

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

## Umsetzungen von Äthern mit Chrom-(II)-haloiden

Von **Fr. Hein** und **H. Kraft**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1939)

Zusammen mit H. Farl und H. Bär konnte der eine von uns zeigen, daß das reaktionsfähige Chlorid und das ebenso aktive Bromid des zweiwertigen Chroms mit Diäthyläther unter Zersetzung des Äthers reagieren und dabei z. T. farbige Lösungen bilden<sup>1)</sup>. Dieser Vorgang wurde genauer untersucht und gefunden, daß das Chrom-(II)-salz am Sauerstoff des Äthers angreift unter Übergang des Chroms von der 2- zur 3-wertigen Stufe.



Die Verbindung  $\text{CrX}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  — man könnte sie mit den wasserlöslichen basischen Salzen  $\text{CrX}_2\text{OH}$  vergleichen — ist in Äther löslich. Farl hat versucht, durch Verdunsten des Äthers diese Chromverbindungen in analysenfähiger Form zu fassen, er erhielt aber nur gelatineähnliche, amorphe Massen, die sich sehr schnell veränderten. Dagegen gelang es, durch Zusatz von Aminen, z. B. durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung, charakteristische Komplexsalze herzustellen. Auf diese Weise war es möglich, die Chromverbindung quantitativ auszufällen und in Komplexe von z. B. der Form



überzuführen.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen sollte es nun sein, festzustellen, ob auch andere Äther mit den Chrom-(II)-

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1418 (1930).

halogeniden reagieren, um so bei geeigneter Wahl der Äther eventuell weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus der Umsetzung zu gewinnen. Aus diesen Überlegungen heraus sind, aufbauend auf den Farlschen Ergebnissen, die folgenden Untersuchungen entstanden, die speziell die Einwirkung von Chrom-(II)-haloiden auf Dioxan, Benzyläthyläther und Methyläther zum Gegenstand hatten.

Es sei ausdrücklich betont, daß im Rahmen dieser Arbeit die anorganischen Reaktionsprodukte und ihre Komplexderivate im Vordergrund des Interesses standen; demgemäß befaßten wir uns nicht mit den mutmaßlich gleichzeitig entstehenden Kohlenwasserstoffen, zumal im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit organischer Radikale der Art, wie sie hier intermediär auftreten können, komplizierte Gemische zu erwarten waren, deren Aufbereitung besondere Methoden erfordert hätten.

## I. Allgemeiner Teil

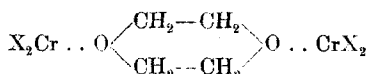
### a) Einwirkung von Chrom-(II)-haloiden auf Dioxan

Das Chrom-(II)-salz wurde in ganz analoger Weise, wie es Farl<sup>1)</sup> für den Äthyläther beschrieb, mit Dioxan unter sorgfältigem Ausschluß von Luft angesetzt und einige Tage stehen gelassen. Das Dioxan nahm bald, je nachdem, ob das Chlorid oder Bromid zur Verwendung kam, eine olivgrüne bzw. rötlich-braune Färbung an, die sich allmählich mehr und mehr vertiefte. Hierbei schien nach einiger Zeit ein gewisser Sättigungsgrad erreicht zu werden.

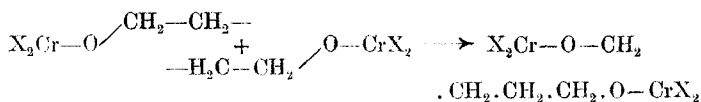
Wie verläuft nun hier die Reaktion? Nach Farls Beobachtungen wird der Äther vom Chrom-(II)-halogenid am Sauerstoff unter Bildung von Alkoholat und Kohlenwasserstoff angegriffen. Das Chrom geht hierbei von der 2- in die 3-wertige Stufe über. Analog wird sich die Umsetzung beim Dioxan abspielen. Dieses ist nun ein Äther von ringförmiger Struktur. Infolgedessen liegt hier die Angelegenheit etwas komplizierter, zumal das Dioxan im Gegensatz zum Äthyläther zwei Sauerstoffatome aufweist und darum verschiedene Reaktionsmöglichkeiten offen läßt. Auch hier ist anzunehmen, daß das Chrom-(II)-salz mit dem Sauerstoff in Wechselwirkung tritt, wobei wahr-

<sup>1)</sup> H. Farl, Diss. Leipzig 1929, S. 8.

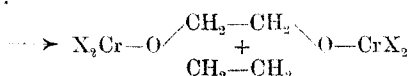
scheinlich primär eine Dioxan-Komplexverbindung beistehender Konstitution entstehen wird.



Diese Zwischenverbindung scheint sich sehr rasch zu zersetzen, wobei der Ring aufgespalten wird; dieses könnte auf zwei verschiedene Arten geschehen. Einerseits könnte über die Zwischenstufe von freiem, nur an Chrom-(II)-haloid gebundenen Radikalen ein Tetramethylenglykolat entstehen:



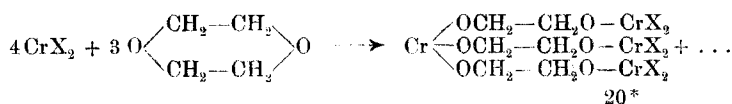
Bei dieser Reaktion würde also das ganze Dioxanmolekül für die Bildung des Alkoholates in Anspruch genommen werden, ohne daß als Nebenprodukt ein Kohlenwasserstoff auftreten könnte. Es zeigte sich jedoch, daß die Umsetzung nicht in diesem Sinne verläuft. Die Tatsache, daß bei der Oxydation des fraglichen Glykols mit Salpetersäure nicht Bernsteinsäure, wie es beim Tetramethylenglykol hätte der Fall sein müssen, sondern nur Oxalsäure entstand, stützt vielmehr folgenden Reaktionsverlauf:



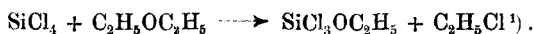
Der Ring wird aufgespalten unter gleichzeitiger Entstehung von Äthylenglykolat und Äthylen bzw. dessen Polymerisationsprodukten.

Bei einer Umsetzung im Sinne dieser Formulierung muß ein konstantes Verhältnis Chrom : Halogen = 1 : 2 auftreten. Jedoch sind häufig analytisch sehr beträchtliche Abweichungen nach oben festgestellt worden. Hieraus folgt, daß neben dieser Reaktion noch eine weitere verläuft, die zu einem halogenärmeren Produkt führt. Dafür bestehen wiederum verschiedene Möglichkeiten.

Einmal könnte eine Umsetzung folgender Art stattfinden



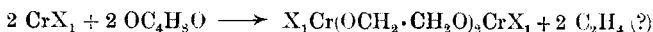
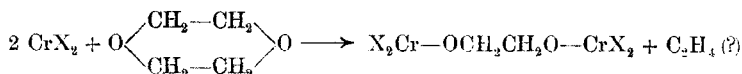
Der Vorgang wäre nicht ohne Parallele. So reagieren Silicium- und Titantetrachlorid mit Äther in gewissem Grade ähnlich; z. B.:



Auch Bortrichlorid reagiert mit Äther<sup>2)</sup>. Hier gelang es sogar unter Kühlung zuerst eine Molekülverbindung zu fassen, die erst beim Erwärmen auf etwa 80° Chloräthyl abspaltet und in Dichlorboräthylat übergeht. An und für sich wäre eine ähnliche Reaktion beim Chrom-(II)-haloid nicht undenkbar, wenn auch ein weitgehender Unterschied zwischen diesem einerseits und Silicium-, Titantetrachlorid sowie Bortrichlorid andererseits besteht. Während nämlich das Chrom-(II)-haloid eine Verbindung von Salzcharakter ist, sind die Chloride des Siliciums, Titans und Bors als Säurechloride von allerdings sehr schwachen Säuren aufzufassen. Infolgedessen wird auch vermutlich beim Chrom-(II)-haloid eine Reaktion im Sinne der obigen Formulierung viel schwerer durchführbar sein.

Wahrscheinlicher ist es, daß das Auftreten halogenärmerer Reaktionsprodukte von der Zubereitung des Chrom-(II)-haloides bedingt wird. Bereits Farl hatte die Beobachtung gemacht, daß bei hinreichend langer Einwirkung von Wasserstoff auf Chrom-(III)-chlorid die Chrom-(II)-Stufe nicht nur quantitativ erreicht, sondern sogar erheblich unterschritten wurde<sup>3)</sup>. Bei der Deutung wurde die Möglichkeit von Chrom-(I)-chlorid-Beimengungen erwogen, zumal durch andere Versuche die Existenz von Chrom-(I)-verbindungen wahrscheinlich geworden war.

Bei dieser Sachlage könnten folgende Reaktionen in beliebigem Verhältnis nebeneinander verlaufen sein, je nach dem Grade der Beimengung vom Chrom-(I)-haloid.



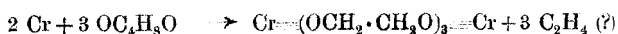
Jedoch vermochten die analytischen Ergebnisse auch diese Formulierung nicht zu bestätigen. Vielmehr scheint es, als

<sup>1)</sup> Kipping, J. chem. Soc. London 1927, 2734; Bedson, Liebigs Ann. Chem. 180, 236 (1876).

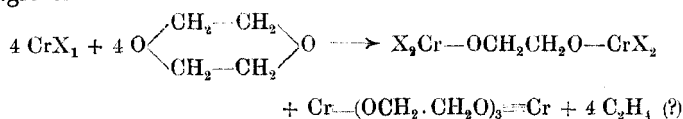
<sup>2)</sup> E. Wiberg u. Sütterlin, Z. anorg. allg. Chem. 202, 22 (1931).

<sup>3)</sup> Vgl. auch Moberg, J. prakt. Chem. 44, 322 (1848).

ob in der Nebenreaktion folgender Verlauf angenommen werden muß:



Dem Chrom-(II)-salz wäre demnach also scheinbar metallisches Chrom beigeengt. Seine Entstehung wäre auch einzusehen. Unter dem Einfluß der hohen Temperatur (knapp 600°) könnte primär auftretendes Chrom-(I)-salz unter Disproportionierung in Chrom-(II)-haloid und freies Chrom zerlegt worden sein. Dieses Metall könnte unter Umständen, da es offenbar in feinverteilter Form vorliegen wird, eine so beträchtliche Reaktionsfähigkeit besitzen, daß sogar Äther dadurch zersetzt werden. Das freie Chrom müßte aber, nach den analytischen Ergebnissen z. T. in recht beträchtlichen Mengen vorhanden sein, und darum müßte das Chrom-(II)-salz eine dunkelgraue, fast schwarze Farbe haben. Dieses war jedoch nie der Fall; das Salz war höchstens etwas graustichig. Und so bleibt nur die Annahme übrig, daß das Chrom-(II)-haloid als Fremdbestandteil in erster Linie Chrom-(I)-haloid, möglicherweise als Verbindung  $\text{CrX}$ ,  $\text{CrX}_2$  enthält. Dieses Chrom-(I)-salz scheint nun mit dem Äther unter Disproportionierung folgendermaßen zu reagieren:



Wie aus den analytischen Angaben im experimentellen Teil hervorgeht, war das Verhältnis von Chrom zu Halogen sehr wechselhaft. Hierfür gibt es eine einfache Erklärung: Bei der Darstellung des Chrom-(II)-chlorides wurde das Chrom-(III)-salz in einem wagrechten Rohr (aus Quarz oder schwer schmelzbarem Glas) im elektrischen Röhrenofen unter Wasserstoff erhitzt. Naturgemäß ist die Erwärmung in der Mitte des Ofens stärker als an den Enden, da dort, trotz sorgfältiger Abschirmung, nicht unbeträchtliche Wärmemengen durch Strahlung verloren gehen. Infolgedessen ist auch die Reduktionswirkung des Wasserstoffes in der Mitte des Rohres größer. Die Folge ist ein stärkerer Gehalt an Chrom-(I)-salz und vielleicht auch an geringen Mengen feinverteilten Metalls in den

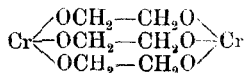
mittleren Partien. Das Gemisch von Chrom-(II)- und -(I)-haloid ist demnach nicht homogen.

Um die Verbindungen, die bei den Umsetzungen mit Chrom-(II)-salz und Dioxan auftraten, besser fassen zu können, wurden die filtrierten, intensiv farbigen Lösungen mit trockenem Ammoniak behandelt. Hierbei bildeten sich Komplexverbindungen, die den von Farl dargestellten vielfach entsprachen und ebenfalls im Äther unlöslich waren. Aus ihrer Untersuchung konnten die Folgerungen gezogen werden, die zu den Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus geführt hatten.

Hauptsächlich entstand ein Salz von folgender Struktur:



Ihm war häufig je nach dem Reinheitsgrade des verwandten Chrom-(II)-halogenides, eine halogen- und ammoniakfreie Verbindung beigemischt.



Ihre Entstehung war durch die Formulierung (S. 289) schon klargelegt worden. Offenbar wird sie durch Ammoniak ebenfalls in eine komplexe Verbindung überführt und in dieser Form ausgefällt. Bei der Trocknung i. V. bis zur Gewichtskonstanz wird dann dieses Ammoniak wieder abgegeben. Für eine solche Auffassung spricht auch das an späterer Stelle zu erwähnende Paraphenyldiamin-Komplexsalz, welches ebenfalls eine halogenfreie Verbindung enthält. Diese war aber nicht frei von Amin, sondern es zeigte sich, daß sie wie der Hauptbestandteil 1 Molekül Paraphenyldiamin auf 1 Atom Chrom enthält. Im Unterschied zum Ammoniak wurde das Diamin bei der Vakuumbehandlung nicht abgegeben, was auf den Mangel an Flüchtigkeit zurückzuführen ist.

Die Ammoniak-Komplexverbindungen enthielten noch in vielen Fällen Krystalläther gebunden.

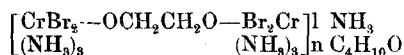
Wie bei den Umsetzungen von Chrom-(II)-halogeniden mit Benzyläthyläther gefunden wurde, trat als Krystalläther immer Äthyläther auf, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß die Präparate längere Zeit mit abs. Äther gewaschen werden mußten. Wahrscheinlich wird der ursprünglich gebundene Benzyläthyläther bei der andauernden Einwirkung des Äthyl-

äthers durch diesen verdrängt. Ob nun beim Dioxan analoge Verhältnisse vorliegen, ist nach den Analysenresultaten nicht immer klar zu beurteilen. Darum soll auch auf eine eindeutige Festlegung auf Dioxan oder Äthyläther verzichtet werden. Indessen deuten eine Anzahl Analysen darauf hin, daß auch hier der Äthyläther als Krystalläther fungiert.

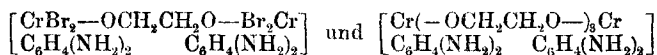
Die Menge des fixierten Krystalläthers war nicht einheitlich. Mehrfach wurde 1 Mol Äther, bezogen auf 1 Molekül Salz gefunden. In den meisten Fällen jedoch enthielten die Präparate nur einen Bruchteil dieser Äthermenge. Auch ist gelegentlich krystallätherfreies Salz dargestellt worden. Worauf diese Verschiedenheit der Krystallätherbindung beruht, bedarf noch der Klärung.

Eine weitere Tatsache verdient besonderer Erwähnung. Bei den komplexen Bromverbindungen hatten die Analysen gezeigt, daß im Gegensatz zu den Chloriden mehr Ammoniak gebunden wurde. Diese Ammoniakmenge war oft verschieden und so locker gebunden, daß an eine Bindung als Krystallammoniak gedacht werden kann.

Mehrfach hob sich dabei eine Substanz heraus, die 7 Moleküle Ammoniak auf 1 Molekül Chromhalogenlykolat enthielt.



Weitere Komplexsalze wurden speziell bei den Bromiden dargestellt, indem wie schon erwähnt, statt Ammoniak Paraphenyldiamin als Fällungsmittel verwandt wurde. Jedoch waren diese Verbindungen, im Gegensatz zu den Ammoniak-Komplexsalzen nicht ganz unlöslich im Äther. Nach den analytischen Ergebnissen wurde, wie gesagt, immer auf ein Chrom 1 Molekül Paraphenyldiamin aufgenommen. Es ergab sich demnach ein Gemisch folgender Verbindungen:



Die Analysen derartiger Präparate lieferten gelegentlich für Brom auffallend niedrige Werte — einmal war sogar ein Verhältnis

$$\text{Cr} : \text{Br} = 1,06$$

festgestellt worden.

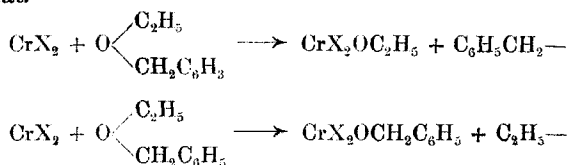
Diese Erscheinung, die sonst bei weitem nicht in solchem Ausmaße beobachtet wurde, läßt sich folgendermaßen erklären: Bei der Fällung mit Paraphenylendiamin tritt eine Differenzierung ein, da das Komplexsalzgemisch nicht ganz unlöslich in der Fällungslösung ist. Die Abweichungen der Bromwerte kommen nun dadurch zustande, daß die halogenfreie Verbindung, weil schwerer löslich, zuerst ausfällt; erst danach kommt es zu einer, allerdings nicht quantitativen Ausfällung des normalen Salzes.

Beide Komplexverbindungen enthielten wieder Krystalläther.

#### b) Reaktionen von Chrom-(II)-halogeniden mit Benzyläthyläther

Das Chrom-(II)-salz wurde, wie beim Dioxan, unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit Benzyläthyläther angesetzt, wobei sich dieser, je nachdem, ob das Chlorid oder Bromid zur Verwendung kam, olivgrün, resp. rotbraun färbte.

Auch hier greift das Chrom-(II)-haloid am Sauerstoff an, jedoch können dabei mit Rücksicht darauf, daß der Benzyläthyläther ein gemischter Äther ist, 2 verschiedene Alkoholate auftreten. Dieses ist auch tatsächlich der Fall. Neben Äthylat entsteht, allerdings in nur ganz untergeordnetem Grade, das Benzylat.



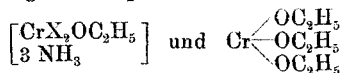
Die intermediär auftretenden Radikale wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$  polymerisieren sich zweifellos zu Kohlenwasserstoffen mannigfacher Art, wofür insbesondere die Beobachtungen beim Dibenzyläther sprechen, wo stets komplizierte teils klebrige, teils wachsartige, d. h. hochpolymere Produkte beobachtet wurden.

Das hier verwandte Chrom-(II)-salz war gleichfalls mit Chrom-(I)-haloid durchsetzt, wodurch wiederum eine Nebenreaktion verursacht wurde, in der, ganz analog wie beim Dioxan,



ein halogenfreies Produkt, in der Hauptsache Chromäthylat, entstand.

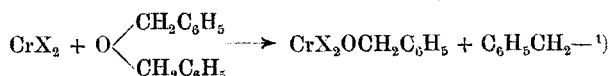
Durch Einleiten von Ammoniak in die farbigen Ätherlösungen wurden letzten Endes wieder lilafarbene Fällungen erzielt, die in ihrer Zusammensetzung den bisher dargestellten Komplexverbindungen entsprechen.



Die Verbindungen enthielten zudem noch gebundenen Äthyläther. Bemerkenswert erscheint, daß auch hier in einem Falle, nämlich beim komplexen Bromid, das Auftreten von Krystallammoniak beobachtet worden ist.

### c) Umsetzungen von Chrom-(II)-halogeniden mit Dibenzyläther

Benzyläther hatte mit Chrom-(II)-haloiden reagiert, indem hauptsächlich das Äthylat und in untergeordnetem Grade das Benzylat entstand. Es sollte nun versucht werden, auch das reine Benzylat darzustellen. Darum interessierte es, ob das Chrom-(II)-salz auch mit dem hochsiedenden, symmetrischen Dibenzyläther reagieren würde. In der Tat trat Reaktion ein. In Analogie zu dem Vorhergehenden wird die Umsetzung nach folgender Formulierung verlaufen sein:



Da das Chrom-(II)-halogenid dieselben Beimengungen an Chrom-(I)-salz wie zuvor enthielt, so mußte auch die analoge Nebenreaktion wie bei den anderen Äthern eingetreten sein.

An und für sich ist ein einfacher Reaktionsverlauf zu erwarten, zumal es sich um Umsetzungen mit einem symmetrischen Äther handelt.

Beim Einwirken von trockenem Ammoniak bildeten sich wieder komplexe Fällungen, die in trockenem Zustande dasselbe Aussehen, wie die schon beschriebenen, zeigten. Die

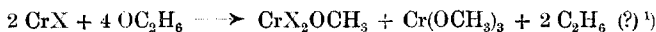
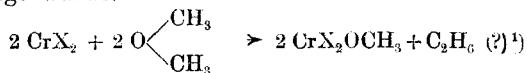
<sup>1)</sup> Dibenzyl wurde durch den Geruch festgestellt; in Substanz war es nicht faßbar, wahrscheinlich weil daneben viele andere Polymerisationsprodukte des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$  auftraten.

Analyse dieser Salze stieß jedoch auf große Schwierigkeiten, da beim Lösen im Wasser, auch nach Säurezusatz, gelblich-braune, öfters auch grünliche Massen von schmieriger, klebriger Beschaffenheit ungelöst blieben. Diese Verunreinigung haftete allen Präparaten an, obgleich diese unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen hergestellt waren, und verhinderte, daß die Analysen brauchbare und eindeutige Resultate lieferten. Die obige Betrachtung über den Reaktionsmechanismus stützt sich daher lediglich auf Analogieschlüsse.

#### d) Einwirkung von Chrom-(II)-halogeniden auf Methyläther

Methyläther ist bei Zimmertemperatur gasförmig (Sdp. 25°); diesem Umstand mußte das Arbeitsverfahren zur Darstellung der Chromsalzlösungen angepaßt werden. Während sonst die Umsetzung bei Zimmertemperatur erfolgten, wurde hier in einer Spezialapparatur unter starker Kühlung (—50—60°) gearbeitet. Selbstverständlich wurde auch auf Ausschluß der Luft und Feuchtigkeit geachtet. Im Gegensatz zum Äthyläther und den anderen untersuchten Äthern, bei denen die Umsetzung langsam erfolgte, trat hier schon nach einigen Minuten eine Reaktion ein, die sich durch intensive Grünfärbung des Methyläthers beim Chrom-(II)-chlorid und Braunfärbung bei der Einwirkung des Chrom-(II)-bromides bemerkbar machte.

Im Hinblick auf den symmetrischen Bau des Methyläthers war ein einfaches Reaktionsbild zu erwarten, das nur durch die komplexe Beschaffenheit des Chromsalzes etwas beeinträchtigt wurde.

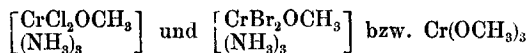


Diese beiden Umsetzungen verlaufen wiederum in variablen Verhältnissen je nach dem Grade der Verunreinigung des verwandten Chrom-(II)-halogenides durch Chrom-(I)-salz.

Durch längeres Behandeln mit trockenem Ammoniak, welches sich bei den angewandten Arbeitsbedigungen ebenfalls

<sup>1)</sup> Die Reaktionen wurden nur der Einfachheit halber mit  $\text{C}_2\text{H}_6$  formuliert.

verflüssigte und sich in jedem Verhältnis mit dem Äther mischte, wurden gleichfalls Fällungen erzielt, die zumeist ein Gemisch der entsprechenden Komplexverbindungen darstellten.



Außerdem enthielten sie noch vielfach Methyläther und auch Krystallammoniak gebunden.

#### e) Verhalten von Chrom-(II)-chlorid zu anderen Äthern

Ein Versuch mit  $\beta$ -Chlordiäthyläther zeigte, daß keine nennenswerte Einwirkung von Chrom-(II)-chlorid eintrat. Anscheinend bewirkte die Halogensubstitution in  $\beta$ -Stellung eine derartige Kräfteverschiebung, daß die Bindung am Sauerstoffatom fester und damit eine Zersetzung des Äthers durch Chrom-(II)-haloid wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur praktisch verhindert wird.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei aromatischen Äthern, wie Anisol, Phenetol, sowie Diphenyl- und Dinaphthyläther gemacht. Alle diese Äther reagieren, ebenso wie der hydroaromatische Äther Cineol, nicht mit Chrom-(II)-salzen. Es ist zweifellos, daß dieses passive Verhalten vornehmlich durch die unmittelbare Bindung aromatischer Gruppen an den Äther-Sauerstoff bedingt wird.

Bei den ringförmigen Äthern vom Furfurantyp, von denen allerdings nur das Methylfurfuran zur Verfügung stand, interessierte die Frage, ob sie ebenso wie das gleichfalls ringförmige Dioxan mit Chrom-(II)-chlorid reagieren könnten. In der Tat war auch hier eine Einwirkung zu erkennen. Indessen wurde auf eine Weiterführung der Untersuchungen verzichtet, weil hier nur die prinzipielle Möglichkeit einer Reaktion von Interesse war.

Beim Furfurol, das gleichfalls sehr prompt reagiert, kommt wohl noch die gesteigerte Reaktionsfähigkeit durch die Anwesenheit der Aldehydgruppe hinzu.

#### f) Gemeinsame Eigenschaften der dargestellten Komplexverbindungen

Die gesamten Verbindungen, die in den vorhergehenden Abschnitten erörtert worden waren, zeigten Eigentümlichkeiten, die eine gemeinsame Betrachtung gestatten.

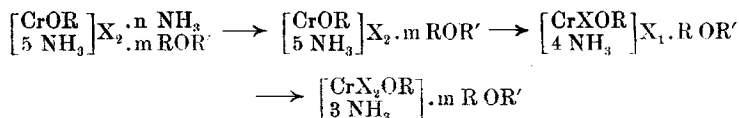
Schon bei der Darstellung ließen sich Übereinstimmungen erkennen; so entstand beim Einleiten von Ammoniak in die Ätherlösungen stets zuerst ein flockiger, grünlicher Niederschlag, der in Form und Farbe dem Chromhydroxyd vergleichbar war. Bei fortgesetzter Behandlung mit Ammoniak ging dann in allen Fällen die Farbe schließlich ins Rötlichviolette über, wobei allerdings eine gewisse Abhängigkeit der Farbtiefe vom Brechungsvermögen des jeweiligen Äthers zu erkennen war. Beim Äthyläther war die Fällung am hellsten, beim Dibenzyläther und Benzyläthyläther am dunkelsten. In den meisten Fällen schien der Niederschlag amorph zu sein, jedenfalls war auch unter dem Mikroskop keine Krystallform zu erkennen. Oft nahm die Fällung eine klebrige Beschaffenheit an, so immer im Methyläther, meistens im Dibenzyläther und auch oft im Benzyläthyläther; dagegen nie in der Dioxan- und der Äthyläther-Reihe. Bei den Fällungen in Methyläther ließ sich diese Erscheinung ungezwungen erklären. Es zeigte sich, daß bei den tiefen, hier erforderlichen Temperaturen die Komplexsalze mit dem flüssigen Ammoniak und Äther eine besondere, liquide Phase bildeten, was dann in gesonderten Versuchen auch für alle übrigen Verbindungen nachgewiesen werden konnte. Speziell die Chromdihalogenäthylat-Ammoniakate, die bei Zimmertemperatur stets in schön lockerer und hellfarbener Form ausfielen, nahmen bei  $-50-60^{\circ}$  unter Zuleitung von Ammoniak die gleiche, zähe Beschaffenheit wie die Methylatkomplexe an.

Dieser Zustand war auch oberhalb der Siedepunkte von Ammoniak und Äthyläther relativ stabil, wie aus dem Verhalten des Methylates geschlossen werden konnte. Das liquide Produkt zeigte nämlich noch ziemlich lange nach dem Absieden des klaren, farblosen Ammoniak-Methyläther-Gemisches lebhaftes Aufquellen und Spratzen, also bei verhältnismäßig hohen Temperaturen Entweichen von gasförmigen Produkten, die sehr wahrscheinlich aus Ammoniak und Methyläther bestanden.

Bei dem hochsiedenden und dickflüssigen Dibenzyläther (und auch Benzyläthyläther, war die Haltbarkeit der flüssigen Komplexphase immerhin so groß, daß dieser Zustand selbst bei Zimmertemperatur noch bestand und sich erst nach wiederholter Behandlung mit Äthyläther verlor.

Die frischbereiteten Salze waren, wie gesagt, durchweg von hellrot-violettem Aussehen, nachdem sie durch ausgiebiges Waschen mit abs. Äthyläther vom anhaftenden Lösungsäther befreit waren. Eine Ausnahme bildeten die Salze, die aus den soeben geschilderten, liquiden Zwischenphasen erhalten wurden. Diese waren fast schwarz und von spröder krustiger Beschaffenheit. Die wäßrigen Lösungen aller Komplexe waren anfangs rötlich-violett bis weinrot und zeigten, wie auch die frischbereiteten, lufttrockenen Salze, leichten Geruch nach Ammoniak.

Mit Silbernitrat gaben sie weitaus in den meisten Fällen eine sofortige Ausflockung von Halogensilber, ein Beweis, daß das Halogen ionogen gebunden war. Wurden die Salze aber i. V. über Schwefelsäure gewichtskonstant gemacht, so blieb bemerkenswerterweise in wäßriger Lösung auf Zusatz von Silbernitrat die Ausflockung von Halogensilber fast immer aus. Vielfach wurde nicht einmal eine leichte Trübung beobachtet. Das Halogen mußte demnach während der Behandlung über Schwefelsäure in den Komplexkern eingetreten sein. Erst nach dem Ansäuern trat hier eine sofortige Fällung von Halogensilber ein. Man kann sich die Veränderungen i. V. über Schwefelsäure folgendermaßen verständlich machen:



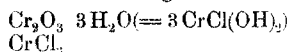
Die Formulierung trägt unter anderem der Tatsache Rechnung, daß die frischbereiteten Salze offenbar noch Krystallammoniak locker gebunden enthielten; denn sie rochen, wie gesagt, deutlich danach. Indessen war nicht festzustellen, welcher Zahlenwert dem  $n$  entsprach. Das Krystallammoniak wurde nun sehr leicht abgegeben, und so ist es nicht weiter erstaunlich, wenn die Lösung von ganz frisch zubereitetem Salz mit Silbernitrat unter Umständen keine Fällung von Halogensilber zeigte. Dann wurde eben beim Auflösen des Salzes in Wasser schon soviel Ammoniak verfügbar, daß dieses zur Entstehung des leicht löslichen Komplexsalzes  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$  ausreichte.

Nach etwa halbtägigem Stehen i. V. über Schwefelsäure verlor sich der Geruch nach Ammoniak, ohne das gleichzeitig Gewichtskonstanz eintrat. Es war nur das Krystallammoniak abgespalten. Die Wanderung des ionogen gebundenen Halogens in den Komplex unter Verdrängung weiteren Ammoniaks ging langsam vor sich. Außerdem enthielten die Salze auch locker gebundenen Krystalläther, der rasch, meist bis zu einer gewissen Restmenge, beim Stehen i. V. über Schwefelsäure abgegeben wurde.

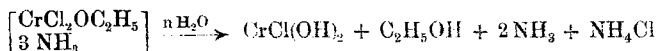
Erwärmt man die wäßrigen, nicht angesäuerten Lösungen dieser Salze vorsichtig, so schlägt ihre Farbe allmählich von Violetrot bis Dunkelweinrot nach Dunkelgrün um, und die Lösung erstarrt bei genügender Konzentration nach kurzer Zeit gallertartig. Eine solche Erscheinung ist bereits bekannt.

Schon mit Fr. Bär<sup>1)</sup> wurde die Gelatinierung speziell bei den Äthylaten beobachtet und gefunden, daß die Gallerte aus Chromhydroxyd bestand.

Ferner beschreibt Schiff<sup>2)</sup> Gallertbildung bei einem basischen Salz der Zusammensetzung



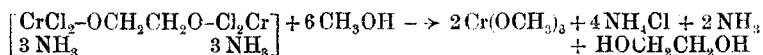
Die Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen den soeben geschilderten. In der Tat wäre auch hier die Bildung eines basischen Salzes denkbar, wie am Beispiel des Äthylates gezeigt werden soll.



Noch eine weitere Eigentümlichkeit der Komplexsalze verdient hervorgehoben zu werden. Sie ist speziell beim Tetrachlor-dichromhexamminglykolat gefunden worden, ist aber sicherlich auch bei den anderen Salzen vorhanden. Läßt man längere Zeit Methylalkohol auf das Präparat einwirken, so tritt Alkoholyse ein. Hierbei wird, allem Anschein nach, sogar der Glykolrest durch die Methoxylgruppe ersetzt. Auch mit Äthylalkohol findet eine derartige Umsetzung statt, jedoch verläuft hier der Vorgang weit langsamer.

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **63a**, 1421 (1930); H. Bär, Inaug.-Diss. Leipzig 1930, S. 24—25. — Vgl auch Kolloid.-Z. **57**, 47 (1931).

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **124**, 172 (1862).



Das hierbei entstehende Chrommethylat erinnert in seinem Aussehen an Chromihydroxyd. Es ist ebenfalls graugrün und in Wasser unlöslich<sup>1)</sup>.

## II. Experimenteller Teil

### a) Einwirkung von Chrom-(II)-haloiden auf Dioxan

Ausgegangen wurde vom technischen Dioxan. Dieses wurde in einen Kolonnenapparat der Destillation unterzogen, nachdem es erst einige Zeit über Chlorcalcium zwecks Trocknung gestanden hatte. Aufgefangen wurde zunächst die Fraktion, die bei 98—101° überging. Hierauf wurde der sehr umfangreiche Vorlauf mit dem Nachlauf vereinigt und abermals destilliert, wobei wiederum eine beträchtliche Menge bei 98—101° aufgefange werden konnte. Diese Fraktion wurde mit der ersten vereinigt und das Gemisch so lange mit Natriumdraht in Abständen von je 24 Stunden beschickt, bis das Metall nicht mehr angegriffen wurde. Das so vorgereinigte Dioxan wurde filtriert und nochmals destilliert, wobei das Produkt nunmehr einen einheitlichen Sdp. von 100,5° zeigte und ohne nennenswerten Vor- und Nachlauf überging. In dieses Dioxan wurde nochmals Natriumdraht gepreßt, der sich aber nicht mehr veränderte. Nach etwa 3-tägigem Stehen kam da gereinigtes Produkt zur Verwendung.

In eine gutschließende Flasche mit eingeschlifftem Glasstöpsel, die ein Fassungsvermögen von 200—300 ccm besaß, wurde gereinigtes Dioxan gefüllt. Unter ständigem Hindurchperlen von reinem Stickstoff wurde dann das Chrom-(II)-salz hinzugegeben. Das Dioxan nahm schon bald nach dem Ansetzen in der Umgebung des Chrom-(II)-haloides eine leichte Färbung an, die sich allmählich vertiefte. Nach wiederholtem Umschütteln, das in Abständen von halben Tagen erfolgte, wurde die intensiv-farbige Lösung von unverändertem Chrom-

<sup>1)</sup> Hiernach ist das Chrommethylat nicht ohne weiteres befähigt, mit Alkohol komplexe Lösungen zu bilden; andererseits scheint es in mehreren Modifikationen zu existieren, die sich erheblich in ihrer Löslichkeit unterscheiden.

(II)-salz abfiltriert, indem sie durch einen Heber *H* (vgl. Abb. 1) mittels Stickstoff auf eine Fritte gedrückt wurde. Zur Beschleunigung der Filtration wurde gleichzeitig auf der Filtratseite mit der erforderlichen Vorsicht Unterdruck angewandt. Die ganze Operation wurde unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ausgeführt. Darum war vor der Filtration durch die ganze Anlage eine Zeitlang Stickstoff geleitet worden. Nach Verdrängung der Luft, was nach etwa 1 Stunde der Fall war, wurde die Flasche *d*, in der die Umsetzung erfolgte, mit eingeschaltet und darauf die Filtration durchgeführt. War die gesamte Flüssigkeit in die Flasche *c* übergegangen, so wurde der Hahn *f* gegen die Filtrieranlage geschlossen und das geringe Vakuum von *d* aus durch Stickstoff aufgehoben.

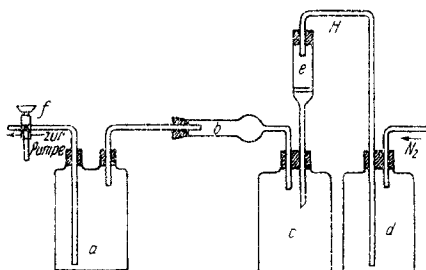


Abb. 1. Filtration der  $\text{CrX}_2\text{OR}$ -Lösungen unter Luftausschluß

Nach erfolgter Filtration und Aufhebung des Vakuums wurde die Flasche *c*, in der sich das Filtrat befand, abgenommen. In die Flüssigkeit wurde alsbald ein lebhafter Strom von reinem, trockenem Ammoniak eingeleitet<sup>1)</sup>. Hierbei bildete sich, wie in der Betrachtung über die gemeinsamen Eigenschaften der Salze beschrieben wurde, schließlich ein Komplexsalz von sehr instabilem Charakter. Dieses wurde abfiltriert, mit abs. Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure gewichtskonstant gemacht. Die letzte Operation nahm im allgemeinen mindestens 1 Woche in Anspruch. War genug Sub-

<sup>1)</sup> Die Reinigung des Ammoniaks erfolgte derart, daß das Gas, welches aus einer Bombe stammte, zur Entfernung von Sauerstoff erst durch eine konz. Ammoniaklösung, in der sich metallisches Kupfer befand, geleitet wurde. Hierauf wurde es durch Kühlung mit Kohlendioxydschnee-Alkohol über Natrium kondensiert, nachdem es 2 Trockentürme mit gebranntem Kalk bzw. Ätzkali passiert hatte.



stanz vorhanden, so wurde das Präparat in 2 Teile geteilt, von denen der eine zur Halogen- und Chrombestimmung nach den üblichen Methoden verwandt, während mit den anderen eine Ammoniakbestimmung durchgeführt wurde. Fehlte es an Substanz, so mußten natürlich alle 3 Bestimmungen in einem Gange erledigt werden. Zuerst wurde stets das Halogen bestimmt. Dann wurde das Filtrat, nachdem das überschüssige Silber wieder ausgefällt war, etwas eingedampft, in der Kjeldahl-Apparatur mit starker Kalilauge im Überschuß versetzt und destilliert. Nach etwa 1-stündiger Destillation wurde das Ammoniak durch Titration ermittelt. Als Indikator diente Methylrot. Der Rückstand im Kolben, der noch das Chrom enthielt, wurde abfiltriert, wobei alles Chrom als Hydroxyd auf dem Filter blieb. Dann wurde gut ausgewaschen, das Chromhydroxyd wieder gelöst und mit Ammoniaklösung noch einmal gefällt.

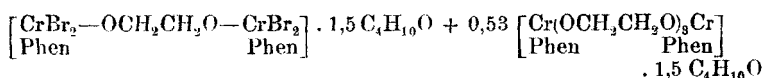
Zwecks Darstellung der Paraphenylendiamin-Komplexe wurde zur filtrierten Chrombromidlösung eine Lösung von Paraphenylendiamin in abs. Äther gegeben. Es bildete sich hierbei ein hell-olivgrüner Niederschlag, der allerdings eine gewisse Löslichkeit in dem Gemisch von Dioxan und Äther behielt, wie an der schwach grünlichen Färbung der überstehenden Flüssigkeit erkannt werden konnte. Nach kurzem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, auf der Fritte mit abs. Äther gut ausgewaschen und i. V. über Schwefelsäure gewichtskonstant gemacht.

Die Halogen- und Chrombestimmung wurde nach den üblichen Methoden vorgenommen. Zur Ermittlung des Gehaltes an Paraphenylendiamin wurde eine abgewogene Menge des Präparates im Kjeldahl-Kolben mit rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Selendioxyd erhitzt. Nach etwa halbstündigem Erwärmen war die Zerstörung der organischen Substanz beendet. Die weitere Bestimmung des Stickstoffs erfolgte in der bekannten Weise.

### Komplexsalzanalysen

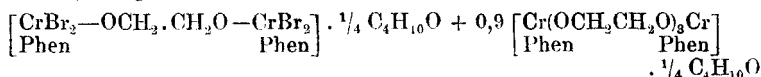
1. Chromdihalogenglykolat-Ammoniakate. In reiner Form, ohne Beimengungen von halogen- und ammoniakfreiem Glykolat wurden mehrere Präparate erhalten.





Ber. Cr 14,0 Br 28,2 N 7,6

Gef. „ 14,0 „ 28,2 „ 8,2

0,0792 g Subst.: 0,0501 g AgBr, 0,0192 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ber. Cr 16,7 Br 27,0 Gef. Cr 16,6 Br 26,9

### Alkoholytische Zersetzung der Chromdihalogen-glykolat-ammoniakkomplexsalze

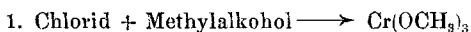
Da die analytischen Untersuchungen der Präparate ergeben hatten, daß oft nicht einheitliche Produkte, sondern Gemische vorlagen, so sollte versucht werden, durch geeignete Lösungsmittel die Gemische in ihre Komponenten zu zerlegen. In Wasser waren die Salze ohne Rest leicht löslich und zersetzlich, darum wurde zu organischen Lösungsmitteln gegriffen. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zeigten keine sichtliche Wirkung. Hierauf kam Methylalkohol zur Verwendung.

Eine Probe des Komplexsalzes — einmal wurde das Chlorid, ein anderes Mal das Bromid des Glykolates genommen — wurde mit abs. Methylalkohol in einem etwa 20 ccm fassenden Fläschchen zusammengegeben. Nach etwa halb- bis eintägigem Stehen wurde der Methylalkohol, in dem sich, wie man an einer ganz minimalen Farbtonung erkennen konnte, eine geringe Menge des Komplexsalzes gelöst hatte, vom Bodensatz ohne Filtration vorsichtig abgossen und durch neuen ersetzt. Der zweite Aufguß ließ jedoch keine weitere Lösung von Chromsalz erkennen; es war also eine Einwirkung auf das Komplexsalz eingetreten, was man nicht nur aus dem Verlust der Löslichkeit, sondern auch aus der Farbänderung des vorher graulilafarbenen Bodensatzes nach Blaugrün bis Graugrün erkennen konnte. Der abgossene Methylalkohol wurde auf einem Uhrglas zur Verdampfung gebracht, wobei ein nicht unbeträchtlicher, weißer Rückstand blieb, der sich mit Ammoniumchlorid bzw. Ammoniumbromid identisch erwies.

Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis der Methylalkohol ohne sichtbaren Rest verdampfte.

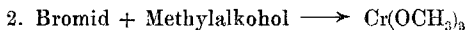
Der Ammoniumhalogenid-Rückstand roch etwas brenzlich, so wie es zuweilen bei der Präparation von Glykol zu bemerken ist. Die Vermutung lag daher nahe, daß auch dieses durch den Methylalkohol aus dem Komplexsalz entbunden wurde.

Die Substanz hatte während der Extraktion ihre ursprünglich lilagraue Färbung verändert und war allmählich graugrün geworden. Sie wurde schließlich mit Methylalkohol aufgerührt, rasch durch eine Glasfritte filtriert und gut mit Methylalkohol ausgewaschen. Die schmutzigrüne Masse wurde bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure i. V. getrocknet und analysiert. Bei den Lösungsversuchen zeigte es sich, daß auch Wasser nichts davon zu lösen vermochte, und daß erst auf Säurezusatz Lösung erfolgte. Die Analyse ergab geringe Mengen von Halogen, das indessen nur noch auf unbedeutende Reste der Ursprungssubstanz hinwies. Praktisch konnte der Totalverlauf der Alkohololyse festgestellt werden.



0,1546 g Subst.: 0,0100 g AgCl, 0,0762 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ber. Cr 36,1 Gef. Cr 33,7 Cl 1,6. Verhältnis: Cr:Cl=1:0,07



0,0598 g Subst.: 0,0046 g AgBr, 0,0314 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ber. Cr 36,1 Gef. Cr 35,9 Br 3,3. Verhältnis: Cr:Br=1:0,06

### Nachweis der Äthylenglykolatbildung

Um die Frage zu klären, ob bei den Umsetzungen von Chrom-(II)-salzen mit Dioxan das Tetramethylen- oder das Äthylenglykolat entsteht, wurde ein Großansatz vorgenommen.

Etwa 15—20 g Chrom-(II)-chlorid wurden mit 1½ Liter reinem Dioxan in einer gutschließenden Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel von 2 Liter Fassungsvermögen unter sorgfältigem Luftausschluß einige Tage geschüttelt. Dann wurde vom nicht umgesetzten Chrom-(II)-salz nach der schon erwähnten Methode abfiltriert und durch Einleiten von trockenem Ammoniak das Komplexsalz dargestellt. Dieses wurde abfiltriert, mit abs. Äther gewaschen und kurz über Schwefelsäure i. V. getrocknet. Hierauf wurde es in möglichst wenig Wasser gelöst und auf dem Wasserbad erhitzt. Die tiefweinrote Lösung wurde unter ständiger Ammoniakabgabe bald grün und erstarrte gallertartig. Das Erwärmen wurde fortgesetzt, bis auch

die Gallerte wieder zerfiel und graugrüne Flocken ausschied, von denen abfiltriert wurde. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit heißem, destilliertem Wasser wurde das Filtrat auf dem Wasserbade praktisch bis zur Trockne eingedampft. Der gelblich-braune, etwas brenzlich riechende Rückstand, der hauptsächlich aus Ammoniumchlorid bestand und auch das gesuchte Glykol enthielt, wurde mit kleinen Mengen Methylalkohol wenige Male ausgelaugt und von ungelöstem Ammoniumchlorid abfiltriert. Dieses Filtrat, welches die Hauptmenge des Glykols und Spuren von Ammonsalz gelöst enthielt, wurde in der von Fr. Pregl angegebenen Vorrichtung für Mikrovakuumdestillationen eingeeengt und dann der Destillation unterworfen; als Heizbad diente Schwefelsäure, gekühlt wurde mit Eiswasser.

Der nach der Mikromethode von Siwoloboff bestimmte Siedepunkt des Destillates deutete auf Äthylenglykol; gef.  $196^{\circ}$  statt  $197^{\circ}$ . Um aber ganz sicher zu gehen, wurde das Glykol auf dem Wasserbade mit Salpetersäure oxydiert. Bei Anwesenheit von Tetramethylenglykolat müßte hierbei Bernsteinsäure entstehen. Es entstand aber ausschließlich Oxalsäure, wie durch die charakteristische Form des Bleisalzes<sup>1)</sup>, sowie durch das unlösliche Calciumsalz nachgewiesen werden konnte. Trotz wiederholter Destillation von kleinen Proben konnten kein einziges Mal die leicht zu ermittelnden Krystalle des bernsteinsäuren Bleis gefunden werden. Damit war festgelegt, daß bei der Einwirkung von Chrom-(II)-halogenid auf Dioxan nur Äthylenglykolat entstanden war.

#### b) Reaktionsprodukte von Chrom-(II)-halogeniden mit Benzyläthyläther

Zur Verwendung gelangte ein Benzyläthyläther, der, aus Benzylchlorid mit überschüssigem Kaliumäthylat bereitet, nach mehrfacher Fraktionierung konstant bei  $185^{\circ}$  übergig<sup>2)</sup>.

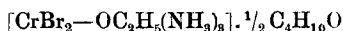
Wie schon betont, kam es bei der Umsetzung fast ausschließlich zur Bildung von Äthylaten, denen Benzylate nur spurenweise beigemischt waren. Man konnte das nur dadurch feststellen, daß die an sich völlig geruchlosen Ammoniakate

<sup>1)</sup> Behrens, Mikrochemische Analyse, IV, S. 42—44 (1895).

<sup>2)</sup> Näheres vgl. Diss. von H. Kraft, Leipzig 1933.

beim Lösen in Wasser den charakteristischen Geruch nach Benzylalkohol annahmen.

0,3587 g Subst.: 0,3871 g AgBr, 0,0779 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0,2800 g Subst. verbrauchten 24,50 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Ber. Cr 15,1 Br 46,3 NH<sub>3</sub> 14,8

Gef. „ 14,9 „ 45,9 „ 14,9

Gef. At.-Verhältnis Cr : Br : NH<sub>3</sub> = 1 : 2 : 3,05

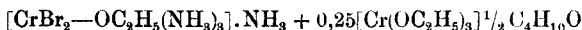
0,3101 g Subst.: 0,3588 g AgBr. — 0,1758, 0,1134 g Subst. verbrauchten 15,60, 10,09 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Ber. Br 49,0 NH<sub>3</sub> 15,7 Gef. 49,2 NH<sub>3</sub> 15,3, 16,1

Beispiele für Gemische mit Chromtriäthylat wurden sehr häufig beobachtet. Nachstehend führen wir einige an.

0,1088 g Subst.: 0,1077 g AgBr, 0,0271 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0,1268 g Subst. verbrauchten 13,60 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Ber. Cr 17,1 Br 42,02 NH<sub>3</sub> 17,9

Gef. „ 17,0 „ 42,10 „ 18,3

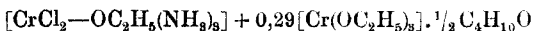
Mit Chrom-(II)-chlorid wurden nur Mischprodukte erhalten; der Anteil an Cr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> schwankt zwischen 0,15 und 0,29 Molen.

0,4429 g Subst.: 0,4763 g AgCl, 0,1452 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Ber. Cr 22,3 Cl 26,4 Gef. Cr 22,4 Cl 26,6

0,5143 g Subst.: 0,5271 g AgCl, 0,1795 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — Verbrauch an n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 52,50 ccm.



Ber. Cr 23,6 Cl 25,0 NH<sub>3</sub> 18,0

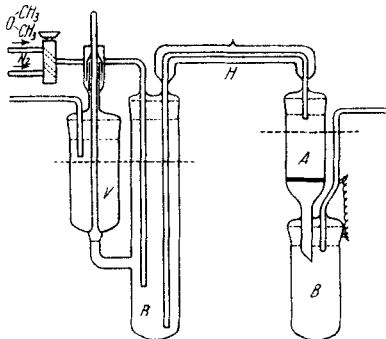
Gef. „ 23,9 „ 25,4 „ 17,4

### c) Einwirkung von Chrom-(II)-halogeniden auf Methyläther

Der Methyläther wurde einer Bombe entnommen und zur Reinigung durch eine Intensivwaschflasche geleitet, die eine gesättigte Lösung von Eisen-(II)-sulfat enthielt. Dann perlte er durch eine Suspension von Silberoxyd(hydrat) in starker Kalilauge, wurde hierauf in einem mit Chlorcalcium gefüllten Turm vorgetrocknet und schließlich, um ihn weitgehend von Feuchtigkeit zu befreien, noch einmal über Ätzkali bei

etwa  $-70$ — $-80^{\circ}$  kondensiert. Im gesamten Reinigungs- und Trockenaggregat war vorher die Luft durch reinen Stickstoff verdrängt worden.

Infolge des tiefen Siedepunktes des Methyläthers war für die Umsetzung mit Chrom-(II)-salz eine Spezialapparatur nötig (vgl. Abb. 2). Das eigentliche Reaktionsgefäß *R* ist mit einem seitlich angebrachten Sicherheitsventil *V* versehen, welches, um das Eindringen von Luft zu verhindern, mit Schlifflen ausgestattet ist; *R* steht durch ein Heberrohr *H* in Verbindung mit der Fritte *A*.



Die Kühlung erfolgte bis zur Höhe der gestrichelten Linien

Abb. 2. Apparat für die Umsetzung von  $\text{CrX}_2$  mit Dimethyläther unter Stickstoff

Der Gang der Darstellung der Chromsalzlösungen ist nun folgender: Zunächst wird nach hinreichendem Hindurchleiten von reinem Stickstoff das Reaktionsgefäß *R* mit Chrom-(II)-salz beschickt. Hierauf wird bei passender Kühlung der gereinigte Methyläther über dem Salz kondensiert. Haben sich etwa 20—25 ccm Äther verflüssigt, so wird die Zufuhr desselben unterbunden und die ganze Apparatur einige Zeit (meistens genügen 2 Stunden) in den Kältebädern stehen gelassen. Dann wird die intensiv farbige Lösung, die bei den Umsetzungen mit Chrom-(II)-chlorid olivenfarben, mit Chrom-(II)-bromid rotbraun aussieht, mit Stickstoff durch das Heberrohr *H* in die Frittennutsche *A* gedrückt, durch die sie unter dem Druck des Stickstoffes rasch nach *B* durchfiltriert und so von dem mitgerissenen Salz befreit wird. Das Heberrohr *H* ist durch einen evakuierten Mantel gegen raschen Wärmeaustausch

geschützt. Ist alles filtriert, so wird nach Entfernung der übrigen Apparateile trockenes Ammoniak in *B* eingeleitet, das sich auch zum größten Teil kondensiert. Von Zeit zu Zeit wird leicht geschüttelt, wobei sich die beiden Flüssigkeiten, Methyläther und Ammoniak, miteinander mischen. Das Komplexsalz scheidet sich hierbei stets in intensivfarbiger, schmierig-ölicher Beschaffenheit am Gefäßboden aus. Nach beendeter Ausfällung läßt man das Gemisch von Ammoniak und Methyläther im Vakuumexsiccator unter ständigem, leichtem Saugen verdunsten; ist dieses erfolgt, so kann das inzwischen trocken und spröde gewordene Komplexsalz leicht und rasch aus dem Gefäß entfernt werden. Das Salz wird wie üblich gewichtskonstant gemacht und schließlich der analytischen Untersuchung zugeführt.

1. Triamminchromdichlormethylat. 0,0769 g Subst.: 0,0993 g AgCl und verbrauchten 10,85 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

[CrCl <sub>2</sub> .OCH <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]. <sup>1</sup> / <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ber. Cl 32,1	NH <sub>3</sub> 23,2
	Gef. „ 31,9	„ 24,0

2. Triamminchromdibromäthylat. 0,0748 g Subst.: 0,0960 g AgBr, 0,0193 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[CrBr <sub>2</sub> .OCH <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Ber. Cr 17,7	Br 54,4
	Gef. „ 17,7	„ 54,0

0,0964 g Subst.: 0,1194 g AgBr, 0,0242 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[CrBr <sub>2</sub> .OCH <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]. <sup>1</sup> / <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ber. Cr 17,0	Br 52,3
	Gef. „ 17,2	„ 52,7