

such, die Elektrolyse gleichzeitig durch Abscheidung des Jods an einer Silberanode als Jodsilber quantitativ zu verfolgen, erwies sich als unausführbar, weil das gebildete Silberjodid einen Teil des Tetraphenyl-chromjodids infolge der schon erwähnten Komplexsalz-Bildung¹⁾ mit auf der Anode niederschlug.

Für den Basen-Charakter des Tetraphenyl-chromhydroxyds zeugt auch die schon mehrmals erwähnte Tatsache, daß die Salze, soweit sie in Alkohol + Wasser löslich sind, darin neutral reagieren, also nicht hydrolytisch gespalten sind; ebenso das normale Verhalten dieser Salze, was sich z. B. darin offenbart, daß die Halogenide mit Silbernitrat momentan Niederschläge von Halogensilber, bezw. mit geeigneten Säuren die entsprechenden unlöslichen Tetraphenyl-chromsalze geben. Auch die Fähigkeit zur Komplexsalz-Bildung und zur Bildung von Polyjodid ist in diesem Zusammenhang zu nennen²⁾.

305. Franz Hein: Chrom-organische Verbindungen, III. Mitteilung: Über das Triphenyl-chromhydroxyd und seine Salze.

[Aus dem Chem. Labor. u. Labor. f. Angew. Chem. u. Pharm. d. Univ. Leipzig,]

(Eingegangen am 12. September 1921.)

Bei der Untersuchung der mit Hilfe von Silberoxyd aus dem Polyphenylchrom-Rohbromid dargestellten Basen-Lösungen³⁾ war schon festgestellt worden, daß mindestens zwei Phenyl-chrombasen darin enthalten sein müßten. Die eine von ihnen, das Pentaphenyl-chromhydroxyd, krystallisierte, wie gesagt, wenn sie vorhanden war, beim Konzentrieren der Lösungen aus, während die andere, sehr wasserlösliche Base trotz vielfacher Bemühungen nicht aus ihren Lösungen isoliert werden konnte. Ganz übereinstimmend hiermit wurde auch bei der Basen-Präparation mit alkoholischem Kali beobachtet, daß die wäßrige Schicht, aus welcher das Pentaphenyl-chromhydroxyd sich in größeren Mengen abgeschieden hatte, trotz ihrer intensiv orangen Färbung selbst bei starkem Einengen kaum noch nennenswerte krystalline, bereits als Pentaphenyl-chromcarbonat erwiesene⁴⁾ Abscheidungen gab,

1) s. S. 2719.

2) Ob die Tetraphenyl-chromhaloide und ebenso die später beschriebenen entsprechenden Triphenyl-chromsalze in ihren Chloroform-Lösungen als Pseudosalze (nach Hantzsch, B. 52, 1544 [1919]) enthalten sind, konnte noch nicht festgestellt werden.

3) Vgl. L. Mitteilung: B. 54, 1919 [1921].

4) Vergl. die voranstehende Abhandlung.

und statt der erwarteten Krystallisation schließlich nur eine stark alkalische, sirupöse und durchsichtig schwarzrote Masse hinterließ, die sich in Wasser spielend wieder löste.

Versuche, aus diesem Sirup durch starke Abkühlung und durch weiteres Abdunsten über Trockenmitteln die darin vermutete Phenyl-chrombase krystallisiert zu erhalten, hatten bisher nicht den gewünschten Erfolg¹⁾. Es zeigte sich im Gegenteil, daß diese hochkonzentrierten Lösungen besonders leicht zur Zersetzung neigten, denn beim längeren Stehen derselben trat reichliche Abscheidung von Zerfallsprodukten ein, die sich übrigens erst durch starke Verdünnung völlig ausfällen ließen; es erwies sich daher als vorteilhaft, nach der Entfernung des Pentaphenyl-chromcarbonats die eingedickten Lösungen zwecks besserer Haltbarkeit wieder mit Wasser zu verdünnen. Diese den späteren Untersuchungen zufolge schon ziemlich reinen verdünnten Lösungen blieben selbst bei monatelanger Aufbewahrung (unter Lichtabschluß) im Eisschrank fast unverändert und setzten in dieser Zeit kaum nennenswerte Mengen von Zersetzungsprodukten ab. Sie besaßen die typischen Eigenschaften von Basen-Lösungen: stark alkalische Reaktion, Fällung von Schwermetallen aus ihren Salzlösungen, z. B. von Silberoxyd aus Silbernitrat, Absorption von Kohlendioxyd usw. Mit vielen Säuren bzw. deren Alkalisalzen wurden charakteristische, bemerkenswerterweise ebenso wie die Penta- und Tetraphenyl-chromsalze orangefarbene Niederschläge erhalten, die aber fast alle wieder amorph waren; so fiel z. B. mit Jodkalium eine in Wasser schwer lösliche, dagegen in Alkohol und Alkohol-Wasser-Gemischen leicht lösliche Emulsion aus. Ähnliche Fällungen ergaben Chloride, Bromide, Cyanide, Rhodanide, Nitrate, Perchlorsäure und Pikrinsäure. Fast alle diese zum Teil öligen Abscheidungen waren in Chloroform und anderen organischen Solvenzien (Nitro-benzol, Essigester) löslich und konnten damit ausgeschüttelt werden. Vermöge der intensiv orangen Färbung dieser Verbindungen ließ sich auch der auffallende Löslichkeitsunterschied der Base und ihrer Salze in Wasser bzw. Chloroform gut erkennen: denn während beim Schütteln der orangen Basen-Lösung mit Chloroform dieses praktisch farblos blieb, wurde umgekehrt auf Zusatz z. B. von Kaliumjodid die Wasserschicht farblos und

¹⁾ Vergl. hiermit die harzig-amorphe Beschaffenheit des $(C_6H_5)_2Te.OH$ -Lederer, B. 48, 1948 [1915]; desgl. vergl. $(C_6H_5)_2Sn.OH + nH_2O$, Aronheim, A. 194, 174 [1878].

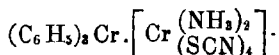
das gesamte Jodid ging, der Färbung nach zu urteilen, in das Chloroform über. Nur durch starkes Alkali konnte die Base selbst, wiederum an der Farbe erkennbar, zum Teil in die Chloroform-Schicht hinübergedrückt werden.

Auch diese Phenyl-chrombase gab mit Alkali monochromat keine Fällung, nur Dichromate lieferten ein wenig lösliches, zäh-öliges Salz, das sich bald unter Mißfärbung zersetzte. Schwefelsäure wirkte in ähnlicher Weise wie beim Pentaphenyl-chromhydroxyd: es entstand eine durch Äther entfernbare Trübung, und aus der sauren orangen Lösung wurde erst durch gesättigte Natriumsulfat-Lösung ein öliges, leicht in Wasser lösliches Sulfat abgeschieden. Auch hier war die schwefelsaure Lösung sehr unbeständig und färbte sich schon im Verlauf einiger Stunden unter Absonderung eines farblosen krystallinen Niederschlags (Diphenyl) grün. — Ganz ähnlich, nur bedeutend langsamer wirkte auch Essigsäure.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Basen-Lösung erfolgte zunächst keine Veränderung; erst nach einiger Zeit trübte sich die Lösung, und im Laufe eines Tages schieden sich bräunliche, amorphe Zersetzungsprodukte ab. Das Sulfid und auch das Hydrosulfid der betreffenden Phenyl-chrombase mußte danach wasserlöslich sein — eine Schlußfolgerung, die dadurch bestätigt wurde, daß nur mit hochkonzentrierter, gesättigter Kaliumsulfid-Lösung (farblos) eine bald sich als orange Tröpfchen absetzende Emulsion erhalten wurde, die in Wasser spielend löslich war, aber nach einiger Zeit dunkler wurde und schließlich auch in braune, wasserunlösliche Substanzen überging.

Die Selbstzersetzung der Basen-Lösung konnte übrigens fast ganz vermieden werden, wenn sie unter sorgfältigem Luftaustausch, z. B. unter Wasserstoff, aufbewahrt wurde. Die Einwirkung des Luftsauerstoffs erfolgte indessen nur langsam, denn beim Durchleiten von Luft durch eine klare Basen-Lösung schied sich selbst innerhalb einiger Stunden kaum etwas ab, und erst am nächsten Tage war die Lösung getrübt. Viel energischer wirkten aber Oxydationsmittel: Wasserstoffperoxyd z. B. veranlaßte baldige Entfärbung unter Abscheidung von farblosen aromatischen Substanzen, und Permanganat entfärbte sogar momentan, selbst bei hoher Verdünnung; der Verbrauch an Permanganat war unverhältnismäßig groß, und auch bei Eiskühlung konnte kein scharfer Endpunkt wahrgenommen werden.

1. Triphenylchrom-tetrarhodanato-diammin-chromiat,



Ebenso wie bei der Aufklärung der abnormen Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds erwies sich auch hier das mit Hilfe des Reinecke-Salzes dargestellte Tetrarhodanato-diammin-chromiat als erstes von mir krystallisiert erhaltene Salz dieser wasserlöslichen Phenyl-chrombase am besten geeignet, die Zusammensetzung derselben festzustellen. Die Darstellung eines analysenreinen, krystallisierten Salzes war hier aber nicht so einfach wie bei dem entsprechenden Tetraphenyl-chromsalz, und es gelang erst durch fraktionierte Fällung und durch geeignete Nachbehandlung der zweiten Fraktion das Salz in brauchbarer Form zu erhalten.

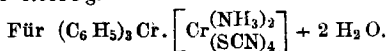
Darstellung: 50 ccm der klar filtrierten, wäßrigen, ca. $\frac{1}{30}$ -normalen Basen-Lösung werden mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und tropfenweise mit so viel einer ca. $\frac{n}{50}$ -Lösung von Reinecke-Salz in Alkohol + Wasser (1:1) versetzt, bis der entstehende Niederschlag deutlich zusammenzuflocken beginnt. Nach etwa 2-stündigem Absitzen wird diese vorwiegend amorphe Fällung abfiltriert, und dann zum völlig klaren Filtrat wiederum allmählich die Reinecke-Salz-Lösung im Überschuß zugegeben. Die dabei entstehende zunächst ebenfalls amorphe, zweite Fällung, die sich unter diesen Bedingungen aber meist schon innerhalb einiger Stunden in Mikrokryställchen umwandelt, wird nach 1-tägigem Stehen abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, in etwas wasserhaltigem Alkohol suspendiert und so einige Tage lichtgeschützt bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dabei erfolgt nun, wahrscheinlich vermöge der größeren Löslichkeit des mikrokrystallinen, orangegelben Niederschlags, eine Umkrystallisation des an sich in Alkohol schwerlöslichen Salzes in schöne orangerote Prismen, die häufig sogar zu einem Krystallkuchen zusammenbacken. Diese Krystalle werden nach dem Abschlämmen der feinen, eventuell noch amorphen Partikeln mit 95-proz. Alkohol zweckmäßig unter diesem Lösungsmittel aufbewahrt; sie halten sich unter dieser Bedingung sehr lange unverändert, während das abfiltrierte, nach Waschen mit Alkohol und Äther nur an der Luft getrocknete Präparat schon nach 3—4 Tagen¹⁾ unter den für die Phenyl-chromverbindungen typischen Erscheinungen — Di-

¹⁾ In einem Falle, allerdings nach Suspension in absol. Alkohol, hielt sich das getrocknete Salz nur 1 Tag an der Luft.

phenyl-Geruch und Verfärbung — sich zersetzt. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g.

Zur Analyse wurde teils das frisch isolierte, lufttrockene, teils das über konz. Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Salz verwandt, das im Gegensatz zu dem völlig wasserfreien Tetraphenylchrom-tetrarhodanodiammin-chromiat mit 2 Mol. Wasser krystallisiert, von welchen es beim Stehen an der Luft etwa $\frac{1}{2}$ Mol., beim sofortigen Trocknen über konz. Schwefelsäure 1 Mol. verliert.

a) 0.2549 g Subst. verloren an der Luft 0.0035 g. — b) 0.2306 g Subst. gaben, sofort über konz. Schwefelsäure getrocknet, 0.0071 g ab, 0.2865 g desgleichen 0.0074 g, 0.1874 g desgleichen 0.0055 g, 0.3683 g desgleichen 0.0113 g und 0.1294 g ebenso 0.0034 g.



$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. 1.41. Gef. 1.37.

1 H_2O . " 2.82. " 3.08, 2.58, 2.94, 3.07, 2.63.

Es ist angebracht, das Präparat einschließlich der Kontrollwägungen nicht länger als 8—10 Stdn. über Schwefelsäure im Vakuum zu trocknen, da sonst schon Abgabe des zweiten Wassermoleküls unter gleichzeitiger Zersetzung erfolgt.

Fein krystallines Salz, wie man es erhält, wenn man die Basen-Lösung vor der Fällung stark mit Alkohol verdünnt, lieferte die kleineren Werte, wahrscheinlich, weil bei der größeren Oberfläche das Krystallwasser leichter durch den Alkohol herausgelöst wird. Wesentlich ist jedenfalls, daß bei der Präparation und zumal bei der spontanen Krystallisation stets Alkohol angewandt wird, der etwas Wasser enthält.

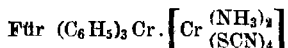
Läßt man das Monohydrat nach dem Konstantwerden weiterhin über konz. Schwefelsäure im Vakuum stehen, so beginnt nach einigen Stunden wiederum eine merkliche Gewichtsabnahme, die auch nach Erreichung des dem zweiten Wassermolekül entsprechenden Betrages nicht nachläßt und von gleichzeitiger Verfärbung und Auftreten von Diphenyl-Geruch begleitet ist. Auch an der Luft und im luftgefüllten Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, ist das Monohydrat nicht haltbar und zersetzt sich alsbald unter den soeben genannten Erscheinungen. Auffallenderweise wird aber hierbei das Salz rosa, während es beim Weitertrocknen im Vakuum eine schwarzbraunviolette Farbe annimmt. Das Monohydrat gibt somit nur unter Zersetzung das letzte Wassermolekül ab und ist auch an sich sehr unbeständig.

Die direkten Chrom-Bestimmungen (durch Verglühen der Substanz), desgleichen die Schwefel- und nassen Chrom-Bestimmungen und ebenso die Elementaranalysen des Salzes wurden in der gleichen Weise wie beim Tetraphenyl-chromsalz ausgeführt¹⁾.

0.0976 g Monohydrat: 0.0235 g Cr_2O_3 . — 0.1804 g Monohydrat: 0.0439 g Cr_2O_3 . — 0.1295 g Monohydrat: 0.1939 g BaSO_4 . — 0.1828 g Monohydrat: 0.2760 g BaSO_4 .

¹⁾ s. die voranstehende Mitteilung, S. 2713.

0.1362 g Dihydrat: 0.2055 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1033 g Dihydrat:
0.1561 g CO₂, 0.0346 g H₂O.



| | | | | | |
|---|----|------|--------|------|---------------|
| + 1 H ₂ O = C ₂₂ H ₂₃ N ₆ S ₄ Cr ₂ O ₇ | Cr | Ber. | 16.78. | Gef. | 16.47, 16.65. |
| | S | " | 20.69. | " | 20.56, 20.74. |
| + 2 H ₂ O = C ₂₂ H ₂₅ N ₆ S ₄ Cr ₂ O ₈ | C | " | 41.42. | " | 41.16, 41.32. |
| | H | " | 3.95. | " | 3.92, 3.75. |

Daß auch die erste amorphe Fraktion aus ziemlich reinem Triphenylchrom-tetrarhodanato-diamminchromiat bestehen muß, lassen die folgenden Daten erkennen.

0.2406 g frisch isolierte Substanz von der ersten Fällung verloren über konz. Schwefelsäure im Vakuum 0.0067 g = 2.79 % (ber. 2.82 %). 0.2344 g über Chlorcalcium konstant getrocknete Substanz hinterließen beim Verglühen 0.0595 g Cr₂O₃, 0.1037 g Sbst. desgleichen 0.0258 g Cr₂O₃, das entspricht 17.36 bezw. 17.00 % Cr (ber. 16.78). 0.1532 g Sbst. lieferten 0.2371 g BaSO₄, entsprechend 21.25 % S (ber. 20.69).

Auch im Schmelz-, besser Zersetzungspunkt stimmten die beiden Fraktionen weitgehend überein. Während nämlich das reine Salz auf etwa 155° vorgewärmt bei 168° (unkorr.) schmolz, und zwar gleichgültig, ob Mono- oder Dihydrat, wurde auch die erste Fraktion bei gleicher Vorwärmung fast bei derselben Temperatur, 167—168°, flüssig — ein Zeichen, daß die erste Fällung nur wenig verunreinigt sein konnte, und somit ein Beweis, daß auch die wäßrige Triphenyl-chromhydroxyd-Lösung schon recht rein sein mußte.

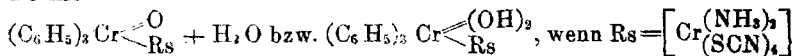
Ebenso unterschieden sich die beiden Fraktionen kaum in Bezug auf ihre Löslichkeit; so waren sie beide in Wasser und Äther unlöslich, kaum löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Nitrobenzol (etwa 1/50 Mol. pro l), und leicht löslich in Aceton, Fraktion I allerdings in beiden Medien unter Hinterlassung eines geringen graugefärbten Rückstandes. Die von vornherein völlig klare Aceton-Lösung der Fraktion II ergab auf vorsichtigen Benzol-Zusatz einen schön krystallisierten Niederschlag eines Benzolats.

Belichtung beschleunigte übrigens auch die Selbstzersetzung des Salzes, das sich in feinverteiltem Zustande besonders empfindlich erwies. Dementsprechend verfärbte sich auch die amorphe Fraktion I bedeutend rascher im Licht.

Eine auch dem Tetraphenylchrom-tetrarhodanato-diamminchromiat eigentümliche Eigenschaft des Triphenyl-chromsalzes verdient noch besonders vermerkt zu werden: Beide Salze ließen sich nämlich trotz ihrer ziemlich hohen Schmelzpunkte (über 160°) bei gewöhnlicher Temperatur durch stärkeren Druck ähnlich wie ein duktils Metall zu einer zähen, lackartigen Masse zusammen-

pressen — eine Erscheinung, die auch an den reinsten Krystallen der beiden Salze beobachtet wurde.

Was nun am Triphenylchrom-Reineckeat und demgemäß auch an der Base am meisten auffiel, war die völlige Übereinstimmung in der orangen Farbe mit dem entsprechenden Tetraphenylchromsalz bezw. mit dem Tetra- und Pentaphenylchromhydroxyd. Diese Farbgleichheit ist so ausgesprochen, daß man fürs erste gar nicht an eine Verschiedenheit denken möchte. Ich habe demzufolge auch hier bei der Formulierung zunächst 6-wertiges Chrom angenommen und daran gedacht, ob nicht statt des einen Wassermoleküls ein Sauerstoffatom zu setzen wäre gemäß der Formel



ist, denn das Molekulargewicht — 635 statt 637 — würde ja praktisch dasselbe sein. Dies bedeutete aber, daß das Triphenylchrom-Reinecke-Salz ein basisches Salz und das Triphenylchromhydroxyd demgemäß eine 3-säurige Base sein würde. Hierfür sprach die schon beschriebene Erscheinung, daß dem frisch isolierten Salz einwandfrei nur 1 Mol. Wasser entzogen werden konnte, denn bei den Versuchen, auch das zweite Mol. zu entfernen, trat ja Zersetzung des Monohydrates ein.

Schwerwiegende Gründe haben aber doch schließlich der ersten Formel mit 1-wertigem Triphenylchrom-Rest den Vorzug gegeben. In erster Linie war die Oxysalz-Formulierung kaum mit den Eigenschaften der Base selbst zu vereinbaren; denn diese ist, was schon öfters betont wurde, außerordentlich wasserlöslich und ihre wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch, fällt aus Schwermetallsalzen die betreffenden Hydroxyde bezw. Oxyde usw. — alles Eigenschaften, die bisher noch an keiner 3-säurigen Base, man denke z. B. an Aluminium- und Thalli-hydroxyd, beobachtet worden sind. Des weiteren enthielt das später zu beschreibende Jodid immer die gleiche Jodmenge, gleichgültig, ob es nun mit Jodkalium oder mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure präpariert war, obgleich man bei Annahme einer 3-säurigen Base im letzteren Fall einen größeren Jod-gehalt hätte erwarten können, denn Bildung eines basischen Salzes bei Anwendung eines Überschusses einer starken Säure war unwahrscheinlich. Dasselbe galt für das mit Hilfe von Perchlorsäure dargestellte Perchlorat, das übrigens ganz frei von Krystall-Lösungsmittel isoliert wurde.

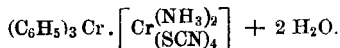
Weitgehend bestätigt wurde die Auffassung des Triphenylchromhydroxyds als 1-säurige Base schließlich durch die äußerst

merkwürdige Beobachtung, daß das Triphenylchrom-Reinecke-Salz, welches, nach der Isolierung sofort über konz. Schwefelsäure gebracht, zunächst nur 1 Mol. Wasser und das zweite erst nach längerer Trocknung unter gleichzeitiger totaler Zersetzung abgab, bei geeigneter Vorbehandlung zugleich mit dem ersten auch das zweite Molekül Wasser sehr schnell und ohne Zerfall verlor.

Läßt man nämlich das lufttrockene Präparat 1—1½ Tage (licht- und wärme-geschützt) an der Luft stehen und trocknet erst hierauf über konz. Schwefelsäure im Vakuum, so tritt eine schon nach 1—2 Stunden beendete Gewichtsabnahme ein, die gerade 2 Mol. Wasser entspricht.

Das derartig völlig entwässerte Salz veränderte dabei bemerkenswerterweise keineswegs seine Farbe und blieb, unter den Bedingungen der Trocknung, vor allem unter sorgfältigem Luftabschluß aufbewahrt, selbst noch in den nächsten 5—6 Stunden unverändert orangerot; auch sonst ließ das wasserfreie Salz kaum etwas von Zersetzung erkennen, wurde aber, an die Luft gebracht, bereits innerhalb ¼—½ Stde. ganz schwarzbraunviolett und roch dann zugleich intensiv nach Diphenyl und Benzol (1).

0.1306 g nach dem Isolieren sofort gewogenes, aber erst nach 1½-tägigem Stehen an der Luft über konz. Schwefelsäure im Vakuum getrocknetes Salz verloren 0.0066 g; 0.1269 g Salz ebenso 0.0060 g und 0.2549 g Salz desgleichen 0.0140 g.



Ber. 2H₂O 5.64. Gef. 5.05, 4.73¹⁾, 5.50.

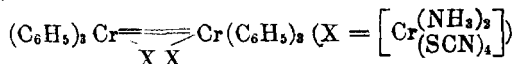
Dem eventuell noch möglichen Einwand, daß statt des Wassers das im Säurerest gebundene Ammoniak die Gewichtsabnahme verursachen könnte, ist entgegenzuhalten, daß dieses Ammoniak sehr stark komplex gebunden ist, so stark, daß z. B. das Reinecke-Salz selber ohne Bedenken über konz. Schwefelsäure aufbewahrt werden kann²⁾.

Zudem spricht folgende Beobachtung dafür, daß der Säurerest bei der Zersetzung des Triphenylchrom-Reineckeats unverändert erhalten bleibt: Ersten besaßen die Zersetzungsprodukte zum Teil direkt die rote Farbe des Reinecke-Salzes, und dann glichen auch die alkoholischen Lösungen dieser Produkte bezüglich der Farbe mehr oder weniger den Reinecke-Salz-Lösungen und gaben ebenso wie diese mit den Polyphenyl-chrombasen in Alkohol unlösliche orangerote Niederschläge.

¹⁾ Vergl. die Bemerkung über fein krystallines Salz S. 2731.

²⁾ Nach Nordenskjöld, Z. u. Ch. 1, 131 [1892], läßt sich das Salz sogar aus konz. Salzsäure umkrystallisieren und ohne Zersetzung in konz. Schwefelsäure lösen.

Es ist somit wohl ziemlich einwandfrei das Triphenylchrom-tettrarhodanato-diammin-chromiat als Dihydrat $(C_6H_5)_3Cr \cdot [Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + 2H_2O$ und damit auch die leicht wasserlösliche Phenylchrombase als Triphenyl-chromhydroxyd erwiesen. Unter der durch die unten angeführten Molekulargewichts-Bestimmungen bestätigten Voraussetzung, daß keine Doppelmoleküle und damit auch keine Valenzabsättigungen von Chromatom zu Chromatom entsprechend der Formel:



bestehen, kann das Chrom im Triphenyl-chromhydroxyd und seinen Salzen daher nur 4-wertig sein, eine Schlußfolgerung, die insofern bemerkenswert ist, als diese Wertigkeitsstufe des Chroms bisher nur bei einem Oxyd desselben, in welchem das Atomverhältnis von Chrom zu Sauerstoff gleich 1:2 ist, von Manchot¹⁾ erwogen wurde. Manchot formulierte nämlich dieses Oxyd als Chromdioxyd $Cr \begin{array}{c} \longleftarrow O \\ \longleftarrow O \end{array}$, indessen scheint die Annahme von 4-wertigem Chrom gerade in diesem Fall unangebracht zu sein, und von anderer Seite²⁾ wurde auch, dem Verhalten dieses Oxydes mehr Rechnung tragend, die Chromichromat-Formel $Cr_3O_6 = \begin{array}{c} O = Cr - O \\ O = Cr - O \end{array} > Cr \begin{array}{c} \longleftarrow O \\ \longleftarrow O \end{array}$ vorgeschlagen. Dagegen stellen das Triphenyl-chromhydroxyd und seine Salze eine ganze Reihe von Verbindungen dar, die auf Grund ihres gesamten Verhaltens mit großer Wahrscheinlichkeit nur 4-wertiges Chrom enthalten können und damit zum ersten Mal das Vorhandensein dieser Wertigkeitsstufe beim Chrom deutlich erkennen lassen.

Die Analogie der Triphenyl-chromverbindungen mit den Sulfoniumhydroxyden und ihren Salzen, in welchen der Schwefel als Zentralatom ebenfalls 4-wertig ist, bildet im übrigen wiederum einen Hinweis auf die formalen Beziehungen der beiden Gruppengenossen Schwefel und Chrom.

Zur Vervollständigung des Bildes wurde schließlich noch versucht, durch Ermittlung der Teilchengröße Aufschluß über den Molekularzustand des Triphenylchrom-Reineckats zu erlangen. Wegen der Wärme-Empfindlichkeit des Salzes kam hierbei natürlich nur die kryoskopische Methode in Betracht. Als Lösungs-

¹⁾ Manchot und Kraus, B. 39, 3512 [1906].

²⁾ Vergl. z. B. Abegg, Handbuch der Anorg. Ch., 4. Bd., I, 6. Gruppe des Period. Systems, 2. Hälfte, S. 286 [1921].

mittel wurde wiederum Nitro-benzol verwandt, zumal es sich gezeigt hatte, daß die Lösungen des Salzes in diesem Medium außerordentlich haltbar waren.

Die erste Bestimmung wurde mit frisch isoliertem Dihydrat, welches nur kurze Zeit an der Luft getrocknet worden war, vorgenommen.

I. Lösungsmittel: Nitro-benzol, mol. Depression 7.000.

| Lösungs- mittel | abgewog. Sbst. | Gefrierpunkts- Erniedrig. | Mol.-Gew. |
|--------------------|-------------------|------------------------------|---|
| 24.00 g | 0.1793 g | 0.236 | 222 ber. 637.6, bei totaler elektrolyt. Dissoziat. 318.8. |
| | 0.3680 g | 0.449 | 240 |

Die gefundenen Werte sind auffallend klein, kleiner sogar als die für totale elektrolytische Dissoziation berechneten Teilchengröße. Es konnte diese merkwürdige Erscheinung nur durch teilweise Abspaltung des einen Hydratwasser-Moleküls erklärt werden, und daß dies wirklich zutrifft, zeigt die folgende, am Monohydrat ausgeführte Messung.

II. Lösungsmittel: Nitro-benzol, mol. Depression 7.000.

| Lösungs- mittel | abgewog. Sbst. | Gefrierpunkts- Erniedrig. | Mol.-Gew. |
|--------------------|-------------------|------------------------------|---|
| 24.00 g | 0.2651 g | 0.219 | 354 ber. 619.6, bei totaler elektrolyt. Dissoziat. 309.8. |
| | 0.3968 g | 0.328 | 353 |

Man erkennt, daß tatsächlich die zuerst ermittelten, abnorm kleinen Werte auf eine Abspaltung des addierten Krystallwassers zurückgeführt werden müssen. Daß diese Wasserabspaltung aber nur teilweise erfolgt, und daß daher bei dieser zweiten Bestimmung das als Monohydrat gelöste Salz etwas von der noch im Nitro-benzol enthaltenen Feuchtigkeit gebunden und dadurch die ursprüngliche Gefrierpunkts-Erniedrigung zu einem gewissen Betrage kompensiert hat, zeigt die folgende, in Gegenwart von gepulvertem (geschmolzenen) Chlorcalcium durchgeführte Bestimmung.

III. Bestimmung in Nitro-benzol (in Gegenwart von CaCl_2).

| Lösungs- mittel | abgewog. Sbst. | Gefrierpunkts- Erniedrigung | Molgewicht |
|--------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| 24.00 g | 0.1931 g Dihydrat entspr. 0.1876 g Monohydrat | 0.187 | 294 ber. 619.6, für Monohydrat |
| | 0.2696 g > > 0.2620 g > | 0.253 | 303 bei total. Dissoz. 309.8. |

Hierbei wurde die frisch isolierte Substanz in das schon vorher mit Chlorcalcium versetzte Nitro-benzol eingetragen. Das anwesende Trockenmittel absorbierte nun das bei der Auflösung abgespaltene Wasser, wodurch erreicht wurde, daß die Gefrierpunkts-Erniedrigung nur von der Anzahl der Salzmolekeln bezw. deren Ionen, nicht aber vom abdissoziierten Wasser abhängig

war: Möglich war dies Verfahren natürlich nur, da sich ebenso wie beim Tetraphenylchrom-Reinecke-Salz auch hier die Nitro-benzol-Lösungen trotz der sonst so großen Trockenermpfindlichkeit des Triphenylchrom-tettrarhodanato-diammin-chromiats auch in Gegenwart von Chlorcalcium als außerordentlich haltbar erwiesen.

Vielleicht läßt sich dies so erklären, daß das Nitro-benzol selbst an die Stelle des abgespaltenen Wassers tritt und so als Stabilisator wirkt — eine Auffassung, die wohl durch die Beobachtung gestützt wird, daß das aus Nitro-benzol auskristallisierte Salz sich an der Luft bald zersetzt, und zwar augenscheinlich infolge Verdunstung des addierten Nitro-benzols.

Wie die letzte Messung übrigens erkennen läßt, ist der elektrolitische Dissoziationsgrad bei den angewandten Konzentrationen (etwa $\frac{1}{50}$ -normal) nahezu gleich 1 — ein Zeichen für die ausgesprochene Salznatur des Triphenylchrom-tettrarhodanato-diammin-chromiats. Das Salz ist nach all diesen Bestimmungen in seinen Lösungen zweifellos monomolar, und damit erledigt sich auch hier ein eventueller letzter Versuch, die 6-Wertigkeit des Chroms im Triphenyl-chromhydroxyd und seinen Salzen durch Annahme von Doppelmolekülen aufrecht zu erhalten.

Zu besprechen bleibt schließlich noch die merkwürdige Erscheinung, daß das Triphenylchrom-Reinecke-Salz frisch isoliert nur 1 Mol. Wasser leicht und schnell abgibt und erst nach längerer Aufbewahrung ebenso leicht beide Wasser-Moleküle zusammen verliert. Zweifelsohne findet in dem lufttrocknen Salz mit der Zeit eine Verlagerung des zunächst sicherlich konstitutiv, d. h. in der inneren Sphäre gebundenen, zweiten Wasser-Moleküls in die äußere Sphäre statt: gleichzeitig verdunstet an der Luft allmählich ein Teil des Krystallwassers (innerhalb 1—2 Tage im maximo $\frac{1}{2}$ Mol.). Dafür, daß 1 Mol. Wasser wirklich intrasphärisch gebunden ist, scheint mir vor allem die außerordentliche, mit der totalen Dehydratation verknüpfte Beständigkeitsverminderung zu sprechen. Das Konstitutionswasser wirkt hier ähnlich stabilisierend wie beim Pentaphenyl-chromhydroxyd, denn das völlig entwässerte Salz zersetzte sich schon nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde., das an der Luft aufbewahrte Dihydrat erst nach reichlich 4 Tagen.

Die Auffassung, daß der Austritt des Lösungsmittels aus der inneren Sphäre die notwendige Vorbedingung für den spontanen Zerfall des Salzes sei, drängt sich einem angesichts der stabilisierenden Wirkung des im frisch isolierten Präparat so fest gebundenen einen Wasser-Moleküls förmlich auf und würde auch nicht mit dem allmählichen Zerfall des Dihydrats im Widerspruch

stehen, da ja dieser Zerfall erst dann stattfindet, nachdem die eigentümliche Wasser-Verlagerung erfolgt ist.

Auffällig bleibt nur die Unveränderlichkeit der Farbe des Triphenylchrom-Reinecke-Salzes bei diesem intramolekularen Platzwechsel eines Wasser-Moleküls, während doch sonst Veränderungen in der inneren Sphäre sich durch einen sichtlichen optischen Effekt (wenigstens bei farbigen Verbindungen) bemerkbar machen; eventuell wird aber auch hier eine Ultraviolett-Untersuchung Unterschiede in der Lichtabsorption erkennen lassen.

Was tritt nun in der inneren Sphäre an die Stelle des ausgewanderten Wasser-Moleküls? Die zunächst vielleicht naheliegende Vermutung, daß der Säure-Rest jetzt den Platz des Wassers einnimmt und damit aus den ionogenen in den komplexen Zustand übergeht, erscheint mir hier nicht richtig, was verständlich wird, wenn man den Umfang des Tetrarhodanato-diammin-chromiat-Restes¹⁾ mit dem eines Wasser-Moleküls vergleicht, und zudem spricht auch eine Beobachtung dagegen, nämlich die mit der Selbstzersetzung des Salzes verbundene Oxydation. Diese kann auch in den Fällen, da die durch den Sauerstoff bedingte Gewichtszunahme durch Verdunstung gewisser, bei der Zersetzung entstehender, leicht flüchtiger Zersetzungsprodukte überkompensiert wird, sicher an der eigenartigen Schichtenfärbung der dem Zerfall anheim gefallenen Präparate erkannt werden. Die obersten, dem Luft-Sauerstoff benachbarten Partien sind dann nämlich rosa, die Bodenschichten aber schwarzbraun verfärbt. Diese leichte Sauerstoff-Aufnahme läßt nunmehr eine durch den Austritt des Wassers in der inneren Sphäre entstandene, nicht durch den Säurerest ausfüllbare Koordinationslücke vermuten — eine Ansicht, die vielleicht auch die Konstanz der Farbe während der Wasser-Verlagerung (und in der ersten Zeit nach der totalen Entwässerung) erklären könnte.

Jedenfalls scheint das Triphenylchrom-tetrarhodanato-diammin-chromiat-Dihydrat zu den bemerkenswerten Verbindungen zu gehören, bei welchen man experimentell Vorgänge beobachten kann, die weitgehende Reaktionen, wie hier die Autoxydation = Selbstzersetzung, erst ermöglichen.

Im übrigen ist die Koordinationszahl des Chrom-Atoms im Dihydrat des Triphenylchrom-Reineckeats nach all diesen Feststellungen sicher nicht gleich 6, sondern wahrscheinlich gleich 4, also bemerkenswerterweise ebenso groß wie in den Tetraphenylchromsalzen.

¹⁾ Vgl. auch Ephraim, B. 51, 644 [1918].

2. Triphenyl-chromjodid, $(C_6H_5)_3Cr.J, C_2H_5.O.C_2H_5$.

Das Jodid des Triphenyl-chromhydroxyds könnte bisher nur in amorpher Form dargestellt werden. Versuche, es durch fraktionierte Fällung wie beim soeben besprochenen Salz und durch vorsichtiges Abdunsten bzw. durch Abkühlung seiner Lösungen krystallisiert zu erhalten, waren erfolglos. Bei der Darstellung verfährt man ähnlich wie beim Tetraphenyl-chromjodid.

Die gereinigte und frisch filtrierte Triphenyl-chromhydroxyd-Lösung wird mit Chloroform unterschichtet und dann so lange mit Kaliumjodid bzw. Jodwasserstoffsäure versetzt, bis sich in der wäßrigen Schicht keine Emulsion mehr bildet. Beim Schütteln geht das als starke zum Teil bald in Öltröpfchen sich absetzende Emulsion ausgefallene Jodid fast vollkommen in das Chloroform über, in welchem es zum Unterschied vom Tetraphenyl-chromjodid leicht löslich ist. Die schön tiefrotorange gefärbte Chloroform-Lösung wird nach Ablassen von der wäßrigen Schicht mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich nach dem Einengen durch Abdestillieren des Chloroforms bei 40—50° im Vakuum allmählich tropfenweise in überschüssigen trocknen Äther (8—10-faches Volumen) eingerührt. Dabei fällt das Jodid zunächst als ein ziemlich dünnflüssiges oranges Öl aus, das aber mit der Zeit, zumal beim Verrühren vollkommen fest wird und sich dann unter Äther sogar pulvern läßt; wahrscheinlich hängt diese Konsistenzänderung mit der Ätherat-Bildung des Salzes zusammen. Zur möglichst vollständigen Entfernung des noch inhibierten Chloroforms wird der überstehende Äther noch 2—3-mal erneuert, wobei darauf zu achten ist, daß das Präparat nicht infolge zu langer Berührung mit der Luft durch Wasser-Anziehung wieder klebrig wird. Schließlich wird das noch äther-feuchte Salz schnell über konz. Schwefelsäure gebracht und so lange im Vakuum getrocknet, bis Gewichtskonstanz eintritt, was nach etwa 5—6 Wochen der Fall ist.

Die Analysen des so bereiteten Jodids wurden in der gleichen Weise wie beim Tetraphenyl-chromjodid¹⁾ ausgeführt.

0.3114 g Sbst.: 0.0492 g Cr_2O_3 , 0.1901 g mit HJ bereitetes Salz des gleichen 0.0304 g Cr_2O_3 (in beiden Fällen durch direktes Verglühen erhalten).

0.3537 g Sbst.: 0.1701 g AgJ und 0.3028 g mit HJ dargestelltes Salz 0.1499 g AgJ.

$(C_6H_5)_3Cr.J, C_2H_5.O.C_2H_5$. Ber. Cr 10.74, J 26.21.
Gef. » 10.81, 10.93, » 26.02, 26.74.

Das Triphenyl-chromjodid, das in einem Fall auch 2 Mol. Äther addiert hatte, scheint diesen ebenfalls zur Stabilisierung nötig zu haben und daher nicht ganz ohne Zersetzung abzugeben.

¹⁾ Vgl. voranstehende Mitteilung, S. 2717.

Denn 0.3889 g eines bei 40–45° konstant getrockneten Präparates ergaben 0.2377 g AgJ, was 33.06% Jod entspricht, während sich für das äther-freie Salz $(C_6H_5)_3Cr \cdot J$ 31.00% berechnen.

Das Salz ist wenig in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser löslich, scheidet sich beim Erkalten aber nur wieder emulsionsartig, also amorph aus; es löst sich, wie schon gesagt, leicht in Chloroform, Alkohol und Alkohol-Wasser-Gemischen, ist aber völlig unlöslich in Äther, Äthylbromid und Methylenjodid, wird jedoch klebrig beim Übergießen mit den beiden letztgenannten Lösungsmitteln. Es ist zum Unterschied vom Tetraphenyl-chromjodid auch hygroskopisch, denn es wird an der Luft schmierig und zerfließt sogar bei längerer Berührung mit der Luft zu einer sirupösen Masse. Beim Erhitzen im Röhrchen beobachtet man zunächst Aufschäumen (durch den addierten Äther bedingt), dann ebenso wie beim Tetraphenyl-chromjodid Entweichen schwerer weißer Dämpfe, deren Kondensat nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und nach Diphenyl riecht, und schließlich beim weiteren Erhitzen des dunkel gefärbten Rückstandes ebenfalls das Auftreten von Joddämpfen.

Mit Quecksilberchlorid erhält man in alkoholischer Lösung gleichfalls einen orangeroten Niederschlag, der aber auch nur von amorpher und zähklebriger Beschaffenheit ist.

Die Haltbarkeit des Triphenyl-chromjodids ist bei Aufbewahrung über konz. Schwefelsäure im Vakuum außerordentlich groß, dagegen in Gegenwart von Luft (mit und ohne Trockenmittel) gering.

Beispielsweise büßte ein einige Zeit an der Luft gestandenes Präparat seine Löslichkeit in Alkohol teilweise ein, eine andere über Schwefelsäure im luftgefüllten Exsiccator aufbewahrte Probe verblaßte allmählich, fing gleichzeitig an nach Diphenyl zu riechen und war dementsprechend ebenfalls nur noch zum Teil in Alkohol löslich.

Sicherlich ist diese Selbstersetzung, da sie bei Ausschluß von Luft, d. h. von Sauerstoff, ausbleibt, auch mit einer Oxydation verbunden.

Die sich sowohl in der Farbe, in der Komplexsalz-Bildung mit Quecksilberchlorid, als auch im sonstigen chemischen Verhalten offenbarende Ähnlichkeit des Triphenyl-chromjodids mit dem entsprechenden Tetraphenyl-chromsalz zeigte sich auch in der Bildung eines ebenfalls schokoladenbraunen, in Wasser, Alkohol und Chloroform so gut wie unlöslichen Perjodids. Man kann dieses sowohl aus der wäßrigen Basenlösung mit Jod-Jodkalium-Lösung, als auch aus der Alkohol- bzw. Chloroform-Lösung des Jodids mit Jodtinktur fällen. Dieses Polyjodid scheint in seinen

gesamten Eigenschaften dem Tetraphenyl-chrompentajodid sehr ähnlich zu sein. Auf eine nähere Untersuchung wurde indessen im Hinblick auf die völlig amorphe Beschaffenheit und die damit verbundene Schwierigkeit, das Präparat rein zu erhalten, verzichtet.

3: Triphenyl-chromperchlorat, $(C_6H_5)_3Cr.ClO_4$.

Dieses gleichfalls orangefarbene Salz kann auch durch fraktionierte Fällung der Triphenyl-chromhydroxyd-Lösung mit verd. Perchlorsäure krystallinisch erhalten werden. Die mikroskopisch kleinen Kryställchen sind ziemlich spitze Nadelchen, die zum Teil zu zweigartigen Gebilden zusammengelagert sind.

Bei der Darstellung verfährt man ähnlich wie beim Tetra-rhodanato-diammin-chrominat: 10 ccm der Basenlösung werden nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Alkohol mit $\frac{1}{10}$ -normaler Perchlorsäure unter Schütteln so lange versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht, die sich bei etwa 1-tägigem Stehen unter Eiskühlung als zähe orange Masse absetzt; zu der hiervon abfiltrierten Lösung wird dann noch so viel Perchlorsäure zugegeben, bis keine Fällung mehr zu bewirken ist. Das bei Eiskühlung innerhalb $\frac{1}{2}$ Tages abgeschiedene Salz wird abgesaugt und noch feucht in wenig Alkohol suspendiert; dieser löst die schmierigen Anteile unter Hinterlassung eines fein-krystallinen Pulvers und gibt, zweckmäßig mit dem 2—4-fachen Volumen Äther verdünnt, noch eine weitere Fällung von schön glitzernden, derben Kryställchen.

Am besten bewahrt man das Präparat gleich unter der Alkohol-Äther-Lösung im Eisschrank auf, denn in trockenem Zustand ist das Triphenyl-chromperchlorat, das vielleicht zuerst vorhandenes Krystallwasser außerordentlich leicht abzugeben scheint, fast noch labiler und explosiver als das Tetraphenyl-chromperchlorat, was vermutlich auch der Grund der starken Beschleunigung der Selbstzersetzung über Trockenmitteln ist. Schon leichter Schlag und gelindes Erwärmen genügt, um die Explosion auszulösen.

Zur Analyse wurde nur frisch bereitetes Perchlorat verwandt; es wurde nach dem Abfiltrieren mit wenig Alkohol und Äther gewaschen, kurze Zeit an der Luft getrocknet und nach dem Abwägen (in weiten offenen Gläschen!) sofort in Wasser aufgeschlämmt und mit Bromwasser zersetzt. In der bis zur völligen Grünfärbung erwärmten Lösung wurde das Chrom dann wie üblich bestimmt.

0.1388 g frisch isoliertes, lufttrockenes Perchlorat gaben 0.0271 g Cr_2O_3 , 0.2261 g desgleichen 0.0453 g Cr_2O_3 .

$(C_6H_5)_3Cr.ClO_4$. Ber. Cr 13.59. Gef. Cr 13.35, 13.70.

(Dem Monohydrat $(C_6H_5)_3Cr.ClO_4 + H_2O$ würden 12.98% Cr entsprechen.)

Das Triphenyl-chromperchlorat ist bemerkenswerterweise in Chloroform ebenfalls (wie das entsprechende Tetraphenyl-chromsalz) nur sehr wenig löslich, desgleichen in Wasser, etwas löslich in Alkohol, leicht löslich in Nitro-benzol, in welchem es sich bald zersetzt, und unlöslich in Äther.

Soweit meine bisherigen Untersuchungen über die Polyphe-nyl-chrombasen und ihre Salze!

Rückschauend ist es vielleicht nicht unangebracht, nochmals etwas auf die Entstehung und Zusammensetzung des Ausgangsproduktes, nämlich des Rohbromides einzugehen. Wie wir gesehen haben, lieferte dieses Ausgangsmaterial bei der Verarbeitung auf Pentaphenyl-chromhydroxyd stets neben dieser Base auch in reichlicher Menge das leicht wasserlösliche Triphenyl-chromhydroxyd bezw., wenn die Reaktionsdauer bei der Darstellung des Rohbromids zu lang bemessen oder wenn nicht hinreichend gekühlt war, ausschließlich diese zweite Base und gar kein Pentaphenyl-chromhydroxyd. Es ist daraus zu schließen, daß schon von vornherein die Bromide dieser beiden Basen die wesentlichen Bestandteile des Rohproduktes bilden und somit auch gleichzeitig bei der Einwirkung des Phenyl-magnesiumbromids auf das Chromchlorid entstanden sein müssen, das letztere allerdings unter der Voraussetzung, daß sich das Triphenyl-chrombromid nicht ausschließlich sekundär aus dem höher phenylierten Bromid durch Abspaltung von Phenylgruppen gebildet hat. Dafür, daß tatsächlich ein Teil des Triphenyl-chrombromids auf diesem mittelbaren Wege entsteht, spricht die oben erwähnte Beobachtung, daß bei längerer Reaktionsdauer das Rohbromid gar kein oder nur wenig Pentaphenyl-chromhydroxyd, hierfür aber anscheinend um so mehr Triphenyl-chromhydroxyd ergibt.

Ob Tetraphenyl-chrombromid zu den Bestandteilen des Rohbromids gehört, ist noch nicht geklärt, denn das Tetraphenyl-chromhydroxyd konnte bis jetzt nicht in dem daraus gewonnenen Basengemisch nachgewiesen werden, indessen ist es nicht ausgeschlossen, daß die Base zu einem gewissen Betrage in den wäßrigen Triphenyl-chromhydroxyd-Laugen enthalten ist, denn nach neueren Versuchen ist die Tetraphenyl-chrombase ebenfalls wasser-löslich und dann spaltet sie bei der Salzbildung ebenso wie das Pentaphenyl-chromhydroxyd eine Phenylgruppe ab unter Bildung von Triphenyl-chromsalzen.

Neben diesen Bromiden sind nun noch im Rohbromid, wie schon bei der Beschreibung desselben erwähnt wurde, geringe Beimengungen von Phenyl-chromverbindungen vorhanden, die sich

nicht in Alkohol, wohl aber in Chloroform mit Leichtigkeit lösen und dabei intensiv olivfarbige, schon in dünnen Schichten undurchsichtige Lösungen ergeben. Die Konstitution dieser Verbindungen scheint komplizierterer Art zu sein; wahrscheinlich enthalten sie pro Molekül mehrere Chromatome von verschiedener Wertigkeit¹⁾. Den Analysen zufolge sind diese amorph, in feinverteiltem Zustande hellgrünlichgrau erscheinenden Produkte teils halogen-haltig, teils frei von diesem. Sie bilden sich nach mehrfacher Beobachtung auch bei der Selbstzersetzung der orangen Phenyl-chromverbindungen, und zwar anscheinend immer dann, wenn die Zersetzung oxydativer Art ist; wahrscheinlich erklärt sich daraus auch die reichlichere Entstehung bei Verwendung von Chromylchlorid zur Rohbromid-Präparation, indem dessen oxydierende Wirkung sich in Nebenreaktionen geltend macht. Sekundärer Art scheint demnach auch die Bildung dieser Verbindungen im Rohbromid zu sein.

Nach allem entsteht bei der Einwirkung des Phenyl-magnesiumbromids auf Chromchlorid, ähnlich wie bei der Verkettung des Bleiatoms mit organischen Gruppen, eine ganze Reihe von Organoverbindungen, die das Chrom in verschiedenen Wertigkeitsstufen enthalten und deren Zahl sich durch Sekundärreaktionen — Phenylabspaltung und Oxydationen — noch vergrößert.

Außer der Abhängigkeit der Pentaphenyl-chromsalz-Ausbeute von der Einwirkungsdauer des Grignard-Reagens auf das Chromchlorid weist im übrigen vor allem die abnorme, unter Ausstoßung einer Phenylgruppe erfolgende Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds auf die genetischen Beziehungen der weniger phenylierten Phenyl-chromverbindungen zu den Pentaphenyl-chromderivaten hin.

Diese eigenartige Reaktion erinnert entfernt etwas an die Salzbildung des Kupferhydroxyds mit Jodwasserstoffsäure²⁾ bezw. Blausäure, denn auch hier erfolgt Abstoßung eines 1-wertigen Radikals unter gleichzeitiger Wertigkeitsverminderung des Metallatoms. Die Leichtigkeit, mit der die abnorme Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds eintritt, läßt überdies auf eine sehr lockere Bindung der Phenylgruppen an das Chromatom schließen; eine ähnliche Beweglichkeit der Phenylgruppe ist bisher an metallorganischen Verbindungen wohl nur von E. Krause³⁾ be-

¹⁾ Vielleicht erklärt dies auch die intensive Farbe dieser Verbindungen; vergl. z. B. K. A. Hofmann, Lehrbuch der Anorg. Exp.-Chemie, S. 642 [1918].

²⁾ Vergl. auch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Ferrihydroxyd.

³⁾ Vgl. B. 52, 2150 [1919].

obachtet worden, der vor kurzem gefunden hat, daß das Triphenyl-äthyl-blei und ebenso die entsprechende Zimverbindung mit Silbernitrat momentan und in der Kälte Niederschläge von gelbem Phenylsilber-Silbernitrat $\cdot 2C_6H_5Ag, AgNO_3$ geben und sich ebenso leicht mit Quecksilberchlorid zu Phenylquecksilberchlorid umsetzen. Man könnte danach fast den Eindruck gewinnen, als ob die Phenylgruppe in diesen Metallorganoverbindungen, vermutlich ähnlich wie beim gelblichen, festen und nichtflüchtigen Phenylnatrium, gleichsam halogenartig gebunden sei, was, falls es sich bestätigen sollte, eventuell auch zur Aufklärung der merkwürdigen Ähnlichkeit der Absorptionsbanden des Pentaphenyl-chromhydroxyds und der Bichromsäure bzw. ihrer Salze beitragen könnte.

Betont sei in diesem Zusammenhang nochmals die überraschende Gleichförmigkeit aller hier beschriebenen Phenyl-chromverbindungen, die ja mehr oder weniger orangefarben sind, obgleich sie, nach dem verschiedenen Phenylierungsgrad zu schließen, das Chrom in verschiedener Wertigkeit enthalten müssen.

Hervorzuheben wäre schließlich auch noch, daß alle drei Polyphenyl-chrombasen einsäurig sind und daß sie insgesamt wieder die schon öfters beobachtete Tatsache belegen, daß die reaktive Phenylgruppe eine basifizierende Wirkung besitzt; ich erinnere hier nur an das Triphenyl-carbinol und an das Diphenyl-jodoniumhydroxyd.

Wie schon in der Vornotiz bemerkt, ist die Fähigkeit des Chromatoms, sich mit Organoresten zu relativ beständigen Verbindungen zu verkettten, nicht nur auf die Phenylgruppe beschränkt, sondern scheint sich auf recht verschiedenartig konstituierte Radikale zu erstrecken. Die Bearbeitung des Gebietes nach dieser Richtung, sowie auch die weitere Untersuchung der Phenylchromverbindungen behalte ich mir weiterhin vor.

Die in den bisherigen drei Mitteilungen über chrom-organische Verbindungen veröffentlichten Untersuchungen wurden im Chemischen Laboratorium und im Laboratorium für Angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig ausgeführt; es ist mir daher eine angenehme Pflicht, den Direktoren dieser Institute, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. A. Hantzsch und Hrn. Geheimrat Prof. Dr. C. Paal für das große Interesse an dieser Arbeit, sowie für die bereitwillige Überlassung der Laboratoriums-Hilfsmittel meinen ergeblichsten Dank auszusprechen.