amorphem Gemisch zunächst mittels Quecksilberchlorids ein ebenfalls amorphes Komplexsalz der Formel $(C_6H_5)_5CrBr, HgCl_2$ ³⁾ isoliert werden konnte. Mit Hilfe dieses Quecksilberchlorid-Doppelsalzes erhielt ich anschließend in ziemlich reinem Zustande die ihm zugrunde liegende, von mir als Pentaphenylchrombromid bezeichnete Verbindung $(C_6H_5)_5CrBr$ ³⁾. Schließlich gelang es mir auch nach längeren vergeblichen Bemühungen — ausgehend von dem Polyphenylchrombromid-Gemisch — das dem Pentaphenylchrombromid entsprechende Hydroxyd krystallisiert zu gewinnen, das sich trotz seiner Abstammung vom 6-wertigen Chrom als eine Base von der Stärke des Ätznatrons herausstellte, und dadurch noch ein besonderes Interesse beanspruchte, daß es als Hydrat (mit 4 Mol. Wasser) relativ haltbar und in der orangeroten Farbe sowie auch bezüglich der Ultraviolett-Absorption den Bichromaten sehr ähnlich war, beim Übergang in den wasserfreien Zustand aber in umkehrbarer Weise dunkelolivbraun und sehr unbeständig wurde und daher sowie auch aus anderen Gründen in mancher Beziehung an die Aquobasen P. Pfeiffers erinnerte. Eine gleichzeitig entstehende Base konnte durch das gut krystallisierte Tetra-rhodanato-diammin-chromiat und ebenso durch das krystallisierte Perchlorat als Triphenylchromhydroxyd, $(C_6H_5)_3Cr.OH, nH_2O$, d. h. als ein Derivat des vierwertigen Chroms ermittelt werden. Und schließlich führte die höchst merkwürdige Salzbildung des Pentaphe-

¹⁾ J. Krizewsky und E. E. Turner, Soc. 115, 591; C. 1919, III 529.

²⁾ s. später auf S. 1908 und S. 1923 dieser Arbeit.

³⁾ B. 52, 195 [1919].

nyl-chromhydroxyds, die in fast allen bisher untersuchten Fällen unter Ausstoßung einer Phenylgruppe erfolgte, zu Salzen der allgemeinen Formel $(C_6H_5)_4CrX$, in welchen nach allen bisherigen Feststellungen dem Chrom die Valenzzahl V zugeschrieben werden mußte.

Auch die Darstellung von Chromorganoverbindungen mit anderen organischen Resten ist erfolgreich gewesen, und es scheinen außer den substituierten Benzolresten besonders die Methyl- und Naphthylgruppe noch zur Verkettung mit dem Chromatom befähigt zu sein.

Angesichts dieser Ergebnisse erscheint die Hoffnung nicht unberechtigt, daß auch von den anderen, bisher noch widerstehenden Metallen derartige Verbindungen unter geeigneten Versuchsbedingungen erhalten und somit die Unterlagen für eine systematische valenztheoretische Untersuchung der Metalle vervollständigt werden können.

Im Folgenden wird zunächst die Darstellung und Charakteristik des Pentaphenyl-chrombromids und des Pentaphenyl-chromhydroxyds mitgeteilt.

A. Gewinnung und Eigenschaften des Pentaphenyl-chrombromids, $(C_6H_5)_5Cr.Br$.

1. Darstellung des Roh-bromides.

Schon Turner und Bennett¹⁾ hatten vor etwa 6 Jahren versucht, durch Einwirkung des nach Grignard bereiteten Phenylmagnesiumbromids auf wasserfreies Chromchlorid Phenylchromverbindungen darzustellen, indessen ohne Erfolg. Die Wiederholung dieser Versuche mit den gleichen Ausgangsmaterialien führten mich aber bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen zu dem gewünschten Ergebnis; ich stelle jetzt auf diese Weise das gesamte für die später zu beschreibenden Verbindungen nötige Ausgangsmaterial her und glaube auch herausgefunden zu haben, weshalb Turner und sein Mitarbeiter keine Chromphenylverbindungen bekommen haben. Wichtig ist nämlich, daß das Reaktionsgemisch andauernd gut gekühlt wird, denn diese Verbindungen sind fast durchweg sehr wärmeempfindlich, was Turner anscheinend nicht für möglich gehalten hat. Er erwärmte nämlich bei seinen Versuchen das Reaktionsgemisch schließlich noch längere Zeit und hatte daher statt der erwarteten Chromorganoverbindungen nur Diphenyl erhalten.

¹⁾ G. M. Bennett und E. E. Turner, Soc. **105**, 1057 ff.: C. **1914**, II 133.

Für die Darstellung des Ausgangsproduktes der Polyphenylchromverbindungen hat sich bei den zahlreichen von mir ausgeführten Präparationen folgende Vorschrift schließlich recht gut bewährt:

Eine aus 25 g Magnesium und 150 g Brom-benzol in 200 ccm absoluten Äther bereitete Phenylmagnesiumbromid-Lösung wird nach Verdünnung mit weiteren 200 ccm absoluten Äthers und nach Abgießen vom ungelösten Magnesium in einem dickwandigen Gefäß (Saugflasche) durch eine Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt und darauf unter kräftigem Schütteln mit 40 g sublimiertem (also wasserfreien), in etwa 100 ccm Äther suspendiertem Chromchlorid versetzt. Das sich alsbald intensiv braunschwarz färbende Reaktionsgemisch wird dann zweckmäßig unter andauernder Kühlung etwa $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. gerührt, kann aber auch unter zeitweiligem Umschütteln und Zerteilen der sich allmählich bildenden festen und zusammenbackenden Bodenschicht 24 Stdn. stehen gelassen werden. Ist die Reaktion beendet, was sich an der Absonderung einer schwarzbraunen schmierigen Masse und einer damit verbundenen beginnenden Aufhellung der Reaktionslösung erkennen läßt, so wird das Reaktionsprodukt sofort durch eine Mischung von 30—35 ccm 95-proz. Schwefelsäure und 500 g Eis versetzt¹⁾, wobei die braunroten Phenylchromverbindungen als Emulsion vorwiegend in die ätherische Schicht übergehen. Zur weiteren Abscheidung wird alsbald der Äther, in welchem diese Verbindungen an sich völlig unlöslich sind, soweit abgeblasen, bis sich die Emulsion, was man an der fast vollständigen Entfärbung des Äthers erkennen kann, praktisch total ausgeschieden hat; nach Abziehen der wässrigen Schicht, die zur Gewinnung von eventuell noch suspendierten Teilchen am besten gleich durch eine Nutsche gesaugt wird, gießt man dann möglichst vollständig den Äther von dem schmierigen, orangen bis schwarzbraunen Bodensatz ab und extrahiert diesen und ebenso die Gefäße und Filter, an welchen sich noch Teile des orangefarbenen Produktes befinden, so oft mit Chloroform, bis dieses nur noch schwach gelb gefärbt wird. Die vereinigten Chloroform-Auszüge werden nach Waschen mit Natriumbicarbonat-Lösung 2—3 Stdn. über Pottasche getrocknet und nach der Filtration durch Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum bei 40—45° konzentriert. Der zähflüssige schwarzbraune Rückstand wird mit möglichst wenig Chloroform in eine Schale gespült und hierin zur Entfernung des bei der Präparation stets in größeren Mengen entstehenden Diphenyls so oft mit Äther verrührt, bis eine Probe desselben beim Abdunsten keinen festen Rückstand mehr hinterläßt. Zum Schluß wird das infolge der Diphenyl-Extraktion sehr zäh gewordene Produkt über konz. Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, wobei der reichlich von dem Präparat inhibierte Äther dieses meistens zu einem zähen, häufig ganz hart und trocken werdenden Schaume aufbläht, der mitunter auch an der Luft völlig trocken bleibt und sich dann leicht pulvern läßt.

Das so gewonnene Rohprodukt stellt ein orange-braunes, amorphes Pulver bezw. eine ähnlich gefärbte, zäh-schäumige, lackartige Masse dar und erweist sich, besonders wenn man es im

1) Durch langsames Eingießen in die Eis-Schwefelsäure-Mischung.

Luftverdünnten Räume über Chlorcalcium und lichtgeschützt aufbewahrt, monatelang haltbar, vorausgesetzt allerdings, daß die Außentemperatur nicht, wie z. B. in den Sommermonaten, längere Zeit relativ hoch ist.

Die Ausbeute ist nicht hervorragend und beträgt kaum mehr als 20% des angewandten Chromchlorids; sie wird leicht geringer, wenn man, wie schon anfangs erwähnt, nicht für genügende Kühlung sorgt und es unterläßt, zumal während der ersten halben Stunde nach dem Eintragen des Chromchlorids, auf gute Durchmischung zu achten. Es kann dann sogar passieren, daß sich die Reaktion — selbst bei starker Außenkühlung — explosionsartig steigert und unter rapider Erwärmung binnen wenigen Minuten der ganze Äther wegkocht. Natürlich ist die Ausbeute dann auch gleich Null. Weniger Äther möchte auch nicht verwandt werden, denn es hat sich gezeigt, daß dann die Menge der erhaltenen Phenylchromverbindungen sinkt, während reichliche Verdünnung sogar eine Steigerung bewirkt.

Seinem ganzen Verhalten nach stellt das Rohprodukt ein Gemisch verschiedener Phenylchromverbindungen dar und anscheinend genügen schon geringfügige Änderungen der Präparationsbedingungen, um das Mengenverhältnis seiner Komponenten wesentlich zu verschieben. Diese Uneinheitlichkeit ist auch aus dem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln zu erkennen. So löst beispielsweise Chloroform das frisch hergestellte Präparat restlos auf, während in Alkohol nur teilweise Lösung unter Hinterlassung eines allerdings meist nur geringen Rückstandes erfolgt. Der in Alkohol unlösliche Teil ist bemerkenswerter Weise nun auch in Chloroform nicht mehr völlig löslich, eine Erscheinung, die vielleicht mit der amorphkolloidalen Beschaffenheit der alkohol-unlöslichen Komponente zusammenhängt.

Ebenso wie in Alkohol löst sich das Rohprodukt auch zum größten Teil in Methylalkohol, Aceton, Äthylbromid, Acetonitril, Nitrobenzol und Eisessig, worin aber entsprechend der Säureempfindlichkeit des Präparates alsbald Zersetzung eintritt, in Pyridin und vielen anderen organischen Solvenzien mit schön orangefarbener Farbe auf. Wenig löslich ist es in Benzol, Essigester und Trichloräthylen, kaum in Wasser und konz. Ammoniak, gänzlich unlöslich aber in Äther, Thioäther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Toluol und auch in Tetrachlorkohlenstoff, was in Anbetracht der leichten Löslichkeit in Chloroform besonders merkwürdig erscheint.

Die klar filtrierte alkoholische Lösung trübt sich bereits beim gelinden Erwärmen und ebenso bei längerem Stehen an der Luft. Daß dabei oxydative Zersetzungsprodukte entstehen, geht daraus hervor, daß der Rückstand des schnell im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur vom Alkohol befreiten klaren Filtrats beim Wiederauf-

nehmen in Alkohol sich restlos löst, und daß die klare Lösung bei Aufbewahrung unter Kohlendioxyd keine derartigen Abscheidungen gibt. Auch beim trocknen Präparat findet eine derartige Autoxydation statt, erkennbar an der Gewichtszunahme, die es beim Stehen über Chlorcalcium unter Atmosphärendruck (Luft-Füllung) erfährt.

Beim Erhitzen entweichen schwere weiße Dämpfe, die mit leuchtender Flamme und unter Rußbildung verbrennen und sich beim Abkühlen zu einem schnell erstarrenden und intensiv nach Diphenyl und Phenol riechendem Öl kondensieren. Der Rückstand wird vorübergehend grün und dann schwarz, bei längerem Glühen aber wieder grünlich; mit Soda und Salpeter geschmolzen, gibt er eine gelbe Schmelze, in welcher Chrom wie üblich (durch die Perchromsäure-Probe) nachgewiesen werden konnte. Fernerhin wurde festgestellt, daß neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Chrom auch Brom zu den Bestandteilen dieses Produktes gehörte. (Nur in einzelnen wenigen Fällen konnte aus dem Rohprodukt eine hellorange Phenylchromverbindung isoliert werden, die völlig frei von Halogen war und zudem auch durch ihre geringe Löslichkeit in Chloroform sowohl wie in Alkohol auffiel.)

Die weitere Untersuchung des Rohbromides, wie ich von jetzt ab das Ausgangsmaterial bezeichnen werde, wurde nicht nur durch die Empfindlichkeit gegenüber Luft, Licht, Wärme und Säuren, sondern auch durch die hartnäckig amorphe Beschaffenheit desselben außerordentlich erschwert, denn die vielen Versuche, aus dem über Alkohol gereinigten Produkt krystallisierte Präparate zu erhalten, sind alle vergeblich gewesen; starke Abkühlung, langsames Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum, Fällung der Lösungen mit nichtlösenden Medien, alles führte nur immer wieder zur Abscheidung amorpher Stoffe. (Eine besondere Beleuchtung erfahren diese vergeblichen Versuche noch durch die Beobachtung, daß die in Alkohol unlöslichen Anteile des Rohbromids in der konzentrierten alkoholischen Lösung der löslichen Bestandteile desselben teilweise mitgelöst bleiben, und daß daher nur bei stärkerer Verdünnung und bei längerem Stehen eine einigermaßen hinreichende Trennung zu erzielen ist.) Es blieb daher schließlich nichts anderes übrig, als zu versuchen, durch Untersuchung des amorphen Rohbromids selbst näheren Einblick in seine chemische Beschaffenheit zu gewinnen.

Die ersten Orientierungsanalysen wurden mit dem über Phosphor-pentoxyd konstant getrockneten nur in Alkohol löslichen Anteil des Rohbromids ausgeführt. Überraschenderweise fielen die Chromwerte — durch Vergühen der Substanz im Tiegel erhalten — weit niedriger aus, als bei der Bildung von Triphenylchrom $(C_6H_5)_3Cr$ bezw. Diphenylchrombromid

$(C_6H_5)_2CrBr$ zu erwarten war. So gaben 0.3408 g Sbst. 0.0408 g Cr_2O_3 und 0.1278 g Sbst. 0.0160 g Cr_2O_3 ; das entspricht 8.19 bzw. 8.57% Chrom, während für $(C_6H_5)_3Cr$ 18.38 und für $(C_6H_5)_2CrBr$ 18.20% berechnet werden. Weit besser paßten die gefundenen Werte auf Verbindungen wie $(C_6H_5)_6Cr$ ($Cr=10.12$) und $(C_6H_5)_5CrBr$ ($Cr=10.05$), obgleich auch danach die Substanz noch stark durch rein organische Stoffe verunreinigt sein mußte.

2. Pentaphenyl-chrombromid-Quecksilberchlorid, $(C_6H_5)_5Cr.Br, HgCl_2$.

Wichtig war nun die Beobachtung, daß die alkoholische Lösung des Rohbromids mit gewissen, ebenfalls in Alkohol gelösten Schwermetallsalzen, wie Quecksilberchlorid, Cadmium-, Gold- und Platinchlorid, nicht aber mit Zink-, Eisen- und Cuprichlorid, schön orange, leider aber auch wieder amorphe Fällungen ergab, die sich als unlöslich in den meisten organischen Solvenzien erwiesen.

Von diesen Komplexsalz-Niederschlägen wurde die Quecksilberchlorid-Fällung näher untersucht, und es gelang, das auch in heißem Alkohol wenig lösliche Komplexsalz durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol, wobei der Niederschlag zu einer siegellack-ähnlichen Masse zusammenschmilzt, zu reinigen.

Zur Darstellung wird zweckmäßig die etwa 5-proz. alkoholische Rohbromid-Lösung unter Umrühren tropfenweise mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid im Überschuß versetzt, wobei die Flüssigkeit schließlich zu einem hellorange, dicken, aber schnell sich absetzenden Brei geseht. Das entstandene komplexe Salz wird darauf im Wasserbad unter Alkohol zusammenschmolzen und dabei innig mit diesem verrührt; nach etwa 3—4-maligem Erneuern des überstehenden Alkohols gießt man diesen vollständig von dem beim Erkalten ganz hart werdenden dunkel-orangen Lack ab, entfernt den noch anhaftenden Alkohol mit Äther und pulverisiert hierauf das Produkt möglichst fein. Das gepulverte Präparat wird vorteilhaft noch einige Male mit kaltem Alkohol ausgezogen und schließlich nach Waschen mit Äther über Phosphorperoxyd im Vakuum konstant getrocknet. Die Ausbeute entspricht etwa der Hälfte des verwendeten Rohbromids.

Zur Chrom-Bestimmung wurde das so gereinigte Komplexsalz zunächst vorsichtig bei bedecktem Tiegel erhitzt und dann nach Aufhören der starken Rauchentwicklung längere Zeit unter gutem Luftzutritt geglüht. Das Quecksilber konnte nach der Methode von Rupp¹⁾ jodometrisch ermittelt werden; für die Zubereitung der Substanz zu diesen Bestimmungen erwies es sich dabei als vorteilhaft, sie zunächst der Selbstzersetzung, die man leicht durch Säurespuren, starke Belichtung und mäßiges Erwärmen unter Luftzutritt und zeitweiligem Zerteilen einleiten und beschleunigen kann, zu überlassen. Ist diese beendet, was an der völligen Graugrünfärbung der Komplexverbindung erkannt werden kann, so wird die Substanz mit Alkohol und rauchender Salzsäure in einen hohen Erlenmeyer-Kolben

¹⁾ B. 39, 3702 [1906].

gespült und die etwa 100 ccm betragende Flüssigkeit unter Zusatz von 1–2 g Kaliumchlorid solange bis zum gelinden Sieden erhitzt, bis nur noch schwach-bräunlich gefärbte Öltröpfchen auf der grünen Lösung schwimmen. Diese wird abgekühlt, nach Zusatz von 1–2 g Kaliumjodid alkalisch gemacht und dann mit 2–3 ccm 35-proz. Formaldehyd-Lösung 5 Min. reduziert. Das dabei fein verteilt ausgeschiedene Quecksilber wurde nach Ansäuern mit Essigsäure durch 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung wieder gelöst und das überschüssige Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert.

0.1288 g	Sbst. hinterließen	0.0124 g	Cr ₂ O ₃ ,
0.3036 g	„	0.0292 g	Cr ₂ O ₃ ,
0.2747 g	„	0.0269 g	Cr ₂ O ₃ .

0.2797 g Sbst. verbrauchten 7.08 ccm $n/10$ -Jodlösung. 0.3540 g Sbst. desgleichen 9.24 ccm $n/10$ -Jodlösung.

(C ₆ H ₅) ₅ CrBr, HgCl ₂ .	Ber.	Cr 6.59,	Hg 25.45.
	Gef.	„, 6.59, 6.59, 6.70,	„, 25.39, 26.20 ¹⁾ .

Diese Analysen sprechen also ziemlich sicher für ein Komplexsalz der Formel (C₆H₅)₅CrBr, HgCl₂ und lassen damit auch die Annahme berechtigt erscheinen, daß die Verbindung (C₆H₅)₅CrBr mit zu den wesentlichen Bestandteilen des Rohproduktes gehört.

Die im gepulverten Zustande fast ziegelrote komplexe Verbindung ist, wie schon erwähnt, im Gegensatz zum Rohbromid unlöslich in vielen organischen Medien; Alkohol löst kaum, etwas mehr in der Wärme, beim Abkühlen scheidet sich das Salz als Emulsion ab. Auch aus Pyridin, in welchem sich das Komplexsalz sehr gut löst, erhält man beim Abdunsten über konz. Schwefelsäure nur einen amorphen Rückstand. Merkwürdigerweise schlugen auch andere Versuche, das Quecksilberchlorid-Komplexsalz kristallisiert zu erhalten, fehl, obgleich es den Analysen zufolge praktisch einheitlich sein mußte. In der Pyridin-Lösung läßt sich übrigens das komplexe Salz mit Schwefelwasserstoff unter Ausfällung von Quecksilbersulfid zerlegen. Ebenso kann man durch Behandeln mit einer wäßrigen Jodkalium-Lösung in Gegenwart von Chloroform eine Trennung der beiden Komponenten des Komplexes herbeiführen.

Die komplexe Verbindung ist überdies viel unbeständiger als das Rohbromid; wie schon bei den Analysen erwähnt wurde, bewirken Licht, Wärme, Säuren und Luft (d. h. der Sauerstoff derselben) schnelle Zersetzung, die auch hier wieder mit einer Oxydation verbunden ist und sich äußerlich durch den dabei stattfindenden Farbwechsel von Orangerot über Braun nach Graugrün und

¹⁾ Diese schon in der Vornotiz zitierten Prozentzahlen sind hier der Vollständigkeit halber nochmals angeführt.

durch das gleichzeitige Emporwachsen von schön irisierenden Kristallblättchen (Diphenyl?) aus der dunkeln Masse bemerkbar macht.

Von den Zersetzungsprodukten konnte neben Diphenyl noch eine farblose, etwas sublimierbare rein organische Substanz vom Schmp. 195–196° (vielleicht *p*-Diphenyl-benzol?) in geringen Mengen isoliert werden; außer Quecksilberchlorid war auch Mercurosalz vorhanden. Als Hauptprodukt hinterließ aber eine grüne amorphe Masse, die sich frisch isoliert vollkommen in Alkohol löste, nach monatelanger Aufbewahrung aber diese Löslichkeit zum größten Teil eingebüßt hatte. Außer Chlor enthält sie der Analyse zufolge rund 26% Chrom, was eventuell auf eine Verbindung $C_6H_5 \cdot CrCl_2$ hindeutet (ber. Cr = 26.0).

3. Pentaphenyl-chrombromid $(C_6H_5)_5Cr.Br, \frac{1}{2}Ae.$

Da das komplexe Quecksilberchlorid-Doppelsalz des vermutlichen Pentaphenyl-chrombromids den Analysen nach recht einheitlich zu sein schien, lag der Versuch nahe, dieses daraus selber in reinem Zustande herzustellen.

Folgender Weg führte denn auch zu einigermaßen analysenreinen Präparaten: Nach der Fällung des in der oben beschriebenen Weise durch Umschmelzen unter Alkohol gereinigten Komplexsalzes in seiner Pyridin-Lösung durch Schwefelwasserstoff wurde die Lösung zusammen mit dem schwer filtrierbaren Quecksilbersulfid mit verd. Schwefelsäure angesäuert und darauf mit Chloroform extrahiert. Die nach zweimaliger Filtration völlig vom Quecksilbersulfid befreiten Chloroform-Auszüge wurden wie bei der Rohbromid-Präparation weiterbehandelt, und es resultierte schließlich nach dem Trocknen über konz. Schwefelsäure eine hellorange, ebenfalls amorphe, harte schaumige Masse, die beim Lösen in Alkohol unerwarteter Weise auch wieder einen geringen unlöslichen Rückstand gab. Zur völligen Reinigung wurde daher das aus der filtrierten verdünnten alkoholischen Lösung durch rasches Abdunsten im Vakuum über konz. Schwefelsäure wieder abgeschiedene Produkt nach abermaliger Lösung in wenig reinem Chloroform¹⁾ durch Einrühren in absoluten Äther (10–20-faches Volum) als flockig-pulveriger Niederschlag gefällt und nach dem Absaugen und Waschen mit über Natrium getrocknetem Äther schließlich über konz. Schwefelsäure und nachfolgend über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz getrocknet. Beim Abfiltrieren darf die lockere Fällung nicht an der Luft trocken gesaugt werden, muß vielmehr noch reichlich mit Äther benetzt in den Schwefelsäure-Exsiccator gebracht werden, weil sonst in dem Maße, wie der Äther verdunstet, ein Verschmieren des Präparates — vermutlich hervorgerufen durch die bei der Äther-Verdunstung kondensierte Feuchtigkeit — eintritt und damit das Konstant-trocknen fast, unmöglich wird. Trotz dieses umständlichen Reinigungsverfahrens hinterließen manche dieser Präparate doch noch immer etwas unlöslichen Rückstand beim Lösen in Alkohol, und nur in seltenen Fällen zeigten diese Lösungen kaum noch eine Trübung. Über Phosphorpentoxyd im Vakuum aufbewahrt, wurde die so erhaltene Verbindung innerhalb einiger Tage gewichtskonstant und blieb

¹⁾ Beim Einrühren der konz. alkoholischen Lösung in überschüssigen Äther wurden nur schmierig-klebrige Fällungen erhalten.

unter diesen Bedingungen auch mehrere Wochen lang unverändert, während im luftgefüllten Exsiccator wie beim Rohbromid allmählich Oxydation eintrat.

Dieses trotz vieler Krystallisationsversuche stets nur amorph erhaltene Pentaphenyl-chrombromid zeigt im großen und ganzen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Rohbromid; Löslichkeit wurde außerdem unter anderem auch noch in Methyl-chloroform, Äthyl-chloroacetat, Formamid und Benzonnitril festgestellt.

Ein eindeutiger Schmelz-, besser gesagt Zersetzungspunkt konnte der amorphen Beschaffenheit entsprechend auch nicht ermittelt werden. Durchschnittlich sinterte die Substanz von etwa 80° ab, um schließlich bei etwa 100° unter merklichem Schäumen zusammenzufließen. Das Schäumen deutete im übrigen auf gebundenes Lösungsmittel (Äther) hin, was durch die nachstehenden Analysen auch mit ziemlicher Sicherheit bestätigt wurde.

Daß das Präparat bei höherer Temperatur sich sehr bald zersetzt, bewiesen Versuche, durch längeres Erwärmen auf 60–70° den addierten Äther auszutreiben; dabei begann die Substanz unter anfänglicher Gewichtsabnahme, die aber nach 2 Stdn. bei weitem noch nicht ½ Mol. Äther entsprach, etwas klebrig zu werden, und späterhin trat Schwarzfärbung und Zunahme, also Oxydation ein. So behandelt, löste sich das Präparat auch kaum noch in Chloroform, hinterließ vielmehr einen reichlichen grüngefärbten, auch in Alkohol unlöslichen Rückstand. Eine zweite Probe wurde nur kurze Zeit (etwa 10 Min.) über den Schmelzpunkt auf 110° erhitzt; der Gewichtsverlust betrug 5.2%, während sich für ½ Mol. Äther 6.7% berechnen. Die zähe dunkelbraune Schmelze war, wie zu erwarten, auch weitgehend zersetzt, denn Chloroform wurde dadurch kaum noch gelb gefärbt; der gleichfalls hinterbleibende grünliche Rückstand war aber diesmal merkwürdiger Weise in Alkohol restlos mit smaragdgrüner Farbe löslich, ein Zeichen, wie verschiedenes auch die Zersetzungsprodukte je nach den Versuchsbedingungen ausfallen.

Für die Elementaranalysen wurden nur solche Präparate verwandt, die beim Lösen in Alkohol praktisch keinen Rückstand mehr ergaben und über Phosphorperoxyd im Vakuum konstant getrocknet waren.

0.1155 g Sbst.:	0.2864 g CO ₂ ,	0.0584 g H ₂ O,	0.0152 g Cr ₂ O ₃
0.1709 g „	0.4248 g „	0.0813 g „	0.0242 g „
0.1444 g „	0.3578 g „	0.0634 g „	„
0.2153 g „	0.5420 g „	0.0938 g „	„

Zur Brom-Bestimmung wurde eine Probe der Substanz mit halogenfreiem gebranntem Kalk etwa 2 Stdn. bis zur schwachen Rotglut erhitzt, die Reaktionsmasse mit Salpetersäure gelöst und das Brom darauf aus der filtrierten Lösung als Silberbromid gefällt. 0.2884 g Sbst. lieferten 0.0956 g AgBr. In einer zweiten Analyse wurde das Brom nach Carius bestimmt; zur Trennung von den dabei abgesehenen unlöslichen, dunkelgrünen, also chromhaltigen Zersetzungsprodukten wurde das gebildete Silberbromid mit Cyankalium gelöst und nach Filtration das Silber elektrolytisch abgesehen. 0.0806 g Sbst. ergaben 0.0154 g Ag, was 0.0114 g Br entspricht.

treffenden Verbindungen zu isolieren. Sie begründeten ihr Mißgeschick mit der Wasserunbeständigkeit dieser Verbindungen, eine Erklärung, die aber auf Grund meiner Erfahrungen nicht zu Recht besteht.

Mich bestimmte vornehmlich der merkwürdige Reaktionsverlauf, der bei Verwendung von Chromtrichlorid zu einer Verbindung des 6-wertigen Chroms geführt hatte, diese auch direkt aus einem anorganischen Derivat des 6-wertigen Chroms, wofür jedenfalls in erster Linie das Chromylchlorid geeignet schien, herzustellen. Diese Wiederholung der J. Sand und F. Singerschen Versuche führte nun bei Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen ebenfalls zu den erwarteten Phenyl-chromderivaten:

Eine Phenylmagnesiumbromid-Lösung — bereitet aus 60 g Brombenzol, 8 g Magnesiumpänen und ca. 70 ccm absol. Äther — wurde auf dem Wasserbad durch Abdestillieren möglichst vom Äther befreit und nach Verrühren mit 10 ccm Benzol (über Natrium getrocknet) auf -10° abgekühlt. Alsdann wurde eine eisgekühlte Lösung von 3.5 ccm \equiv 7 g Chromylchlorid in 25 ccm Benzol allmählich unter dauerndem Schütteln eingetropt. Nach Zusatz des Chromylchlorids wurde die Kältemischung entfernt und das schwarzbraune Reaktionsgemisch einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dies ist nötig, da trotz der zweifellos energischen Reaktion — beim schnellen Eintropfen erfolgt an der Einfallstelle explosionsartiges Zischen — zuerst kaum merkliche Mengen der Chromphenylverbindung gebildet werden, wie sich bei einem $\frac{1}{2}$ Stde. nach dem Zugeben des Chromylchlorids vorgenommenen Zersetzungsversuch mit Schwefelsäure und Eis ergab. Das der Farbe nach unveränderte Reaktionsgemisch wird schließlich in der üblichen Weise mit Eis und verd. Schwefelsäure behandelt und dann mit Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Benzol-Lösung wird im übrigen wie bei der Rohbromid-Präparation aus Chromtrichlorid weiterverarbeitet.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 2—3 g. Dieses ist abweichend von den mittels Chromchlorids gewonnenen Präparaten fester und läßt sich daher schon beim Extrahieren des Diphenyls etc. mit Äther teilweise zu Pulver zerreiben. Dementsprechend hinterläßt es beim Lösen in Alkohol auch viel mehr dunkelbraunen Rückstand.

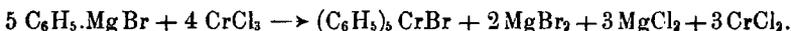
Die alkoholische, schön dunkelrote Lösung gibt nun ebenfalls mit Quecksilberchlorid einen flockigen orangen Niederschlag, der, in der gleichen Weise wie das früher dargestellte Quecksilberchlorid-Komplexsalz gereinigt, zur Chrombestimmung verwandt wurde.

0.0543 g Sbst. hinterließen beim Verglühen 0.0048 g Cr_2O_3 ; für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CrBr}$, HgCl_2 , Cr ber. 6.59 gef. 6.04 %, also in befriedigender Übereinstimmung mit den auf S. 1913 ermittelten Werten.

Es läßt sich somit das Pentaphenyl-chrombromid neben anderen noch nicht näher untersuchten Chromphenylverbindungen auch mit

Hilfe von Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , herstellen. Bemerkenswerterweise führt aber die Einwirkung von Chromtrioxyd, CrO_3 , auf Phenylmagnesiumbromid überhaupt nicht zur Bildung derartiger chromorganischer Substanzen; es wurde im Gegenteil sogar beobachtet, daß bei Zusatz des Chromsäure-anhydrids zu einer Reaktionslösung von Chromchlorid und Phenylmagnesiumbromid die Entstehung von Chrom-organos völlig verhindert wurde.

Durch diese zweite Synthese war nun auch der merkwürdige Reaktionsverlauf bei der Bildung des Pentaphenyl-chrombromids aus Chromtrichlorid bestätigt. Die Reaktion, die, wie schon seinerzeit erwähnt, an die Pfeiffersche¹⁾ Darstellung des Tetraphenylbleis aus Bleichlorid und Grignardschem Reagens und auch an analoge Beobachtungen Lederers²⁾ bei der Einwirkung dieses Reagens auf die Tellurchloride erinnert, läßt sich etwa folgendermaßen formulieren:



Danach werden 75 % des angewandten Chromchlorids zu Chromosalz reduziert und sind also schon der Theorie nach für die Phenylierung verloren, was zugleich eine Erklärung für die geringe Ausbeute gibt. Wir haben somit eine der Reaktionen vor uns, bei welchen eine mittlere Wertigkeitsstufe zu Gunsten einer höheren und niederen Stufe verschwindet.

Das Pentaphenyl-chrombromid ist der erste Vertreter der echten Chromorganoverbindungen, so bezeichnet zum Unterschied von den organischen chromhaltigen Verbindungen, in welchen das Chrom entweder wie in vielen Wernerschen Komplexsalzen durch Restaffinitäten an den Stickstoff der organischen Komponenten oder wie in den Salzen von Carbonsäuren bzw. Enolen direkt an Sauerstoff gebunden ist. Bemerkenswert ist die hohe Zahl von organischen Radikalen, mit welchen hier das Metallatom verkettet ist; ähnliches ist bisher wohl von keinem anderen Metall mit Sicherheit bekannt geworden.

Daß die Phenylierung trotz der Anwendung eines erheblichen Überschusses von Grignardschem Reagens nicht bis zum Hexaphenylchrom vorgeschritten ist, läßt sich wahrscheinlich auf die gleichen Ursachen wie bei der Darstellung von Triphenylmethyl-

¹⁾ B. 37, 1126 [1904].

²⁾ B. 48, 1345 u. 2049 [1915]; 49, 1385 [1916].

chlorid¹⁾ aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, von Diäthylgoldchlorid²⁾ aus Aurichlorid, von Dialkylthallchlorid aus Thallchlorid³⁾ und von Trimethylplatinchlorid⁴⁾ aus Platintetrachlorid und Grignard-Reagens zurückführen.

B. Pentaphenyl-chromhydroxyd $(C_6H_5)_5Cr(OH), 4H_2O$.

1. Versuche zur Darstellung des Pentaphenyl-chromhydroxyds.

Nächst dem Bestreben, die bisherigen Ergebnisse durch die Gewinnung von krystallisierten und damit völlig rein darstellbaren Pentaphenylchrom-Verbindungen zu erhärten, waren die weiteren Versuche darauf gerichtet, das chemische Verhalten des Pentaphenyl-chrombromids näher zu ergründen.

Die bereits erwähnte Fähigkeit, mit Schwermetallsalzen Komplexverbindungen zu bilden, deutete schon auf ein salzähnliches Verhalten des Bromides hin. Dieser Eindruck wurde nun sehr verstärkt, als sich zeigte, daß in der wäßrig-alkoholischen Lösung das Brom bereits in der Kälte momentan durch Silbernitrat gefällt wird. Der entstehende schwach gelbliche, flockige Niederschlag war unlöslich in Salpetersäure und in verd. Ammoniak, löslich aber in konz. Ammoniak und erwies sich in allem als Silberbromid. Wie ein Vergleich zeigte, erfolgte die Fällung praktisch ebenso schnell wie bei einem Alkalibromid, unterschied sich aber wesentlich von der Reaktion des Methyljodids mit Silbernitrat. Mit geeigneten Salzen, z. B. gelbem und roten Blutlaugensalz, Ammoniumtetrarhodanato-diammin-chromiat (Reinecke-Salz) und Kaliumhexarhodanato-chromiat wurden ebenfalls in der Kälte und momentan schwerlösliche Phenylchromsalze ausgefällt. Dieses völlig an normale Salze erinnernde Verhalten — Ionen-Eigenschaften des Broms und Pentaphenylchrom-Restes — ließen das Pentaphenylchrombromid als ein binäres Salz auffassen, und damit trat die Frage nach den basischen Eigenschaften des dem Bromid zugrunde liegenden Pentaphenyl-chromhydroxyds in den Vordergrund des Interesses.

Ebenso leicht und schnell wie mit Silbernitrat ließ sich das Brom auch mit feuchtem Silberoxyd entfernen. Auch hierbei zeigte sich die außerordentliche Beweglichkeit des Halogens, denn

¹⁾ Gomberg, B. **33**, 3144 [1900].

²⁾ W. J. Pope u. Gibson, C. **1908**, I 615.

³⁾ Hartwig, A. **176**, 279 u. J. R. Meyer, B. **37**, 2051 [1904].

⁴⁾ W. J. Pope u. Peachey, Soc. **95**, 571 [1909]; C. **1909**, I 1978.

schon nach nur einigen Minuten dauerndem Schütteln der alkoholischen Pentaphenylchrombromid-Lösung mit feuchtem Silberoxyd war das gesamte Brom ausgefällt. Bei einer Prüfung mit Silbernitrat ergab das Filtrat zwar auch noch einen Niederschlag, aber dieser war nicht mehr gelblich, sondern schwarzbraun und zudem leicht löslich in Salpetersäure, bestand also aus Silberoxyd. Rotes Lackmuspapier wurde demgemäß durch die Lösung auch stark gebläut, und aus Schwermetallsalzen wurden die entsprechenden Metallhydroxyde gefällt, alles Anzeichen einer ausgesprochen alkali-ähnlichen Base.

Weitere Versuche zeigten, daß sich sogar in Chloroform-Lösung das Brom glatt und schnell gegen die Hydroxylgruppe beim Schütteln mit einer wässrigen Silberoxyd-Suspension austauschen läßt, und daß dabei die Base nicht wie die bisher untersuchten Phenylchromverbindungen im Chloroform gelöst bleibt, sondern vorwiegend in die wässrige Schicht übergeht; etwa zweimaliges Ausschütteln mit Wasser genügte, um das vermutliche Pentaphenylchromhydroxyd praktisch völlig aus der Chloroform-Lösung zu entfernen, die trotzdem noch — zweifellos durch die das Bromid verunreinigenden anderen Phenylchromverbindungen — dunkelbraunrot gefärbt war. Die hellorangenen Wasserauszüge reagierten ebenfalls stark alkalisch, bräunten auch Curcuma, röteten Phenol-phthalein-Lösung und gaben mit vielen Säuren bezw. deren Alkalisalzen Niederschläge, die fast alle wieder in Chloroform löslich waren und beim Schütteln damit in dieses übergingen.

Zur Darstellung des Pentaphenylchromhydroxyds in größerem Maßstabe und in reinem Zustande schien diese Behandlung der Chloroform-Lösung des Bromides mit Silberoxyd und Wasser — zumal im Hinblick auf das Zurückbleiben der anderen Phenylchromverbindungen in der Chloroform-Schicht — besonders geeignet. Indessen, diese Hoffnung erwies sich als trügerisch. Zunächst zeigte sich nämlich, daß der Gehalt der wässrigen Basenlösungen nicht dem angewandten Rohbromid entsprach; dann ergaben die Versuche, durch Eindunsten über konz. Schwefelsäure im Vakuum die Base selbst zu isolieren, nur schmierige, sehr uneinheitliche und nach Diphenyl riechende Rückstände, und schließlich fielen die mit den üblichen Säuren bezw. deren Alkalisalzen erzeugten Salze wiederum amorph, zum Teil sogar ölig aus. Einheitlich waren die wässrigen Basen-Lösungen somit keineswegs, und in Berührung mit Luft, in der Wärme und im Licht erfolgende Abscheidungen von Zersetzungsprodukten unter gleichzeitigem Verblassen der schön orangen Lösungen erinnerten auch

hier an die unangenehme Unbeständigkeit der Phenylchromverbindungen.

Am vorteilhaftesten, aber eben auch nur amorph, schied sich nach den Vorversuchen das Perchlorat ab, während mit den Halogenwasserstoffsäuren, mit Salpeter- und Schwefelsäure nur ölige Emulsionen entstanden; zu weiteren Untersuchungen schien daher das Perchlorat noch am ehesten in Betracht zu kommen, obgleich verschiedene Umstände dabei ziemliche Schwierigkeiten verursachten. So wurden z. B. brauchbare lockere, nicht klebrige Niederschläge nur dann erhalten, wenn die Basenlösung sehr verdünnt und die Perchlorsäure schwächer als $\frac{1}{10}$ -normal war¹⁾. Dann war es nur mit Hilfe eines ungetrockneten Luftstromes möglich, die Perchlorat-Fällungen zu trocknen, denn über Trockenmitteln aller Art trat schnelle Zersetzung unter Graugrünfärbung, Diphenyl-Abspaltung und Oxydation ein. Zum dritten waren diese Präparate explosiv, was besonders lästig und geradezu gefährlich sich bei den Versuchen bemerkbar machte, das Salz im Exsiccator unter vermindertem Druck zu trocknen.

Bei diesen Untersuchungen stellte sich nun die unerwartete Tatsache heraus, daß die Menge des gefällten Salzes nicht der verbrauchten Perchlorsäure äquivalent, sondern stets kleiner war, wenn dem Perchlorat die Formel $(C_6H_5)_5Cr.ClO_4$ bzw. die nach verschiedenen Anzeichen wahrscheinlichere Hydratformel $(C_6H_5)_5Cr.ClO_4.H_2O$ beigelegt wurde. Die bei der deutlichen Gelbfärbung der Filtrate naheliegende Vermutung, daß der Unterschied einfach dem löslichen Anteil des Perchlorates entspräche, wurde durch kolorimetrische Vergleiche entkräftet, denn diesen zufolge war nur noch eine unverhältnismäßig kleine Menge des Salzes in Lösung geblieben. Wiederholungen dieser Messungen ließen nun außerdem erkennen, daß die Abweichungen der gefundenen von den aus der Titration berechneten Salzwerten nicht konstant waren, sondern zwischen $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{3}$ des berechneten Wertes schwankten, und daß diese Schwankungen offensichtlich einmal von der Beschaffenheit des verwandten Bromides, dann aber auch von der Einwirkungsdauer des Silberoxyds bei der Basenpräparation abhängen.

Beispielsweise entsprach bei einer wässrigen Basenlösung, die durch 15 Min. langes Schütteln einer Lösung von etwa 5 g Bromid in ca. 70 cem Chloroform mit 2 g frisch gefälltem völlig alkalifreien Silberoxyd und

¹⁾ Die dabei zunächst nur milchig-kolloidal erfolgenden Fällungen flockten auch erst auf Zusatz von etwas konz. Chlornatrium- bzw. Natriumsulfat-Lösung in geeigneter fester Form aus.

100 ccm eiskühltem Wasser unter ständiger Eiskühlung hergestellt war, 0.2122 g gewogenem Perchlorat ein Verbrauch von 4.42 ccm *n*/10-Perchlorsäure, woraus sich unter Zugrundelegung der Monohydratformel $(C_6H_5)_5Cr \cdot ClO_4 \cdot H_2O$ 0.2455 g Perchlorat berechneten. Die Differenz betrug also 0.0333 g, das sind 13.6 % der berechneten Salzmenge.

Bei einer anderen Basenlösung dagegen, zu deren Darstellung die Chloroform-Lösung des Bromids unter sonst gleichen Bedingungen 35 Min. mit Silberoxyd und Wasser behandelt worden war, wurden für 0.2422 g gefälltes Perchlorat 6.29 ccm *n*/10-Perchlorsäure, entsprechend 0.3489 g Monohydrat verbraucht. Der Unterschied war also gleich 0.1067 g, das sind 30.6 %.

Aus diesen und zahlreichen anderen derartigen Messungen war nun zu schließen, daß erstens neben dem Pentaphenyl-chromhydroxyd zum mindesten noch eine andere Phenylchrombase in den wässrigen Basen-Auszügen vorhanden sei, die weniger Phenylgruppen und dafür aber eventuell eine höhere Wertigkeit besitzen mußte, zweitens, daß das Silberoxyd noch in anderer Weise, vermutlich oxydierend einwirkte, was auch durch die Beobachtung von elementar abgeschiedenem Silber (Spiegel) bestätigt wurde.

Für die Annahme mehrerer Phenylchrombasen sprachen auch die mit den Perchlorat-Niederschlägen ausgeführten Chromanalysen, die je nach der Vorgeschichte der zur Perchlorat-Fällung verwandten Basenlösungen verschieden ausfielen und im allgemeinen auch nicht dem Pentaphenyl-chromperchlorat bzw. einem Hydrat desselben entsprachen, sondern meist größer als berechnet waren. Auch in Nitro-benzol vorgenommene Messungen der Teilchengröße des darin leicht löslichen Salzes bestätigten diese Vermutung, die schließlich zur Gewißheit wurde, als beim Eindicken der wässrigen Basenextrakte durch Abdestillieren des Wassers bei 40–50° C im luftverdünnten Raum aus den dunkelorange-roten, dickflüssigen und stark basischen Konzentraten mitunter sich schön orangefarbene, helianthin-artige Krystallblättchen abschieden, die nach dem Abfiltrieren eine auffallend geringe Wasserlöslichkeit besaßen, während beim weiteren Einengen des Filtrates trotz seiner intensiven orangefarbenen Färbung und seiner auffallend starken alkalischen Reaktion nichts mehr auskrystallisierte. Da die alkoholisch-wässrige Lösung der allerdings stets nur in sehr geringen Mengen erhaltenen Krystallblättchen ebenfalls ausgesprochen alkalisch reagierte, stellte diese krystallisierte orange Substanz wahrscheinlich die eine der Phenylchrombasen, und zwar eine sehr wenig wasserlösliche Base dar, während in dem dunkelorange-roten Filtrat eine zweite, anscheinend sehr leicht in Wasser lösliche Base vermutet werden konnte.

Als ein sicheres Zeichen der verschiedenen Beschaffenheit der wässrigen Basenlösungen durfte auch die wechselnde Menge der beim Einengen abgeschiedenen Krystallblättchen angesehen werden, konnte doch sogar aus einigen dieser Extrakte trotz sehr starker Konzentration überhaupt keine krystallisierte Abscheidung erhalten werden. Bemerkenswerterweise wurden aus denjenigen Lösungen die meisten Krystalle erhalten, bei welchen die durch

Wägung gefundenen und aus den Titrationen berechneten Perchlorat-Mengen noch am besten übereingestimmt hatten, zweifellos ein Hinweis, daß die kristallisierte Substanz das gesuchte Pentaphenylchromhydroxyd sein konnte.

2. Darstellung des Pentaphenyl-chromhydroxyds.

Versuche, die kristallisierte vermutliche Base, aus den mit Silberoxyd präparierten wässerigen Basenlösungen in größerer Menge zu gewinnen, schienen nach den soeben mitgeteilten Beobachtungen wenig aussichtsreich; zu der gleichen Ansicht gelangte ich auch bei den Bestrebungen, mit anderen Säuren aus den wässerigen Basenextrakten für die Untersuchung geeignete Salze zu erhalten, die zwar schließlich zu der Auffindung der ersten kristallisierten Phenylchromsalze, mit Hilfe der dem Reineckesalz zugrunde liegenden Tetrarhodanato-diammin-chromi-Säure $H\left[Cr\begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (SCN)_4 \end{matrix}\right]$ führten, zugleich aber auch immer mehr erkennen ließen, daß die Darstellung der Base mittels Silberoxyds nicht der geeignete Weg war. An Stelle des Silberoxyds mit wässrigem Alkali zu arbeiten, wie es bei der Darstellung anderer metallorganischer Basen¹⁾ mit Erfolg geschehen ist, war deshalb unmöglich, weil, wie bereits erwähnt, nur die Basen einigermaßen wasserlöslich, die Salze aber praktisch unlöslich in Wasser waren; die Umsetzung der Basenlösung mit Alkalihalogeniden unter Ausfällung von Phenyl-chromhalogeniden und Bildung von Alkalilaugen, beleuchtet am besten diese Tatsache. Zum Ziele führte aber die Verwendung von absolut-alkoholischer Ätzkalilösung, und zwar basierte hierbei die völlige Umsetzung des gleichfalls in absolutem Alkohol gelösten Bromides mit dem Ätzkali auf der Unlöslichkeit des bei der Reaktion gebildeten Bromkaliums in absolutem Alkohol, die durch Zusatz von trockenem Äther noch vervollständigt wurde.

Nach folgender Vorschrift konnte die kristallisierte Base jetzt direkt aus dem Rohbromid in befriedigender Ausbeute dargestellt werden:

Etwa 10 g über konz. Schwefelsäure getrocknetes Rohbromid werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und ohne Rücksicht auf einen eventuell hinterbleibenden geringen Rückstand mit der gleichfalls möglichst konzentrierten und filtrierten Lösung von 2—3 g Ätzkali in absol. Alkohol versetzt und dann zur völligen Ausfällung des Kaliumbromids mit dem gleichen Volum absol.

¹⁾ vgl. z. B. G. Grüttner, B. **50**, 278 [1917] u. **51**, 1301 [1918].

Äthers verdünnt. Die nach 1—2 Stdn. vom abgeschiedenen Kaliumbromid abfiltrierte Lösung dunstet man hierauf über konz. Schwefelsäure im Vakuum soweit ab, bis der schwarzbraune Rückstand eben zähflüssig geworden ist. Zur Abtrennung vom überschüssigen Kali verrührt man diesen Rückstand alsdann nach Kühlung mit Eis sofort mit etwa 150 ccm über Chlorcalcium getrocknetem und in Eis-Kochsalz gekühlten Chloroform¹⁾, wobei unter Aufschäumen die Phenylchrombasen in Lösung gehen. Die völlig klär filtrierte Chloroform-Lösung wird schließlich mit etwa 100 ccm ausgekochten und ebenfalls eisgekühlten destillierten Wassers überschichtet und dann unter dauernder Kühlung und öfterem Umschütteln 3—4 Stdn. stehen gelassen. Dabei gehen die Phenylchrombasen — an der orangeroten Färbung und an der starken Schlierenbildung erkennbar — in reichlichen Mengen in das Wasser über, und nach einigen Minuten setzt dann die Krystallisation des Pentaphenylchromhydroxyds in schönen goldorangen Blättchen ein, bis schließlich bei geeigneter Zusammensetzung²⁾ des Rohbromids fast die gesamte Flüssigkeit zu einem dicken Brei aus leuchtend oranger Krystallmasse geseht. Die Chloroform-Schicht behält trotz der starken Abgabe von Phenylchrombasen, ähnlich wie bei der Basenpräparation mittels Silberoxyds, ihre fast undurchsichtig schwarzbraune Farbe anscheinend unverändert bei, ebenfalls ein Zeichen, daß im Rohbromid auch noch andere Chromphenylverbindungen in merklichen Mengen enthalten sind. Nach Beendigung der Krystallisation wird die Chloroform-Schicht möglichst von dem vorwiegend im Wasser suspendierten Krystallbrei abgetrennt, und darauf die krystallisierte Base abgesaugt; eine zweite Extraktion der Chloroform-Lösung mit Wasser liefert meistens auch noch etwas krystallisierte Base. Nach Waschen mit etwas Chloroform und Wasser wird diese zur weiteren Reinigung, eventuell unter gelindem Erwärmen, in möglichst wenig Alkohol gelöst und aus der filtrierten Lösung nach geringem Wasserzusatz vorsichtig mit reinem Äther gefällt. Das Reinprodukt wird nach etwa 1-stündigem Krystallisieren abgesaugt, zweimal mit absolutem Äther, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt sind, und schließlich mit reinem Äther gewaschen. Das nach einigen Minuten Stehen an Luft ätherfreie Präparat wird zweckmäßig über ca. 30-proz. Kalilauge unter vermindertem Druck

¹⁾ Statt Chloroform wird hier nach neueren Versuchen besser Anisol verwandt.

²⁾ Wird z. B. bei der Darstellung des Rohbromids die vorgeschriebene Reaktionszeit überschritten bzw. ungenügend gerührt und gekühlt, so kann unter Umständen die Ausbeute an krystallisierter Base gleich Null werden.

aufbewahrt und stellt unter diesen Bedingungen die stabilste Phenylchromverbindung dar, die ich bis jetzt erhalten habe. Schutz vor Sauerstoff, Licht und Wärme ist aber auch hier geboten, zumal bei den Lösungen der Base, die daher bei den weiteren Untersuchungen auch stets nur frisch bereitet verwendet werden konnten.

Es empfiehlt sich, den Krystallbrei gleich nach der angegebenen Zeit von der Chloroform-Lösung abzutrennen, und ebenso ist es notwendig, das Reinpräparat bald von der ätherisch-alkoholischen Mutterlauge abzufiltrieren, andernfalls tritt Verminderung der Ausbeute und Verunreinigung durch Zersetzungsprodukte ein. Die aus der Wasserschicht auskrystallisierte Rohbase muß nochmals umkrystallisiert werden, da sie erstens durch geringe Mengen Carbonat (ebenfalls orange Krystalle, aber schwerer löslich in Alkohol), dann aber auch durch zum Teil ganz unlösliche amorphe Stoffe verunreinigt ist. Die Ausbeute an krystallisierter Base beträgt etwa 1--2 g auf 80 g Chromchlorid.

Die prächtig leuchtend orange Base krystallisiert meist in goldglänzenden Blättchen, mitunter aber auch in nadelförmigen Prismen. Sie ist, wie schon gesagt, merkwürdigerweise in Wasser wenig löslich (dem colorimetrischen Vergleich zufolge ist die wäßrige Lösung vielleicht $\frac{1}{1000}$ -normal) und gleicht in dieser Beziehung manchen anderen metallorganischen Basen, unter anderen auch dem Triäthyl-bleihydroxyd ($(C_2H_5)_3Pb.OH^1$). Leicht löslich ist das Pentaphenyl-chromhydroxyd in Alkohol und Methylalkohol, aus welchen Lösungen es auch durch Wasser krystallisiert abgechieden werden kann, wenig löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Nitrobenzol und o-Nitro-toluol, völlig unlöslich in Äther, Tetrachlor-kohlenstoff und Ligroin.

Die Lösungen der Base reagieren ausgesprochen alkalisch, fällen Schwermetalle, insbesondere Silber, aus ihren Salzlösungen als Hydroxyde bzw. Oxyd, entbinden Ammoniak aus Amoniumsalzen und absorbieren Kohlendioxyd, alles Eigenschaften, die den stark basischen Charakter des Pentaphenyl-chromhydroxyds gut erkennen lassen. Bemerkenswert ist auch, daß die Base ebenso wie alkoholisches Kali mit gewissen aromatischen Polynitrokörpern, vorzugsweise mit Trinitro-xylol²⁾ und Trinitro-triphenylmethan (Trinitro-benzol bewirkt nur eine Vertiefung, nicht aber eine merkliche Veränderung der Farbe an sich) intensive tiefgrünblaue Färbungen gibt, die allerdings zum Teil schnell verblassen und auch nur bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel

¹⁾ J. 1860, 382.

²⁾ Trinitro-toluol wirkt sofort oxydierend unter Bildung von olivfarbigen Phenylchrom-Derivaten, die in Alkohol unlöslich, in Chloroform aber löslich sind.

wie Aceton und Chloroform, nicht aber mit Alkohol auftreten. Mit Trinitro-xylol ist diese Farbreaktion sogar umkehrbar, denn eine ursprünglich orangefarbige Lösung der Base und des Nitrokörpers in Alkohol wird, auf Zusatz von Aceton fast undurchsichtig grünblau geworden, bei weiterer Verdünnung mit Alkohol wieder ebenso licht orange wie vorher. Bei den Salzen der Base treten, wie zu erwarten, solche Verfärbungen nicht ein.

3. Krystall- und Konstitutionswasser.

Das Pentaphenyl-chromhydroxyd enthält ziemlich viel Krystallwasser, wovon es indessen bereits über Natriumsulfat und über Calciumchlorid einen Teil unter gleichzeitiger schwacher Bräunung der orangen Krystalle abgibt. Da zur Bestimmung dieses leichter gebundenen Anteils die Substanz wegen ihrer Kohlensäure-Empfindlichkeit nicht an Luft getrocknet werden konnte, mußte ein Trockenmittel verwandt werden, das eine der durchschnittlichen Luftfeuchtigkeit entsprechende Wasserspannung besaß, als welches sich, wie schon erwähnt, 33-proz. Kalilauge recht gut bewährt hat. Die so getrocknete Base wird über Chlorcalcium unter vermindertem Druck in etwa $\frac{1}{2}$ Tag gewichtskonstant und verliert dann über Phosphor-pentoxyd, gleichfalls im Vakuum, den Rest des addierten Wassers innerhalb eines Tages vollständig, wobei die Farbe von Bräunlich-Orange nach Tiefolivbraun umschlägt. Dieser auffallende Farbwechsel rührt nicht von einer Zersetzung her, denn er ist völlig umkehrbar, wofern nur gleich nach Erreichung der Gewichtskonstanz über Phosphor-pentoxyd die Substanz wieder über Kalilauge bezw. Wasser im Vakuum hydratisiert wird. (Zur Demonstration genügt sogar nur kurzes Anhauchen, um in wenigen Minuten das dunkelbraune Anhydrid in das hellorange Hydrat umzuwandeln.) Bei längerer Aufbewahrung der Base in diesem völlig trocknen Zustande erfolgt aber sehr schnell weitgehende Zersetzung, es entsteht Diphenyl neben braungrünen alkoholunlöslichen Produkten, und beim Behandeln mit Wasser geht die Farbe nicht mehr in Orange über, sondern bleibt schmutzigbraun.

0.1795 g der über 33-proz. Kalilauge konstanten Base verloren über Phosphor-pentoxyd 0.0237 g = 13.20 %, während sich für $4\text{H}_2\text{O}$ gemäß der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr}\cdot\text{OH}, 4\text{H}_2\text{O}$ 13.68 % berechnen. Im allgemeinen war aber der Wassergehalt der untersuchten Proben, die verschiedenen Präparationen entstammten, etwas höher, etwa $4\frac{1}{4}$ Mol. entsprechend, was die zahlreichen Verlustbestimmungen über Chlorcalcium, Natriumsulfat und Natronkalk, die insgesamt stets zum eindeutig definierten Dihydrat führten, zur Genüge beweisen: so verloren 0.4012 g¹⁾ der über 33-proz. Kalilauge

¹⁾ Das betreffende Präparat war nur aus Wasser krystallisiert.

konstanten Base 0.0306 g, 0.1923 g desgleichen 0.0150 g, 0.1803 g desgleichen 0.0134 g, 0.1237 g desgleichen 0.0091 g, 0.2923 g desgleichen 0.0227 g, 0.9269 g desgleichen 0.0704 g, 0.7397 g desgleichen 0.0561 g; für $(C_6H_5)_5Cr \cdot OH$, $4\frac{1}{4}H_2O$, $2\frac{1}{4}H_2O$ ber. 7.63 %, gef. 7.62¹⁾, 7.80, 7.43, 7.35, 7.76, 7.60, 7.59.

Der Überschuß von etwa $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser scheint aber nicht nach rein stöchiometrischen Gesetzen, sondern eher durch Adsorption festgehalten zu werden, denn je nach der Außentemperatur und dem Alter des Präparates wurden teils etwas niedrigere z. B. 7.26 und 7.21 %, teils höhere Werte z. B. 7.94, 7.92, 7.95, 7.91 und sogar über 8 % gefunden (für 2 Mol. H_2O vom Tetrahydrat ber. 6.85 %, für $2\frac{1}{3}$ Mol. vom $4\frac{1}{3}$ -hydrat 7.89 %).

Die Abnahme des auf diese Weise erhaltenen Dihydrats betrug bei 0.0965 g¹⁾ Subst. über Phosphorpenoxyd 0.0072 g, bei 0.1773 g desgleichen 0.0128 g, bei 0.1136 g desgleichen 0.0084 g.

Für $(C_6H_5)_5Cr \cdot OH$, $2H_2O \cdot 2H_2O$ ber. 7.34, gef. 7.46¹⁾, 7.22, 7.39 %.

Aus den folgenden Daten geht des weiteren hervor, daß die Umkehrbarkeit des Farbwechsels tatsächlich mit einer praktisch vollständigen Hydratation verbunden ist.

So nahmen 0.1645 g völlig entwässerte Base über 33-proz. Kalilauge um 0.0243 g zu, das sind auf das Hydrat bezogen 12.87 %; unter gleichen Umständen addierten 0.1558 g trockene Base 0.0231 g $H_2O = 12.92$ %, während für das Tetrahydrat 13.68 % berechnet wären. Daß der theoretische Wert nicht mehr ganz erreicht wird, erklärt sich wohl aus der schnellen Zersetzung der Anhydrobase²⁾, was auch daraus hervorgeht, daß selbst nur ganz kurze Zeit völlig entwässerte Proben sich in Alkohol nicht mehr restlos lösen. Die fast völlig mit dem Gewichtsverlust übereinstimmende Zunahme eines nur über Chlorcalcium getrockneten Präparates, also des Dihydrates, läßt noch besser die völlige Umkehrbarkeit der Wasserentziehung erkennen: 0.1517 g Dihydrat addierten über 33-proz. Kalilauge 0.0123 g H_2O , das entspricht 7.50 %, während die Abnahme 7.60 % betrug.

Zum Beweise, daß auch in der nach völliger Trocknung total hydratisierten Base sich die beiden Hydratstufen noch scharf unterscheiden lassen, sei noch angeführt, daß 0.1789 g derartig regeneriertes Tetrahydrat über Chlorcalcium 0.0129 g $H_2O = 7.21$ % verloren (für $2\frac{1}{4}$ Mol. H_2O vom $4\frac{1}{4}$ -hydrat waren 7.63 % berechnet).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sehr wahrscheinlich 2 Moleküle des addierten Wassers als Konstitutionswasser aufzufassen sind. Dafür spricht erstens die viel festere Bindung, zweitens die außerordentlich starke optische Veränderung³⁾ bei der völligen Entwässerung des Dihydrats und drittens die unvergleichlich viel größere Unbeständigkeit der völlig entwässerten Base gegenüber ihren Hydraten. Die Formel des Tetrahydrats ist daher wohl besser folgendermaßen zu schreiben: $[(C_6H_5)_5Cr(OH_2)_2]OH, 2H_2O$, was

¹⁾ s. Fußnote zu S. 1926.

²⁾ Eventuell auch durch eine Art Schalenwirkung des zuerst in den äußeren Teilen der Kristalle addierten Wassers.

³⁾ vgl. auch A. Hantzsch, Über die Abhängigkeit der Farbe von der koordinativen Absättigung der inneren Sphäre, B. 41, 1216, 4328 [1908]; Z. El. Ch. 18, 470 [1912].

besagt, daß 2 Wasser-Moleküle als Doppelmolekül konstitutiv in der inneren Sphäre die 6. Koordinationsstelle des Chromatoms besetzen, während die beiden anderen Wasser-Moleküle (abgesehen von dem adsorbierten Überschuß) sich in der äußeren Sphäre, vermutlich in näherer Bindung mit der Hydroxylgruppe, befinden. Das Pentaphenyl-chromhydroxyd wäre danach den Pfeifferschen¹⁾ Aquo-basen zuzurechnen und der oliv-braunen Anhydrobase käme dann die folgende Formel zu: $[(C_6H_5)_5Cr.OH]$, was bedeutete, daß die Hydroxylgruppe darin komplex gebunden ist, und daß deshalb das Hydroxyd in diesem Zustand keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Wegen der Unbeständigkeit der völlig entwässerten Base und auch wegen der merkwürdigen, in der folgenden Abhandlung mitzuteilenden Salzbildung hat sich diese Auffassung noch nicht weiter experimentell prüfen lassen; indessen deuten auch andere Anzeichen darauf hin, so z. B. die Beobachtung, daß auch das Carbonat beim Verlust des Krystallwassers eine derartige Veränderung der Farbe und der Stabilität erfährt. Auch die leichte Löslichkeit der Anhydrobase in Chloroform²⁾ (vergl. die Darstellung des Pentaphenyl-chromhydroxyds) ganz im Gegensatz zur fast völligen Unlöslichkeit ihres Tetra- und Dihydrats in diesem Medium spricht dafür, daß die Hydroxylgruppe in der wasserfreien Base komplex oder sozusagen alkohol-artig gebunden, in den Hydraten aber durch Wasser in die äußere Sphäre verdrängt und daher dissoziierbar geworden ist. Ebenfalls in gleichem Sinne zu erwähnen sind hier auch die später eingehender beschriebenen Farbänderungen, die eine alkoholische Lösung der Base einmal beim Verdünnen mit Wasser (Aufhellung), das andere Mal bei Zusatz von Äther (Vertiefung) erfährt.

Überdies wurde beobachtet, daß das Dihydrat bei längerer Aufbewahrung über Chlorcalcium weiter abzunehmen beginnt und zwar unter gleichzeitiger Zersetzung und Abspaltung von Diphenyl. Dies läßt eine Verlagerung des komplex gebundenen Wassers in die äußere Sphäre vermuten und zeigt ebenso wie die wenn auch schwache Farbänderung bei der Bildung des Di- aus dem Tetrahydrat, daß die beiden lockerer haftenden Wasser-Moleküle des Tetrahydrats mittelbar ebenfalls an der Stabilisierung des Gesamtmoleküls beteiligt sind³⁾.

¹⁾ B. 39, 1864 [1906]; vgl. auch A. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., S. 268 ff.

²⁾ Die einmal hydratisiert gewesene Base war auch nach totaler Entwässerung nicht mehr völlig in Chloroform löslich, vermutlich infolge geringfügiger Zersetzung.

³⁾ Eine ähnliche Wasser-Verlagerung konnte bei dem später zu beschreibenden Dihydrat des Triphenylchrom-reineckeats quantitativ verfolgt werden.

Wie verschiedenartig aber die Bindung des Wassers in dem Basen-Molekül sein kann, wird schließlich am besten durch folgende, gelegentlich einer geringfügigen Abänderung der Reinigungsbedingungen gemachte Beobachtung gekennzeichnet.

Wird nämlich eine nicht zu konzentrierte, etwas wasserhaltige alkoholische Basenlösung nach teilweiser Fällung mit reinem Äther über konz. Schwefelsäure fast bis zur Trockne im Vakuum eingedunstet, so erhält man ein Produkt, das nach unter gelindem Erwärmen erfolgter Lösung in möglichst wenig Alkohol auf Äther-Zusatz nur allmählich auskristallisiert und sich — ebenso wie die normale Base isoliert — als ein Gemenge von orangen rhombisch erscheinenden Blättchen und Nadeln erweist.

Über konz. Schwefelsäure verliert das so erhaltene Präparat nur knapp 2%, also etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, bleibt dabei aber unverändert orange. Die Zusammensetzung dieses über Schwefelsäure konstanten Produktes entspricht nun auf Grund der unten mitzuteilenden Analysen vollkommen dem Dihydrat des Pentaphenyl-chromhydroxyds. Das Merkwürdigste ist dabei aber, daß dieses Dihydrat ganz abweichend von dem oben beschriebenen über Phosphorpentoxyd im Vakuum selbst nach mehreren Wochen kaum merklich an Gewicht verloren hat und dementsprechend auch der Farbe nach fast unverändert ist. Erst nach über einem Monat ist die Gewichtsabnahme beträchtlich, die Farbe dunkelbraun geworden. Starker Diphenyl-Geruch und das Dunkelbleiben in feuchter Atmosphäre zeigen aber, daß Hand in Hand mit der so langsam erfolgenden Entwässerung eine starke Zersetzung einhergegangen ist. Diese auffälligen Unterschiede im Verhalten der beiden Dihydrate möchten fast an eine Isomerie denken lassen, die allerdings durch die üblichen Konstitutionsformeln nicht darstellbar wäre, aber zweifellos durch eine verschiedene Anordnung der beiden intrasphärisch gebundenen Wassermoleküle bedingt würde.

Zur Unterscheidung werde ich fernerhin diese schwer entwässerbare Modifikation des Pentaphenyl-chromhydroxyds als „ β -Base“ bezeichnen.

4. Analysen.

Als Kriterium der Reinheit diene außer dem Schmelzpunkt auch der Wasserverlust, welchen die über 33-proz. Kalilauge konstante Base über Calciumchlorid erfährt. Das Pentaphenyl-chromhydroxyd schmilzt ohne Vorwärmung von etwa 90° ab, vorgewärmt auf 90—95° aber ziemlich scharf bei 104—105° (unkorr.), und zwar gleichgültig, ob Di- oder Tetrahydrat; bemerkenswerterweise besitzt auch die eventuell isomere β -Base diesen Schmelzpunkt. Die schwarzbraune Schmelze erstarrt übrigens, gleich nach der Verflü-

sigung abgekühlt, sehr schnell wieder, was angesichts der mit der Erhitzung verbundenen Zersetzung auf ein hohes Krystallisationsvermögen hindeutet und um so mehr auffällt, als alle eingangs erwähnten Versuche, aus dem Rohbromid direkt krystallisierte Produkte zu erhalten, vergeblich gewesen waren.

Für die Analysen wurde die Base der eindeutigen Zusammensetzung halber meist als Dihydrat verwandt.

I. Chrom-Bestimmung: 0.1162 g über Chlorcalcium konstant getrocknetes Pentaphenyl-chromhydroxyd-Dihydrat (nur aus Wasser umkrystallisiert) gaben im Tiegel verglüht 0.0177 g Cr_2O_3 , 0.1773 g ebenso getrocknete Base desgleichen 0.0274 g Cr_2O_3 , 0.0941 g Dihydrat desgleichen 0.0148 g Cr_2O_3 , 0.1193 g der über konz. Schwefelsäure gewichtskonstanten β -Modifikation 0.0184 g Cr_2O_3 .

Für $[(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr}(\text{OH})_2]\text{OH} \cdot \text{Cr}$ ber. 10.60, gef. 1, 10.12, 2, 10.57, 3, 10.76, 4, 10.55.

II. Die Elementaranalyse der Base bot insofern zunächst einige Schwierigkeiten, als es unerwarteter Weise nicht gelang, die im Platintiegel recht bequem verglühbare Substanz selbst bei Verwendung von Sauerstoff und bei sehr starkem Erhitzen weder im Porzellan- noch im Platin-Schiffchen (Versagen der Kontaktwirkung) vollständig zu verbrennen. Stets blieb anstelle des reinen Chromoxyds eine mehr oder weniger perlmutterartig schillernde schwarze Chromverbindung zurück, die neben Kohlenstoff auch noch etwas Wasserstoff enthalten mußte. Vollständig erfolgte die Verbrennung aber beim Vermischen der Substanz mit oxydierenden Stoffen, wobei sich ein Gemenge von Bleichromat- und Kaliumbichromat-Pulver (etwa 8:1), in der üblichen Weise vorbereitet, am geeignetsten erwies. Die außerordentlich leicht erfolgende Abspaltung von Diphenyl, welches dann unverbrannt aus der Oxydationsmischung herausublimierte, machte es zudem erforderlich, die eigentliche Verbrennung bei geschlossenem Rohr vorzunehmen und erst am Schluß mit Luft nachzuspülen.

0.1006 g Dihydrat gaben 0.2704 g CO_2 , 0.0559 g H_2O , 0.1066 g β -Base (Schwefelsäure-konstant) lieferten 0.2862 g CO_2 , 0.0578 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Cr}$. Ber. C 73.44, H 6.17.
Gef. » 73.33, 73.24, » 6.22, 6.07,

während bei der ohne Oxydationsmischung, aber im Platinschiffchen vorgenommenen Verbrennung 0.0941 g Dihydrat, 0.2480 g $\text{CO}_2 = 71.90\%$ C, 0.0493 g $\text{H}_2\text{O} = 5.86\%$ H und dementsprechend 0.0155 g = 11.26% Cr schwarzen Glührückstand gaben, welcher erst beim Nachglühen an Luft in 0.0148 g = 10.76% (ber. 10.60) grünes Chromoxyd überging.

Durch diese Daten ist wohl die krystallisierte Phenylchrombase und ebenso die β -Modifikation einwandfrei als Pentaphenyl-chromhydroxyd erwiesen, und damit erfahren zugleich auch die am amorphen Pentaphenyl-chrombromid und an seinem eben-

falls kryptokrystallinen Quecksilberchlorid-Komplexsalz ausgeführten Analysen eine wertvolle Bestätigung, worauf an dieser Stelle besonders hinzuweisen nicht überflüssig erscheint, da ja die betreffenden Ergebnisse in Ermangelung eines wirklichen zuverlässigen Reinheits-Kriteriums bei diesen Substanzen nur mit einem gewissen Vorbehalt bewertet werden konnten.

III. Titration: Zur Charakterisierung einer Base gehört naturgemäß auch ihre Meßbarkeit mit Hilfe eingestellter Säure-Lösungen. Auch dieses konnte beim Pentaphenyl-chromhydroxyd bewerkstelligt werden, trotz seiner geringen Wasserlöslichkeit und seiner intensiven Orangefarbe, jedoch unter Anwendung eines kleinen Kunstgriffes nämlich unter Ausnutzung der quantitativen Umsetzung der Base mit Kaliumjodid:

Die abgewogene Substanz wurde in einem spitzwinkligen Schütteltrichter (150 cem Inhalt) mit etwa 70 cem ausgekochtem dest. Wasser, einer konz. Lösung von überschüssigem reinen Jodkalium und einer gleichfalls überschüssigen, abgemessenen Menge $n/25$ -Salzsäure versetzt und dann mit reinem Chloroform, das mehrmals mit dest. Wasser gewaschen war, so oft ausgeschüttelt, bis die wässrige Schicht praktisch völlig entfärbt war. Hierauf ließ sich der Überschuß der Salzsäure unter Verwendung von Phenol-phthalein als Indicator leicht in der üblichen Weise zurücktitrieren. Mit dem Ablassen der das orangefarbene Phenylchromjodid enthaltenden klaren Chloroform-Lösung mußte dabei nur so lange gewartet werden, bis keine Wassertropfen mehr darin emulgiert waren, was gewöhnlich schon nach einigen Minuten der Fall war. Die Filtration der Chloroform-Auszüge erwies sich dabei als überflüssig.

0.1146 g Dihydrat verbrauchten 5.86 cem $n/25$ -Salzsäure, ber. 5.84 cem; von 0.1480 g Dihydrat wurden 7.53 cem $n/25$ -Salzsäure neutralisiert, ber. 7.55 cem.

Wurde die entstehende Kalilauge nicht sofort durch überschüssige Salzsäure neutralisiert, sondern erst nach dem Ausschütteln mit Chloroform direkt titriert, so ergab sich ein etwas geringerer Säureverbrauch, wahrscheinlich infolge Reaktion des Kaliumhydroxyds mit dem Chloroform. So verbrauchten 0.1669 g auf diese Weise titriertes Dihydrat nur 8.24 cem $n/25$ -Salzsäure, während 8.50 cem berechnet waren.

Auch die Natur der Säure ist von Einfluß auf die Titration. Beispielsweise entsprachen bei Verwendung von Salpetersäure 0.1367 g Dihydrat 6.68 cem $n/25$ -Säure, während 6.97 cem sich berechneten. Vermutlich ist die leichte Zersetzlichkeit¹⁾ des gebildeten Phenylchromnitrats hiervon die Ursache, dessen Chloroform-Lösung schon nach wenigen Stunden sich unter Abscheidung grünnlicher Produkte fast völlig entfärbt hatte.

Jedenfalls zeigen die obigen Zahlen aber, daß das Pentaphenyl-chromhydroxyd auch vermöge seiner Eigenschaft als Base quantitativ meßbar ist und dokumentieren somit ebenfalls den basischen Charakter dieses Derivats des 6-wertigen Chroms.

¹⁾ Zum Unterschied von den unverschrienen Salzen reagierten ihre Zersetzungsprodukte, wie mehrfach beobachtet, sauer.

5. Elektrolytisches Leitvermögen des Pentaphenylchromhydroxyds in absolutem Methylalkohol und in Methylalkohol-Wasser-Gemischen.

Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, daß das Pentaphenylchromhydroxyd seinem ganzen Verhalten nach zu den stärksten Basen gehören müsse, insbesondere ließen die ausgesprochen alkalische Reaktion der alkoholisch-wäßrigen Lösung — intensive Bläuung von rotem Lackmuspapier, deutliche Rötung von Phenol-phthalein, und ebenso die Ausfällung von Silberoxyd aus einer alkoholisch-wäßrigen Silbernitrat-Lösung darauf schließen.

Die Stärke der Base auch zahlenmäßig festzustellen, war nun aus verschiedenen Gründen erwünscht; einmal um einen rationellen Vergleich mit den typischen anorganischen Basen, den Alkalien, durchführen zu können, dann aber auch, um zu sehen, wie weit das elektrochemische Verhalten des 6-wertigen Chroms, dessen wichtigstes anorganisches Derivat — die Chromsäure — schon den starken Säuren zuzurechnen ist, durch die Phenylierung verändert worden ist. Leider war es wegen der Schwerlöslichkeit des Pentaphenylchromhydroxyds in Wasser nicht möglich, seine für jene Vergleiche notwendige molekulare Leitfähigkeit in diesem Medium zu messen. Als nächst bestes Lösungsmittel mit relativ nicht zu kleiner Dielektrizitätskonstante und keiner zu großen inneren Reibung kam nur Methylalkohol in Frage. Die Leitfähigkeit der Ätzalkalien bezw. ihrer Methyle und des Ammoniaks in absolutem Methylalkohol ist schon von Carrara¹⁾ und Tijnstra²⁾ gemessen worden. Des Vergleichs halber war es daher nötig, auch das Pentaphenylchromhydroxyd in absolutem Methylalkohol zu untersuchen; die Base selbst wurde als Dihydrat verwandt, da eine völlige Trocknung erstens der großen Zersetzlichkeit wegen, dann aber auch im Hinblick auf die von Carrara ermittelten geringen Unterschiede der Leitfähigkeiten von Natriumhydroxyd ($\mu_{\infty}=71.8$) und Natriummethylat ($\mu_{\infty}=74.5$) unzweckmäßig erschien.

Der käufliche, zur Reinigung zunächst fraktionierte und dann über gebranntem Kalk destillierte Methylalkohol erwies sich noch als unrein; denn er roch nicht nur sehr intensiv nach Ammoniak und organischen Basen, sondern besaß auch eine zu große Eigenleitfähigkeit. Erst nachdem er unter Zusatz von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure pro l destilliert und dann noch einmal einer Fraktionierung über gebranntem Kalk unterworfen worden war, besaß er keinen Beigeruch mehr und hatte dann dementsprechend auch eine genügend kleine Eigenleitfähigkeit, nämlich $\alpha=1.31.10^{-6}$. 1 ccm des so gereinigten Methylalkohols ergab, mit 10 ccm normaler Natronlauge und einigen Tropfen einer Jod-Jodkalium-Lösung versetzt, selbst nach längerem Stehen keine Spur von einer Trübung, was also die gänzliche

¹⁾ G. 26, I 119 [1896].

²⁾ Ph. Ch. 49, 345 [1904].

Abwesenheit von Aceton bewies¹⁾. Die Messungen wurden wegen der Zersetzlichkeit und auch der eventuellen Kohlensäure-Einwirkung halber gleich im Anschluß an die Herstellung der Basenlösungen vorgenommen. Das Widerstandsgefäß besaß die übliche; unten verjüngte Zylinderform, und die schwach platinieren Elektroden waren senkrecht übereinander angeordnet. Die Kapazität, mit Hilfe einer *n*/50-Chlorkalium-Lösung bei 25° gemessen, betrug 0.3792. Nach Einpipettieren von 20 ccm der *n*/32-Pentaphenyl-chromhydroxyd-Lösung (hier und auch beim Verdünnen wurde stets ein Natronkalk-Röhrchen zwischengeschaltet) wurden die Messungen unter Luftabschluß (CO₂!) bei 25° ausgeführt.

$v =$	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
1. $\mu =$	52.6	60.4	67.0	72.1	76.4	79.3	80.7 ²⁾	
2. $\mu =$	53.0	60.6	67.5	73.0	77.7	80.6	81.8 ²⁾	
3. $\mu =$	53.2	61.0	67.4	69.6	73.9	77.3	79.1	80.3

Zum Vergleich seien anschließend die von Carrara³⁾ ebenfalls bei 25° gemessenen Werte der Leitfähigkeit von Natriumhydroxyd in absolutem Methylalkohol angeführt:

$v =$	10.6	42.6	170.2	∞
$\mu =$	52.8	64.0	70.0	71.8

Für Ammoniak in absolutem Methylalkohol fand derselbe Autor folgende Werte:

$v =$	16.1	32.3	128.9	257.8
$\mu =$	0.89	1.98	5.47	11.35

Es geht aus diesen Zahlen wohl mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß das Pentaphenyl-chromhydroxyd zu den stärksten Basen zu rechnen ist. Diese Alkali-Ähnlichkeit fällt noch mehr ins Auge beim Betrachten der graphischen Darstellung der oben mitgeteilten Leitfähigkeitsdaten.

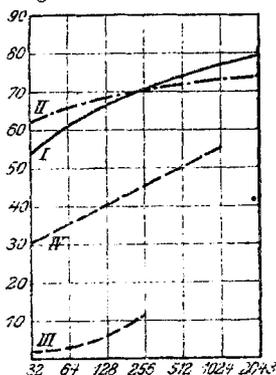


Fig. 1⁴⁾.
Leitfähigkeit des (C₆H₅)₅Cr.OH
in Methylalkohol bei 25°.

I. Pentaphenyl-
chromhydroxyd.

II. Ätznatron.

III. Ammoniak in absol. Methyl-
alkohol.

IV. Pentaphenyl-
chromhydroxyd in ca. 30-proz.
wäßrigem Methylalkohol.

¹⁾ Der in einem mittels Natronkalk-Rohrs verschlossenen Gefäß aufgefangene Methylalkohol wurde nur durch Pipette bei vorgelegtem Natronkalk-Röhrchen entnommen.

²⁾ Die Präparate hinterließen einen weniger als 1/2% betragenden, völlig unlöslichen Rückstand; in der 2. Serie wurden zur Kompensation dieses Fehlers die Lösungen 0.5% konzentrierter verwandt. ³⁾ l. c.

⁴⁾ Als Abszissen sind die Logarithmen der Verdünnungen, als Ordinaten die molaren Leitfähigkeiten aufgetragen.

Da die den Basen in wäßriger Lösung eigene, durch die große Beweglichkeit des OH-Ions bedingte hohe Leitfähigkeit bei diesen Messungen in Methylalkohol nicht zum Ausdruck kam, wurde versucht, das Leitvermögen des Pentaphenyl-chromhydroxyds auch in wäßrigem Methylalkohol zu ermitteln. Es wurde dabei soviel Wasser zugesetzt, bis die Lösungsfähigkeit des Gemisches bei 25° für die Base fast erreicht war. (Daß diese Lösung, die bei 25° auf 100 ccm 37.62 ccm¹⁾ = 30 g Methylalkohol enthielt, nahezu an Pentaphenyl-chromhydroxyd gesättigt war, ging daraus hervor, daß beim Abkühlen auf Zimmertemperatur (15°) die Base bereits auskristallisierte.) Die Leitfähigkeit dieser Lösungen — die Verdünnungen wurden mit einem entsprechenden Wasser-Methylalkohol-Gemisch ausgeführt — war nun unerwarteter Weise bedeutend niedriger als die der absolut-methylalkoholischen Lösungen:

v = 32	64	128	256	512	1024
μ = 30.9	35.6	40.3	45.1	50.0	55.0

Statt einer beträchtlichen Zunahme eine Erniedrigung um über 40 %! Dabei zeigte eine nur zur Hälfte (auf 100 ccm Lösung 50 ccm Methylalkohol) mit Wasser verdünnte methylalkoholische Natronlauge bereits eine weit höhere Leitfähigkeit:

v = 32	64	128	256	512
μ = 83.0	85.7	87.5	87.9	88.5

Aus diesem Grunde kann die merkwürdige Erscheinung wohl auch nicht mit dem von Tijmstra²⁾ an Natriummethylat-Lösungen beim allmählichen Verdünnen mit Wasser beobachteten Leitfähigkeitsminimum in Zusammenhang gebracht werden, zumal sich nach den Messungen dieses Autors die durch den zunehmenden Wassergehalt bedingte Abnahme nur auf den Methylalkohol-Konzentrationsbereich 95—45 % erstreckt, während das Pentaphenyl-chromhydroxyd in ca. 30-proz. Methylalkohol untersucht wurde. Eine Erklärung durch abnorm hohe Beweglichkeit des Methoxyl-Ions CH₃O, wie sie nach Tijmstra²⁾ und anderen Forschern³⁾ zweifellos für die hochprozentigen Methylalkohol-Lösungen des Atznatrons zutrifft, kommt hier demnach nicht in Frage.

Bei näherer Betrachtung der Leitfähigkeitsdaten des Pentaphenylchromhydroxyds in wässrigem Methylalkohol erkennt man zudem auch, daß die Differenz je zweier aufeinander folgender Werte fast durchweg 5 Einheiten beträgt, also nahezu konstant ist, d. h. daß die Leitfähigkeit in dem untersuchten Verdünnungsbereich keinem Grenzwert zustrebt, was noch anschaulicher in dem praktisch völlig geradlinigen Verlauf der zugehörigen Kurve IV

¹⁾ von 15°!

²⁾ l. c.

³⁾ H. Danneel, Z. El. Ch. 11, 249 [1905]; A. Hantzsch, Ph. Ch. 58, 581 [1907]; vgl. auch G. v. Hevesy, Z. El. Ch. 27, 21 [1921].

(Fig. I) zutage tritt. Eine befriedigende Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden. Eine Mol-assoziation etwa wie bei Flußsäure anzunehmen, erscheint nicht angebracht, da von dem soviel stärkeren Dielektrikum Wasser eher eine gegenteilige Wirkung zu erwarten gewesen wäre.

Abgesehen von diesem eigentümlichen Verhalten der Base in Methylalkohol-Wasser, läßt aber das Leitvermögen in absolutem Methylalkohol, verglichen mit demjenigen von Ätznatron und Ammoniak, zweifellos erkennen, daß das Pentaphenyl-chromhydroxyd unter die starken Basen zu rechnen ist, was in vollem Einklang mit seinen bereits erwähnten chemischen Eigenschaften steht. Wir haben also die bemerkenswerte Tatsache vor uns, daß auch beim 6-wertigen Chrom, ähnlich wie beim 5-wertigen Stickstoff, durch organische Substitution ein vollständiger Funktionswechsel bedingt wird, indem nämlich aus der starken anorganischen Säure eine ebenfalls weitgehende dissoziierte Organobase entsteht,



wobei allerdings zu beachten ist, daß Tetraarylammonium-basen bisher nicht hergestellt werden konnten.

6. Optische Eigenschaften des Pentaphenyl-chromhydroxyds.

Wie schon zu Beginn dieser Untersuchungen beim Pentaphenyl-chrombromid und seinem Quecksilberchlorid-Komplexsalz, so fiel auch bei der Base die weitgehende Ähnlichkeit in der Farbe mit der Chromsäure und den Bichromaten auf, eine Ähnlichkeit, die sich besonders deutlich an den betreffenden Lösungen offenbarte. So sind die alkoholischen Lösungen des Pentaphenyl-chromhydroxyds ebenso schön orangerot wie die Kaliumbichromat-Lösungen und zudem erfahren sie gerade so wie diese beim Verdünnen eine Farbaufhellung von Orange nach Gelb.

Diese auffallende Farbgleichheit der so verschiedenartigen Derivate des 6-wertigen Chroms im sichtbaren Spektralbereich ließ es nun interessant erscheinen, auch die bekanntlich zur Aufklärung der Konstitutionsbeziehungen so besonders geeigneten ultravioletten Absorptionsverhältnisse bei den in Frage stehenden Chromverbindungen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden die frisch bereiteten $n/10$ -, $n/100$ -, $n/1000$ - und $n/10000$ -Lösungen des Basen-Tetrahydrats in absolutem Alkohol, der in 100 mm Schichtdicke

bis zum Schwingungsbereich $1/\lambda = 4000$ durchlässig war, nach der bekannten Methode von Hartley-Baly¹⁾ im Quarz-Spektrographen unter Verwendung eines Eisenbogens als ultraviolette Lichtquelle photographiert. Bemerkenswertweise erwies sich das Beersche Gesetz für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich als gültig; die $n/10$ -Lösung der Base war überdies fast undurchsichtig dunkelrot, die $n/100$ -Lösung hellorange, die $n/1000$ -Lösung goldgelb, während die $n/10000$ -Lösung nur noch einen grünlichgelben Farbton besaß. Die Ultraviolett-Absorption der Chromsäure und der Bichromate ist bereits von Hantzsch²⁾ gemessen und als praktisch identisch erkannt worden.

Wie Fig. II³⁾, in welcher die ausgezogene Kurve I die Absorption des Pentaphenyl-chromhydroxyds und die gestrichelte

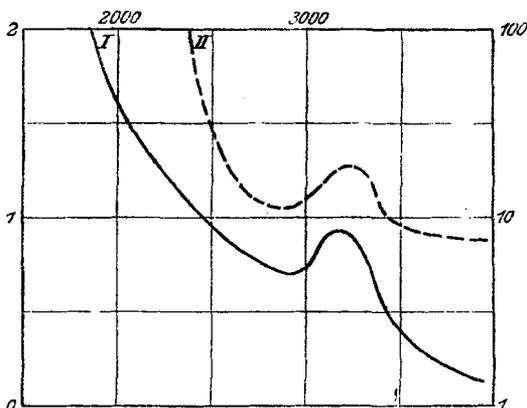


Fig. 2.

Kurve II diejenige der Chromsäure etc. wiedergibt, erkennen läßt, absorbiert die Base bei weitem stärker, was angesichts der erheblichen Anhäufung von Phenylgruppen auch nicht weiter verwunderlich ist, und zudem schon daraus ersehen werden kann, daß, wie oben erwähnt, eine $n/10$ -Lösung des Pentaphenyl-chromhydroxyds fast undurchsichtig dunkelrot erscheint, während eine gleich konzentrierte Kaliumbichromat-Lösung hellorange gefärbt ist. Sehr auffallend ist aber nun die ganz ähnliche Form und korrespondierende Lage der beiden Absorptionsbänder im Ultraviolett, was wohl als ein Zeichen für die Anwesenheit gleichschwingender

¹⁾ vergl. z. B. K. Schaefer, Z. wiss. Photogr. 8, 221 [1910].

²⁾ Ph. Ch. 63, 369 [1908].

³⁾ Als Abszissen sind die Schwingungszahlen, als Ordinaten die Logarithmen der Schichtdicken, bezogen auf $n/10000$ -Lösungen, eingetragen.

Bestandteile in den sonst so verschieden gebauten Molekülen des Pentaphenyl-chromhydroxyds einerseits und der Chromsäure bzw. der Bichromate andererseits angesehen werden kann.

Bei der Beschreibung der beiden Hydrat-Stufen des Pentaphenyl-chromhydroxyds waren die auffälligen Farbunterschiede der verschiedenen Hydrate und der gänzlich wasserfreien Base schon besonders hervorgehoben worden. Auf die Existenz derartiger Unterschiede auch in Lösungen wies nun die des öfters beim Präparieren der Base wahrgenommene Erscheinung hin, daß die alkoholische Lösung bei Zusatz von Äther erheblich dunkler wurde, während doch bei der Ermittlung der Absorption des Pentaphenyl-chromhydroxyds nach Hartley in absolut-alkoholischer Lösung die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes erkannt worden war. Zur genaueren Feststellung angestellte colorimetrische Vergleiche bestätigten diese Beobachtungen nun in vollem Maße und ließen zugleich erkennen, daß Wasserzusatz zur alkoholischen Basenlösung umgekehrt eine merkliche Farbaufhellung zur Folge hatte.

Bei der Messung, die mit Hilfe eines einfachen Krüßschen Colorimeters ausgeführt wurde, war die Verwendung eines Farbfilters nötig, denn beim Betrachten der orangen Basenlösungen für sich schienen selbst bei stärkerer Konzentration erheblich verschiedene Schichten (z. B. 4.0 und 4.5 cm) gleich stark zu absorbieren. Am besten bewährte sich ein ziemlich intensiv meerblaues Gelatine-Blättchen als Farbfilter, denn als zur Prüfung des Colorimeters mit diesem Filter beide Röhren mit gleichkonzentrierter Lösung, aber verschieden hoch angefüllt waren, und dann das eine Rohr durch Herstellung von Farbidentität mit dem andern abgeglichen war, ergab sich völlige Gleichheit der beiden Schichtdicken (4.00 ~ 4.00 cm). Zur Untersuchung wurde eine frisch bereitete 1-proz. Lösung des Pentaphenyl-chromhydroxyd-Tetrahydrats verwandt:

a) Verdünnung mit absolutem Äther (über Natrium getrocknet) auf 3-faches Volum¹⁾: 3.35 cm 1-proz. Lösung in abs. $C_2H_6O \sim 6.40$ cm $\frac{1}{3}$ proz. Lösung in abs. $C_2H_6O +$ abs. Äther (1:2) umgerechnet: 10.00 cm $1\frac{0}{10} \sim 19.10$ $\frac{1}{3}$ proz. Lösung, d. i. (bei Annahme der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für Verdünnung mit gemischten Medien) 6.37 ccm 1-proz. Lösung, d. h. eine 1-proz. Lösung der Base in 1 Volum $C_2H_6O + 2$ Volum Äther absorbiert 1.57 mal stärker als eine gleichkonzentrierte Lösung der Base in reinem Alkohol.

b) Verdünnung mit Wasser auf eine Konzentration von $\frac{1}{3}\%$: 3.35 cm 1-proz. Lösung in C_2H_6O entsprechend 12.00 cm $\frac{1}{3}$ proz. Lösung in $C_2H_6O + H_2O$ (1:2) umgerechnet: 10.00 cm 1-proz. Lösung ~ 35.80 $\frac{1}{3}$ proz. Lösung = (unter der gleichen Annahme wie oben) 11.92 cm 1-proz. Lösung, d. h. die 1-proz. Basenlösung in 1 Volum $C_2H_6O + 2$ Volum H_2O absorbiert 1.19 mal schwächer als die gleichkonzentrierte alkoholische Lösung:

¹⁾ Ohne Rücksicht auf etwaige Kontraktionen!

Der Vergleich der alkoholisch-ätherischen und alkoholisch-wässrigen Lösungen läßt diesen Unterschied noch viel deutlicher erkennen, denn hier entsprechen 6.40 cm der einen 12.00 cm der anderen Lösung, was bedeutet, daß die ätherhaltige Lösung 1.87, also fast 2-mal so stark als die gleichkonzentrierte wasserhaltige Lösung absorbiert.

Diese zum Teil recht beträchtlichen Farbintensitätsunterschiede der Basenlösungen lassen auf eine verschiedenartige Beeinflussung eines Lösungsgleichgewichtes — vermutlich zwischen der hydratisierten oder echten Base und ihrer Anhydro- bzw. Pseudo-Form durch die beiden Lösungsmittel schließen, und wir hätten hier demnach eine ähnliche entgegengesetzte Wirkung von Äther und Wasser zu verzeichnen, wie sie bereits von A. Hantzsch¹⁾ bei den Carbonsäuren, vor allem an der Trichlor-essigsäure, festgestellt worden ist.

216. D. Ackermann: Über den Mytilit, eine natürlich vorkommende Cyclose.

[Aus d. Physiolog. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Juli 1921.)

Gelegentlich von Untersuchungen der Extraktstoffe niederer Tiere, die mich schon seit Jahren in Gemeinschaft mit F. Kutscher beschäftigten, bin ich in der als Volksnahrungsmittel an der Nordseeküste sehr beliebten Miesmuschel, *Mytilus edulis*, einem Körper begegnet, der als ein Ringzucker angesprochen werden muß und Mytilit²⁾ genannt sei.

Als Ausgangsmaterial dienten 42 kg Miesmuscheln, die lebendfrisch mit siedendem Wasser extrahiert wurden. Der Extrakt wurde nach starkem Einengen unter Anwendung des Verfahrens von Kutscher und Steudel³⁾, nach einander mit Tannin, Baryt, Schwefelsäure und Bleioxyd behandelt und an diese Reinigung eine Fällung mit Phosphorwolframsäure angeschlossen. Die Aufarbeitung des voluminösen Niederschlages hat bisher fünf in der Miesmuschel noch nicht bekannte tierische Basen ergeben, worüber an anderer Stelle⁴⁾ berichtet wird.

¹⁾ B. 50, 1422 [1917].

²⁾ Vergl. den »Nachtrag« am Schluß der Abhandlung.

³⁾ F. Kutscher, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußmittel 10, 528 [1905].

⁴⁾ D. Ackermann, Z. B., 74, [1921].