

Imino-bis-formyl-methyl-*p*-tolyl-keton<sup>7)</sup>,

aus [Oxymethylen-methyl]-*p*-tolyl-keton<sup>8)</sup> in der üblichen Weise bereitet, erhält man aus Eisessig in glänzenden Blättchen vom Schmp. 155 bis 156<sup>0</sup>.

0.1242 g Sbst.: 0.3582 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O. — 0.1333 g Sbst.: 5.35 ccm N (23<sup>0</sup>, 746 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 78.66, H 6.26, N 4.58. Gef. C 78.68, H 6.23, N 4.57.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert gelbgrün.

Imino-bis-formyl-*p*-methoxy-acetophenon

aus ω-Oxymethylen-*p*-methoxy-acetophenon erhältlich, bildet aus Eisessig glänzende Blättchen vom Schmp. 188—189<sup>0</sup>.

0.1262 g Sbst.: 0.3300 g CO<sub>2</sub>, 0.0627 g H<sub>2</sub>O. — 0.1207 g Sbst.: 4.55 ccm N (23<sup>0</sup>, 742 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 71.49, H 5.66, N 4.15. Gef. C 71.34, H 5.56, N 4.23.

### 350. Fr. Hein und E. Markert: Über das Triphenylchrom, sowie zur Kenntnis des Tetraphenylchroms und Diäthylthalliums.

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

(Eingegangen am 12. September 1928.)

Wie vor einiger Zeit mitgeteilt wurde, war es gelungen, das den Tetraphenylchromsalzen, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cr.X, zugrunde liegende Radikal, das Tetraphenylchrom, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cr, durch Elektrolyse des Jodids (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cr.J in flüssigem Ammoniak darzustellen<sup>1)</sup>. Es war uns nun möglich, nach dem gleichen Verfahren auch das Triphenylchrom, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cr, zu gewinnen, denn das in flüssigem NH<sub>3</sub> einigermaßen lösliche Triphenylchromjodid verhielt sich bei der Elektrolyse ähnlich wie das entsprechende Tetra-Salz, und aus der verhältnismäßig gut leitenden Lösung begann sich schon bei Anwendung niedriger Spannungen an der Kathode das Triphenylchrom in Gestalt eines amorphen, stark zum Abblättern neigenden Belags abzuscheiden. Dieser wurde bei genügender Vorsicht praktisch unzersetzt erhalten und war von stumpfer, braungelber Farbe; auch erschien er vollkommen trocken und ließ sich leicht zerreiben. Ähnlich dem Tetraphenylchrom, ja sogar noch in höherem Maße, war auch dieses Radikal sehr unbeständig und begann bereits bei der Isolierung Diphenyl abzuspalten. Die sich hierdurch verkündende Zersetzung machte so rasche Fortschritte, daß an eine auch nur vorübergehende Aufbewahrung nicht gedacht werden konnte. Selbst im Vakuum bzw. unter Stickstoff büßten die Präparate über Nacht fast völlig ihre Farbe unter Absonderung zahlreicher irisierender Diphenyl-Kryställchen ein. Bei Luft-Zutritt wurde das Triphenylchrom alsbald klebrig und ging hierbei, soweit nicht andere Umsetzungen erfolgten, in Triphenylchromhydroxyd über. Unter geeigneten Bedingungen

<sup>7)</sup> Die beiden letzten Versuche hat Kurt Charisius, vergl. Dissertat. Berlin 1925, ausgeführt. <sup>8)</sup> B. 59, 111 [1926].

<sup>1)</sup> Fr. Hein und W. Eissner, B. 59, 362 [1926].

konnte dieser Übergang in die Base wie beim Tetraphenylchrom quantitativ gestaltet werden, wie durch Titration festgestellt wurde. Bemerkenswerter Weise enthielten auch die besten Präparate stets etwas Ammoniak, das jedoch bei der Einwirkung feuchter Luft bzw. von Alkohol praktisch vollständig entwich. Ob chemische Bindung bzw. nur Adsorption des Ammoniaks, die bei dem amorphen Charakter der Substanz nicht von der Hand zu weisen war, vorlag, konnte nicht entschieden werden. Unter besonderen Verhältnissen scheint aber auch hier wie beim  $(C_6H_5)_4Cr$  Amidbildung<sup>2)</sup> zu erfolgen. — Erwähnenswert ist noch, daß das Triphenylchrom auch auf rein chemischem Wege leicht entsteht, wenn man die Lösung des Triphenylchromjodids in flüssigem  $NH_3$  zu einer Na-Lösung im gleichen Solvens hinzugibt. Dabei fällt das Radikal unter momentaner Entfärbung der blauen Na-Lösung sofort als gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus.

Vom valenztheoretischen Standpunkt scheint das Triphenylchrom auf den ersten Blick nichts Besonderes zu bieten, da das Chrom nach der üblichen Ausdrucksweise darin ja nur 3-wertig, also mit seiner bekanntesten Valenzzahl, auftritt. Der Umstand, daß das Radikal so leicht mit Wasser usw. in das Triphenylchromhydroxyd, in welchem das Metall also 4-wertig fungiert, übergeht, läßt aber erkennen, daß doch ein grundlegender Unterschied zwischen der Valenzbetätigung des Chroms hier und dort bestehen muß. Unseres Erachtens wird dies dadurch bedingt, daß die maßgeblichen Valenz-Elektronen z. T. anderen Gruppen als sonst entstammen, und daß insbesondere das, nach spektroskopischen Befunden<sup>3)</sup>, beim Chrom nur in einem Exemplar auftretende  $4_{11}$ -Elektron — wir möchten es als das Kalium-Elektron bezeichnen — noch nicht beansprucht ist und die in der leichten Basenbildung sich offenbarende Alkalimetall-Ähnlichkeit des Triphenylchroms verursacht. Diese Auffassung deckt sich auch mit den theoretischen Betrachtungen von A. v. Grosse<sup>4)</sup> über die Organometallverbindungen, denen zufolge nur solche Metalle zur Bildung typischer Organoderivate ohne Radikal-Charakter befähigt sind, deren Valenz-Elektronen insgesamt ein und derselben Hauptquantengruppe nach Bohr angehören. Das Chrom zählt nun bekanntlich zu den Zwischenelementen der ersten großen Periode, deren Valenz-Elektronen auf Bahnen teils der 3-, teils der 4-Gruppe umlaufen, und wo somit Organoverbindungen, soweit sie existieren, Radikal-Charakter besitzen müssen. Die gleichen Überlegungen gelten natürlich auch für das Tetraphenylchrom und seinen Übergang in das  $(C_6H_5)_4Cr.OH$ . Nebenbei bemerkt dürften die Tri- und Tetraphenylchrom-Radikale und die sich von ihnen ableitenden Basen und Salze, sowie das Pentaphenylchromhydroxyd wohl die ersten chemischen Belege für die oben zitierte spektroskopisch erkannte Elektronen-Verteilung sein.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde auch die Untersuchung des Tetraphenylchroms fortgesetzt. Hier interessierte zunächst die Frage, ob dieses Radikal, das, wie erwähnt, bisher aus einem Tetraphenyl-

<sup>2)</sup> Auf diese wurde seinerzeit geschlossen, da der  $NH_3$ -Gehalt gerade bei höheren Temperaturen anwuchs, während Ammoniakat-Bildung im Gegenteil bei tieferen Temperaturen zu erwarten gewesen wäre.

<sup>3)</sup> vergl. Hund, Ztschr. Physik **33**, 345 [1925]; s. auch H. Lessheim und R. Samuel, Die Valenzzahl, S. 46 und 76 ff. (Berlin 1927).

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 133 [1926].

chromsalz erhalten worden war, direkt aus der Muttersubstanz dieser Salze, dem Pentaphenylchromhydroxyd, dargestellt werden könnte. Die Möglichkeit einer derartigen Reaktion schien gegeben, da ja die Base bei der Salzbildung vorwiegend Tetraphenylchrom-Verbindungen liefert und somit der Pentaphenylchrom-Rest im Reaktionsstadium ein besonders labiles System darzustellen scheint<sup>5)</sup>. Tatsächlich führte auch die Elektrolyse des Pentaphenylchromhydroxyds in flüssigem  $\text{NH}_3$ , worin es nebenbei bemerkt recht wenig mit schwach gelber Farbe löslich war, unter Eliminierung einer Phenyl-Gruppe zum Tetraphenylchrom. Die Abscheidung glich in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften völlig den aus Tetraphenylchromjodid gewonnenen Präparaten.

Die eingehendere Untersuchung ergab nun, daß auch das Tetraphenylchrom diesmal nie völlig frei von Ammoniak erhalten werden konnte. Im Höchstfall wurde ca.  $\frac{1}{3}$  Mol. der für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}$ ,  $\text{NH}_3$  bzw.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot\text{NH}_3$  berechneten Menge festgestellt, wenn die Elektrolyse bei genügend tiefer Temperatur durchgeführt und ihre Dauer auf das unbedingt nötige Maß beschränkt wurde. Dieses  $\text{NH}_3$  entwich beim Befeuchten bzw. bei Zugabe von Alkohol derart vollständig, daß es sich bei den Titrationsen praktisch nicht mehr bemerkbar machte und einer besonderen, direkten Feststellung zufolge dann auch nur noch in untergeordnetem Maße in den betreffenden Präparaten enthalten war.

Unser spezielles Interesse richtete sich des weiteren darauf, Näheres über den Molekularzustand des Tetraphenylchroms zu erfahren, welche Frage ja im Hinblick auf den vermuteten Radikal-Charakter dieser Substanz nicht unwichtig erschien. Wir konnten nun feststellen, daß trockenes, reines Pyridin das Tetraphenylchrom mit rotbrauner Farbe löst, nach allem ohne es dabei tiefer greifenden chemischen Veränderungen zu unterwerfen. Diese Lösungen erwiesen sich bemerkenswerter Weise, lichtgeschützt und unter Stickstoff in zugeschmolzenen Gefäßen aufbewahrt, als recht beständig und konnten daher, sofern bei ihrer Herstellung und Verarbeitung der Empfindlichkeit des Tetraphenylchroms genügend Rechnung getragen wurde und alle zersetzenden Einflüsse wie Luft, Feuchtigkeit, Belichtung usw. ferngehalten wurden, zur Bestimmung des Molekulargewichtes verwandt werden. Wegen der geringen auf einmal darstellbaren Substanzmenge mußte hierfür ein Mikroverfahren angewandt werden, als welches für unsere Zwecke die Capillarmethode von Rast<sup>6)</sup> sich am geeignetsten erwies. Es gelang, durch passende Versuchsanordnung Arbeitsbedingungen ausfindig zu machen, bei denen die Fehlerquellen die zulässigen Grenzen nicht überschritten. Der Befund dieser Versuche war, daß bei den untersuchten Konzentrationen — 0.062-n. und 0.086-n. — das Tetraphenylchrom praktisch völlig monomolar gelöst vorlag und in diesem Konzentrationsbereich somit noch keine merkliche Assoziation etwa nach dem Schema  $2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \rightleftharpoons [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}]_2$  eingetreten war. Die Auffassung des Tetraphenylchroms als Radikal wird hierdurch also wesentlich gestützt, indessen darf man bei der Bewertung dieses Resultates, wie in allen derartigen Fällen, nicht die dissoziierende Wirkung des Lösungsmittels durch Solvataion außer acht lassen.

<sup>5)</sup> Fr. Hein, B. 54, 2708 [1921]; Hein und Mitarbeiter, B. 61, 730ff. [1928].

<sup>6)</sup> B. 54, 1979 [1921].

Die Ähnlichkeit, die das Tetraphenylchrom bzw. Triphenylchrom hinsichtlich der Bildung und des leichten Übergangs in die starken Basen  $(C_6H_5)_4Cr.OH$  bzw.  $(C_6H_5)_3Cr.OH$  mit den Tetraalkylammonium-Radikalen zeigten, führte uns dazu, das elektrochemische Verhalten des Tetraphenylchroms noch etwas näher zu untersuchen. Nach den Arbeiten von Mc. Coy<sup>7)</sup> bzw. Schlubach<sup>8)</sup> sind die Tetraalkylammonium-Radikale Substanzen von deutlich metallischem Charakter und ähneln auch im freien Zustande weitgehend den Alkalimetallen. Die Bildung gut definierter, krystallisierter Amalgame, die tiefblauen Lösungen in flüssigem  $NH_3$  und nicht zuletzt das Vorhandensein gut reproduzierbarer Polarisations-Potentiale sind wohl die besten Belege hierfür.

Nach unseren früheren Beobachtungen<sup>9)</sup> war das Tetraphenylchrom weder zur Amalgamierung befähigt, noch mit blauer Farbe in  $NH_3$  löslich und somit in dieser Beziehung den genannten Radikalen und damit auch den Alkalimetallen unähnlich. Der einzige Punkt, in dem ein Anhalt für metallische Eigenschaften der Organochromradikale gegeben zu sein schien, war, wie gesagt, die rasche Basenbildung mit Wasser usw., die gegebenenfalls durch eine hohe elektrolytische Lösungs-Tension bedingt sein konnte. Diese Reaktion war umso auffallender und sprach deshalb so für Metall-Ähnlichkeit, weil die betreffenden Basen, wie früher mitgeteilt<sup>10)</sup>, von starker Natur sind und sich darin wesentlich von den Organometallhydroxyden des Bleis, Zinns und Quecksilbers unterscheiden<sup>11)</sup>. Auch ist bisher kein Fall bekannt geworden, demzufolge eine der obigen gleiche, unmittelbare Bildung der genannten Hydroxyde aus den betr. Metallalkylen beobachtet worden wäre<sup>12)</sup>. Versuche bezüglich der Zersetzungs-Spannung und des kathodischen Polarisations-Potentials bei der Elektrolyse von Tetraphenylchromhydroxyd, die in Methylalkohol vorgenommen wurden, ergaben aber, daß dem Tetraphenylchrom auch nach der in Frage stehenden Richtung keine metallischen Eigenschaften zuerkannt werden können. Zunächst wurde die frühere Beobachtung bestätigt, daß das Radikal sich auf dem Quecksilber als unter Umständen zusammenhängender Niederschlag abscheidet, der keinerlei Neigung zeigte, in dasselbe tiefer einzudringen und wie die Ammoniumradikale Amagam zu bilden<sup>13)</sup>. Weiterhin ließ die Abscheidung aber auch die charakteristische Leitfähigkeit der Metalle vermissen. Dies gab sich dadurch zu erkennen, daß die Stromstärke von einem anfangs beträchtlichen Wert zu Beginn der Elektrolyse alsbald erheblich absank und schließlich, wenn der schlecht leitende Belag auf der Kathode eine genügende Dicke erreicht hatte, auf einen fast unmerklichen Betrag zurückging. Ionen-Verarmung war nicht die Ursache dieser Erscheinung, da diese nicht nur in stationären, sondern auch in bewegten Elektrolyten beobachtet wurde. Im übrigen war die schlechte Leitfähigkeit des Tetraphenylchroms schon bei der Darstellung zu Tage getreten, nur konnte dort der Einfluß der möglichen Konzentrations-Änderungen nicht so klar abgeschätzt werden. Bemerkenswerter Weise erwies sich das Triphenylchrom als ein ebenso schlechter Leiter.

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 273 [1911].

<sup>8)</sup> B. **54**, 2818 [1921].

<sup>9)</sup> Fr. Hein und Schwartzkopff, B. **57**, 10 [1924].

<sup>10)</sup> Fr. Hein und H. Meininger, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 114ff. [1925].

<sup>11)</sup> *ibid.* S. 95ff.

<sup>12)</sup> Auch die Sb-Alkyle reagieren nicht mit Wasser.

<sup>13)</sup> Fr. Hein und O. Schwartzkopff, l. c.

Auch der Vergleich der Kathodenpotential-Kurve (Fig. 1) mit den für Metalle typischen Kurven läßt erkennen, daß das Tetraphenylchrom nicht als ein besonders metall-ähnliches Radikal angesehen werden kann. Während nämlich bei der Elektrolyse eines Metallsalzes die Kathode vom Zersetzungspunkt an das Potential des betr. Metalls annimmt und auch bei höheren Stromdichten praktisch beibehält, falls die Elektrolyt-Konzentration sich nicht wesentlich ändert, nahm das Kathoden-Potential des Tetraphenylchroms dauernd abgenommen zu, und ein eigentlicher Zersetzungspunkt konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden<sup>14)</sup>. Es sieht nach allem so aus, als ob das Tetraphenylchrom als solches keinen elektrolytischen Lösungsdruck besitzt und somit auf die Potentialbildung an der Kathode keinen unmittelbaren Einfluß ausübt. Damit soll nun nicht gesagt sein, daß am einzelnen Radikal-Molekül kein besonders bewegliches Elektron

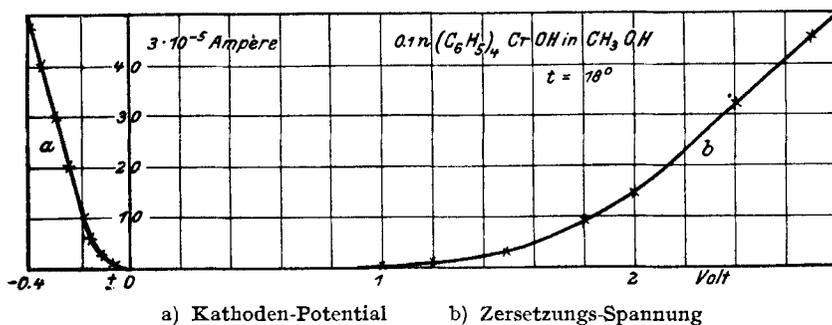


Fig. 1.

sitzt. Im Gegenteil, hierfür spricht ja das gesamte sonstige Verhalten unserer Radikale. Wesentlich erscheint aber, und das offenbart vor allem auch die schlechte Leitfähigkeit des Tetraphenylchroms, daß die Nachbar-Moleküle nicht geneigt sind, dieses Elektron bei seinem Herausschwingen aus der Gleichgewichtslage aufzunehmen und weiterzuleiten, wie es bei den Metallen die Nachbar-Atome tun. Im Zusammenhang hiermit dürfte die Tatsache stehen, daß nach Unterbrechung der Elektrolyse (höchste angewandte Elektrolysen-Spannung 3 Volt) nur sehr niedrig gespannte Polarisationsströme (unter 0.1 Volt) auftraten, die zudem an Stärke und Spannung rasch abnahmen. Auch das Kathoden-Potential sank bei Abbruch der Elektrolyse rasch ab und blieb fast stets weit unterhalb der Spannung, die möglicherweise für den Zersetzungspunkt charakteristisch sein könnte.

All diese Momente deuten nun aber auch darauf hin, daß bei der Umsetzung des Tetraphenylchroms zum entspr. Hydroxyd primär gar nicht  $(C_6H_5)_4Cr^+$ -Ionen gebildet werden, vielmehr die Reaktion auf rein chemischem Wege etwa nach folgenden Schemata vor sich geht:  $(C_6H_5)_4Cr + HOH \rightarrow (C_6H_5)_4CrH.OH$  bzw.  $(C_6H_5)_4Cr + H^+ \rightarrow (C_6H_5)_4Cr.H^+$ , ein Vorgang, der natürlich nicht die Umkehr der Entladungsreaktion  $(C_6H_5)_4Cr^+ + (') \rightarrow (C_6H_5)_4Cr$  darstellt. Hierbei wird der Wasserstoff nicht im freien Zustand, sondern an das Basenmolekül fixiert angeschrieben gemäß der

<sup>14)</sup> Es sei betont, daß dieser dauernde Anstieg weder durch Amalgam-Bildung (wozu das  $(C_6H_5)_4Cr$  ja nach Obigem nicht befähigt ist), noch durch zu hohe Stromdichten bedingt sein kann, da durch Rühren stets genügend Ionen herangeschafft wurden.

Beobachtung, daß bei der Reaktion des  $(C_6H_5)_4Cr$  mit  $H_2O$  ebenso wie bei der abnormen Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds nie Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff festgestellt werden konnte. Auch führte die nähere Untersuchung<sup>15)</sup> der letztgenannten Reaktion zu der Erkenntnis, daß die entstehenden Tetraphenylchromsalze tatsächlich mit atomarem Wasserstoff beladen sind. Rein äußerlich läßt sich unser Radikal gemäß obiger Formulierung als Basen-anhydrid ähnlich dem  $NH_3$  auffassen, indessen ist doch ein erheblicher Unterschied insofern vorhanden, als der  $(C_6H_5)_4Cr$ -Rest in seinen Eigenschaften durch jenen Wasserstoff nicht sonderlich beeinflußt wird und außerdem die Wasser-Addition an das Radikal nicht reversibel ist.

Gleichlaufende Versuche mit dem Ziel, Dialkylthallium-Radikale darzustellen und gegebenenfalls auf ihr elektrochemisches Verhalten zu prüfen, verliefen wie schon früher<sup>16)</sup> ergebnislos. Stets wurde nur metallisches Thallium abgeschieden, obwohl der Elektrolyt — Diäthylthalliumhydroxyd bzw. -jodid — keine Spur eines Thallo- bzw. Thallisalzes enthielt. Auch bei tiefen Temperaturen, bis  $-70^0$ , in flüssigem Ammoniak bzw. Methylalkohol an Platin- und Quecksilberkathoden wurde ausschließlich Thallium erhalten. Das Diäthylthallium-Radikal muß sich also auch unter diesen günstigen Bedingungen momentan zersetzen:  $(C_2H_5)_2Tl \rightarrow Tl + C_2H_4 + C_2H_6$  (bzw.  $C_4H_{10}$ ), ein Befund, der für gewöhnliche Temperaturen bereits von Shukoff<sup>16)</sup> gemacht wurde. Die Erwägung dieses Autors, wonach die Quelle des Tl-Niederschlages  $TlCl$  sei, das mit unzersetztem  $(C_2H_5)_2Tl.Cl$  im Gleichgewicht stehen soll, ist aber entschieden abzulehnen, da die Reaktion  $(C_2H_5)_2Tl.Cl \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6 + Tl.Cl$  bzw.  $C_4H_{10} + TlCl$  nur irreversibel verlaufen kann.

### Beschreibung der Versuche.

Die Elektrolysen wurden in der schon früher benutzten Apparatur, an der einige kleine Abänderungen vorgenommen waren, durchgeführt<sup>17)</sup>. Da die Nachlösung des Elektrolyten, der wegen zu geringer Löslichkeit überwiegend als Bodenkörper zugegen war, durch Einleiten von Stickstoff (zum Aufwirbeln) immer noch nicht genügend befördert wurde, schüttelten wir von Zeit zu Zeit die Elektrolysezelle; um dies zu ermöglichen, wurde die starre Verbindung mit der Ammoniak-Apparatur nach der Kondensation der erforderlichen Quantität  $NH_3$  gelöst, wobei ein zwischengeschalteter Glashahn Zutritt von Luft verhinderte. Zur Vermeidung von Überdruck war das Gasableitungsrohr der Zelle mit einem Sicherheits-Frittenventil<sup>18)</sup> versehen. Außerdem war noch ein Manometer angebracht. Die Reinigung des Ammoniaks wurde wie früher durchgeführt.

### Triphenylchrom.

Zur Darstellung des Jodids standen verschiedene wäßrige Basen-Auszüge zur Verfügung, die bei der Präparation des Pentaphenylchromhydroxyds abgefallen waren und auf Vorrat gehalten wurden. Das auch diesmal wieder in größerer Menge vorhandene Tetraphenylchromhydroxyd wurde zunächst nach der Vorschrift von Fr. Hein und

<sup>15)</sup> vergl. die folgende Abhandlung und das Ref. in der Ztschr. angew. Chem. **41**, 612 [1928] über den Vortrag des einen von uns „Über die abnorme Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds und eine eigenartige Bindung von Wasserstoff“.

<sup>16)</sup> vergl. z. B. Shukoff, B. **38**, 2691 [1905].

<sup>17)</sup> B. **59**, 364 [1926].

<sup>18)</sup> Fr. Hein, Ztschr. angew. Chem. **40**, 864 [1927].

H. Meininger<sup>19)</sup>, die von der verschiedenen Löslichkeit der Anthranilate Gebrauch machten, entfernt. Wir beobachteten dabei, daß das Tetraphenylchrom-anthranilat schon ohne Einengen der Lösungen quantitativ ausfiel. Dadurch wurde eine nochmalige Fällung überflüssig, was insofern vorteilhaft war, als jede Verzögerung im Verlauf der Reinigungs-Operationen die Qualität des Triphenylchromjodids verschlechterte. Versuche, solche mangelhaften Präparate nachträglich in der von Fr. Hein und Meininger beschriebenen Weise zu verbessern, schlugen diesmal sämtlich fehl. Dagegen erhielten wir von vornherein ein festes, pulverisierbares Jodid vom Schmp.  $67^{\circ}$  (Bad auf  $65^{\circ}$  vorgewärmt), wenn wir die Anthranilat-Fällung in einem Zuge durchführten und alles unnötige Herumstehen der Lösung vermieden<sup>20)</sup>.

Bei der Aufbewahrung des Salzes und der Darstellung der Lösung in flüssigem  $\text{NH}_3$  mußte mit Rücksicht auf die große Hygroskopizität auf sorgfältigen Feuchtigkeits-Ausschluß geachtet werden. Die Lösung war entsprechend der größeren Löslichkeit des Tri- im Vergleich zum Tetraphenylchromjodid ziemlich orangefarben. Meist kamen  $0.1-0.2$  g Salz auf etwa  $30$  ccm flüssiges  $\text{NH}_3$  zur Anwendung.

Zur Erzielung eines festhaftenden Niederschlages mußte die Elektrode mit dem Sandstrahl-Gebläse mattiert werden, an glattem Platin blätterte das Triphenylchrom zu leicht ab. Auch hier war ferner ein Diaphragma unbedingt nötig, da sonst der Niederschlag schwammig wurde und abblätterte. Wichtig war weiter, bei Beginn der Elektrolyse die Stromstärke nicht höher als  $0.01$  Ampère zu wählen. Zweckmäßig wurde mit einer Spannung von  $5-10$  Volt begonnen und diese dann, in dem Maße wie die Stromstärke sank, auf  $220$  Volt gesteigert. Gewöhnlich war schon nach etwa  $10$  Min. diese Endspannung angebracht, worauf die Stromstärke bald auf einen ziemlich konstanten Wert von  $1-2$  Milliampère abfiel. Die Ausbeute betrug daher bei einer Versuchsdauer von  $2-3$  Stdn. selten mehr als  $15$  mg. Zur Einschränkung der Reaktion des Triphenylchroms mit  $\text{NH}_3$  wurde allgemein bei tiefer Temperatur,  $-60^{\circ}$  bis  $-50^{\circ}$  höchstens, und nicht zu lange elektrolysiert. Vor Licht wurde die empfindliche Substanz schon während der Elektrolyse möglichst geschützt. Entfärbung des Elektrolyten, wie sie beim Tetrajodid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrJ}$  infolge der schnellen Konzentrations-Verminderung bald eintrat, wurde hier so gut wie nicht bemerkt, was wohl mit der größeren Löslichkeit des Triphenylchromjodids und seiner schnelleren Auflösung zusammenhängen dürfte.

Zur Beendigung des Versuches wurde die Zelle zunächst ohne Stromunterbrechung durch den unteren Hahn entleert und hierauf die ammoniakfeuchte Kathode sofort in ein passendes, gut schließendes Wägeglas gebracht, das in einem mit  $\text{N}_2$  gefüllten Exsiccator bereit gehalten wurde. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Trocknen über konz. Schwefelsäure im Ölvakuum (etwa  $1$  mm) wurde die Kathode dann im verschlossenen Wägeglas unter  $\text{N}_2$  gewogen.

Zur Chrom-Bestimmung wurde das Triphenylchrom ebenso wie seinerzeit das  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}$ , direkt auf der Elektrode im Platintiegel verascht.  $0.0098$  g,  $0.0117$  g Subst. hinterließen  $0.0027$  g,  $0.0032$  g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}$  ber.  $18.4\%$  Cr, gef.  $18.9$  bzw.  $18.7$ . [Für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr.NH}_2$  ber.  $17.4\%$  Cr.]

<sup>19)</sup> l. c. S. 115.

<sup>20)</sup> Vor allem muß das  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CrJ}$  aus der Chloroform-Lösung schnellstens mit Äther gefällt werden.

Wenn Feuchtigkeit nicht peinlichst fern gehalten wurde, resultierten viel niedrigere, aber auch unter sich gar nicht übereinstimmende Werte, was nicht weiter verwunderlich erscheint, wenn man bedenkt, daß bereits ca. 1 mg H<sub>2</sub>O genügt, um die obigen Substanzmengen quantitativ in die Base überzuführen. Im übrigen machten sich derartige Veränderungen schon dadurch bemerkbar, daß die Niederschläge nicht mehr die geschilderte Beschaffenheit hatten, sondern von vornherein intensiv orangegegelb und klebrig waren.

Die Titration mußte unmittelbar nach der Abscheidung und Wägung ausgeführt werden. Hierzu wurde die Kathode mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtet — beim Behandeln mit reinem H<sub>2</sub>O blieben stets einige ungelöste Teilchen zurück, offenbar weil sonst kaum erkennbare Diphenyl-Häutchen die Benetzung erschwerten —, wobei das Radikal sofort in Triphenylchromhydroxyd überging. Das fixierte NH<sub>3</sub> entwich hierbei, wie schon erwähnt, aus der relativ konzentrierten, alkohol. Basen-Lösung praktisch vollständig. Die zurückbleibende Menge — etwa 0.04 Mol. — beeinflusste die Titration nicht weiter. Alsdann wurde die alkohol-feuchte Kathode mit ausgekochtem, destilliertem Wasser abgespritzt und die verdünnte, orangegegelbe, bei richtiger Arbeitsweise völlig klare Lösung mit 0.02-n. HCl titriert<sup>21)</sup>. Wir benutzten hierbei die konduktometrische Methode, da bei Verwendung von Indicatoren infolge der Eigenfarbe der Lösung Mischfarben entstanden, die keine sichere Erkennung des Äquivalenzpunktes erlaubten<sup>22)</sup>.

Wie aus der Figur 2, in welcher als Abszissen die zugesetzten ccm Salzsäure, als Ordinaten die zugehörigen Widerstände der Lösung, deren Volum etwa 100 ccm betrug, aufgetragen sind, hervorgeht, verbrauchten 0.0175 g Sbst. 2.91 ccm 0.02-n. HCl (Kurve I), ber. 3.09 ccm, und 0.0133 g Sbst. 2.23 ccm 0.02-n. HCl (Kurve II), ber. 2.35 ccm.

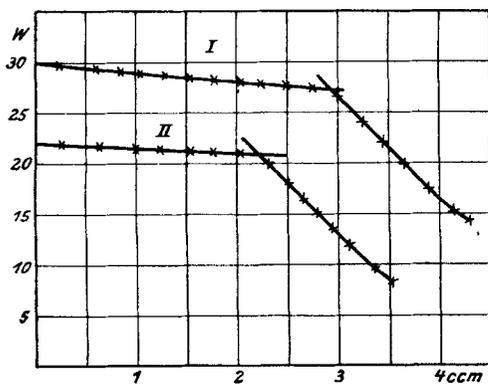


Fig. 2.

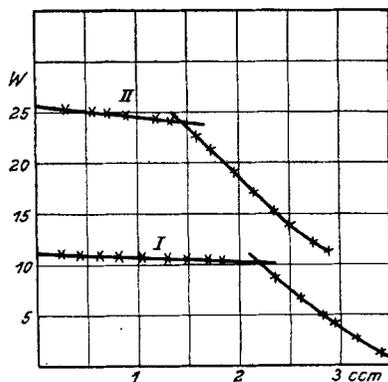


Fig. 3.

Konzentrierte, mit verd. Salpetersäure angesäuerte Lösungen des Triphenylchroms ergaben auf Zusatz vom AgNO<sub>3</sub> eine nur eben sichtbare Trübung von AgJ, herrührend von Spuren (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CrJ aus der von der Elektrolyse her anhaftenden Ammoniak-Lösung.

<sup>21)</sup> Die Büretten waren in  $\frac{1}{30}$  ccm eingeteilt.

<sup>22)</sup> Das seinerzeit beim Tetraphenylchrom verwandte Verfahren — Umsetzung mit KJ und Extraktion des Polyphenylchromjodids mit CHCl<sub>3</sub> — war hier nicht brauchbar, da das Triphenylchromjodid nicht so gut in das Chloroform überging.

## Tetraphenylchrom.

Das als Ausgangssubstanz benötigte Pentaphenylchromhydroxyd wurde nach der verbesserten Vorschrift der vorhergehenden Mitteilung gewonnen<sup>23)</sup>. Mit Rücksicht auf die schlechte Haltbarkeit der wasserfreien Base wurde direkt vor dem jeweiligen Versuche die erforderliche Menge des orangefarbenen Basen-Tetrahydrats durch 12-stdg. Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd in das olivbraune, wasserfreie Hydroxyd übergeführt.

Die Löslichkeit des Pentaphenylchromhydroxyds in flüssigem Ammoniak war in Bestätigung früherer Befunde<sup>24)</sup> nicht bedeutend. Vollständige Sättigung konnte erst nach längerer Zeit erzielt werden; derartige Lösungen waren licht orangefarbig. Hier mußte ebenfalls, um genügend Substanz während der Elektrolyse in Lösung zu bekommen, der Elektrolyt öfters geschüttelt werden. Auch sonst wurden die gleichen Bedingungen wie bei der Abscheidung des Triphenylchroms eingehalten. Die Badspannung mußte bald nach Beginn des Versuchs auf 220 Volt gesteigert werden, wobei eine Stromstärke von 0.005—0.01 Ampère erzielt wurde, die — abgesehen von größeren Schwankungen nach unten kurz vor erneutem Schütteln der Zelle — bis zum Schluß aufrecht erhalten werden konnte. Im allgemeinen wurden bei einer Versuchsdauer von 3—4 Stdn. auf diese Weise 10—20 mg Tetraphenylchrom bei  $-50^{\circ}$  bis  $-60^{\circ}$  abgeschieden.

Beendigung der Elektrolyse, Trocknung und Analyse der Präparate wurde wie oben durchgeführt.

0.0140 g, 0.0277 g Sbst. hinterließen verascht 0.0030 g, 0.0057 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}$ . Ber. Cr 14.4. Gef. Cr 14.7, 14.1.

Die diesmal nach der Leitfähigkeits-Methode durchgeführte Titration ergab, wie aus der Figur 3 ersichtlich, für 0.0167 g Sbst. einen Verbrauch von 2.19 ccm 0.0225-n. HCl, ber. 2.06 ccm (Kurve I), für 0.0119 g Sbst. 1.43 ccm 0.0225-n. HCl, ber. 1.47 ccm (Kurve II).

Für die Bestimmung des fixierten  $\text{NH}_3$  wurde das Tetraphenylchrom nach dem mit Eissner<sup>25)</sup> beschriebenen Verfahren aus dem Jodid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrJ}$  dargestellt. Zur Entfernung des adhärierenden  $\text{NH}_3$  ließen wir den Niederschlag wie bisher  $\frac{1}{2}$  Stde. im Vakuum über Schwefelsäure trocknen. Nach der Wägung im verschlossenen Gläschen wurde alsdann sofort mit Alkohol, der zur Bindung des  $\text{NH}_3$  mit überschüssiger Salzsäure versetzt war, behandelt. Aus der Lösung wurde das  $\text{NH}_3$  in einem entsprechend dimensionierten Destillationsapparat<sup>26)</sup> nach Zusatz von NaOH in  $\text{NH}_3$ -freies, gleichfalls mit HCl angesäuertes Wasser überdestilliert. Im Destillat wurde nach dem Abfiltrieren des mit übergegangenem Diphenyls das  $\text{NH}_3$  colorimetrisch mittels des Nebler-Reagenses bestimmt. Das untersuchte Präparat enthielt danach auf 0.0235 g Sbst. 0.35 mg  $\text{NH}_3$ , für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}$ , 1  $\text{NH}_3$  ber. 1.1 mg. — Um das Eindringen von  $\text{NH}_3$  aus den Arbeitsräumen in die Vorlage zu verhindern, war diese durch einen Gummistopfen direkt mit dem Kühler verbunden, wobei ein  $\text{CaCl}_2$ -Rohr die Kommunikation mit der Atmosphäre herstellte. Die für die Apparatur benötigten Gummiteile mußten erst einige Zeit mit verd. NaOH ausgekocht werden; ferner war es auch notwendig, den zusammengesetzten Apparat längere Zeit auszudämpfen, um bei den Blindversuchen völlig  $\text{NH}_3$ -freie Destillate zu erzielen. Sämtliche Reagenzien waren natürlich vorher auf Abwesenheit von  $\text{NH}_3$  geprüft.

<sup>23)</sup> vergl. Fr. Hein, B. 54, 1905ff. [1921]; Hein und Mitarbeiter, B. 61, 735 [1928].

<sup>24)</sup> Noch nicht veröffentlichte Beobachtungen von Fr. Hein und K. Hoyer.

<sup>25)</sup> l. c.

<sup>26)</sup> Der Inhalt des Destillations-Kölbchens betrug ca. 50 ccm.

Ein weiterer Versuch wurde durchgeführt um festzustellen, wieviel  $\text{NH}_3$  noch in den zur Titration gelangenden Basen-Lösungen enthalten sei. Hierfür wurde die Lösung wie früher bereitet (also ohne Zusatz von  $\text{HCl}$ ) und dann wie oben verfahren. 0.0325 g Sbst. ergaben derart behandelt 0.059 mg  $\text{NH}_3$ , für 1 Mol. ber. 1.46 mg.

Zur Molekulargewichts-Bestimmung in Pyridin mußte das Lösungsmittel von jeder Feuchtigkeit befreit werden. Als bestes Trocknungsmittel empfahl sich nach früheren Erfahrungen des einen von uns<sup>27)</sup> Natrium-amalgam. 11 Tage über Bariumoxyd vorgetrocknetes und dann destilliertes Pyridin wurde bei völligem Luft-Abschluß unter  $\text{N}_2$  in ein mit flüssigem Na-Amalgam beschicktes Schlenk-Gefäß hineinfiltrierte<sup>28)</sup> und darin bis zur Verwendung (mindestens 8 Tage) bereit gehalten. Filtriert erwies sich dieses Pyridin als völlig alkalifrei und war auch nach monatelangem Stehen über dem Amalgam vollständig klar und farblos.

Für die Bereitung der Lösung wurde das Tetraphenylchrom wie oben jedesmal frisch aus dem Jodid durch Elektrolyse hergestellt. Die Ausbeuten konnten dabei, dank der verbesserten Methodik, schließlich bis auf 60—70 mg gesteigert werden, was sehr wesentlich war, da erst hierdurch die Erzielung genügend hoher, genauere Messungen zulassender Konzentrationen ermöglicht wurde. Gleichzeitig konnte aber die Elektrolysen-Dauer von 4—5 auf 2 Stdn. reduziert werden, was für die Güte der Präparate nur vorteilhaft war. Nach der Wägung des Niederschlags wurde die vorher zusammengesetzte und trocken (Exsiccator) bereitgehaltene Abfüll- und Filtriervorrichtung für das Pyridin sofort durch einen Gummistopfen auf das die Kathode enthaltende Wägegglas aufgedichtet und dann mit  $\text{N}_2$  durchgespült<sup>28)</sup>. Hierauf wurde das erforderliche Pyridin durch das, aus kurz zuvor frisch ausgeglühtem Asbest bereitete, Filter auf die Kathode gedrückt<sup>29)</sup>. Es gelang so, zumal bei geeignetem Neigen des Wägeglasses, das Tetraphenylchrom mit 1—2 ccm Pyridin bei vollkommenem Luft-Abschluß in Lösung zu bringen. Nachdem durch abermalige Wägung die Konzentration ermittelt war, wurde die Lösung in evakuierte Ampullen gefüllt, indem deren capillare Spitzen unter der Flüssigkeit abgebrochen wurden. Die Ampullen wurden alsdann sofort wieder vorsichtig zugeschmolzen. — Die nach der Rastschen Capillarmethode<sup>30)</sup> erforderlichen Vergleichslösungen bekannter Konzentrationen wurden aus fein zerriebenem und so über  $\text{P}_2\text{O}_5$  scharf getrocknetem Azobenzol und demselben Pyridin wie oben eigens bereitet und ebenfalls in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt. Einmal benutzte Lösungen wurden nicht mehr verwandt. Die Capillaren wurden nach längerem Durchsaugen von trockner Luft durch Ausziehen in der Flamme vor den Enden abgeschmolzen und dann mit den Lösungen gefüllt, was nur wenige Augenblicke in Anspruch nahm. Die Versuchslösungen hielten sich in den zugeschmolzenen Capillaren im allgemeinen sehr gut und bewahrten monatelang ihre ursprüngliche rotbraune Farbe. Nur in seltenen Fällen trat aus nicht näher ersichtlichen Gründen unter Aufhellung der Farbe und

<sup>27)</sup> Unveröffentlichte Beobachtungen von Fr. Hein.

<sup>28)</sup> Apparatur und Methodik vergl. z. B. Ztschr. anorgan. Chem. **141**, 192 [1924].

<sup>29)</sup> Nochmalige Destillation nach der Behandlung mit dem Na-Amalgam erschien wegen der Gefahr erneuter Feuchtigkeits-Aufnahme bedenklich. Dagegen waren tote Räume auf ein Minimum herabgesetzt, da das Schlenk-Gefäß bis obenhin gefüllt war und sonst nur Capillarröhren verwandt wurden.

<sup>30)</sup> l. c.

schwacher Grünfärbung baldige Zersetzung ein<sup>31)</sup>. Der größeren Sicherheit halber verwerteten wir auch nur die während der ersten 6 Tage gemachten Beobachtungen, obwohl sich auch spätere Ablesungen ganz überwiegend in der ursprünglichen Richtung bewegten.

Lösung I: 0.0702 g  $(C_6H_5)_4Cr$  in 3.1402 g Pyridin,  $c = 0.062\text{-}n.$ <sup>32)</sup>.

|        |          |           |          |          |
|--------|----------|-----------|----------|----------|
| 0.1-n. | 0.073-n. | 0.061-n.* | 0.044-n. | 0.025-n. |
| —28    | —32      | —27       | —37      | —21      |
| — 2    | —10      | —30       | —62      | —60      |
| +17    | + 7      | —29       | >—100    | >—100    |

Lösung II: 0.0505 g  $(C_6H_5)_4Cr$  in 1.6315 g Pyridin,  $c = 0.086\text{-}n.$ <sup>32)</sup>.

|         |         |         |           |          |
|---------|---------|---------|-----------|----------|
| 0.18-n. | 0.12-n. | 0.1-n.* | 0.075-n.* | 0.061-n. |
| —12     | —52     | —57     | —51       | —20      |
| +23     | —30     | —51     | —53       | —52      |
| +49     | — 2     | —44     | —59       | —75      |

In der ersten Horizontalreihe sind die Konzentrationen der Azobenzol-Vergleichslösungen enthalten, in der 2. der Stand der Menisken zu Beginn der Versuchsreihe, in der 3. nach 3 Tagen und in der 4. nach weiteren 3 Tagen.

### Zersetzungs-Potentiale von Tetraphenylchrom.

Die Messungen wurden nach der Methode von Fuchs<sup>33)</sup> ausgeführt, die es ermöglicht, die Ablesungen bei geschlossenem polarisierenden Strom vorzunehmen, und nach neueren Mitteilungen<sup>34)</sup> auch von der Unterbrecher-Methode an Sicherheit nicht ganz erreicht wird. Das Elektrolysiergefäß (s. Fig. 4) wurde entsprechend der Kostbarkeit der Substanzen klein dimensioniert, und die Zuleitungen für das Kathoden-Quecksilber und die Kalomel-Normalelektrode nach außen verlegt<sup>35)</sup>. Die Normalelektrode war wie üblich aus reinsten Materialien hergestellt; der Verbindungsheber wurde vor jeder Messung mit frischer normaler KCl-Lösung gefüllt und mit Fließpapier-Pfropfen verschlossen.

Die Meßapparatur (s. Fig. 4) bestand aus Elektrolysen- und Meßstromkreis. Ersterer enthielt das Ampèremeter A (1 Teilstrich =  $3 \cdot 10^{-5}$  Amp.). Die variable Spannung wurde von dem Gleit-Rheostaten P abgezweigt, der 1000  $\Omega$  Widerstand besaß und mit Feinregulierung versehen war. Zur Ermittlung des Kathoden-Potentials wurde der Meßkreis unter Beobachtung des Elektrometers E mit Hilfe des Rheostaten M (wie P gebaut) stromlos gemacht und die Kompensations-Spannung an einem Präzisions-Voltmeter V von Siemens & Halske (Meßbereich 3 Volt mit Spiegel-Ablesung, die bis auf  $\frac{1}{100}$  Volt genau messen ließ) abgelesen. Durch die Wippe U konnte dieses Voltmeter in den Elektrolysen-Stromkreis gelegt und zur Messung der Elektrolysen-Spannung verwandt werden.

<sup>31)</sup> Der Sauerstoff der die Versuchs- und Vergleichslösung trennenden Luftblase reagierte mit der Lösung praktisch nicht, jedenfalls wurde keine Verkleinerung der Blase wahrgenommen. Ihre Länge war auch im Vergleich zur Flüssigkeitssäule gering.

<sup>32)</sup> Normalkonzentration bedeutet hier Formelgewicht in g pro kg Lösungsmittel. Bei den mit \* versehenen Lösungen erfolgten wie ersichtlich die geringsten Verschiebungen.

<sup>33)</sup> vergl. z. B. Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochemie, 8. Aufl., S. 306.

<sup>34)</sup> vergl. z. B. J. Sand, Journ. chem. Soc. London **1923**, 456, **1924**, 161, sowie Gladstone, *ibid.* **1923**, 2926, **1924**, 250.

<sup>35)</sup> Versuche, in der jetzt üblichen Weise nach Haber die Normalelektrode mittels Capillare bis an die Mitte der Kathode heranzuführen, mußten wegen Verstopfungsgefahr (durch Quecksilber bzw. Niederschlag) aufgegeben werden.

Zur Bereitung der Methylalkohol-Lösung des Tetraphenylchromhydroxyds wurde von einem sehr reinen Jodid ausgegangen, das bei  $178^{\circ}$  schmolz und aus dem Anthranilat (Schmp.  $133^{\circ}$ ) gewonnen wurde, welches bei der Aufarbeitung der Triphenylchromhydroxyd-Lösung abgefallen war<sup>36)</sup>.

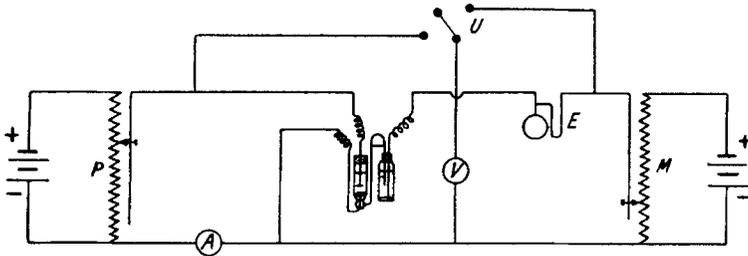


Fig. 4.

Durch Umsetzung der berechneten Menge  $(C_6H_5)_4CrJ$  mit überschüssigem Silberoxyd in Methylalkohol wurde die ca. 0.1-n. Basen-Lösung bereit<sup>37)</sup>.

Zur Messung selbst, deren Daten aus der Fig. 1 zu ersehen sind, ist noch zu bemerken, daß infolge der schlechten Leitfähigkeit des Tetraphenylchroms die Spannung des Elektrolysen-Stromes mit wachsendem Niederschlag gesteigert werden mußte, um die anfängliche Stromstärke aufrecht zu erhalten. Auch ließ sich der störende Einfluß der  $(C_6H_5)_4Cr$ -Schicht nur dadurch praktisch vermeiden, daß die Elektrolysen-Dauer und die Zahl der für die Kurve benötigten Einzelmessungen auf das Notwendigste beschränkt wurden. Im übrigen erschwerte die Bewegung des Quecksilbers beim Rühren die Bildung einer zusammenhängenden  $(C_6H_5)_4Cr$ -Haut, welcher Vorteil indessen mit merklichen Schwankungen der Stromstärke und des Kathoden-Potentials erkaufte wurde.

Im unbewegten Elektrolyten sank die Stromstärke bei 10 Volt Elektrolysen-Spannung und einer Kathoden-Fläche von  $1-2\text{ mm}^2$  binnen 30 Sek. von  $3,10^{-3}$  auf  $6,10^{-5}$  Amp. und wurde bald unmeßbar klein.

Zur Bereitung der ca.  $n/10$ -Diäthyl-thalliumhydroxyd-Lösungen wurden Suspensionen von  $(C_2H_5)_2Tl.J$ , das nach Meyer und Berthelm<sup>38)</sup> dargestellt war, in der erforderlichen Menge Lösungsmittel längere Zeit mit einem großen Überschuß von  $Ag_2O$  gelinde erwärmt<sup>39)</sup>, bis das Filtrat halogen-frei war<sup>40)</sup>.

Zum Nachweis des metallischen Thalliums, das sich, wie gesagt, in allen Fällen, an Quecksilber wie an Platin, bei Zimmer-Temperatur sowohl

<sup>36)</sup> Näheres über die Gewinnung und Reinigung dieser Präparate ist der Dissertation von E. Markert: Über radikal-artige Organoverbindungen des Chroms und Thalliums, Leipzig 1928, zu entnehmen.

<sup>37)</sup> vergl. Fr. Hein und Meininger, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 114 [1925].

<sup>38)</sup> B. **37**, 2053 [1904].

<sup>39)</sup> Nur bis  $60^{\circ}$ ! Schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade erfolgte völlige Zersetzung unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen.

<sup>40)</sup> Zur Erzielung einer möglichst  $H_2O$ -freien Methylalkohol-Lösung verfahren wir wie bei der Leitfähigkeitsmessung (Fr. Hein und Meininger, l. c. S. 113).

wie bei  $-21^{\circ}$  und sogar  $-70^{\circ}$  aus den Diäthyl-thalliumhydroxyd-Lösungen unmittelbar als solches abschied, wurde die Kathode mit verd.  $H_2SO_4$  behandelt und die hierbei entstandene  $Tl_2SO_4$ -Lösung nach Zugabe von NaOH mit  $K_3[Fe(CN)_6]$  oxydiert, wobei das charakteristische  $Tl(OH)_3$  ausfiel. Außerdem ergaben die  $Tl_2SO_4$ -Lösungen ohne weiteres mit KJ Fällungen von TlJ, das im Gegensatz zu dem gleichfalls gelben und schwer löslichen  $Tl(C_2H_5)_2J$  trocken erhitzt nicht explodierte.

In dem Bestreben das Diäthylthallium gegebenenfalls zu isolieren, wurde eine Lösung von  $(C_2H_5)_2Tl.J$  in flüssigem  $NH_3$ , worin es sich sehr leicht und zwar farblos löst, bei 5–10 Volt und einer ziemlich konstant bleibenden Stromstärke von 0.06 Ampère elektrolysiert. Badtemperatur  $-50^{\circ}$  bis  $-60^{\circ}$ . Apparatur wie bei der Darstellung des Triphenylchroms. Der Niederschlag (0.0641 g) wurde nach Beendigung der Elektrolyse sofort isoliert und gewogen. Nach eintägiger Aufbewahrung im Vakuum war das Gewicht unverändert<sup>41)</sup>. Hierauf wurde in verd.  $H_2SO_4$  gelöst ( $H_2$ -Entwicklung!) und als Sulfat bestimmt. Gef. 0.0778 g, ber. 0.0790 g  $Tl_2SO_4$ <sup>42)</sup>.

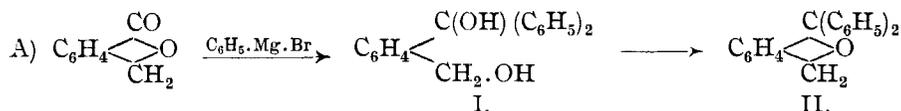
### 351. Felix Seidel:

#### Über $\alpha, \alpha'$ - und $\alpha, \alpha'$ -disubstituierte $\alpha, \alpha'$ -Dihydro- $\beta, \beta'$ -benzofurane.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. September 1928.)

In der Literatur sind eine Reihe von Abkömmlingen des Dihydrobenzofurans beschrieben, deren Konstitution nicht einwandfrei sicher gestellt erscheint. A. Guyot und J. Catel<sup>1)</sup> haben auf Phthalid Phenylmagnesiumbromid einwirken lassen und dabei — entsprechend dem Schema A —  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\beta, \beta'$ -benzo- $\alpha, \alpha'$ -dihydrofuran (II) erhalten:



Ferner bekamen sie aus  $\alpha$ -Monophenyl-phthalid<sup>2)</sup> und Phenylmagnesiumbromid einen isomeren Stoff, nach ihrer Auffassung die symmetrisch substituierte Verbindung, das  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\beta, \beta'$ -benzo-

<sup>41)</sup> Hätte der Niederschlag ursprünglich wenigstens teilweise aus  $(C_2H_5)_2Tl$  bestanden, so hätte bei dessen Zersetzung durch Abgabe von Kohlenwasserstoffen gemäß der Gleichung  $(C_2H_5)_2Tl \rightarrow Tl + C_2H_4 + C_2H_6$  Gewichtsverminderung erfolgen müssen.

<sup>42)</sup> Methode vergl. Rüdigsüle, Nachw., VI. Bd., S. 910. Weitere Einzelheiten auch hinsichtlich der Potential-Messungen an den  $(C_2H_5)_2Tl.OH$ -Lösungen, die selbst in Methylalkohol bei  $-21^{\circ}$  nichts Neues boten, müssen der bereits zitierten Dissertation von E. Markert<sub>6</sub> entnommen werden.

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1348 [1905]; Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 567, 1124 [1906].

<sup>2)</sup> F. Ullmann, A. **291**, 23 [1896].