

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Zur Bildung von Chromorganoverbindungen aus Chromkomplexsalzen

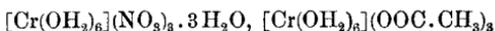
Von **Fr. Hein**

(Eingegangen am 3. April 1939)

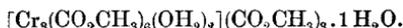
Wir haben schon mehrfach über Versuche berichtet, die das Verhalten von Chromkomplexen zu Grignard-Lösungen zum Gegenstand hatten¹⁾. Dabei waren wir zu dem Schluß gelangt, daß in der Regel nur Komplexe bestimmter Konstitution zur Umsetzung, insbesondere zur Bildung von Chromorganoverbindungen befähigt seien.

Es waren dies die ladungsfreien Komplexe vom Nicht-elektrolyt-Typ $\left[Cr \begin{smallmatrix} A_3 \\ X_3 \end{smallmatrix}\right]$, in welchen sämtliche Säurereste unmittelbar dem Cr-Atom koordiniert und damit vorzugsweise homöopolar gebunden sind. Die Präformierung dieses Bindungszustandes erschien demnach als wesentliche Vorbedingung für die Substitution der Säurereste durch Organoradikale, deren Bindungsart ja fast ausschließlich homöopolarer Natur ist. Es bestand das begriffliche Bedürfnis, diesen Befund an weiterem Material zu prüfen und gleichzeitig die Ausnahmen richtig zu deuten²⁾.

Es wurden zunächst noch einige Vertreter mit komplexem Kation untersucht:



und als Beispiel eines Mehrkernkomplexes das

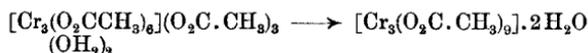


¹⁾ Fr. Hein, Joh. Reschke u. Fr. Pintus, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 679 (1927); ebenda S. 2388.

²⁾ Das allgem. Ergebnis wurde z. T. schon in zusammenfassenden Vorträgen erwähnt. Vgl. Fr. Hein, J. prakt. Chem. **132**, 59 ff. (1931); Angew. Chem. **51**, 503 ff. (1938).

Wie zu erwarten verhielten sich die Hexaquo-Komplexe wieder völlig passiv zum Phenylmagnesiumbromid. Es entstanden keine Phenylchromverbindungen und auch das komplexgebundene Wasser wurde nicht angegriffen. Der Mehrkernkomplex begann dagegen alsbald nach dem Eintragen in die Grignard-Lösung zu reagieren, und zwar in solch einem Ausmaß, daß nach 3 Tagen trotz dauernder Eiskühlung die Umsetzung schon beendet war. Die Aufarbeitung lieferte ein recht einheitliches Polyphenylchrombromid in guter Ausbeute.

Zur Deutung dieser scheinbaren Ausnahme muß man wie beim grünen Chromchloridhydrat $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ annehmen, das nach Abspaltung des extrasphärisch gebundenen Wassers, das naturgemäß gegen den Zugriff des Grignard-Reagens nicht geschützt ist, der Komplex sich wahrscheinlich nach folgendem Schema in den entsprechenden Nichtelektrolyt-komplex umlagert:



Dieser erfüllt dann die oben genannten Vorbedingungen. Begünstigt wird die Umlagerung sicher durch die schon in größerer Zahl vorhandenen homöopolaren Bindungen der Acetatobrücken.

Zur Untersuchung gelangten des weiteren verschiedene Salze mit komplexem Anion:



Diese Substanzen verhielten sich auch bei längerer Berührung völlig indifferent zur Phenylmagnesiumbromid-Lösung und in keinem Fall konnte auch nur spurenweise die Bildung von Phenylchromverbindungen beobachtet werden. Es ist damit wieder dargetan, daß die homöopolare Bindung sämtlicher Acidoreste allein nicht genügt, um die Bildung der Metallorganverbindungen zu ermöglichen, der Komplex muß gleichzeitig auch ladungslos sein.

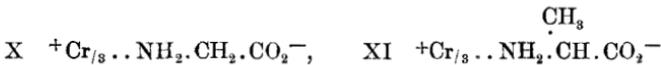
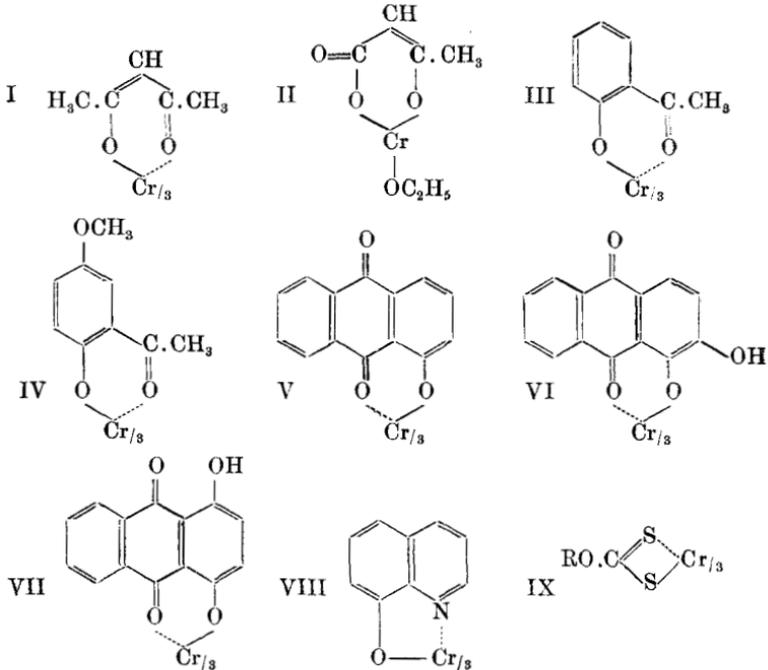
Die überwiegende Zahl der Versuche erstreckte sich auf die 3. Komplexkategorie, nämlich auf komplexe Nichtelektrolyte wie



¹⁾ Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 681 (1927) und auch die Ausführungen S. 164 dieser Abhandlung.

²⁾ Die Nichtelektrolytnatur des $[\text{CrCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot x\text{Ae}]$ wurde früher von uns nachgewiesen. Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1420 (1930).

Außer diesen einfachen Vertretern wurde auch eine Reihe von Innerkomplexsalzen von Nichtelektrolyt-Charakter zur Prüfung herangezogen. Es waren dies: (I) das Chromacetylacetonat, (II) eine Chromverbindung des Acetessigesters, (III) das Chrom-oxyacetophenonat, (IV) das Chrompäonolat, (V) der Cr-Komplex des 1-Oxyanthrachinons, (VI) des Alizarins, (VII) des Chinizarins, (VIII) das Chromoxychinolinat, (IX) das Chromxanthogenat. Weiterhin wurden untersucht das Chromglycin (X) und Chromalanin (XI).



Diese Versuche führten nun zu folgenden Beobachtungen: Die einfachen Nichtelektrolyte lieferten erwartungsgemäß mit C_6H_5MgBr glatt Phenylchromverbindungen, sehr verschieden war aber das Verhalten der Innerkomplexsalze. Das Chromacetylacetonat ergab ebenso wie die Chromverbindung des Acetessigesters, des Päonols, des Oxychinolins, des o-Oxyacetophenons und der Xanthogensäure Phenylchromverbindungen,

wobei nur gewisse Unterschiede in der Leichtigkeit und im Tempo des Reagierens unter sonst vergleichbaren Bedingungen zu bemerken waren. Die prompte Umsetzung des Chromacetylacetonats und die dabei erhältlichen guten Ausbeuten fielen besonders auf.

Im Gegensatz hierzu verhielten sich die Vertreter der klassischen Innerkomplexsalze, das Chromglycin und das Chromalanin völlig passiv zur Grignard-Lösung. Dieser Befund war sehr überraschend und führte zu der Auffassung, daß die betr. Substanzen entgegen der ursprünglichen Ansicht nicht als eigentliche Innerkomplexe zu betrachten seien. Wir neigen vielmehr der Annahme zu, daß zumindest die α -aminosauren Schwermetallsalze als Komplexe mit überwiegend offener Struktur anzusehen sind, d. h. sie fungieren nicht nur in Lösung sondern auch im festen Zustand als Zwitterionen. Die Gitterkräfte sind demnach im wesentlichen elektrostatischer Art, und die Absättigung erfolgt nicht innerhalb des Moleküls, sondern von dem positiven Chromende des einen Zwitterions zu den negativen Aminosäureenden der anderen usw. in periodischer Wiederholung, etwa beistehendem Schema gemäß:



Diese bereits im Jahre 1931 vorgetragene Auffassung¹⁾ deckt sich auch mit den sonstigen Eigenschaften dieser Komplexe. Während nämlich das Chromacetylacetonat und die ihm nahestehenden „eigentlichen“ Innerkomplexsalze in bezug auf Löslichkeit und Flüchtigkeit wirklich organisches Gepräge zeigen und somit sicher Molekülgitter bilden, sind die Aminosäurekomplexe in den typischen organischen Medien (Äther, Benzol, Benzin usw.) derart schwer löslich und obendrein so schwer schmelz- und sublimierbar, daß schon daraus auf erhebliche elektrostatische Gitterkräfte geschlossen werden kann²⁾. Sehr gut paßt zu dieser Vorstellung auch die Beobachtung, daß das Chromglycin, das an sich in Wasser wenig löslich ist, auf Zusatz von starken Elektrolyten wie Natriumchlorid merklich besser gelöst wird³⁾.

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 132, 69 u. 71 (1931).

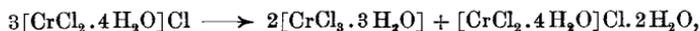
²⁾ Vgl. auch P. Pfeiffer, Z. anorg. allg. Chem. 230, 97 (1936).

³⁾ Nach Versuchen mit H. Schwedler.

In gleicher Weise wie das Chromglycin und Chromalanin waren auch die Chromlacke des Alizarins, Chinizarins und 1-Oxyanthrachinons gegen Phenylmagnesiumbromid ganz indifferent. Es ist das bei der heutigen Auffassung dieser Verbindungen als Innerkomplexsalze schwer zu verstehen. Eventuell ist hier auch eine Revision der bestehenden Ansichten nötig, zumal diese Farblacke außergewöhnlich unlöslich in organischen Medien und dementsprechend auch kaum zu verflüchtigen sind.

Das passive Verhalten der untersuchten Chromlacke ist um so auffälliger als wir nachweisen konnten (vgl. oben), daß die Cr-Verbindung des o-Oxyacetophenons (III) nach anfänglichen Fehlversuchen doch mit Phenylmagnesiumbromid reagiert und ebenso wie das Chrompäonolat Phenylchromverbindungen liefert. Dies ist deswegen bemerkenswert, weil in all diesen Komplexen ein und derselbe Innerkomplexring vorliegen soll.

Eine besondere Beachtung bedarf noch das positive Verhalten des Trichlorotriaquochroms $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Für uns war diese Feststellung deshalb wichtig, weil wir seinerzeit die allmähliche Bildung von Phenylchromverbindungen aus dem grünen $[\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dadurch gedeutet hatten, daß dieses Kationkomplexsalz nach Beseitigung der beiden extrasphärisch gebundenen H_2O -Moleküle (durch das Grignard-Reagens!) sich in den obigen Nichtelektrolyten umlagerte¹⁾. Diese Auffassung war nun durch die unmittelbare Untersuchung bestätigt worden, wobei das $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ nach Recoura auf einem Wege bereitet wurde, der vollkommen unserer Annahme entsprach²⁾. Es wurde nämlich einfach das $[\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über konz. Schwefelsäure in das $[\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ übergeführt und dieses dann in absolutem Äther suspendiert. Dabei vollzieht sich nach den Beobachtungen von Recoura folgende Dismutation:



d. h. das vom nicht komplexgebundenen Wasser befreite Salz liefert unserer Voraussage gemäß den Nichtelektrolyten $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, der sich, wie zu erwarten, auch als ätherlöslich erwies

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 681 (1927).

²⁾ Recoura, Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 229 (1932).

und dadurch bequem dargestellt werden konnte¹⁾. Die ätherische Lösung setzt sich, wie gesagt, glatt mit C_6H_5MgBr zu Phenylchromverbindungen um.

Beschreibung der Versuche

A. Umsetzungen mit Komplexationsalzen

1. $[Cr(OH_2)_6](NO_3)_3 \cdot 3H_2O$. 4 g des Kahlbaumschen Präparates „Chromnitrat oxyd. Kryst“, das der angegebenen Formel praktisch entspricht, wurden unter Umschütteln zu einer Grignard-Lösung aus 2 g Mg, 13 g C_6H_5Br und 50 ccm Äther gegeben. Es erfolgte keine Reaktion und auch nach 24-stündigem Stehen bei 0° war keine Veränderung wahrzunehmen. Im Verlauf einer Woche backte das Salz bei Temperaturen bis 20° nur etwas zusammen und wurde daher öfters aufgelockert.

Bei der Aufarbeitung mit 3 ccm konz. H_2SO_4 und einer entsprechenden Eismenge blieb die Ätherschicht farblos. Nach Abblasen des Äthers wurde die wäßrige Schicht mit Chloroform extrahiert. Der Auszug war nur leicht orange gefärbt und hinterließ demgemäß beim Abdunsten i. V. praktisch nur Diphenyl.

2. $[Cr(OH_2)_6](O_2C \cdot CH_3)_3$ wurde aus dem Chromihydroxydtrihydrat hergestellt, das man nach Bjerrum aus einer wäßrigen Lösung von graublauem Chromchloridhexahydrat durch Fällung mit stark ammonchlorid-haltigem 2n-Ammoniak erhält. Dieses Trihydrat reagierte nach Torke²⁾ mit Eisessig unter Bildung des Hexaquo-chromacetates, das mit Aceton und Äther gewaschen und über konz. H_2SO_4 getrocknet zur Anwendung kam.

Zum Ansatz kamen 3,5 g des Acetates auf eine Grignard-Lösung aus 2 g Mg, 13 g C_6H_5Br und 50 ccm Äther. Selbst nach 8 Tagen bei etwa 20° war keine Änderung wahrzunehmen. Dementsprechend ergab die wie oben durchgeführte Aufarbeitung auch keine Spur von Organochromverbindungen.

3. $[Cr_3(O_2CCH_3)_6(OH_2)_2](O_2CCH_3)_3 \cdot H_2O$. Dieses Salz wurde über das Hydroxo-hexacetato-trichrombiacetat, das nach Wein-

¹⁾ Vgl. meine Vortragsref. in Angew. Chem. 46, 747 (1933).

²⁾ Diss. Leipzig 1928.

land dargestellt wurde, gewonnen¹⁾. Schwefelsäurefreie Chromsäure wurde mit Eisessig übergossen und die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen auf nichtkochendem Wasserbad eingeleitet. Nach dem Zurückgehen der CO_2 -Entwicklung wurde 2 Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde zunächst mit 50%-igem, dann mit 96%-igem Alkohol passend verd. und alsdann nochmals 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde eingedampft, wobei das Biacetat sich als grünes Pulver ausschied.

Zur Überführung in das tertiäre Salz wurde das scharf getrocknete Biacetat in H_2O -freiem Eisessig gelöst und diese Lösung in abs. Äther eingegossen²⁾. Das auskristallisierende grüne Salz wurde zuerst mit Äther, dann mit Benzol gewaschen und über konz. H_2SO_4 getrocknet.

3 g davon wurden mit Phenylmagnesiumbromid gleicher Menge und Konzentration wie oben zusammengebracht. Sogleich war eine Umsetzung zu bemerken, die sofort stärker wurde, wenn man die Eiskühlung entfernte. Nach 3-tägigem Stehen bei 0° und unter wiederholtem Auflockern war die Reaktion augenscheinlich zu Ende, denn der überstehende Äther wurde hell und die Bodenschicht backte nicht mehr zusammen.

Bei der Umsetzung mit Eis und konz. Schwefelsäure (3 ccm) war sofort die Bildung von Phenylchromverbindungen deutlich an der intensiven Orangefärbung der Ätherschicht erkennbar. Dementsprechend ergab die Weiterverarbeitung nach der Vorschrift³⁾ des einen von uns 1,2 g Polyphenylchrombromid, das sich leicht und vollkommen in Alkohol löste und danach recht einheitlich sein mußte.

B. Umsetzungen mit Komplexanionsalzen

4. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von A. Rosenheim⁴⁾ durch Auflösung von Chromhydroxyd in einer siedenden Lösung von saurem Kaliumoxalat und anschließendes starkes Einengen erzeugt. Ansatz: 4,5 g + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Äther (aus 2 g Mg, 13 g $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}$ und 50 ccm

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **75**, 329 Anm. (1912).

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2997 (1909).

³⁾ Ebenda **54**, 1905 (1921).

⁴⁾ Z. anorg. Chem. **11**, 175 (1896).

Äther). Keine Reaktion, auch nicht innerhalb 7 Tagen bei rund 20°. Demgemäß bei der Zerlegung mit Eis + konz. Schwefelsäure (3 ccm) keine Spur von Organochromverbindungen bemerkbar.

5. $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$. Die Präparation dieses Salzes erfolgte nach Weinland aus grünem Chromchloridhydrat und Brenzcatechin¹⁾. 8,6 g wurden in eine Grignard-Lösung aus 5 g Mg, 32,5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 125 ccm Äther eingetragen. Dabei erfolgte keine Reaktion. Erst nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur (etwa 20°) — während dieser Zeit wurde das Reaktionsgefäß wiederholt umgeschüttelt — färbte sich das Salz allmählich tief schwarz. Nach weiteren 5 Tagen wurde die Reaktionsmasse durch Aufgießen auf ein Kältegemisch aus 6 ccm konz. Schwefelsäure und Eis zersetzt. Die ätherische Schicht war völlig farblos und nach Abblasen des Äthers ließen sich auch aus dem wäßrigen Rückstand durch Ausschütteln mit Chloroform keine Phenylchromverbindungen gewinnen.

6. $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$. Diese Komplexverbindung wurde bei dem Versuch erhalten, nach einer Vorschrift von Thiessen das Chromäthylat herzustellen²⁾. 6,5 g sublimiertes Chromchlorid, das bei 100° über Phosphorpentoxyd i. V. noch besonders getrocknet war, wurden in 700 ccm wasserfreien Alkohol eingetragen und nach Zusatz von wenig gepulvertem Elektrolytchrom so lange zum Sieden erhitzt, bis sich die Lösung dunkelviolett färbte und alles CrCl_3 gelöst war. Der Alkohol war nach Entwässerung mit gebranntem Kalk vor der Destillation noch mit metallischem Calcium gekocht worden. Zur Lösung wurde eine äquivalente Menge Natriumäthylat, durch Auflösung von 30 g Natrium in 400 ccm abs. Alkohol erhalten, in zwei Portionen zugegeben. Nach mehrtägigem Stehen wurde unter Luftausschluß vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert. Dies mußte noch mehrfach wiederholt werden, da immer wieder Nachfällungen erfolgten. Schließlich wurde der Alkohol i. V. abdestilliert und der zähe Rückstand über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz gebracht. Ausbeute etwa 4,5 g.

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **126**, 141 (1922).

²⁾ Ebenda **181**, 213 (1929).

Da das Präparat bei Cl-Freiheit stark Na-haltig war, wurde der Cr-Gehalt auf nassem Wege ermittelt.

0,3130 g Subst.: 0,3040 g BaCrO₄.

Na[Cr(OC ₂ H ₅) ₄]	Ber. Cr 20,4	Gef. Cr 20,0
Cr(OC ₂ H ₅) ₃	„ „ 27,8	

Ansatz: 2,5 g Präparat + C₆H₅MgBr in Äther (2 g Mg, 13 g C₆H₅Br in 50 ccm Äther). Die Reaktion blieb in der Kälte und Wärme aus. Das komplexe Natriumchromäthylat konnte unverändert zurückgewonnen werden.

C. Umsetzungen mit Nichtelektrolytkomplexen

7. [CrCl₃.3NH₃]. Die Darstellung des Trichloro-triammin-Chroms erfolgte nach Werner über das (NH₃)₃.CrO₄¹⁾. Dieses wurde nach Riesenfeld²⁾ durch Umsetzung einer ammoniakalischen Chromatlösung mit H₂O₂ gewonnen und sodann durch Eintragen in konz. Salzsäure in das Trichloro-triammin-Chrom übergeführt.

Von dem grünlich-blauen Präparat wurden 1,4 g mit einer Phenylmagnesiumbromidlösung aus 2 g Mg, 13 g C₆H₅Br in 50 ccm Äther umgesetzt. Nach einigen Stunden färbte sich das Gemisch braun und schon am nächsten Tage waren Spuren von Organochromverbindungen nachzuweisen. Die Reaktion kam jedoch erst nach etwa einer Woche unter allmählicher Vertiefung der Schwarz-Braunfärbung der festen Substanz und unter Aufhellung der Ätherschicht zu Ende. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich und ergab sowohl in der ätherischen als auch in der wäßrigen Schicht deutlich das Vorhandensein von Phenylchromverbindungen.

Die relativ geringe Ausbeute ist wohl dadurch bedingt, daß während der langen Reaktionsdauer schon merklich Zersetzung erfolgte.

8. [CrCl₃.3H₂O]. Die ätherische Lösung des Komplexes wurde nach Recoura³⁾ hergestellt, indem grünes Chromchloridhydrat durch 3-tägiges Evakuieren über Schwefelsäure in das [CrCl₂(OH₂)₄]Cl übergeführt und dieses in abs. Äther suspen-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2289 (1910).

²⁾ Ebenda **38**, 4070 (1905).

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 229 (1932).

diert wurde. Dabei löste sich das durch Disproportionierung gebildete $[\text{CrCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ mit braunvioletter Farbe. Diese Lösung wurde in eine entsprechend bemessene ätherische $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung unter Eiskühlung eingetragen, wobei alsbald die Bildung der Phenylchromverbindungen einsetzte. Die nach 1-tägigem Stehen vorgenommene Aufarbeitung ergab eine gute Ausbeute.

9. $[\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 - x\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5]$. Die ätherische Lösung dieser Substanz wurde, wie früher beschrieben, durch Einwirkung von Chrom(2)chlorid auf abs. Äthyläther bereit¹⁾. Konz. etwa $m/20$. Etwa 20 ccm dieser unter Luftabschluß filtrierten Lösung wurden mit Phenylmagnesiumbromid (1 g Mg, 6 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 10 ccm Äther) zusammengebracht und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Es bildeten sich wie sonst 2 Schichten, eine dunkelfarbige unten und eine helle oben. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie bisher. Ausbeute rund 0,08 g eines dunkelgelben hygroskopischen Pulvers, das zwischen 55 und 60° unter Schwarzwerden schmolz, und die typischen Reaktionen der Phenylchromsalze zeigte. So löste sich der Hauptteil in Alkohol mit orangeroter Farbe. Die Alkohollösung ergab mit Sublimat bzw. Dibromhydrochinon die charakteristischen Fällungen.

10. Chromacetylacetonat, $[\text{Cr}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_7)_3]$. Die Komplexverbindung wurde nach einer neuen zusammen mit W. Retter ausgearbeiteten Vorschrift hergestellt.

Zu 150 ccm Wasser wurden 40 g Hexaquo-chrom-acetat gegeben, dazu 40 g Acetyl-aceton und 50 ccm 2 n-Essigsäure. Dann wurde erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war und schließlich die Krystallisation des Chrom-acetyl-acetonats einsetzte. Nun wurde noch einige Zeit gekocht, bis die Flüssigkeit lebhaft stieß. Nach allmählichem Erkalten wurde schließlich vor der Filtration mit Eis gekühlt. Erste Krystallisation: 18 g Chrom-acetyl-acetonat.

Hiervon wurden 17,5 g in eine Grignard-Lösung aus 10 g Mg, 65 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 250 ccm Äther gegeben. Die Reaktion verlief so schnell und lebhaft, daß das Eintragen nur ganz allmählich erfolgen konnte. Nach wiederholtem Um-

¹⁾ Fr. Hein mit H. Farl u. H. Bär, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1418 ff. (1930).

schütteln wurde über Nacht bei 0° stehen gelassen und am nächsten Morgen mit einer Mischung von 15 ccm konz. Schwefelsäure und Eis zersetzt. Die ätherische Schicht war intensiv orange gefärbt, und auch an den Wänden des Gefäßes schied sich orangerote Substanz ab. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben.

Die Reaktionsmasse zeigte eine ganz analoge Zusammensetzung, wie sie bei der Darstellung von Phenylchromverbindungen aus wasserfreiem Chrom(III)chlorid beobachtet wird. So ließ sich auch hier aus dem Äther durch Verrühren mit Kieselgur eine ganze Menge Phenylchromverbindung gewinnen.

Es wurden im ganzen 2,3 g Rohbromid erhalten. Dieses Präparat erwies sich sogleich als sehr rein und war schon nach einmaligem Verrühren mit Äther praktisch diphenylfrei.

11. Chromacetessigesteräthylat, $\left[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Cr} \begin{array}{l} \text{O}-\text{CO} \\ \text{O}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right]$.

Darstellung: Es wurden 50 ccm Natrium-Chromäthylatlösung, welche 2,6 g Chrom enthielten, mit 15 g frisch destilliertem Acetessigester versetzt und längere Zeit, zuerst bei gewöhnlichem Druck, dann i. V. zum Sieden erhitzt. Alsdann wurde der Alkohol und der überschüssige Acetessigester i. V. abdestilliert und der zähe, grüne Rückstand im Leerraum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Das lackartige, grüne Produkt wurde in Äther aufgenommen und vom NaCl, welches noch im Natrium-Chromäthylat enthalten war, so oft abfiltriert, bis die ätherische Lösung vollkommen klar blieb. Der Trockenrückstand dieser Lösung blieb trotz Umfällung aus Chloroform mit Petroläther amorph, er wurde über konz. Schwefelsäure i. V. getrocknet.

4,140 mg Subst.: 1,57 mg Cr_2O_3 , 5,42 mg CO_2 , 1,92 mg H_2O .

Ber. Cr 26,4 C 36,5 H 4,6

Gef. „ 25,9 „ 35,7 „ 5,2

Bei der Bewertung dieser Ergebnisse ist der amorphe Zustand der Substanz und ihre Hygroskopizität zu bedenken. Die Koordinationsverhältnisse bleiben noch ungeklärt, da die Molekulargröße unbekannt ist. Bemerkenswert war die Ätherlöslichkeit der Verbindung. 1,5 g dieses Salzes wurden in eine Grignard-Lösung aus 13 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 2 g Mg in 50 ccm

Äther eingetragen. Es erfolgte positive Reaktion, die aber ziemlich träge verlief und 0,2 g Rohbromid lieferte.

12. Chrom-o-acetophenolat, $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cr}_{1/3} \end{array} \right]$. Hier

waren die Versuche zuerst erfolglos. Zur Verwendung gelangte dabei ein amorphes Präparat, das durch Umsetzung von 5 g o-Oxyacetophenon mit 6 g Chromnitrat $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Alkohol bei längerem Sieden am Rückfluß erzielt worden war. Umfällung des braungrünen Produktes aus Chloroform mit Äther änderte nicht die Beschaffenheit. Bei Sublimationsversuchen i. V. zersetzte es sich. Der Cr-Gehalt entsprach obiger Formel. 0,1095 g über konz. Schwefelsäure i. V. gewichtskonstant getrocknete Substanz ergaben 0,0178 g Cr_2O_3 , ber. 11,37%, gef. 11,13% Cr.

Die weiteren Versuche galten zunächst der Darstellung eines gut definierten Chrom-o-acetophenolates. Wir fanden dabei, daß dieses sich u. a. in recht guter Ausbeute (50%) bildet, wenn man Hexamminchrombromid in einer wäßrig-methylalkoholischen Lösung lange mit etwas überschüssigem o-Oxyacetophenon erhitzt. Indessen waren diese Präparate auch bei Variation der Versuchsbedingungen analytisch nicht ganz befriedigend. Zum Ziele führte die Umsetzung mit wasserfreiem Chromacetat, wenn auch die Ausbeute nicht so günstig war. Folgende Vorschrift war am besten:

2,25 g Chromacetat (H_2O -frei) und 6 g o-Oxyacetophenon wurden in 150 ccm H_2O gelöst und 10 Stunden am Rückfluß im Ölbad auf 140° erhitzt. Alsdann wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, der Extrakt mit geschmolzenem CaCl_2 getrocknet, eingeengt und mit abs. Äther gefällt. Hierbei krystallisierte die Komplexverbindung langsam, innerhalb rund 2 Stdn. aus. Ausbeute 1,6 g = 25% d. Th.

0,0760, 0,0467 g Subst.: 0,0129, 0,0079 g Cr_2O_3 . — 3,150 mg Subst.: 7,256 mg CO_2 , 1,255 mg H_2O .

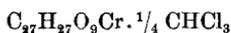
$\text{CrC}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_6$	Ber. Cr 11,38	C 63,05	H 4,64
	Gef. „ 11,58, 11,54	„ 62,82	„ 4,46

1 g dieser Substanz wurden in etwa 5 ccm abs. Äther suspendiert in eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung aus 1 g Mg und 6 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ in 30 ccm Äther eingetragen. Es trat allmählich Umsetzung

ein, die nach 3-tägigem Stehen bei Raumtemperatur im Dunkeln beendet war. Die braunrote Reaktionsmasse wurde dann in der üblichen Weise aufgearbeitet, wobei eine verhältnismäßig ansehnliche Menge von Phenylchromverbindungen erhalten werden konnte. Diese ergaben die typischen Reaktionen, waren aber bemerkenswerterweise halogenfrei.

13. Chrompäonolat, $[\text{CrC}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_9]$. Nach verschiedenen Versuchen, bei denen Chloropentamminchromchlorid, Chloro-aquotetramminchromsulfat, Hexamminchrombromid und das entsprechende Jodid mit Päonol in Wasser erhitzt wurden, erschien die Darstellung aus $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ am günstigsten. Es wurden 1,85 g Päonol zusammen mit einer Lösung von 1,2 g des Luteobromides in 45 ccm H_2O 1 Stunde lang gekocht und nach Zugabe von 8 ccm verd. 2 n-Essigsäure noch 1 Minute zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das braun-grüne Päonolat mit Chloroform ausgezogen und der Extrakt nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Zusatz von Kieselgur sowie etwa 10 Vol.-% Ligroin filtriert. Beim Stehen und vorsichtigem Zusatz von weiterem Ligroin krystallisierte die Komplexverbindung in reiner Form aus. Sie wurde nach dem Abfiltrieren mit Petroläther gewaschen und zunächst lufttrocken untersucht. Ausbeute 1 g. Schmelzpunkt (unkorr.) 270—271°.

3,605, 4,552, 3,294, 2,766, 3,882 mg Subst.: 7,469, 9,449, 6,823 mg CO_2 , 1,684, 2,024, 1,437 mg H_2O , 0,476, 0,625, 0,361, 0,515 mg Cr_2O_3 .



Ber.	C 56,6	H 4,8	Cr 9,0
Gef.	„ 56,5, 56,6, 56,5	„ 5,2, 5,0, 4,9,	„ 9,0, 8,9, 9,4, 9,1

Zwecks direkter Ermittlung des gebundenen Chloroforms wurde die Substanz bei 210—220° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was nach etwa 2 Stunden erreicht war. 3,985 mg Subst. verloren dabei 0,257 mg, das sind 6,5%, während für $\frac{1}{4} \text{CHCl}_3$ 5,2% berechnet waren.

Zur Sicherheit wurden auch Chlorbestimmungen durchgeführt. 3,182, 3,548 mg Subst. (ungetrocknet) ergaben 0,484 und 0,565 mg AgCl , das sind 3,8 bzw. 3,9% Cl, ber. 4,6% Cl.

Diese Werte deuten zusammen mit obiger Abnahme darauf hin, daß außer dem Chloroform noch wenig einer anderen flüchtigen Substanz in dem lufttrockenen Präparat enthalten war.

Die Elementaranalyse der bei 220° getrockneten Verbindung ergab folgendes Bild:

3,599, 3,180 mg Subst.: 7,785, 6,867 mg CO₂, 1,662, 1,514 mg H₂O.
C₂₇H₂₇O₉Cr Ber. C 59,2 H 5,5 Gef. C 59,0, 58,9 H 5,2, 5,3

0,65 g des Päonolates wurden in 10 ccm Äther suspendiert portionsweise in eine Grignard-Lösung aus 3 g Brombenzol und 0,5 g Magnesium in 15 ccm Äther eingetragen. Es entstand zuerst eine grüne Lösung, die bei weiterem Zusatz olivbraun wurde. Anfängliche Erwärmung zwang zur Kühlung. Im Verlauf von 8—10 Tagen wurde die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur tiefrotbraun und gleichzeitig schieden sich dunkle Krusten ab.

Die übliche Aufarbeitung lieferte einen orangefarbenen Chloroformextrakt, der eingeengt und mit Äther gefällt das bekannte Polyphenylchrombromid lieferte.

14. Chrom-1-Oxyanthrachinon, (C₁₄H₇O₃)₃Cr. Zur Darstellung wurden 10 g 1-Oxyanthrachinon in Aceton gelöst und mit 3 g Chromacetat-nitrat (vgl. unter Nr. 15) im gleichen Medium versetzt. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der Hauptteil des Acetons abdestilliert, darauf das Konzentrat zur Trockne gedampft, und der Rückstand schließlich im Soxhlet so lange mit Äther ausgezogen, bis dieser praktisch farblos ablief. Ausbeute 9 g.

0,2680 g hinterließen verascht 0,0280 g Cr₂O₃.
Ber. Cr 7,2 Gef. Cr 7,1

Ein Ansatz von 7 g des Präparates mit einer C₆H₅-MgBr-Lösung aus 3,6 g Mg, 24 g C₆H₅Br in 100 ccm Äther lieferte keine Spur von Organochromverbindungen.

15. Chromalizarin, (C₁₄H₇O₄)₃Cr wurde folgendermaßen bereitet: Aus 9 g Chromchloridhydrat mit Ammoniak in der Kälte frisch gefälltes Chromhydroxyd wurde nach längerem Dekantieren abgesaugt und feucht auf einem Tonteller abgepreßt. Darauf wurde es zur Hälfte in 1 Mol konz. NO₃H, zur anderen Hälfte in 6 Mol Eisessig aufgelöst. Die beiden Lösungen wurden vereinigt über Nacht stehen gelassen. Es krystallisierte das Chromacetat-nitrat von Liechti und Suida¹⁾ aus, das abgesaugt und über konz. H₂SO₄ getrocknet wurde.

¹⁾ Vgl. A. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3758 (1908).

Hiervon wurden 2,5 g in wenig Wasser gelöst und mit 10 g Alizarin und einem Überschuß von Ammoniak versetzt. Die entstehende rotviolette Lösung wurde so lange gekocht, bis sie völlig neutral geworden war. Dabei schied sich ein braunvioletter Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und zur Reinigung so lange am Soxhlet mit Äther ausgezogen, bis derselbe praktisch farblos ablief. Das reine Produkt wurde bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 8 g.

0,1880 g Chromalizarin ergaben 0,0188 g Cr_2O_3 .

Ber. Cr 6,95 Gef. Cr 6,82

7 g Chromalizarin wurden in eine Grignard-Lösung aus 3,6 g Mg und 24 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ in 100 ccm Äther eingetragen. Das Chromalizarin blieb unverändert auf dem Boden des Reaktionsgefäßes liegen. Auch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad erfolgte keine Bildung von Phenylchromverbindungen.

16. Chromchinizarin, $(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_3\text{Cr}$. Zur Darstellung wurden 10 g Chinizarin in Aceton mit 3 g Chromacetatnitrat, ebenfalls in Aceton gelöst, versetzt. Das Gemisch wurde mehrere Stunden auf dem H_2O -Bad erwärmt, wobei die Lösung braunrot wurde. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie beim Chrom-1-Oxyanthrachinon. Ausbeute 8 g.

0,3100 g hinterließen 0,0315 g Cr_2O_3 .

Ber. Cr 6,9 Gef. Cr 7,0

7 g Präparat + Grignard-Lösung aus 3,6 g Mg, 24 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ in 100 cm Äther blieben völlig unverändert.

17. Chromoxychinolin, $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3\text{Cr}$ wurde folgendermaßen bereitet: 12,5 g Chromchloridhydrat wurden in wenig Wasser mit 25 g Oxychinolin in 500 ccm 2 n-Essigsäure versetzt und auf dem H_2O -Bad erwärmt. Aus der zunächst dunkelrot werdenden Lösung schied sich ein braunroter Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. V. über konz. H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Ausbeute 12 g.

Das Chrom wurde durch vorsichtiges Erhitzen und nachträgliches Glühen bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

0,3978 g Subst. ergaben verascht 0,0607 g Cr_2O_3 .

Ber. Cr 10,7 Gef. Cr 10,5

In weiteren 0,0400 g des Präparates wurde das Oxychinolin als Dibromoxychinolin bestimmt, indem es mit Bromid-bromat-

Lösung versetzt und nach Hinzufügen von KJ mit Thiosulfat titriert wurde.

Verbraucht 10,15 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung nach Vorgabe von 20,00 ccm n/10-Bromid-bromat-Lösung. Oxychinolin ber. 89,2⁰/₀, gef. 89,3⁰/₀.

11 g Chromoxychinolin wurden in eine Grignard-Lösung aus 6 g Mg, 40 g C₆H₅Br in 180 ccm Äther eingetragen. Es erfolgte fast gar keine Erwärmung. Nach 24-stündigem Stehen bei 0° wurde ein Teil des Gemisches mit Eisschwefelsäure zersetzt, es waren jedoch keine Chromphenylverbindungen nachweisbar. Der zurückgebliebene Teil wurde erst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit der nötigen Menge Eisschwefelsäure zersetzt. Dieses Mal fiel der Versuch positiv aus, und es resultierten 2 g Rohbromid, das die üblichen Reaktionen auf Phenylchromverbindungen gab. Z. B. lieferte die alkoholische Lösung mit alkoholischer Mercurichloridlösung eine charakteristische gelbe Fällung, die am Licht unbeständig war.

18. Chromxanthogenat, [(C₂H₅OCS₂)₃Cr]. Verwandt wurde ein Präparat, das nach J. V. Dubsy¹⁾ aus Kaliumxanthogenat und Chromalaun hergestellt und aus Pyridin durch vorsichtiges Fällen mit Wasser kristallisiert worden war.

3 g der über konz. H₂SO₄ getrockneten Komplexverbindung wurden gelöst-suspendiert in 50 ccm Äther in eine Grignard-Lösung aus 21 g Mg, 94 g C₆H₅Br und 140 ccm Äther eingetragen; dabei mußte anfangs mit Eis gekühlt werden. Der Eintritt der Reaktion machte sich alsbald durch einen charakteristischen Farbwechsel von Blau nach Braun bemerkbar, doch mußte die Reaktionsmischung zur Erzielung völligen Umsatzes noch 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen werden. Die übliche Aufarbeitung ergab dann die gewohnte Mischung verschiedener Phenylchromverbindungen, allerdings in nur mäßiger Ausbeute. Der reichliche Überschuß an Phenylmagnesiumbromid erwies sich als unbedingt notwendig.

19. Chromglycin, Cr(NH₂.CH₂.CO₂)₃. Das Chromi-glycin wurde nach H. Ley²⁾ aus grünem, wasserhaltigem Chromchlorid und Glycin bereitet. Beide Substanzen wurden in wäßriger

¹⁾ J. prakt. Chem. 90, 118 (1914).

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 377 (1912).

Lösung unter allmählichem Zusatz von Natriumhydroxyd gekocht. Das sich abscheidende violette Salz wurde noch in der Hitze abfiltriert. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein weiterer Teil des violetten Salzes neben größeren roten Krystallen ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurden die schwereren roten Krystalle von den leichteren violetten durch Schlämmen mit Alkohol getrennt.

Von dem roten Chromi-glycin wurden 1,6 g in eine Grignard-Lösung aus 2 g Mg, 13 g C_6H_5Br und 50 ccm Äther eingetragen. Eine Reaktion erfolgte nicht. Noch nach 14 Tagen war das Chromi-glycin vollkommen unverändert.

20. Chromalanin, $Cr[NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2]_3$. Das Präparat wurde nach H. Ley¹⁾ in analoger Weise wie das Chromi-glycin erhalten. Die Umsetzung von Chromchlorid, α -Alanin und Natronlauge wurde in möglichst konz. Lösung vorgenommen. Beim Erkalten krystallisierte das rote Chromi-alanin aus.

0,5 g hiervon reagierten mit einer Grignard-Lösung aus 0,5 g Mg, 3 g C_6H_5Br und 12 ccm Äther abs. nicht. Die nach 7-tägigem Stehen (bei 20°) erfolgte Zersetzung (1 ccm H_2SO_4 + Eis) bewies die völlige Passivität des Chromi-alanins gegen Grignard-Reagens.

Für die wertvolle Mitarbeit bei diesen Versuchen sage ich Frau Dr. H. Bär-Woltereck und Dr. J. Markowitsch-Burawoy sowie den Herren Dr. W. Just, Fr. Wagner und G. Bähr meinen besten Dank.

¹⁾ a. a. O.