

weil durch den Bericht der „Naturwissenschaften“ der Eindruck entstanden ist, es handle sich um eine exakte, aber erfolglose Nacharbeitung unserer Versuche. Andererseits findet sich a. a. O. in der gleichen Zeitschrift<sup>14)</sup> ein Bericht über Arbeiten von Nagaoka ohne Quellenangabe, in dem unsere Ergebnisse im allgemeinen bestätigt werden. Ob der Referent oder Nagaoka unsere Veröffentlichungen nicht gekannt hat, ist daraus nicht ersichtlich. Es handelt sich u. a. um die Verwendung von Lichtbögen mit Selbstinduktion in Serienschaltung<sup>15)</sup>.

Charlottenburg, Technische Hochschule, Photochemisches Laborat.

### 58. Franz Hein und W. Eißner:

#### Über das Tetraphenylchrom $(C_6H_5)_4Cr$ . (VI. Mitteilung über chromorganische Verbindungen<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. Januar 1926.)

Unter den fast übereinstimmend orangeroten Organochromverbindungen  $(Ar_5Cr.X, Ar_4Cr.X$  und  $Ar_3Cr.X$ ) beanspruchen die Tetraphenylchromsalze, wie schon betont, ein besonderes Interesse, einmal im Hinblick auf ihre eigentümliche Bildung aus dem Pentaphenylchromhydroxyd<sup>2)</sup>, dann wegen ihrer relativen Beständigkeit, die die Gewinnung einer stattlichen Reihe dieser Salze ermöglicht hat, und schließlich in bezug auf die Wertigkeit des Chroms. Hinzu kommen noch die interessanten Eigenschaften des Tetraphenylchromhydroxyds,  $(C_6H_5)_4Cr.OH$ , das sowohl durch sein qualitativ-chemisches Verhalten wie auch durch seine elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Methylalkohol als eine Base von beträchtlicher Stärke erwiesen wurde<sup>3)</sup>. Diese Tatsachen im Verein mit Beobachtungen, die bei der Elektrolyse von Tetraphenylchromjodid-Lösungen in Methyl- bzw. Äthylalkohol gemacht wurden<sup>4)</sup>, regten zu Versuchen an, das der Base und den Salzen zugrunde liegende Radikal  $(C_6H_5)_4Cr$ , das nach Lage der Dinge nicht zu Unrecht als ein zusammengesetztes Metall aufgefaßt werden konnte, in Substanz zu fassen und als solches näher zu untersuchen.

Der Verlauf der Elektrolyse des Tetraphenylchromjodids in Alkohol hatte erkennen lassen, daß bei geeigneten Stromverhältnissen primär an der Kathode ein rotorange gefärbter, krystalliner Belag sich abscheidet, der allem Anschein nach nichts anderes als Tetraphenylchrom sein konnte.

Die Beobachtung indessen, daß diese Abscheidung bei Stromunterbrechung bzw. beim Herausziehen der Kathode aus der Elektrolyt-Flüssigkeit sich fast momentan in dem anhaftenden Alkohol unter Bildung des stark alkalische Reaktion verursachenden Tetraphenylchromhydroxyds löste, zeigte, daß in Gegenwart von Alkohol eine erfolgreiche Darstellung des Tetraphenylchroms nicht gut möglich sei. Versuche, das Tetraphenylchromjodid

<sup>14)</sup> Naturwiss. 13, 635 [1925]. <sup>15)</sup> Naturwiss. 14, 85 [1926].

<sup>1)</sup> Diese Untersuchung bildete den Gegenstand des einen Vortrages von Fr. Hein auf der Nürnberger Tagung des Vereins Deutscher Chemiker; vergl. auch das Referat, Z. Ang. 38, 801 [1925].

<sup>2)</sup> B. 54, 2699 [1921]. <sup>3)</sup> B. 57, 8 [1924]. <sup>4)</sup> B. 54, 2726 [1921].

in dem indifferenten Tetrachloräthan zu elektrolysieren, ergaben, daß dieses darin zwar deutlich leitete, doch kathodisch waren keine merklichen Abscheidungen wahrzunehmen<sup>5)</sup>. Eine Isolierung des anscheinend in Lösung vorhandenen Tetraphenylchroms erschien angesichts der erheblichen Zersetzlichkeit der Phenylchromverbindungen, die während der langsamen Verdampfung des wenig flüchtigen Tetrachloräthans auch wieder in Erscheinung trat, aussichtslos. Gleiches galt auch für Versuche, das Tetraphenylchrom durch Umsetzung des Jodids in Pyridin mit Kalium-Amalgam zu erhalten.

Erst die Elektrolyse des Tetraphenylchromjodids in flüssigem Ammoniak, worin es allerdings nur ziemlich schwer löslich ist, unter Anwendung eines Tondiaphragmas in einer Apparatur ähnlich der, wie sie von Schlubach<sup>6)</sup> zur Untersuchung der Ammonium-Radikale angegeben war, ermöglichte die Isolierung des Tetraphenylchroms in analysenreinem Zustande. Im Gegensatz zu den Ammonium-Radikalen war das Tetraphenylchrom aber im flüssigen  $\text{NH}_3$  völlig unlöslich<sup>7)</sup>; es schied sich vielmehr entweder als kupferroter, ziemlich glatter, z. T. glänzender oder als orangeroter, krystalliner Belag auf der Kathode ab. Dieser erwies sich bereits bei Zimmertemperatur als recht unbeständig, und an Luft wurde er alsbald klebrig, färbte sich dunkler und begann nach Diphenyl zu riechen, sichere Zeichen schnell eintretender Zersetzung. Auch bei Aufbewahrung über konz. Schwefelsäure im Vakuum war das Tetraphenylchrom nicht lange haltbar. Schon über Nacht zersetzte es sich unter diesen Bedingungen merklich, was gleichfalls am Auftreten von Diphenyl-Geruch, vor allem aber daran erkannt wurde, daß das Präparat dann nur unvollständig unter Hinterlassung von dunklen Rückständen in Alkohol löslich war. Frisch niedergeschlagen, löste sich das Tetraphenylchrom aber restlos und schnell in Alkohol auf und ging dabei quantitativ, wie durch Titration festgestellt wurde, in Tetraphenylchromhydroxyd über<sup>8)</sup>.

Die Verbindung, die außer in Alkohol auch in Nitromethan, Benzylcyanid und Pyridin gut löslich ist, erscheint in verschiedener Beziehung bemerkenswert. Zunächst fällt es auf, daß sie — zumal in der krystallinen Form — ebendieselbe leuchtend orangerote Farbe besitzt wie die übrigen Phenylchromverbindungen, insbesondere die Tetraphenylchromsalze, die selbst bei ausgesprochener Eigenfarbe des Säurerestes (vergl. z. B. das Reinecke-Salz) mehr oder weniger orangefarbig sind. Es folgt daraus, daß das Tetraphenylchrom einen starken Chromophor darstellt, dessen

<sup>5)</sup> Hier wurden ebenso wie bei der Elektrolyse der alkoholischen Lösungen zur Fixierung des anodisch entbundenen Halogens Anoden aus Silber bzw. versilbertem Platin verwandt.

<sup>6)</sup> B. 54, 2818 [1921].

<sup>7)</sup> Es war demgemäß auch nicht die geringste Andeutung von blauen Schlieren zu bemerken.

<sup>8)</sup> Bei dieser Auflösung ist, nach der Gleichung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} + \text{HOH} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{OH} + \text{H}$ , das Auftreten von Wasserstoff zu erwarten, indessen wurde eine Gasentwicklung nicht beobachtet. Dies kann durch Übersättigung bedingt sein, da nur etwa 1 ccm  $\text{H}_2$  zu erwarten ist, und die Löslichkeit des  $\text{H}_2$  in Alkohol bei 19,9° und allerdings 760 mm Partialdruck 6,67 ccm pro 100 ccm beträgt. Wahrscheinlicher ist aber, daß dies Verborgenbleiben des  $\text{H}_2$  noch eine andere, sehr merkwürdige Ursache hat, über die demnächst im Zusammenhang mit Studien über die abnorme Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds berichtet werden soll.

farbbedingende Elektronengruppierung selbst bei einschneidenden chemischen Veränderungen (Übergang des Radikals in die entsprechende Base bzw. Salze) ziemlich unangetastet bleiben muß. Des weiteren scheint die Verbindung in valenzchemischer Beziehung einiges Interesse zu beanspruchen. Während das Chrom in dem Ausgangsmaterial, den Tetraphenylchromsalzen, nach allem in der üblichen Ausdrucksweise als 5-wertig bezeichnet werden muß, scheint hier die Valenzzahl des Zentralatoms 4 zu sein. Sichere Aussagen lassen sich zur Zeit aber noch nicht machen, da es bisher nicht möglich war, die Molekulargröße der unbeständigen Substanz, die in all den obengenannten Lösungsmitteln generell nur unter chemischer Veränderung löslich zu sein scheint, zu ermitteln. Es ist daher nötig, das Tetraphenylchrom bis auf weiteres durch den Ausdruck  $[(C_6H_5)_4Cr]_n$  wiederzugeben. Bei Berücksichtigung der analogen Verbindungen der Blei- bzw. Zinn-Reihe<sup>9)</sup> könnte man geneigt sein,  $n = 2$  zu setzen, und im Hinblick auf die starke Eigenfarbe der Substanz weiterhin anzunehmen, daß auch hier, wie von E. Krause<sup>9)</sup> bei den farbigen Hexaaryl-di-plumbanen bzw. -stannanen festgestellt wurde, in indifferenten Medien Dissoziationsgleichgewichte mit der monomeren Form, in welcher das Chrom dann nur 4-wertig sein könnte, sich einstellen würden. Zugunsten dieser Auffassung scheint auch die Beobachtung zu sprechen, daß die Verbindung so leicht, ja anscheinend fast momentan mit Wasser bzw. Alkohol in die starke Base, das Tetraphenylchromhydroxyd übergeht, ein Verhalten, das sehr an die Alkalimetalle bzw. das Thallium erinnert, welche Metalle ja ebenso wie im Dampfzustande, so auch in ihren Lösungen (z. B. den Amalgamen) 1-atomig sind<sup>10)</sup>. Wie weit sich im übrigen die hier berührte Parallele zwischen dem Tetraphenylchrom und den Metallen durchführen läßt, bildet den Gegenstand von zur Zeit laufenden Untersuchungen. Schließlich sei noch hervorgehoben, daß das Tetraphenylchrom die erste eigentliche Organochromverbindung darstellt, da in ihm die Chrom-Valenzen nur durch organische Reste (bzw. bei Assoziation höchstens noch durch andere Chromatome) besetzt sind.

### Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial diente das beständige und unter geeigneten Aufbewahrungsbedingungen die haltbarste Phenylchromverbindung darstellende Tetraphenylchromjodid, das bequem in der früher beschriebenen Weise<sup>11)</sup> aus der Pentaphenylchrombase durch Umsetzung mit Kaliumjodid gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt wurde. Die Elektrolyse wurde, wie erwähnt, in einer Apparatur durchgeführt, die in ihren wesentlichen Teilen dem von Schlubach<sup>12)</sup> zur Ammoniumsalz-Elektrolyse benutzten Apparat entsprach. Auch hier wurde das einer Bombe entnommene Ammoniakgas nach der üblichen Reinigung und Trocknung zunächst über Natrium kondensiert und dann erst, nachdem so die erforderliche Menge

<sup>9)</sup> vergl. z. B. die Zusammenstellung in P. Walden, Chemie der freien Radikale, S. 245 ff. und S. 254 ff.

<sup>10)</sup> In diesem Zusammenhang sei auf frühere Versuche (Fr. Hein und O. Schwartzkopf, B. 57, 10 [1924]) hingewiesen, denzufolge das Tetraphenylchrom bei Elektrolyse alkoholischer Jodid-Lösungen an Quecksilber-Kathoden nicht merklich Amalgam bildet, es sei denn, daß ein (kolloides) Amalgam von sehr geringem Diffusionsvermögen entsteht.

<sup>11)</sup> B. 54, 2716 [1921].

<sup>12)</sup> l. c.

absolut wasser- und sauerstoff-frei gemacht worden war, in das Elektrolysengefäß hinüberdestilliert, das zuvor mit 0.1—0.2 g im Hochvakuum vom Krystall-Chloroform befreitem Tetraphenyl-chromjodid beschickt war.

Zur erfolgreichen Durchführung der Versuche erwies es sich als zweckmäßig, in die Ammoniak-Zuleitung vor dem Natrium-Gefäß noch eine Stickstoff-Leitung einmünden zu lassen, deren Stickstoff nach Moser<sup>13)</sup> in gleicher Weise gereinigt wurde, wie es in der Abhandlung über die Salznatur der Alkalialkyle in Metallalkylen angegeben ist<sup>14)</sup>. Das Elektrolysengefäß modifizierten wir entsprechend der festen Abscheidung des Tetraphenyl-chroms, indem wir das als Kathode dienende Platinblech auswechselbar anbrachten, und zwar dadurch, daß der Kathoden-Stiel beim Hineinschieben in die die Kathoden-Zuleitung isolierende Glasröhre durch den spiralförmig gewundenen Kupferdraht, der am oberen Ende der Glasröhre luftdicht eingeschmolzen und eingekittet war, festgeklemmt wurde. Diese Anordnung ermöglichte es, nach Beendigung der Elektrolyse und nach Ablassen des flüssigen Ammoniaks die zuvor tarierte Kathode schnell von der die Elektroden tragenden Gefäßkappe abzunehmen und so bequem und einwandfrei der Wägung zugänglich zu machen. Als Diaphragma diente eine nach Tafel gereinigte Tonzelle, in die natürlich auch ein Teil des Jodids eingefüllt wurde, und als Anode wie bei Schlubach ein Retortenkohlenstift<sup>15)</sup>.

Bezüglich der Elektrolyse ist im besonderen zu bemerken, daß in das Elektrolysergefäß zunächst soviel Ammoniak überdestilliert werden mußte, bis auch die Tonzelle völlig damit angefüllt war. Dann wurde durch Erhöhung der Bad-Temperatur — es wurde mit Aceton-Kohlensäure in durchsichtigen Weinhold-Gefäßen gekühlt — soviel Ammoniak wieder verdampft, bis keine Kommunikation zwischen Kathoden- und Anodenflüssigkeit mehr bestand. Wurde dies nicht beachtet, so sank die Ausbeute an Tetraphenyl-chrom beträchtlich; ohne Tonzelle erfolgte überdies fast gar keine Abscheidung mehr. Das Jodid löste sich wie gesagt wenig im Ammoniak auf und erteilte diesem demgemäß nur eine citronengelbe Färbung. Elektrolysiert wurde mit Stadtstrom von 110 Volt, da die übliche Sammler-Batterie von niedriger Spannung einen viel zu schwachen Strom lieferte. Die anfänglich ca. 0.06 Amp. betragende Stromstärke fiel bald erheblich ab und wurde schließlich unmerklich klein, wenn der Strom nicht durch Einschaltung eines Metronoms intermittierend gestaltet wurde, was im Verein mit dauerndem Aufwirbeln des ungelösten Jodids durch mäßiges Einleiten von Stickstoff zur Folge hatte, daß die Stromstärke bis zum Schluß nicht unter 0.04—0.002 Amp. fiel. Bei einer Versuchsdauer von 5—6 Stdn. bewegte sich die abgeschiedene Menge dann zwischen 0.03 und 0.035 g. Die günstigste Temperatur lag zwischen —40° und —50°; bei höheren Temperaturen litt die Beschaffenheit des Niederschlages, der dann mit dem Ammoniak vermutlich unter Amid-Bildung reagierte<sup>16)</sup>. Während der Elektrolyse entfärbte sich die Flüssigkeit alsbald fast gänzlich, und wenn kein Stickstoff durchgeleitet wurde, sank die Stromstärke auch auf einen unmerklich kleinen Betrag herab. Gelegentlich wurde

<sup>13)</sup> Reindarstellung von Gasen [1920].

<sup>14)</sup> Fr. Hein mit E. Petzschner, K. Wagler und Fr. A. Segitz, Z. a. Ch. 141, 161.

<sup>15)</sup> Wurde die Anode nach der Elektrolyse erhitzt, so entwichen neben viel Jod auch organische Substanzen, vor allem Diphenyl.

<sup>16)</sup> siehe weiter unten.

der Versuch dadurch gestört, daß das Ammoniak in der Zelle verkochte, was besonders bei kontinuierlichem Strom, also ohne Metronom, beobachtet wurde. Zur Beendigung wurde ohne Stromunterbrechung zunächst durch den Ablasshahn das Gefäß entleert, was zur Vermeidung der Ammoniak-Einwirkung unverzüglich geschehen mußte; alsdann wurde die noch ammoniak-feuchte Kathode sofort in der oben geschilderten Weise von ihrem Träger getrennt, in einen Platin-Tiegel gestellt und über Schwefelsäure zunächst kurze Zeit im Vakuum und dann  $\frac{1}{2}$  Stde. im Hochvakuum getrocknet und schnell gewogen. Bei rascher Arbeitsweise gelang es so, die Substanz ohne merkliche Zersetzung und Luftfeinwirkung zu handhaben, zumal wenn der Platin-Tiegel so groß bemessen war, daß das Kathoden-Blech vollkommen darin Platz fand und durch den Deckel noch besonders vor unnötigem Luftzutritt geschützt wurde. Zur Titration wurde der Niederschlag unmittelbar anschließend mit ca. 20 ccm absol. Alkohol gelöst und die Lösung in einem Spitztrichter mit kohlensäure-freiem Wasser, überschüssigem Kaliumjodid (0.5 g) und einer überschüssigen, genau bemessenen Menge HCl in Gegenwart von besonders gereinigtem Chloroform versetzt und geschüttelt. Das durch Einwirkung des Alkohols entstandene Tetraphenyl-chromhydroxyd geht hierbei sofort in das vorwiegend im Chloroform lösliche Tetraphenyl-chromjodid über, das durch erneuten Chloroform-Zusatz (2-mal) bis zur praktisch völligen Entfärbung der wäßrigen Schicht entfernt wird, worauf die überschüssige Salzsäure unter Zusatz von Phenol-phthalein zurücktitriert wird<sup>17)</sup>.

0.0225 g Sbst. verbrauchen 2.71 ccm 0.02469-n. HCl; ber. 2.53 ccm<sup>18)</sup>. — 0.0338 g Sbst. verbrauchen 3.74 ccm 0.02469-n. HCl; ber. 3.80 ccm.

Zur Chrom-Bestimmung wurde das Tetraphenylchrom, das übrigens völlig halogenfrei war, nach der Wägung direkt auf der Elektrode im Platin-Tiegel verascht.

22.2 mg Sbst. hinterließen 4.6 mg  $Cr_2O_3$ , entsprechend 14.2% Cr; ber. 14.4%.

Bei den ersten Versuchen hatten wir das flüssige Ammoniak nach Beendigung der Elektrolyse nicht sofort entfernt, sondern über Nacht verdunsten lassen. Diese hierauf bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparate enthielten weniger Chrom.

0.0247 g, 0.0348 g Sbst. ergaben 0.0049, 0.0070 g  $Cr_2O_3$ , entsprechend 13.6, 13.8% Cr, während sich für Tetraphenyl-chromamid ( $C_6H_5$ )<sub>4</sub>Cr.NH<sub>2</sub> 13.8% berechnen.

Für die Auffassung, daß sich bei der längeren Berührung mit Ammoniak zumal nach Aufhören der Kühlung eine derartige Veränderung des Tetraphenylchroms vollzieht, spricht auch die Beobachtung, daß derartige Produkte auf Alkohol-Zusatz Ammoniak entwickelten, wohingegen dies bei den obigen Präparaten nicht der Fall war.

Bezüglich der Löslichkeit ist noch zu berichten, daß der Färbung nach zu urteilen die Verbindung sich in Chloroform, Äthylenbromid, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzonitril nicht nennenswert löst und in Ligroin, Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Tetrachlorkohlenstoff und Brombenzol ganz unlöslich ist.

Die Versuche werden fortgesetzt.

<sup>17)</sup> Es war nötig, die  $CHCl_3$ -Schicht, in die bei Anwesenheit von Alkohol etwas von der Rest-Salzsäure übergeht (ca. 10%), mit etwas ausgekochtem Wasser zu extrahieren und dieses nach Entfärbung durch frisches Chloroform auch zu titrieren.

<sup>18)</sup> Verwandt wurden Büretten mit  $\frac{1}{20}$ -ccm-Teilung.