

Schweizer und Schimpff⁵⁾ in den Diäthylester der Indol-2-carbonsäure-3-propionsäure (aus Alkohol weiße Krystalle vom Schmp. 90°; Ausbeute aus 2.5 g Roh-ester 0.95 g) und in die bei 194—195° schmelzende Säure selbst verwandelten.

Faktion II reagierte nicht mit Semicarbazid und Dinitrophenyl-hydrazin und gab bei der Verseifung eine ölige Säure, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

α -Benzoyloxy-muconsäure-diäthylester: Aus 2.52 g der Kaliumverbindung des Oxalo-crotonsäure-diäthylesters in 30 ccm Äther und 1.4 g Benzoylchlorid durch 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade Roh-ausbeute etwa 3 g, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 71—72°.

35.5 mg Sbst.: 83.6 mg CO₂, 18.6 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₆. Ber. C 64.12, H 5.70. Gef. C 64.23, H 5.67.

α -Acetoxy-muconsäure-diäthylester: Aus 10 g der Kaliumverbindung und 4 g Acetanhydrid unter denselben Bedingungen wie vorher. Fast farbloses Öl vom Sdp.₁₄ 188—189°, Roh-ausbeute etwa 9 g.

34.8 mg Sbst.: 71.4 mg CO₂, 19.8 mg H₂O.

C₁₄H₁₆O₆. Ber. C 56.22, H 6.30. Gef. C 55.96, H 6.36.

Bei der katalytischen Hydrierung von 10.24 g des acetylierten Esters wurden etwa 1900 ccm Wasserstoff (für 2H₂ ber. 1780 ccm) absorbiert und 9 g α -Acetoxy-adipinsäure-diäthylester als farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 155—160° erhalten. Staudinger und Ruzicka, die den Stoff aus α -Brom-adipinsäure gewannen, geben seinen Sdp.₁₅ zu 161—165° an⁶⁾.

172. Robert Schwarz und Hermann Giese: Über die Konstitution der blauen Überchromsäure.

[Aus d. Anorgan. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 16. April 1932.)

Die blaue Überchromsäure, welche bei der bekannten Nachweis-Reaktion auf Chrom aus Chromat und Hydroperoxyd in saurer Lösung entsteht, besitzt nach Wiede¹⁾ die Formel HCrO₅. Entsprechend der Konstitutionsformel (I) soll in ihr das Chrom siebenwertig in Form einer einbasischen Peroxysäure vorliegen²⁾. Die Siebenwertigkeit des Chroms muß Bedenken erregen, denn auf Grund des Atombaues ist bei einem Element der sechsten Gruppe die Valenzzahl 7 sehr unwahrscheinlich, und außerdem entstehen in allen anderen, bisher bekannten Fällen bei der Umsetzung von Hydroperoxyd mit Salzen der Metallsäuren peroxydische Verbindungen mit —O—O—Gruppe, ohne daß eine Erhöhung der Wertigkeit des Zentralatoms eintritt (Pertitanate, Perzirkonate, Pervanadinate, Permolybdate usw.).

Am naheliegendsten wäre somit die Annahme, daß das Hydroperoxyd mit Chromsäure unter Bildung einer peroxydischen Verbindung ohne Er-

⁵⁾ B. 59, 1858 [1926].

⁶⁾ Helv. chim. Acta 7, 448 [1924].

¹⁾ O. F. Wiede, B. 31, 516 [1898]. Betreffs älterer Anschauungen über ihre Zusammensetzung vergl. die bei Wiede, B. 30, 2178 [1897], gegebene historische Übersicht über die Ergebnisse früherer Autoren (Barreswil, Moissan, Fairley, Berthelot), die alle voneinander stark abweichen.

²⁾ K. A. Hofmann, B. 37, 1663 [1904]; E. H. Riesenfeld, B. 41, 3946 [1908].

höhung der Wertigkeit reagiert, daß das Chrom also sechswertig bleibt. Dies wäre, die Richtigkeit der Formel $HCrO_5$ vorausgesetzt nur möglich, wenn man das Molekül verdoppelt und nach Formelbild II formuliert.

Diese Möglichkeit scheidet aber aus. Wir haben erneut Molekulargewichts-Bestimmungen des Pyridinsalzes (als des einzigen, einigermaßen beständigen Derivates der blauen Säure) durchgeführt und in Übereinstimmung mit Wiede festgestellt, daß die Verbindung in Benzol, Nitrobenzol, Bromoform und Pyridin monomolekular ist.

Möglich wäre ferner, daß die Säure nicht $HCrO_5$, sondern als Analogon zur Caroschen Säure H_2CrO_5 (III) ist. Versuche, die Basizität der Säure zu ergründen, ergaben folgendes: Von organischen Basen, wie Pyridin, Anilin oder Chinolin, wird nur ein Molekül an die Säure gebunden. Bei der Umsetzung mit Silberoxyd werden zwar 2 Äquivalente verbraucht, aber hierbei entsteht unter Sauerstoff-Entwicklung Silberchromat. Das zur Bestimmung der Basizität sonst oftmals bewährte Guanidin ist unbrauchbar, weil es zersetzt wirkt. Mit anorganischen Basen, wie Kalium- oder Natriumhydroxyd, vermag die Säure keine Salze zu bilden, da sowohl die wäßrige, wie auch die ätherische Lösung derselben bei Zugabe von Alkali-hydroxyd sofort unter stürmischer Sauerstoff-Entwicklung zersetzt wird. Die unter gewissen Bedingungen von O. F. Wiede erhaltenen, von ihm als Alkalosalze angesprochenen Verbindungen nämlich K - bzw. $(NH_4)CrO_5, H_2O_2$ sind schon der Formel nach keine direkten Abkömmlinge der Säure und zu dem in ihrer Konstitution noch recht ungeklärt. Somit bleibt als auffällige Tatsache lediglich die Fähigkeit der Überchromsäure übrig, mit stickstoffhaltigen organischen Basen in Reaktion zu treten, was den Gedanken nahelegt, daß nicht Salzbildung, sondern Entstehung komplexer Additionsverbindungen die Ursache ist. Hierauf deutet nicht allein die Unlöslichkeit des Pyridinperchromats in Wasser und seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln hin, sondern auch der Umstand, daß die Überchromsäure, wie Wiede nachwies, ein Ammoniakat, und zwar ein Triammin, zu bilden vermag³⁾.

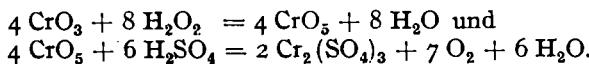
Auf Grund aller dieser Beobachtungen sprechen wir der Überchromsäure überhaupt den Säure-Charakter ab und fassen die Verbindung als ein Peroxyd der Formel CrO_5 auf. Wir erteilen ihr die Konstitutionsformel IV und beweisen diese durch folgende Reaktionen:

I. Bei der Zersetzung des Pyridin-Salzes (das in Wahrheit eine Molekülverbindung nach Formel V darstellt) mit verd. Schwefelsäure entsteht Chromisalz, und 3.5 Sauerstoffatome werden gasförmig in Freiheit gesetzt: $2 CrO_5 = Cr_2O_3 + 7 O$.

Diese unsere Feststellung steht interessanterweise in Übereinstimmung mit einem Ergebnis, das A. Bach⁴⁾ in anderem Zusammenhang bei einer Untersuchung über die Zersetzung des Hydroperoxyds durch Chromsäure gefunden hat. Seine Formulierung des Reaktionsverlaufs nach: $4 CrO_3$

³⁾ Diese Verbindung hat nach Wiede die Formel $CrO_4 \cdot 3 NH_3$, ist also das Ammoniakat eines um ein Sauerstoffatom ärmeren Tetroxyds. Bei seiner Bildung wird ein Peroxyd-Sauerstoff durch den Eintritt des Ammoniaks gasförmig in Freiheit gesetzt. Aus diesem Grunde kann es auch nicht direkt wieder in das blaue Peroxyd übergehen, vielmehr entsteht zunächst beim Ansäuern intermediär Hydroperoxyd, und dieses bildet dann sekundär mit dem Chromat das Oxyd CrO_5 . ⁴⁾ A. Bach, B. 35, 872 [1902].

$+ 8 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7 \text{O}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$ bedeutet ja nichts anderes als die Zusammenziehung folgender zwei, die Bildung und den Zerfall des Chromperoxyds wiedergebender Gleichungen:

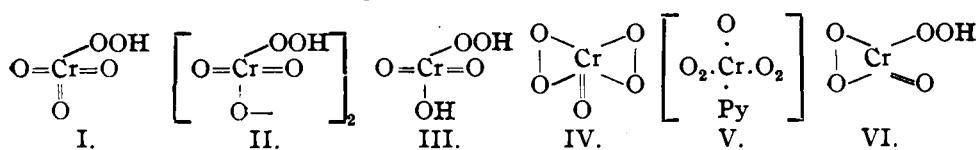


2. Bei der Zersetzung der ätherischen Peroxyd-Lösung mit Silberoxyd entstehen neben Chromat 2 Sauerstoffatome: $\text{CrO}_5 = \text{CrO}_3 + 2 \text{O}$.

3. Bei der Titration mit Permanganat in neutralem Medium bildet sich Chromat, es werden 4 Äquivalente Permanganat verbraucht und dadurch 2 $-\text{O}-\text{O}$ -Gruppen angezeigt: $\text{CrO}_5 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}_2$; $2 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{O} = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{O}_2$. Hätte die Verbindung die Formel HCrO_5 , so müßten im Falle 1 nach $2 \text{HCrO}_5 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{O}$ nur 3 Sauerstoffatome pro Chromatom, im Falle 2 nach $2 \text{HCrO}_5 = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3 \text{O}$ nur 1.5 in Freiheit gesetzt werden; im Falle 3 könnten — da nur eine Peroxydgruppe vorhanden — nur 2 Äquivalente Permanganat verbraucht werden.

Die Umsetzung mit Pyridin, Chinolin usw. ist als Einlagerung in den koordinativ ungesättigten Komplexkern (Formel V) aufzufassen. Hierdurch wird der Komplex vierzählig, gesättigt und stabilisiert. Bei der Einlagerung von Ammoniak entsteht eine Komplexverbindung mit der Koordinat.-Zahl 6, wobei allerdings zugleich eine Peroxydgruppe in ein einfaches Sauerstoffatom übergeht.

Die außerordentlich große Unbeständigkeit des Peroxyds in wäßrigem Medium ist auf den koordinativ ungesättigten Charakter zurückzuführen. Die Löslichkeit und Beständigkeit in Äther dürfte auf der Bildung eines Ätherats beruhen, das analog dem Pyridin-„perchromat“ einen koordinativ gesättigten Komplexkern darstellt. Der elektroneutrale Charakter und die Unlöslichkeit in Wasser des Pyridin-Komplexes stehen mit dieser Auffassung in bester Übereinstimmung.



Der Mechanismus und die Stöchiometrie der soeben beschriebenen Reaktionen schließt nun nicht allein Siebenwertigkeit des Chroms aus, sondern auch die auf der Basis der Formel VI in Betracht zu ziehende Fünfwertigkeit. Insbesondere wegen der von G. Böhm⁵⁾ festgestellten Isomorphie der roten Perchromate vom Typus Me_3CrO_8 mit den Pervanadinen usw. (bei deren Bildung wohlgemerkt keine Veränderung der Wertigkeit der von vornherein 5-wertigen Metalle eintritt) hat man ja bereits des öfteren Fünfwertigkeit des Chroms in den Perchromsäuren diskutiert⁶⁾. Ohne schon heute auf die Konstitution der roten Perchromate einzugehen, wollen wir vorerst nur darauf hinweisen, daß die Isomorphie-Erscheinung kein Beweismittel darstellt, da nach den bekannten krystallochemischen Gesetzen von

⁵⁾ G. Böhm, Ztschr. Krystallogr. **63**, 319 [1926].

⁶⁾ So in jüngster Zeit z. B. K. Gleu, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 67 [1932].

V. M. Goldschmidt⁷⁾) der Krystall-Bau lediglich durch Mengen-Verhältnisse, Größen-Verhältnisse und Polarisations-Eigenschaften der Krystall-Bausteine bedingt ist⁸⁾.

Wäre das blaue Peroxyd ein Derivat des 5-wertigen Chroms von der Formel $HCrO_5$, so müßten bei der Reduktion zu Chromisalz in saurem Medium drei Sauerstoffatome freiwerden, bei der Umsetzung mit Silberoxyd müßte dieses, da ja 6-wertiges Chrom restiert, oxydierend wirken und zu elementarem Silber reduziert werden, was nicht der Fall ist; und schließlich müßten bei der Reaktion mit Permanganat ebenfalls wegen der Oxydation von 5- zu 6-wertigem Chrom nicht 4, sondern 5 Äquivalente verbraucht werden.

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die Eigenschaften der sog. blauen Überchromsäure sich weder mit der Formel $HCrO_5$, noch mit einer abnormen Wertigkeitsstufe des Chroms vereinbaren lassen, daß dagegen für die Formulierung der Verbindung als Peroxyd CrO_5 mit sechswertigem Chrom stichhaltiges Beweismaterial erbracht werden kann.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung des Pyridin-„perchromats“: Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Wiede⁹⁾ dargestellt, indem blaue ätherische Perchromsäure-Lösung mehrfach mit Eiswasser zur Entfernung des Hydroperoxyds ausgewaschen, durch Ausfrieren getrocknet und mit der äquivalenten Menge Pyridin versetzt wurde. Sie scheidet sich alsbald in Form tiefblauer Blättchen ab, die mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. E. H. Riesenfeld¹⁰⁾ beschreibt die Darstellung eines Pyridin-perchromats aus Chromsäure, Pyridin und Hydroperoxyd, das in langen, violetten Nadeln krystallisiert und sich in Wasser unter weitgehender Hydrolyse mit blauer Farbe lösen soll. Er erklärt dies für identisch mit dem Wiedeschen Körper. Uns gelang es nicht, die Substanz nach der angegebenen Vorschrift zu gewinnen. Das nach Wiede erhaltene Produkt ist in Wasser gänzlich unlöslich. Mit Alkalilauge wird unter Abgabe von Sauerstoff Chromat und ein wenig rotes Perchromat gebildet.

2. Zersetzung des Pyridin-Komplexes mit Schwefelsäure: In saurem Medium entsteht aus dem blauen Peroxyd unter Sauerstoff-Entwicklung Chrom(III)-Salz. Quantitativ wurde der Verlauf der Reaktion mit verd. Schwefelsäure in folgender Weise verfolgt: In ein Kölbchen mit seitlichem Gaseinleitungsfohr wurde eine Probe frisch dargestellten Pyridin-Komplexes gebracht. Der Kolben wurde mit einer Schliffkappe verschlossen, der mit einem Tropftrichter und einem Gasableitungsrohr mit Rückflußkühler versehen war. Durch letzteres war das Gefäß mit einem Azotometer

⁷⁾ V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VII, Norske Vid. Akad. Oslo, I Mat.-Naturv. Kl. 1926, No. 2.

⁸⁾ Wir sind überzeugt, daß auch in den roten Perchromaten das Chrom 6-wertig ist, und werden dieses Problem experimentell in Angriff nehmen. Interessant ist, daß E. H. Riesenfeld, B. 41, 3943 [1908], bei Versuchen, das elektrochemische Äquivalent des Chroms in den Perchromaten zu bestimmen, auf Sechswertigkeit passende Zahlen erhielt, dies aber nicht für beweisend ansah, vor allem weil ihm die Aufstellung von Konstitutionsformeln für die roten Perchromate mit 6-wertigem Chrom nicht möglich war.

⁹⁾ loc. cit.

¹⁰⁾ E. H. Riesenfeld, Ber. Naturforsch. Ges. Freiburg i. B. 17, 15 [1908].

verbunden. Nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, wurde verd. Schwefelsäure durch den Tropftrichter eingelassen. Unter Aufschäumen färbte sich die Lösung grün. Zur Beschleunigung der Reaktion wird erwärmt und schließlich aufgekocht. Nachdem der gesamte Sauerstoff in das Azotometer getrieben ist, wird in der Lösung das Chrom gravimetrisch bestimmt. Neben Chromisalz entsteht auch eine geringe Menge Chromat, die aber nur einigen Tropfen Thiosulfat entspricht. Im Gegensatz zu Wiede, der, ohne die Lösung aufzukochen, nur 3 Sauerstoff auf 1 Chrom fand, in Übereinstimmung aber mit A. Bach ergibt sich das Verhältnis Chrom zu Sauerstoff wie 1 : 3,5.

Nr.	Angew. g	b	θ	v _t	v ₀	mg O	mmol	g Cr	mmol	% Cr	Cr : O
I	0.3309	761	16.0	63.0	58.4	83.3	5.21	0.0815	1.56	24.6	I : 3.34
II	0.3013	761	16.0	59.4	55.5	79.2	4.95	0.0749	1.44	24.9	I : 3.44
III	0.2651	755	15.5	53.8	50.0	71.5	4.47	0.0655	1.28	24.7	I : 3.49
IV	0.2864	758	14.8	57.1	53.3	76.2	4.76	0.0713	1.37	24.85	I : 3.47
						Ber. für CrO ₅ , C ₆ H ₅ N			24.64		I : 3.47
						im Mittel					

3. Umsetzung der ätherischen Peroxyd-Lösung mit Silberoxyd: Nach mehrfachem Auswaschen mit Eiswasser und Trocknen durch Ausfrieren wird eine Probe der blauen ätherischen Lösung in einen Kolben mit kippbarem seitlichen Ansatz gebracht und mit einem Schliff verschlossen, durch den unter Quecksilber-Verschluß ein Rührer geht. Durch ein Gasableitungsrohr ist der Kolben mit einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette verbunden. Die Temperatur des von außen gekühlten, turbinierten Äthers beträgt 0° . Nach dem sich der entsprechende Dampfdruck eingestellt hat, wird durch Kippen des seitlichen Ansatzes aus diesem trocknes Silberoxyd im Überschuß in die Lösung gebracht. Als bald beginnt Gasentwicklung, die nach $1 - 1\frac{1}{2}$ Stdn. beendet ist. Die Lösung ist dann entfärbt, der bei der Umsetzung gebildete Körper rotbraun. Er wird nach Entfernung des Äthers mit verd. Salzsäure übergossen, wobei sich Silberchlorid abscheidet, während Chromsäure in Lösung geht und gleichzeitig noch eine kleine Menge Sauerstoff frei wird. Metallisches Silber hatte sich also nicht gebildet, sondern nur Silberchromat und vielleicht ein wenig (rotes) Silberperchromat. Die Chromsäure wurde jodometrisch oder gravimetrisch bestimmt. Das Verhältnis Chrom zu gasförmig entwickeltem Sauerstoff lag weit höher als $1 : 1.5$, im Mittel betrug es $1 : 1.84$, wobei der zum Verhältnis $1 : 2$ fehlende Sauerstoff durch die Bildung der kleinen Menge Silberperchromat erklärt sein dürfte.

4. Reaktion des Pyridin-Komplexes mit Kaliumpermanganat:
 Wie aus den Umsetzungen mit Schwefelsäure und Silberoxyd hervorgeht, ist der Peroxyd-Sauerstoff des blauen Chromperoxyds weder in saurer, noch in alkalischer Lösung in der Lage, zu Hydroperoxyd zu hydrolyseren, sondern in beiden Fällen wird er als Gas frei. Dagegen besteht die Möglichkeit, daß der Peroxyd-Sauerstoff (O_a) in neutraler Lösung durch Permanganat erfaßt werden kann¹¹⁾. In der Tat gelingt dies, wenn man den Pyridin-Komplex in eine abgemessene, überschüssige Menge $n/10\text{-KMnO}_4$ (a) einträgt. Die Reaktion, welche sich infolge der Unlöslichkeit nur an der Oberfläche des Körpers abspielen kann, geht langsam vor sich. Man kann sie durch leichtes Erwärmen beschleunigen; stärkere Erhitzung scheint aber innere Zersetzung zu bewirken, ohne daß der Peroxyd-Sauerstoff durch Permanganat restlos erfaßbar wird. Das Ergebnis ist um so besser, je langsamer die Reaktion abläuft. Das Permanganat wird zu Mangandioxyd-Hydrat reduziert. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Schwefelsäure angesäuert und der Überschuß an Permanganat und Mangandioxyd mit einem Überschuß von $n/10\text{-Oxalsäure}$ (b) reduziert. Hierbei reduziert die Oxalsäure auch einen Teil (d) der entstandenen Chromsäure. Der Überschuß an Oxalsäure wird mit $n/10\text{-KMnO}_4$ titriert, und die hierzu gebrauchte Menge (c) wird zu der anfangs vorgelegten Menge (a) gerechnet. Ferner addiert sich dazu diejenige Menge reduzierter Chromsäure (d), die sich in $1/10\text{-Äquiv.}$ als Differenz zwischen berechneter (e) und jodometrisch gefundener Chromsäure (f) ergibt: $d = e - f$; $a + c + d - b = n/10\text{-Äquiv. } O_a$. Es ergibt sich gemäß nachstehender Tabelle, daß auf 1 Atom Chrom 4 Äquiv. = 2 Atome O_a kommen.

Nr.	Angew. g	mmol Cr	KMnO ₄ a + c	H ₂ C ₂ O ₄ b	a + c - b	Thiosulfat Ber. (e) ¹⁾ Gef. (f)	e - f = d	a + c + d - b	mmol O_a	Cr : O_a
I	0.2120	1.01	80.60	50.0	30.60	30.15 23.60	6.55	37.15	1.85	1:1.86
II	0.2120	1.01	84.00	50.0	34.00	30.15 23.50	6.65	40.65	2.03	1:2.04
III	0.2120	1.00	80.30	50.0	30.30	30.00 24.00	6.00	36.30	1.82	1:1.82
IV	0.2205	1.04	85.20	50.0	35.20	31.30 26.30	5.00	40.20	2.05	1:1.92
V	0.2382	1.13	93.90	50.0	43.90	33.85 33.00	0.85	44.75	2.24	1:1.98
										1:1.92 i. Mittel

¹¹⁾ E. H. Riesenfeld, B. 41, 3945 [1908], hat eine Umsetzung mit Permanganat nur in schwach saurem oder alkalischem Medium vorgenommen. Er findet bei allen Versuchen weniger als 1 O_a auf 1 Cr und sieht deshalb dieselben nicht für beweisend an.