

4.326 mg Sbst.: 11.309 mg CO₂, 2.905 mg H₂O. — 4.313 mg Sbst.: 11.251 mg CO₂, 2.925 mg H₂O. — 3.805 mg Sbst.: 0.273 ccm N (19.8°, 736 mm). — 3.848 mg Sbst.: 0.275 ccm N (17.5°, 734 mm).

C₂₁H₂₈O₃N₂. Ber. C 71.15, H 7.40, N 7.91. Gef. C 71.32, 71.17, H 7.52, 7.58, N 8.10, 8.11.

In ca. 1.5-proz. Pyridin-Lösung zeigt Iso-yohimbin:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.96^\circ \times 3.2111 \times 2.0851 / 0.543 \times 2.0542 = +57.6^\circ.$$

Iso-yohimbin löst sich leicht in warmem Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem. Ebenso schwer in Äther und Benzol. Petroläther und Ligroin lassen ungelöst.

Iso-yohimbäthylin.

Das bei der Trennung gewonnene Iso-yohimbäthylin zeigte den Schmp. 243°. Zur Analyse wurde nochmals aus 50-proz. Alkohol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt keine Erhöhung mehr erfuhr.

4.373 mg Sbst.: 11.545 mg CO₂, 3.042 mg H₂O. — 4.478 mg Sbst.: 11.814 mg CO₂, 3.175 mg H₂O. — 3.613 mg Sbst.: 0.243 ccm N (18°, 743 mm). — 3.736 mg Sbst.: 0.253 ccm N (19.3°, 742 mm).

C₂₂H₂₈O₃N₂. Ber. C 71.70, H 7.66, N 7.61. Gef. C 72.03, 71.80, H 7.78, 7.93, N 7.71, 7.72.

119. Fr. Hein, Joh. Reschke und Fr. Pintus: Über eine Beziehung zwischen Komplex-Konstitution und Bildung metallorganischer Derivate bei Chromsalzen.

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

(Eingegangen am 28. Januar 1927.)

Durch die Entdeckung der Fähigkeit des Chroms, unter geeigneten Umständen eine ganze Reihe von Organoderivaten zu bilden¹⁾, war zum erstenmal die Gelegenheit gegeben, die Entstehung von Organometallverbindungen mit der typischen Bindung Me—C aus Metallsalzen und Grignard-Reagens in Abhängigkeit von dem komplexchemischen Verhalten des betreffenden Metalls zu untersuchen, da ja das Chrom unter den Komplexbildnern mit an erster Stelle und so ein hinreichendes Material an geeigneten und stabilen Komplexsalzen zur Verfügung steht.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Organochromverbindungen hatte bisher im wesentlichen das sublimierte, wasser-freie Chrom(III)-chlorid gedient. Über die Konstitution dieses merkwürdigen Chlorides ist so gut wie noch nichts bekannt; in Ermangelung zuverlässiger Daten (Schmelzpunkt, Bildungswärme, krystallographische Eigenschaften usw.) lassen sich auch bestimmtere Aussagen zurzeit nicht machen, und nur die formale Analogie mit anderen gleichartig gebauten Haloiden (z. B. AlCl₃, FeCl₃) läßt vermuten, daß es gleichfalls Pseudosalz-Charakter besitzen und zur Autokomplexbildung [(CrCl₃)_n, n = 2] neigen wird²⁾.

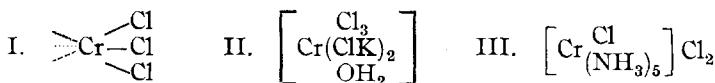
¹⁾ Fr. Hein, B. 54, 1905, 2708, 2727 [1921].

²⁾ Eine eingehende krystallographische und röntgenographische Untersuchung der Chromhaloide wird anlässlich der Ergebnisse dieser Arbeit seit einiger Zeit im Mineralogischen Institut der Universität Leipzig durchgeführt. Im übrigen berechnet sich für das CrCl₃ nach Beck (Ztschr. anorgan. Chem. 156, 288) die gleiche Assoziationskonstante (5.5) wie für das AlCl₃ bzw. FeCl₃, woraus also auch auf mindestens bimolare Komplexe im CrCl₃ geschlossen werden kann.

Die gegenüber Wasser, Säuren usw. sich äußernde Lösungspassivität besteht nach unseren Beobachtungen auch beim Äther, denn wir konnten feststellen, daß ganz reines CrCl_3 darin völlig unlöslich ist, und daß nur bei entsprechend geleiteter Darstellung erhebliche Äther-Löslichkeit der betr. Präparate auftritt³⁾. Mit einer Löslichkeit des CrCl_3 an sich in Äther hängt die Reaktionsfähigkeit mit Ar.MgX sonach nicht unmittelbar zusammen, woraus zu schließen ist, daß die Primärreaktion auch hier wie in den später zu besprechenden Fällen, in welchen lauter äther-unlösliche Komplexverbindungen zur Untersuchung gelangten, heterogener Natur sein muß.

Nach unseren heutigen Anschauungen ist Nicht-elektrolyt-Charakter eines Metallhaloids, Passivität gegenüber den üblichen Haloid-Reaktionen und unter Umständen vorhandene Löslichkeit in indifferenten Medien, wie Äther, ein Zeichen dafür, daß das Halogen sich nach Werner in direkter, nicht-ionogener Bindung am Metall befindet. Der Analogieschluß führt demgemäß für das Chrom(III)-chlorid zu folgender Formulierung I. Direkte, nicht-ionogene Bindungen aller 3 Cl-Atome mußte hiernach für die Bildung von Organochromderivaten aus Chromhaloiden zum mindesten günstig sein.

Ein Komplex von klarliegender Konstitution mit einer derartigen Halogen-Bindung war nun im dunkelgrünen Tri-pyridin-chromchlorid, $[\text{Py}_3, \text{CrCl}_3]$, gegeben. Der Versuch zeigte, daß diese Anlagerungsverbindung in der Tat mit Phenylmagnesiumbromid ebenso wie das CrCl_3 ein Gemisch verschiedener Phenylchromverbindungen, und zwar augenscheinlich in schnellerer Reaktion und sogar in besserer Ausbeute bei praktisch gleichem Mengenverhältnis, liefert. Ähnlich verhielt sich auch das rotviolette Kaliumchromchlorid, das ebenfalls sämtliches Chlor in direkter Bindung enthält und dem gemäß seiner Beziehung zum $[\text{CrCl}_3, 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]$ wahrscheinlich die Formel II zukommt⁴⁾.



Im Gegensatz hierzu stand das Verhalten von Komplexderivaten des CrCl_3 vom Typ $[\text{Cr}(\text{Am})_6]\text{Cl}_3$ mit indirekter, ionogener Bindung sämtlicher Cl-Atome, denn die Luteosalze $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 3\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ ergaben mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ keine Spur von Organochromderivaten; im Gegenteil wurde beobachtet, daß diese Salze bis auf eine allmählich erfolgende Schwarzfärbung⁵⁾ sich sehr indifferent verhielten, denn sie konnten nach der Aufarbeitung der Reaktionsgemische nicht nur qualitativ, sondern zum Teil praktisch quantitativ regeneriert werden. Bei diesen Versuchen war überdies das Grignard-Reagens in solchem Überschuß angewandt worden, daß nach Befriedigung des Krystall-Wassers und des Komplex-Ammoniaks bzw. Amins immer noch reichlich für die eigentliche Reaktion übriggeblieben wäre. Um so bemerkenswerter war das Resultat, daß nicht nur der Austausch der Cl-Atome gegen Phenylgruppen, sondern auch die Reaktionsfähigkeit der intrasphärisch gebundenen Ammoniak- und Amin-Moleküle total unterbunden war⁶⁾. Diese Beobachtungen bestätigten sich

³⁾ Nach Versuchen mit Hrn. Farl.

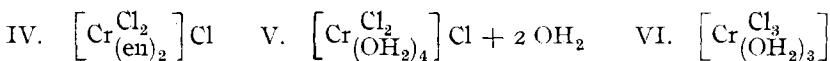
⁴⁾ Godefroy, Compt. rend. Acad. Sciences **99**, 141; Naumann, A. **244**, 329.

⁵⁾ Anscheinend von Vorverbindungen mit dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ herührend, auf Wasser- bzw. Säure-Zusatz sofort verschwindend.

⁶⁾ Paßt zu der auch sonst beobachteten Komplex-Maskierung!

auch am graublauen $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, das unter den üblichen Versuchs-Bedingungen⁷⁾ sogar ganz unverändert blieb und nicht einmal eine Verfärbung erlitt.

Die in diesen Versuchen zutage tretende Indifferenz komplex gebundener Liganden, die nach allem auf eine abschirmende Wirkung der zentralen Ladung und der extrasphärisch, d. h. ionogen, fixierten Säurereste zurückzuführen ist, ließ vermuten, daß auch da, wo nur 1 bzw. 2 Cl-Atome indirekt gebunden sind, keine Organochromverbindungen entstehen werden, da ja die anderen direkt am Chrom befindlichen Cl-Atome dann gleichfalls maskiert sind. Tatsächlich verhielten sich die daraufhin geprüften stabilen Komplexe III und IV ebenfalls völlig passiv gegen $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$, und das erste konnte dank seiner geringen Löslichkeit in Wasser auch wiederum praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.



Nur das grüne Hydrat V machte insofern eine Ausnahme, als es — wenn auch in langsamer Reaktion — eine gewisse Ausbeute an Phenylchromsalzen ergab, was aber wohl auf die geringere Stabilität der Aquo-Komplexe im allgemeinen und des Dichloro-tetraquo-chromchlorids im speziellen zurückzuführen sein dürfte. Allmähliche Umlagerung in den Nicht-elektrolyten VI unter Platzwechsel nur eines H_2O würde nach Obigem schon die für den Eintritt der Reaktion erforderlichen Voraussetzungen schaffen.

Ebenso wie das CrCl_3 , setzte sich auch das wasser-freie, schwarzbraune Chrom(III)-bromid mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ in glatter, ja viel rascherer Reaktion unter Bildung chromorganischer Verbindungen um, während seine Komplex-derivate mit ionogener Bindung aller 3 Brom-Atome, wie das Hexammin-chrombromid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$, und das Tri-äthyldiamin-chrombromid, $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_3$, sich analog den Luteochloriden völlig passiv verhielten. Auch das Trienchromjodid blieb mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ ganz unverändert⁸⁾.

Zusammenfassend ergibt sich also die Regel, daß nur bei solchen Komplex-Abkömmlingen des CrCl_3 und CrBr_3 ⁹⁾ ein Austausch der Halogen-Atome gegen organische Reste möglich ist, bei welchen mindestens 3 Halogen-Atome direkt, d. h. nicht-ionogen, gebunden sind und außerdem maskierende Ionen in der Außensphäre fehlen.

Hierdurch wird aber auch unsere Vermutung bestätigt, daß im CrCl_3 selbst und ebenso im CrBr_3 sämtliches Halogen sich in direkter Bindung befindet. Außerdem ist der ausschließliche Ersatz nur direkt fixierter Halogen-Atome durch organische Gruppen angesichts des homöopolaren Charakters der C-Bindungen nach unserem Dafürhalten wiederum ein Hinweis, daß diese Halogen-Bindung keinesfalls heteropolarer, sondern wahrscheinlich sogar ausgesprochen homöopolarer Natur ist.

⁷⁾ Eiskühlung!

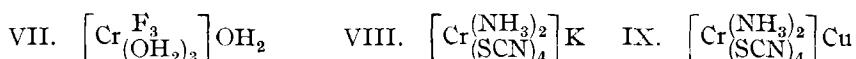
⁸⁾ Dies ist insofern noch beachtenswert, als die Luteobromide und -jodide im Gegensatz zu den entsprechenden Chloriden in völlig wasser-freier Form angewandt werden konnten, und somit ersichtlich wird, daß die Indifferenz dieser Chloride nicht etwa mit dem Hydratwasser zusammenhängt.

⁹⁾ Wahrscheinlich auch des CrJ_3 .

Im Gegensatz hierzu lieferte aber das wasser-freie Chrom(III)-fluorid keine Spur von Organochromverbindungen und ließ sich bei der Aufarbeitung vollständig wiedergewinnen; bemerkenswerterweise ergab auch das in Chloroform lösliche, rotviolette Trifluoro-trypyridin-chrom, also das Analogon des grünen $[\text{CrCl}_3 \cdot \text{Py}_3]$, keine Organochromverbindungen, obwohl es mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ sofort unter starker Verfärbung lebhaft reagierte. Anscheinend wurde es dabei gemäß der Turnerschen Formulierung¹⁰⁾ nur reduziert, worauf der praktisch quantitative Übergang des $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ in Diphenyl hindeutete.

Ein gleiches Verhalten zeigten auch das nicht-leitende Trifluor-triaquo-chrom (VII) und, wie nicht anders zu erwarten, das Ammonium-chrom-fluorid, $[\text{CrF}_6] (\text{NH}_4)_3$. Nach alledem nehmen auch die Chrom-fluoride eine vielen Fluorverbindungen eigene Sonderstellung ein, die wohl mit der besonderen Komplexität dieser Verbindungen zusammenhängen dürfte und demgemäß kaum als Beeinträchtigung der abgeleiteten Regel betrachtet werden kann. Im übrigen ergaben speziell angestellte Versuche, daß auch das Blei(II)-fluorid gegenüber $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ völlig indifferent bleibt unter Bedingungen, bei welchen das Blei(II)-chlorid sich total in der bekannten Weise unter Pb-Abscheidung und Bildung von Phenylblei-Verbindungen umsetzt.

Völlig unverändert blieb auch das wasser-freie Chrom(III)-sulfat, während das Chrom(III)-rhodanid orientierenden Versuchen gemäß in ätherischer Lösung zwar mit dem $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ unter Entfärbung reagierte, jedoch dabei ebenso wie die Fluoride (wohl aus ähnlichem Anlaß) keine Phenylchromverbindungen lieferte. Komplexe Chromrhodanide wie VIII bzw. IX führten dementsprechend ebenfalls zu keinem anderen Resultat, nur wurde auch hier die Bildung von leicht wiederzerlegbaren, dunkelfarbigen Vorverbindungen beobachtet.



Zum Schluß konnten wir noch die bemerkenswerte Feststellung machen, daß auch Chromosalze, wie wasser-freies CrCl_2 und $\text{Cr}(\text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3)_2$, mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ unter Bildung von Organochromderivaten reagieren, woraus zu schließen ist, daß auch diese Salze nicht heteropolar gebaut sein können, sondern im Sinne von Hantzsch als ψ -Salze anzusprechen sind. Im übrigen fiel es auf, daß auch hier ein ähnlich zusammengesetztes Gemisch verschiedener Phenylchromverbindungen wie bei der Verwendung von Chrom(III)-salzen, z. B. CrCl_3 bzw. $[\text{CrCl}_3 \cdot \text{Py}_3]$, wenn auch in deutlich geringerer Ausbeute, erhalten wurde. Dies ist deshalb besonders bemerkenswert, weil das Chrom in seinen organischen Derivaten meist höher als 3-, nämlich 4-, 5- und 6-wertig anzunehmen ist und die Entstehung derselben daher unter Valenz-Disproportionierung vor sich gehen muß, was bei der Bildung aus Cr(II)-Salzen zu eigenartigen Konsequenzen bezüglich der Wertigkeit des Chroms in den anorganischen Begleitprodukten der Reaktion führt. Wir kommen in einer folgenden Mitteilung auf diesen wichtigen Punkt zurück.

¹⁰⁾ $2 \text{CrX}_3 + 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Mg.X} \rightarrow 2 \text{CrX}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{MgX}_2$; vergl. Journ. chem. Soc. London **105**, 1057 ff.

Hier sei nur noch darauf hingewiesen, daß angesichts des unterschiedlichen Verhaltens der verschiedenen Chromsalze gegen das Grignard-Reagens, was in besonders typischer Form bei den Komplexderivaten des Chromchlorides und -bromides bemerkbar wurde, es möglich erscheint, daß auch in anderen Fällen die Grignard-Verbindungen innerhalb gewisser Grenzen als Mittel zur Erforschung der Konstitution von Salzen herangezogen werden können.

Beschreibung der Versuche.

Die Umsetzung der verschiedenen Chromsalze mit Grignard-Reagens und die Aufarbeitung der Reaktionsgemische wurde im allgemeinen genau so ausgeführt, wie es bei der Beschreibung der Darstellung der Phenylchromverbindungen früher (I. c.) angegeben wurde. Hier werden daher nur kurz die speziellen Versuchsdaten angeführt¹¹⁾.

1. Trichloro-tripyridin-chrom, $[\text{CrCl}_3, \text{Py}_3]$: Präparation nach Pfeiffer¹²⁾ aus sublimiert. CrCl_3 und Pyridin (über Ätzkali entwässert) unter Zusatz von einigen Körnchen frisch bereitetem CrCl_2 . Das Produkt wurde aus Pyridin umkristallisiert. Hiervon wurden 100 g (entspr. 40 g CrCl_3) mit einer Grignard-Lösung aus 24 g Mg, 150 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 200 ccm Äther wie früher unter dauernder Eiskühlung umgesetzt. Beim Eintragen des in Äther aufgeschlämmt Salzes sofortige Dunkelbraun-Färbung der Lösung! Sonst die üblichen Erscheinungen¹³⁾. Die Phenylchromverbindungen wurden nach dem Alkohol- K_2CO_3 -Verfahren¹⁴⁾ extrahiert, da mit CHCl_3 Verunreinigung durch den unverbrauchten Rest (7 g) des in CHCl_3 löslichen $[\text{CrCl}_3, \text{Py}_3]$ erfolgte. Ausbeute 13.8 g. Die Verarbeitung auf $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr}\cdot\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$ ergab 1.6 g. Diese Ausbeuten übertreffen diejenigen aus CrCl_3 . Im übrigen ergab sich bei der Basen-Präparation, daß auch hier ein erheblicher, im Chloroform verbleibender Anteil vorhanden ist, und ebenso eine reichliche, wäßrige Lösung von Tri- bzw. Tetraphenyl-chromhydroxyd entsteht, woraus auf eine analoge Zusammensetzung des Rohbromid-Gemisches zu schließen war.

Zur näheren Identifizierung wurde von einer anderen Präparation, die aus 30 g $[\text{CrCl}_3, \text{Py}_3]$ ca. 3.3 g Rohbromid ergeben hatte, ein Teil desselben in $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr}\cdot\text{Br}, \text{HgCl}_2$ übergeführt und analysiert¹⁵⁾.

0.3080 g Sbst. hinterließen 0.0312 g Cr_2O_3 , entspr. 6.92 % Cr. Ber. 6.59.

2. Kalium-chrom-chlorid: Nachdem festgestellt war, daß das nach Godefrey¹⁶⁾ hergestellte Salz noch etwas chromat-haltig war, wurde es durch Zusammenschmelzen von grünem Chromchlorid-Hydrat (1 Mol.) und KCl (3 Mol.) präpariert; die grüne Schmelze wurde zur Vermeidung von Hydrolyse mit NH_4Cl versetzt und so lange unter Röhren erhitzt, bis praktisch kein Ammoniumsalz mehr entwich und ein rotviolettes Pulver hinterblieb, das die Eigenschaften des Godefrey'schen Salzes besaß. 10 g hatten sich nach 3 Tagen bei gelegentlichem Umrühren mit einer $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ -Lösung aus 3.6 g Mg, 24 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 70 ccm Äther unter Schwarzfärbung völlig umgesetzt und lieferten nach Zersetzung des Reaktionsgemisches mit 200 g

¹¹⁾ Ausführlichere Angaben siehe Dissertat. von Joh. Reschke, Leipzig 1925.

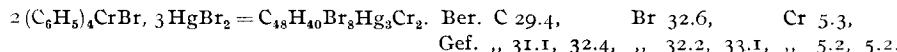
¹²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **24**, 278. ¹³⁾ vergl. B. **54**, 1909 [1921].

¹⁴⁾ vergl. B. **57**, 901 [1924]. ¹⁵⁾ Näheres vergl. B. **54**, 1912 [1921].

¹⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **99**, 141 [1884].

Eis und 8 ccm konz. H_2SO_4 0.5 g Rohbromid. Aus diesem wurde mit $HgBr_2$ eine Komplexverbindung erhalten, die sehr wenig beständig war und selbst im Vakuum über P_2O_5 lichtgeschützt innerhalb 48 Stdn. (Sommer-Temperatur) sich zersetzte.

0.1893, 0.1380 g Sbst. hiervon ergaben 0.2158, 0.1643 g CO_2 und 0.1017, 0.1561 g hinterließen verglüht 0.0079, 0.0119 g Cr_2O_3 ; 0.1338, 0.1064 g Sbst.: 0.1013, 0.0828 g $AgBr$ (nach Pringsheim).



3. Hexammin-chrom(III)-chlorid, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + H_2O$: Präparation aus wasser-freiem $CrCl_3$ und flüssigem NH_3 und Fällung des Eiswasser-Extraktes mit Alkohol¹⁷⁾. Befriedigende Ausbeute bei raschem Arbeiten! Hiervon wurden 2 g (über H_2SO_4 getrocknet) fein gepulvert und, in Äther aufgeschlämmt, mit einer Grignard-Lösung aus 7 g Mg, 44 g $C_6H_5\cdot Br$ und 50 ccm Äther zusammengebracht. Erst nach 3 Tagen war das gesamte Salz bei gelegentlichem Umrühren schwarzbraun geworden. Nach der Zersetzung waren weder in der wäßrigen Schicht, noch im Äther Phenylchromverbindungen enthalten. Aus der gelben Wasser-Schicht wurde mit konz. HNO_3 das schwerlösliche Luteochromnitrat gefällt.

Zur Darstellung des Bromides wurde die wäßrige Chlorid-Lösung mit konz. HBr gefällt. 3 g des über H_2SO_4 im Vakuum getrockneten Salzes + $C_6H_5\cdot MgBr$ aus 2 g Mg + 3 g $C_6H_5\cdot Br$ in 50 ccm Äther. Allmählich Braunfärbung. Nach 10 Tagen Aufarbeitung: Die schwach gelbe Äther-Schicht hinterließ Benzol neben wenig Diphenyl. Aus der wäßrigen Schicht wurden 1.6 g Salz regeneriert, der Rest hatte sich im wesentlichen unter der Einwirkung der H_2SO_4 zersetzt.

4. Tri-äthylendiamin-chrom(III)-chlorid, $[Cr(en)_3]Cl_3 + 3\frac{1}{3}H_2O$: Darstellung nach Pfeiffer¹⁸⁾ aus Chrom-alaun, der durch allmähliches Erhitzen auf 100° teilweise entwässert wurde, und Äthylendiamin-Hydrat. Es war zweckmäßig, nicht nur auf dem Wasserbade, sondern auch noch im Ölbad 5–6 Stdn. auf 120–125° zu erhitzen. Fällung des Wasser-Extraktes mit Ammoniumchlorid. 3.3 g des Salzes waren in Berührung mit einer Grignard-Lösung aus 2 g Mg, 12.5 g $C_6H_5\cdot Br$ und 25 ccm Äther auch nach 4 Wochen nur teilweise dunkler geworden, und demgemäß verlief auch hier die Weiterverarbeitung negativ. Aus der wäßrigen Schicht mit KBr 4.3 g Trien-chrombromid, entspr. 3 g Chlorid.

Auch hier wurde das Bromid durch Fällung des reinen Chlorides mit konz. HBr nach Pfeiffer gewonnen. Umsetzung von 4.7 g Salz mit $C_6H_5\cdot MgBr$ aus 2 g Mg, 12.5 g $C_6H_5\cdot Br$ in 50 ccm Äther. Allmähliche Rotbraun-Färbung und Zusammenbacken, was aber wieder nachließ. Hydrolyse nach zwei Wochen: Der farblose Äther hinterließ fast reines Diphenyl. Regeneriert wurden 2.5 g Salz. Das wäßrige Filtrat war durch zersetzes Komplexsalz rot gefärbt und ergab mit $CHCl_3$ extrahiert auch kein Phenylchromsalz.

Das $[Cr(en)_3]J_3$ wurde analog hergestellt durch Umsetzung des Chlorids bzw. Bromids in konz. Lösung mit KJ. 5.2 g aus H_2O schnell umkristallisiertes, über H_2SO_4 getrocknetes Salz + Grignard-Lösung aus 1 g Mg, 6 g $C_6H_5\cdot Br$ in 30 ccm Äther. Völlige Indifferenz, keine Verfärbung. Nach zwei Wochen verarbeitet: Äther-Schicht farblos, Rückstand Diphenyl. Aus der wäßrigen Schicht 2.9 g Jodid, mit $CHCl_3$ nichts.

¹⁷⁾ O. Christensen, Ztschr. anorgan. Chem. 4, 229 [1893]; Jørgensen, Journ. prakt. Chem. [2] 30, 3 [1884].

¹⁸⁾ B. 37, 4277 [1904].

5. Hexaquo-chrom(III)-chlorid, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$: Darstellung nach Higley¹⁹⁾. Zur Reaktion wurden 3 g verwandt. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ aus 13 g Mg, 83 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 100 ccm Äther. Nach 5 Tagen weder eine Veränderung der graublauen Krystalle noch der Lösung. Erst innerhalb 3—4 Wochen bei Zimmer-Temperatur Schwarzbraun-Färbung. Die Aufarbeitung ergab dann geringe Mengen von Rohbromid, das mit HgCl_2 das ziegelrote $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrBr}$, HgCl_2 lieferte.

6. Chloro-pentammin-chromchlorid, $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, wurde nach H. und W. Biltz²⁰⁾ dargestellt. Ein Ansatz aus 2 g Salz und einer $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung aus 5 g Mg, 36,8 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 50 ccm Äther färbte sich erst nach Tagen dunkelbraun. Nach 7 Tagen aufgearbeitet, wurde das schwerlösliche Salz quantitativ regeneriert.

7. *cis*-Dichloro-dien-chromchlorid, $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$: Präparation nach P. Pfeiffer²¹⁾ durch mehrtägiges allmähliches Erhitzen von Trien-chromchlorid auf 160°. 5,6 g des rotstichig-violetten Pulvers wurden mit einer Grignard-Lösung aus 2 g Mg, 12,5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 25 ccm Äther zur Reaktion gebracht. Erst nach 4 Tagen Dunkelfärbung von Salz und Lösung. Die übliche Aufarbeitung ergab keine Organochromverbindungen.

8. Dichloro-tetraquo-chromchlorid-Hydrat, $[\text{CrCl}_4(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$: 9 g des käuflichen grünen Salzes, das über H_2SO_4 eine 2 Mol. H_2O entspr. Gewichtsabnahme ergeben und sich so als brauchbar erwiesen hatte, gelangten mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ aus 13 g Mg, 83 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 100 ccm Äther zur Reaktion. Allmählich schon am ersten Tage merkliche Bräunung. Nach 4 Tagen Verarbeitung des völlig schwarz und schmierig gewordenen Reaktionsgemisches. Aus der Äther-Schicht wurden nur geringe Mengen der Phenylchrombromide (0,3 g) isoliert.

9. Wasser-freies Chrom(III)-bromid, CrBr_3 , wurde nach Moissan²²⁾ aus fein gepulvertem Cr (Goldschmidt) und trocknem Brom unter reinem CO_2 bei heller Rotglut präpariert. Zur Beseitigung des zuerst reichlich entstandenen CrBr_2 erwies sich nochmaliges Überleiten von Brom als zweckmäßig. Von dem in schwarzbraunen Krystallen sublimierten Salz, das in Wasser unlöslich und somit frei von Chromosalz war, wurden 5 g wie üblich mit einer $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung aus 1,7 g Mg, 10,7 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 20 ccm Äther umgesetzt. Die schneller als mit CrCl_3 verlaufende Reaktion führte auch unter Dunkelfärbung zur Absonderung eines schwarzen Reaktionsproduktes, aus dem dann Phenylchromsalze, wenn auch in schlechter Ausbeute, erhalten wurden²³⁾.

10. Wasserfreies Chrom(III)-fluorid, CrF_3 : Nach von Helmolt²⁴⁾ bereitetes Ammonium-chrom-fluorid, $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$, wurde in Portionen zu 0,5—1 g im Pt-Schiffchen anfänglich unter trocknem, O_2 -freiem CO_2 , schließlich im Vakuum auf 350° erhitzt und so in CrF_3 übergeführt. Z. B. ergaben 0,8437 g $\text{CrF}_6(\text{NH}_4)_3$ 0,4177 g CrF_3 , Ber. 0,4182 g. Zur Reaktion wurden 2 g CrF_3 und eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung aus 2,4 g Mg, 15 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 20 ccm Äther verwandt. Auch nach Wochen — selbst bei Zimmer-Temperatur — keine Spur von Reaktion. Bei der Aufarbeitung wurden demgemäß die 2 g Salz völlig wiedergewonnen.

11. Trifluoro-trypyridin-chrom, CrF_3Py_3 : Darstellung nach Co-tachescu²⁵⁾ aus Hexaquo-chromfluorid, das nach Werner²⁶⁾ aus Chrom-

¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **26**, 613 [1904].

²⁰⁾ Anorganische Präparate, 2. Aufl., S. 173. ²¹⁾ B. **37**, 4272 [1904].

²²⁾ Ann. Chim. Phys. [5] **25**, 408 [1882].

²³⁾ Die ursprünglich reichlich vorhandenen Produkte unterlagen einer schnellen Zersetzung. ²⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **3**, 125 [1893].

²⁵⁾ Ann. scient. Univ. Jassy, **7**, 87; C. **1912**, I 1970. ²⁶⁾ B. **41**, 4242 [1908].

nitrat und KF erhalten wurde, durch 2-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Pyridin. Extraktion mit pyridin-haltigem CHCl_3 bei gewöhnlicher Temperatur; fraktionierte Krystallisation über H_2SO_4 und Paraffin. Waschen mit Aceton, dann mit Äther. 15 g Salz + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 5 g Mg, 30 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ in 100 ccm Äther. Sofort Verfärbung; Gasentwicklung und Erwärmung bei schnellerer Zugabe des Salzes. Nach $\frac{3}{4}$ Tagen Aufarbeitung: Trotz Röhrens 9 g Salz unverbraucht; Äther farblos, hinterließ 8 g Diphenyl. Der erste CHCl_3 -Extrakt auch farblos, die weiteren rotviolett, keine Phenylchromsalze.

12. Trifluoro-triaquo-chrom-Hydrat, $[\text{Cr}(\text{F}_3)(\text{OH}_2)_3]\text{OH}_2$. Darstellung nach Werner und Cotacheșcu²⁷⁾ durch Auflösen von frischgefällttem $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in Flußsäure und Fällung mit Alkohol; grüne Krystalle. 3 g + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 2 g Mg, 12.5 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 25 ccm Äther. Reaktionslosigkeit wie beim CrF_3 .

13. Ammonium-chrom-fluorid, $\text{CrF}_6(\text{NH}_4)_3$: Darstellung siehe unter Nr. 10; CrF_3 , 2.2 g Salz + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 2.9 g Mg, 18.7 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 25 ccm Äther. Genau die gleichen passiven Erscheinungen wie beim CrF_3 .

14. Wasser-freies Chrom(III)-sulfat: Darstellung des metallglänzenden, in der Hitze dem CrCl_3 farbgleichen Salzes nach Sénéchal²⁸⁾, indem das Hydrat — aus Chromalaun durch konz. H_2SO_4 und zur Reinigung aus Wasser nochmals mit Alkohol gefällt — zunächst bei 150^0 vorgetrocknet und schließlich im CO_2 -Strom bei $350-400^0$ total entwässert wurde.

3 g des in Wasser bzw. Säuren wie das CrCl_3 unlöslichen Salzes wurden mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 2.4 g Mg, 15 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 20 ccm Äther zusammengebracht. Innerhalb 5 Tagen keine Farbänderung noch sonstige Reaktionszeichen. Bei der Aufarbeitung wurde das Sulfat quantitativ (3 g) zurückhalten.

15. Chrom(III)-rhodanid, $\text{Cr}(\text{SCN})_3$: Eine nach Hantzsch und Vagt²⁹⁾ aus Chromchlorid-Hydrat und K-Rhodanid hergestellte ätherische Lösung, die etwa 1 g des Salzes enthielt und mit CaCl_2 getrocknet war, wurde tropfenweise in eine eis-kochsalz-gekühlte $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ -Lösung aus 2 g Mg, 12.5 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 20 ccm Äther eingetragen. Unter Abscheidung eines graugrünen Öles und geringer Braufärbung der Grignard-Lösung erfolgte sofortige Reaktion. Da der Farbintensität nach keine Organochromverbindungen entstanden waren, wurde das Reaktionsgemisch wie sonst sich noch länger überlassen, ohne daß aber wesentliche Änderungen eintraten. Bei der üblichen Verarbeitung keine Spur von Phenylchromsalzen.

16. Kalium Reineckesalz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{K}$: Das Salz wurde nach Christensen³⁰⁾ durch Zusammenschmelzen von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und NH_4 -Rhodanid hergestellt und aus dem wäßrigen Extrakt durch KCl gefällt. 11 g Salz + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ (3 g Mg, 18.8 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 25 ccm Äther). Allmählich Dunkelbraun-Färbung. Nach 4 Tagen verarbeitet, keine Spur von Phenylchromverbindungen. Die wäßrige Schicht besaß die Farbe des Reinecke-Salzes.

17. Cupro-Reineckesalz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{Cu}$: Darstellung aus Reinecke-Salz und CuSO_4 in Gegenwart von H_2SO_3 ³¹⁾. 12 g des gelben, H_2O -unlöslichen Pulvers + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 3 g Mg, 18.8 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 25 ccm Äther. Sofortige intensive Braufärbung der Lösung. Der Hauptteil des ungelösten Salzes aber unverändert. Die Zersetzung

²⁷⁾ 1. c. ²⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 794.

²⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **38**, 734.

³⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 213, 356 [1892]. ³¹⁾ ibid.

lieferte keine Phenylchromverbindungen, wohl aber quantitativ das Komplexsalz zurück.

18. Kalium-chrom-rhodanid, $[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \text{K}_3$: Präparation nach Christensen³²⁾. 10 g des fein gepulverten, in Äther suspendierten Salzes + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ aus 4 g Mg, 25 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 35 ccm Äther. Nach einigen Stunden Braunfärbung der Lösung, Hauptmasse des Salzes aber unverändert. Nach 7 Tagen Zersetzung mit Eis und H_2SO_4 ohne eine Spur von Phenylchromverbindungen.

19. Chrom(II)-chlorid, CrCl_2 : Darstellung nach Moberg³³⁾ durch Reduktion von sublimiert. CrCl_3 (8 g), das durch Auskochen mit Salzsäure gereinigt und bei 110^0 getrocknet war, im H_2 -Strom bei Rotglut im Verbrennungsrohr. Nach Aufhören der HCl-Entwicklung (3–4 Stdn.), Erkalten und Verdrängung des H_2 durch N_2 wurde das grauweiße Pulver gleichfalls unter N_2 in eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung aus 4.5 g Mg, 30 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 50 ccm Äther eingetragen. In den ersten Stunden keine Veränderung des dauernd eisgekühlten und völlig gegen Luft gesicherten Reaktionsgemisches. Erst nach einem Tage erhebliche Umsetzung unter intensiver Schwarzfärbung. Nach 3 Tagen praktisch kein CrCl_2 mehr wahrnehmbar, nachdem zur Förderung des Umsatzes der Bodensatz öfters gründlich zerteilt worden war. Zersetzung des Reaktionsgemisches, das sich im Aussehen in keiner Weise von dem aus CrCl_3 unterschied, wie üblich mit Eis und H_2SO_4 . Vorwiegend in der Äther-Schicht Phenylchromverbindungen; Ausbeute ca. 1 g Rohbromid.

20. Chromoacetat, $\text{Cr(OOCCH}_3)_2 + \text{aq}$: Darstellung nach Péligot³⁴⁾. Alle Operationen einschließlich Trocknung über konz. H_2SO_4 wurden unter reinem CO_2 durchgeführt. 6.2 g des in Äther suspendierten Salzes wurden unter N_2 in eine Grignard-Lösung aus 6 g Mg, 37.5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 40 ccm Äther eingetragen. Die Reaktion verlief etwas schneller als beim CrCl_2 , langsamer als mit CrCl_3 . Nach 3 Tagen wurde mit Eis, Eisessig und Na-Acetat zersetzt, wobei die Phenylchromverbindungen hauptsächlich im Äther emulgiert blieben, ein merklicher Teil aber auch im Wasser gelöst war. Ausbeute 0.8 g. Nach allem waren ursprünglich aber weit mehr Organochromverbindungen vorhanden, deren Isolierung nur durch die auffallend schnelle Zersetzung vereitelt wurde³⁵⁾.

³²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 165.

³³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **43**, 114 [1848].

³⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 34 [1845].

³⁵⁾ Bei Hydrolyse mit H_2SO_4 verhinderte die Zersetzung völlig die Isolierung!