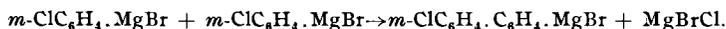


Die letztgenannten Formeln erscheinen reichlich kompliziert²⁾; auf jeden Fall sind aber Verbindungen dieser Art in dem alkoholunlöslichen Anteil vorhanden. Darauf deuten bereits das ermittelte hohe Molekulargewicht und der niedrige Halogengehalt. Vermutlich sind die Ergebnisse allerdings nur Mittelwerte aus einer Reihe ähnlicher solcher Stoffe. Da kein Brom in ihnen festgestellt werden konnte, sind es wahrscheinlich Oxyde bzw. Oxydhydrate.

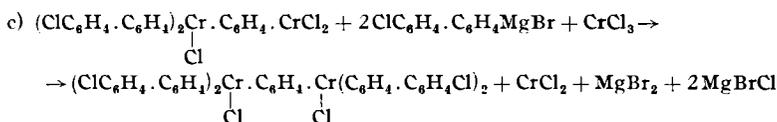
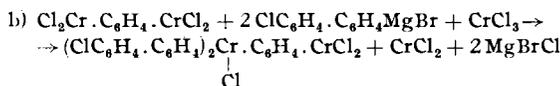
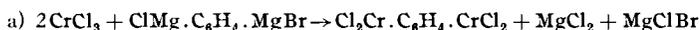
Nach alledem enthält also die Alkohollösung Polyarylchromsalze, die aus dem Rückstande hergestellte Chloroformlösung oxydartige Produkte. Der chloroformunlösliche Rückstand kommt der Analyse zufolge dem *m*-Chlorphenyl-chromoxyd nahe.

Bezüglich der Bildung dieser Substanzen lassen sich folgende Vorstellungen machen. Schon bei der Darstellung der Grignard-Lösung besteht die Möglichkeit, daß das primär entstandene *m*-ClC₆H₄·MgBr mit weiterem Mg zusammentritt zu *m*-ClMg·C₆H₄·MgBr. Außerdem kann das *m*-ClC₆H₄·MgBr mit seinesgleichen reagieren:

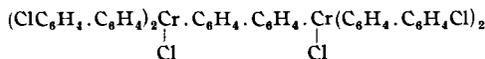


Diese Umsetzung scheint sogar bevorzugt zu sein, was u. U. auf katalytische Wirkung der später anwesenden Chromverbindungen zurückzuführen ist.

Natürlich kann das *m*-ClC₆H₄·C₆H₄MgBr mit Mg auch *m*-ClMg·C₆H₄·C₆H₄·MgBr ergeben. Mit dem CrX₃ sind nun folgende Umsetzungen möglich:



Wenn in Gleichung a) an Stelle des *m*-Chlormagnesium-phenylmagnesiumbromids das ClMg·C₆H₄·C₆H₄·MgBr reagiert, erhält man in entsprechender Weise



²⁾ Die Annahme einfacherer Verbindungen, wie sie bei der Einwirkung von Chromchlorid auf das Grignard-Reagens aus *p*-Dibrombenzol in dem alkohollöslichen Tetra-*p*-bromphenyl-chrombromid erhalten wurden, oder solcher mit längeren als Diphenylketten — vergl. z. B. das chloroformlösliche Penta-*p*-brom-triphenyl-chrombromid und das chloroformunlösliche Di-*p*-brom-tetraphenyl-chromhydroxyd — ist hierbei nach den vorliegenden Analysenergebnissen, besonders den Kohlenstoff- und Halogenwerten, völlig ausgeschlossen. Aber in Anbetracht dessen, daß dort von einem sowohl nach der Zusammensetzung wie nach der Konstitution anderen Dihalogenbenzol ausgegangen ist, und daß, selbst bei gleichen Ausgangsmaterialien, bei verschiedenen Darstellungen öfters verschiedene Produkte erhalten werden, erscheint diese Unterschiedlichkeit der chromorganischen Reaktionsprodukte wenig verwunderlich. Es scheinen eben bei der Einwirkung von Chromchlorid auf das Grignard-Reagens aus Dihalogenbenzolen die verschiedenartigsten Reaktionen einzutreten, so daß mit den Versuchsbedingungen das Ergebnis veränderlich ist.

Ähnlich können auch die anderen Verbindungen entstehen.

Hydrolytische Abspaltung des am Chrom befindlichen Chlors bzw. Broms und Anhydrierung führen endlich zu den schwer löslichen Oxyden bzw. Oxyhydraten.

Beschreibung der Versuche.

1) Darstellung.

Zu 80 ccm trockenem Äther, 10 g Magnesiumspänen und einem Körnchen Jod wurden portionsweise, bisweilen unter Eiskühlung, 69 g *m*-Chlor-brombenzol gegeben. Nach beendigter Reaktion wurden nochmals 60 ccm Äther zugesetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde absitzen gelassen, vom ungelösten Magnesium abgossen, unter Eiskühlung mit einer Suspension von 15.6 g wasserfreiem Chromchlorid in 60 ccm trockenem Äther versetzt und 2 Stdn. turbiniert. Am folgenden Tage³⁾, als fast alles Chromchlorid verschwunden war, wurde das Reaktionsgemisch in ein Gemenge von 200 g Eis und 13.7 g konz. Schwefelsäure eingerührt. Darauf wurde der Äther schnell zum großen Teil abgeblasen und die wäßrige Lösung so oft mit frischem Chloroform ausgeschüttelt, bis dieses farblos ablief. Die braunrote Chloroformlösung wurde mit festem Natriumbicarbonat entsäuert, darauf 2 Stdn. mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und im Vak. bei 40—45° eingedunstet. Das hinterbliebene Öl schied beim Eingießen in trocknen Äther ein zäh-klebriges rotbraunes Produkt aus, das bei weiterem Verreiben mit frischem Äther und Trocknen im Vak. über Schwefelsäure in ein dunkelbraunes Pulver überging (etwa 1 g).

2) Alkohollöslicher Anteil.

Das dunkelbraune Rohprodukt wurde so lange mit Methylalkohol verrieben, bis dieser mit konstanter, schwach gelblicher Farbe ablief. Die rote Alkohollösung wurde im Vak. eingedunstet und der Rückstand⁴⁾ in Chloroform aufgenommen. Um basische Salze und Oxyde auszuschließen, wurde diese Lösung mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von Jodkali geschüttelt und nach 2 Stdn. abgetrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Chloroform nochmals extrahiert, die filtrierte Chloroformlösung darauf stark eingengt und mit Äther gefällt. Das ausgefallene gelborange Produkt wurde mit Äther gewaschen und im Vak. über Schwefelsäure getrocknet. Um festzustellen, ob die Substanz noch Chloroform oder Äther gebunden enthielt, wurde eine abgewogene Menge im Heizexsiccator bei 15 mm auf 50° erwärmt und alle 2 Stdn. gewogen. Das Gewicht schwankte anfangs innerhalb 0.5% und blieb dann innerhalb 0.02% konstant. Demnach war die Substanz lösungsmittelfrei. Beim Erhitzen wurde sie bei 110° feucht, schmolz bei 125° zusammen und begann bei 135° sich zu zersetzen.

Um das Jodid in einheitlichere Bestandteile zu trennen, wurde es zunächst 2-mal mit Methylalkohol verrieben, die Lösung im Vak. eingedunstet,

³⁾ Das 1-tägige Stehenlassen war unbedingt notwendig. Ein Ansatz, der sofort nach 2-stdg. Turbinieren verarbeitet worden war, lieferte nur eine sehr geringe Ausbeute.

⁴⁾ Zur Orientierung wurde eine Mikrochrombestimmung durch Veraschung in einer Pregl-Muffel vorgenommen: 5.137 mg Sbst.: 0.591 mg Cr₂O₃. Gef. Cr 7.9.

Eine Mikrohalogenbestimmung nach Pregl ergab:

4.633 mg Sbst.: 2.827 mg AgCl. Gef. Cl 15.1.

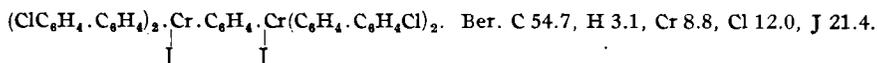
In der salpetersauren Lösung der Substanz war Brom nicht nachweisbar.

mit Chloroform versetzt und mit Äther gefällt. Der Rückstand wurde in gleicher Weise noch 3-mal mit über Kalk destilliertem Äthylalkohol verrieben, die Lösung gleichfalls im Vak. eingedunstet, mit Chloroform versetzt und mit Äther gefällt. Die beiden alkohollöslichen Fraktionen ergaben folgende Analysenwerte:

1. Frakt. 5.290 mg Sbst.: 10.587 mg CO₂, 1.643 mg H₂O, 0.681 mg Cr₂O₃.
2. Frakt. 5.185 mg Sbst.: 10.398 mg CO₂, 1.894 mg H₂O, 0.666 mg Cr₂O₃.

Dann wurde noch eine Mikrohalogenanalyse ausgeführt und das erhaltene Halogensilbergemisch zur Ermittlung des Cl- und J-Gehaltes im Chlorstrom bei 200° bis zur Konstanz erhitzt.

5.929 mg Sbst.: 0.765 mg Cr₂O₃; 4.811 mg AgHlg; 4.062 mg AgCl.



Gef. C 54.6, 54.7, H 3.5, 4.1, Cr 8.8, 8.8, 8.8, Cl 12.0, J 17.5.

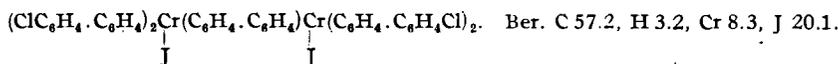
Der viel zu geringe Jodbefund ist offenbar dadurch bedingt, daß die aus der Makroanalyse übernommene Trennungsmethode nicht ohne weiteres auf die Mikroanalyse übertragbar ist. Darum wurde noch eine direkte Bestimmung des ionogenen Jods durch Fällen der Alkohollösung des Jodids mit Silbernitrat ausgeführt.

7.727 mg Sbst.: 2.747 mg AgJ. Gef. J 19.2.

Der gefundene Jodwert ist bei weitem besser, bleibt aber immer noch hinter dem berechneten zurück. Das kann einerseits daran liegen, daß bei der Bereitung des Jodids sich doch noch teilweise basisches Salz⁵⁾ bildet, andererseits ist die Mikrojodbestimmung nach dem Urteile Pregls⁶⁾ die schwierigste und unsicherste Methode der Mikroanalyse.

Der in Alkohol schwer lösliche Rückstand des Jodids wurde in Chloroform aufgenommen und mit Äther gefällt. Die Analysen stimmen annähernd auf eine Verbindung, die sich nur durch eine weitere Phenylengruppe von der leicht löslichen unterscheidet. Die Abweichungen der Werte sind vermutlich dadurch erklärlich, daß diese Substanz noch nicht völlig frei von dem in Alkohol leicht löslichen Anteil war.

5.161 mg Sbst.: 10.743 mg CO₂, 0.615 mg Cr₂O₃. — 5.864, 5.871 mg Sbst.: 11.915, 11.975 mg CO₂, 1.861, 2.168 mg H₂O, 0.715, 0.703 mg Cr₂O₃. — Eine Bestimmung des ionogenen Jods ergab: 6.093 mg Sbst.: 2.271 mg AgJ.



Gef. C 56.8, 55.4, 55.7, H —, 3.6, 4.1, Cr 8.2, 8.3, 8.2, J 20.2.

Um die angenommenen Formeln sicherzustellen, wurde versucht, noch andere Salze herzustellen. Da das Jodid, in Alkohol gelöst, mit Reinecke-Salz, Hydrochinon und Dibromhydrochinon keine Fällung ergab, wurde vorerst die Base hergestellt. Hierzu schüttelten wir den methyllkohollöslichen Anteil des Rohproduktes in absol. Alkohol mit einer konzentrierten alkohol. Lösung von 1 g Ätzkali⁷⁾ 10 Min. intensiv, versetzten alsdann mit der gleichen Menge Äther, filtrierten nach 2 Stdn. von den ausgeschiedenen Kalisalzen ab und engten die Lösung schließlich im Vak. über Schwefelsäure ein. Der Basenrückstand wurde dann in Chloroform aufgenommen und die Lösung öfters

⁵⁾ vergl. die basischen Reineckeate, S. 1970.

⁶⁾ „Die quantitative organische Mikroanalyse“, 2. Aufl., S. 136.

⁷⁾ Die Base konnte auch durch Schütteln einer Alkohollösung des Jodids mit frisch bereitetem Silberoxyd erhalten werden.

mit eiskaltem Wasser ausgeschüttelt⁸⁾. Hierauf dunsteten wir einen Teil der Chloroformlösung im Vak. ein und laugten den Rückstand mit Alkohol aus. Hierbei löste sich ein Teil spielend leicht mit roter Farbe, ein anderer erst nach wiederholten Malen in großen Mengen heißen Alkohols. Beide Lösungen wurden getrennt mit Reinecke-Salz-Lösung versetzt und die ausgefallenen gelben Reineckeate⁹⁾ gut mit wäßrigem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Mikroanalysen des Reineckeats der in Alkohol leicht löslichen Base ergaben:

3.987 mg Sbst.: 0.726 mg Cr₂O₃. — 4.280 mg Sbst.: 0.272 ccm N (26°, 749 mm).

(ClC₆H₄·C₆H₄)₂Cr·C₆H₄·Cr(C₆H₄·C₆H₄Cl)₂. Ber. Cr 12.3, N 6.6.

[Cr(CNS)₄(NH₃)₂] OH Gef. Cr 12.5, N 7.0.

Eine Stickstoffbestimmung am Reineckeate der in Alkohol schwer löslichen Base ergab:

6.595 mg Sbst.: 0.398 ccm N (22°, 751 mm).

Der andere Teil der Chloroformschicht wurde mit wäßriger Ammoniumjodidlösung behandelt und das gebildete Jodidgemisch aus der abgetrennten Chloroformlösung mit Äther gefällt. Die Analyse dieses Präparates¹⁰⁾ ergab:

7.249 mg Sbst.: 0.909 mg Cr₂O₃.

(ClC₆H₄·C₆H₄)₂Cr·C₆H₄·Cr(C₆H₄·C₆H₄Cl)₂. Ber. Cr 8.8. Gef. Cr 8.6.

Weitgehend abweichende Ergebnisse wurden bei der Untersuchung des Jodidgemisches aus dem alkoholischen Anteil einer anderen, aber in gleicher Weise ausgeführten Darstellung erhalten:

5.435, 5.445 mg Sbst.: 11.780, 11.820 mg CO₂, 1.940, 1.970 mg H₂O, 0.610, 0.605 mg Cr₂O₃. — 8.702 mg Sbst.: 0.970 mg Cr₂O₃. — Gesamthalogenanalysen und Bestimmung des ionogenen Jods ergaben:

9.144 mg Sbst.: 7.470 mg AgHlg. — 5.328 mg Sbst.: 1.728 mg AgJ.

(ClC₆H₄·C₆H₄)₃CrJ. Ber. C 58.3, H 3.3, Cr 7.0, Cl₃J 31.5, J 17.1.

(ClC₆H₄·C₆H₄)₃Cr(C₆H₄)₂Cr(C₆H₄·C₆H₄Cl)₂. Ber. C 59.7, H 3.3, Cr 7.2, Cl₅J₂ 29.8, J 17.5

Gef. C 59.1, 59.2, —, H 4.0, 4.1, —, Cr 7.7, 7.6, 7.6, Cl₃J 28.7, Cl₅J₂ 29.7, J 17.5.

⁸⁾ Aus der gelben wäßrigen Lösung wurde mit Jodkali ein schwer lösliches Jodid gefällt, das sich jedoch bald zersetzte.

⁹⁾ Mit Dibromhydrochinon wurde gleichfalls eine gelbe Fällung erhalten.

¹⁰⁾ Ein Teil hiervon wurde in Alkohol gelöst, mit Silberoxyd geschüttelt, filtriert, eingeeignet und aus dieser konzentrierten Basenlösung das Reineckeate mit konz. frisch bereiteter Reinecke-Salz-Lösung gefällt. Es ergab folgende Analysenwerte:

3.628 mg Sbst.: 0.672 mg Cr₂O₃. — 5.148 mg Sbst.: 0.395 ccm N (25°, 757 mm).

(ClC₆H₄·C₆H₄)₂Cr·C₆H₄·Cr(C₆H₄·C₆H₄Cl)₂. Ber. Cr 12.3, N 6.6.

[Cr(CNS)₄(NH₃)₂] OH

(ClC₆H₄·C₆H₄)₂Cr·C₆H₄·Cr(C₆H₄·C₆H₄Cl)₂. Ber. Cr 13.3, N 10.7.

[Cr(CNS)₄(NH₃)₂] [Cr(CNS)₄(NH₃)₂] Mittelwerte: Cr 12.8, N 8.7.

Gef. Cr 12.7, N 8.5.

Die hohen Chrom- und Stickstoffwerte sind hiernach auf häßliche Bildung von Di-reineckeaten, bedingt durch die hohe Konzentration der Reinecke-Salz-Lösung, zurückzuführen. Dies würde auch die kleineren Abweichungen in den obigen Analysen erklären.

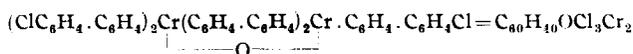
Die Ergebnisse stimmen besser auf das kompliziertere Mehrkerndijodid, das auch deswegen die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat, weil es den in den anderen Darstellungen nachgewiesenen alkohollöslichen Verbindungen ähnlich ist. Daß das Chrom darin in zwei Wertigkeitsstufen vorkommt, ist bei den Erfahrungen, die über die verschiedenartigen Wertigkeiten des Chroms in den chromorganischen Verbindungen gemacht worden sind, nicht verwunderlich.

3) Alkoholunlöslicher Anteil.

Etwa ein Siebentel des Rohproduktes einer Darstellung blieb nach dem Auslaugen mit Methylalkohol als brauner Rückstand ungelöst zurück. Dieser wurde in Chloroform¹¹⁾ aufgenommen, mit Äther gefällt, abfiltriert, dann erneut in Chloroform gelöst, mit Methylalkohol gefällt, filtriert und getrocknet¹²⁾.

a) Schwefelkohlenstofflösliche Substanz: Das so erhaltene graubraune Produkt wurde wiederholt mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff behandelt. Ein Teil ging mit rotbrauner Farbe in Lösung. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde eingengt, darauf mit Äther gefällt und die gelbbraune Fällung durch wiederholtes Dekantieren mit Äther gereinigt, da sie äußerst fein verteilt war, und eine Filtration zu große Verluste verursacht hätte. Getrocknet ergab sie folgende Analysenwerte:

8.128 mg Sbst.: 1.230 mg Cr₂O₃. — 7.664 mg Sbst.: 3.387 mg AgCl.



Ber. Cr 10.5, Cl 10.8. Gef. Cr 10.4, Cl 10.9.

Ob die Substanz wirklich der angegebenen Formel entspricht, oder ob die Analysenwerte nicht nur Mittelwerte ähnlicher Stoffe sind, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Um der Frage näher zu treten, wurde noch eine Mikromolekulargewichtsbestimmung nach der Capillarmethode von Rast¹³⁾ vorgenommen. Hierzu wurde eine Lösung von 22.680 mg der schwefelkohlenstofflöslichen Substanz in 0.100 ccm Pyridin, die aus einer Mikrobürette abgenommen wurden, verwendet.

¹¹⁾ Nur ein sehr geringer Teil erwies sich als chloroformunlöslich. Der Analyse zufolge scheint er bereits weitgehend oxydiert zu sein.

2.377 mg Sbst.: 1.054 mg Cr₂O₃. — ClC₆H₄CrO. Ber. Cr 29.1. Gef. Cr 30.3.

¹²⁾ Chrombestimmungen dieses alkoholunlöslichen Anteils aus verschiedenen Darstellungen ergaben:

1.896, 8.571 mg Sbst.: 0.343, 1.425 mg Cr₂O₃. Gef. Cr 12.4, 11.4.

Die Unterschiedlichkeit dieser Chromwerte weist auf eine variable Zusammensetzung des alkoholunlöslichen Anteils hin.

Ein Versuch, ionogenes Halogen dadurch zu bestimmen, daß eine abgewogene Menge in Pyridin gelöst, mit Silbernitrat versetzt, dann nach einiger Zeit mit Wasser gefällt, filtriert, mit konzentriertem Ammoniak nachgewaschen, und darauf im Filtrat das Halogensilber durch Ansäuern mit Salpetersäure gefällt wurde, ergab nur eine geringe Menge Chlor, ein Zeichen, daß vorwiegend oxydisches Produkt vorlag.

24.021 mg Sbst.: 3.215 mg AgCl. Gef. Cl 3.3.

¹³⁾ Rast, B. **54**, 1979–1987 [1921].

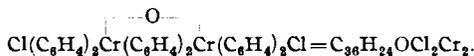
Folgende Tabelle gibt die Normalitäten der angewandten Azobenzol-lösungen und die dabei beobachteten Meniskenverschiebungen in Skalateilstrichen an:

0.651-*n.*, 0.539-*n.*, 0.439-*n.*, 0.362-*n.*, 0.213-*n.*, 0.100-*n.*, 0.080-*n.*, 0.070-*n.*
+13.55, +10.50, +7.72, +7.10, +5.80, —1.00, —2.00, —2.00

Die Beobachtungen erstrecken sich auf etwa 14 Tage. Man sieht deutlich, daß die Konzentration der Substanzlösung zwischen 0.213-*n.* und 0.100-*n.* liegen muß; ihre genaue Konzentration errechnet sich zu 0.117-*n.*, was einem Molekulargewicht von 1939 entspricht. Die Formel $C_{60}H_{41}OCl_3Cr_2$ verlangt das Molekulargewicht 988. Danach ist die Substanz in Pyridin dimolar, also echt gelöst, was bemerkenswert erscheint, da einfacher gebaute Chromorganoverbindungen wie $(C_6H_5)_4CrJ$ in Medien wie Äthylenbromid nur kolloid dispergiert waren¹⁴⁾.

b) Schwefelkohlenstoffunlösliche Substanz: Der schwefelkohlenstoffunlösliche Anteil wurde in Chloroform gelöst und mit Äther gefällt. Da der ausgefallene Niederschlag äußerst fein war, wurde er wiederholt mit frischem Äther dekantiert. Der zuletzt anhaftende Äther wurde auf dem Wasserbade verdampft und das hinterbliebene Pulver über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

6.530 mg Sbst.: 1.588 mg Cr_2O_3 . — 9.818 mg Sbst.: 2.360 mg Cr_2O_3 , 4.563 mg AgCl.

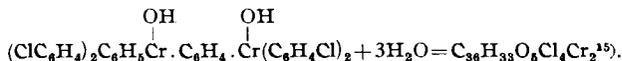


Ber. Cr 16.1, Cl 11.0. Gef. Cr 16.6, 16.5, Cl 11.5.

Um etwa vorhandenes Brom neben Chlor indirekt zu bestimmen, wurde das den Halogensilberniederschlag enthaltende Rohr 1 Stde. im Chlorstrom auf 150° erhitzt und im Luftstrom erkalten gelassen. Der Halogensilberniederschlag wog hinterher 4.583 mg, also 0.4% mehr. Damit war erwiesen, daß kein Brom, sondern lediglich Chlor in der Substanz enthalten war.

Wesentlich andere Analysenwerte ergab die schwefelkohlenstoffunlösliche Substanz einer anderen Darstellung trotz gleicher Vorbehandlung:

5.076 mg Sbst.: 2.057 mg H_2O , 0.932 mg Cr_2O_3 . — 3.193 mg Sbst.: 6.368 mg CO_2 , 0.582 mg Cr_2O_3 .



Ber. C 54.6, H 4.2, Cr 13.1. Gef. C 54.4, H 4.5, Cr 12.6, 12.5.

Offenbar besitzt der alkoholunlösliche Anteil je nach den Versuchsbedingungen eine sehr wandelbare Zusammensetzung.

¹⁴⁾ Hein u. Späte beobachteten bei einer Lösung von Penta-*p*-brom-triphenylchrombromid in Äthylenbromid keine, in Nitrobenzol dagegen deutliche Gefrierpunktniedrigung (Kolloid-Ztschr. **39**, Heft 3, S. 236 [1926]).

¹⁵⁾ Die Annahme einer C_6H_5 -Gruppe geht von der Vorstellung aus, daß ursprünglich eine Gruppierung $ClMg \cdot C_6H_4 \cdot Cr(Cl)$ vorliegt, die bei der Hydrolyse in $C_6H_5 \cdot Cr(OH)$ —



übergeht.