

131. Fr. Hein, Joh. Reschke und Fr. Pintus: Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Chrom(III)-chlorid bzw. Chrom(II)-chlorid und Phenyl-magnesiumbromid. 1-wertiges Chrom.

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

(Eingegangen am 4. Februar 1927.)

Die Umsetzung des Chrom(III)-chlorids mit $C_6H_5.MgBr$ läßt sich schematisch etwa durch die Gleichung: $3 CrCl_3 + 4 C_6H_5.MgBr \rightarrow (C_6H_5)_4Cr.Cl$ (bzw. $(C_6H_5)_5Cr.Cl + (C_6H_5)_3Cr.Cl + 2MgBr_2 + 2MgCl_2 + 2CrCl_2$) wiedergeben. Bei dieser Formulierung ist angenommen, daß $(C_6H_5)_5Cr.Cl$ und $(C_6H_5)_3Cr.Cl$ zu gleichen Teilen entstehen, um sie so auch im Rahmen dieser eigentlich nur der $(C_6H_5)_4Cr.Cl$ -Bildung entsprechenden Gleichung unterzubringen. Das Chrom(III)-chlorid geht danach unter Valenz-Disproportionierung des Chroms zum Teil in verschiedenartige Polyphenyl-chromhaloide¹⁾, zum Teil in Chromochlorid über. Die Bildung dieses Chrom(II)-Salzes war bisher stets nur angenommen worden, experimentell hatten wir es ebensowenig wie Turner und Bennet²⁾ nachgewiesen, da wir zunächst durch die Phenyl-chromverbindungen reichlich in Anspruch genommen worden waren.

Zum Nachweis der Anwesenheit von Chromosalzen in den genannten Reaktionsprodukten kamen titrimetrische Methoden mittels Oxydationsmitteln wie Chromat bzw. Permanganat³⁾ wegen der Gegenwart der gleichfalls reduzierenden organischen Substanzen nicht in Frage. Wir gingen daher von der von Döring⁴⁾, Berthelot⁵⁾ und Peters⁶⁾ beobachteten und näher untersuchten Erscheinung aus, daß Chromosalze in saurer Lösung unter Wasserstoff-Entwicklung in Chromisalze übergehen, und versuchten durch Messung des Wasserstoffs, der beim Behandeln unseres Reaktionsproduktes mit Säure entwich, die Menge des gebildeten Cr(II)-Salzes indirekt zu ermitteln.

Es sei hier schon bemerkt, daß bei diesen Versuchen die Umsetzung zwischen Chromsalz und Grignard-Reagens, das wir in völlig klarer ätherischer Lösung, also frei von Mg-Flitterchen usw., verwandten⁷⁾, unter

¹⁾ Die in praxi aber fast nur Bromide sind.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **105**, 1057. ³⁾ vergl. Mazuchelli, C. **1905**, II 294.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **66**, 65 [1902].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **127**, 24 [1898].

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. **26**, 216 [1898].

⁷⁾ Durchschnittlicher Ansatz: $C_6H_5.MgBr$ aus 8 g Mg, 38 g $C_6H_5.Br$ in 100 ccm Äther + 10 g $CrCl_3$. Eiskühlung; öfters Zerteilung der Reaktionsmasse. Nach Beendigung der Reaktion Abheben der Äther-Schicht und 2-maliges Verrühren mit je 50 ccm Äther zur Entfernung überschüssigen Grignard-Reagens. Reinigung des N_2 nach Moser (Reindarstellung von Gasen, Enke, Stuttgart 1920), CO_2 durch $KHCO_3$, $CaCl_2$, konz. H_2SO_4 , glühendes Cu, P_2O_5 , Kühlung in Eis, dann Äther-Falle mit Eis-Kochsalz (Apparat und sonstige Einzelheiten siehe Dissertat. von Joh. Reschke, Leipzig 1925); H_2 -Entwicklung anfänglich stets so stürmisch, sowohl mit Säure wie mit H_2O bzw. Na-Acetat-Lösung (gesättigt, 45 g Salz in 90 ccm je Ansatz), daß zunächst mit Eis gekühlt werden mußte, zum Schluß aber gelindes Erwärmen auf 30–35° erforderlich. Gas über konz. H_2SO_4 vom Äther befreit, dann über KOH vom CO_2 , schließlich durch Explosionsanalyse als H_2 identifiziert. Schlechtes Absitzen der $C_6H_5.MgBr$ -Lösung unter N_2 ! $CrCl_3$ durch Auskochen mit konz. HCl gereinigt, bei 120° getrocknet.

totalem Luft-Ausschluß ($N_2!$) vorgenommen wurde, und daß auch bei der Weiterverarbeitung des Reaktionsgemisches dieses stets unter N_2 bzw. während der Entbindung des H_2 unter CO_2 behandelt wurde⁸⁾).

Hierbei wurde nun konstatiert, daß in der Tat wie erwartet beim Ansäuern reichlich Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entwich, gleichzeitig wurde aber auch die sehr merkwürdige Erscheinung beobachtet, daß schon vor Zugabe der Säure allein durch Wasser Wasserstoff entwickelt wurde, obgleich neutrale wäßrige Chromosalz-Lösungen nach allen bisherigen Angaben beständig sind, und auch die festen $Cr(II)$ -Salze sich mit Wasser nicht in einer derartigen Weise in kurzer Zeit umsetzen.

Nachdem die Wiederholung des Versuches diese Beobachtung bestätigt hatte, suchten wir zunächst klar zu entscheiden, ob nicht doch $Cr(II)$ -Verbindungen unter den besonderen Reaktionsverhältnissen (evtl. Gegenwart spezifischer Katalysatoren) die eigentümliche Erscheinung verursachten. Zu diesem Zweck führten wir zuerst einen Versuch derart aus, daß wir in eine absolut-ätherische Lösung von wasser-freiem $MgBr_2$ unter völligem Luft-Abschluß frisch bereitetes $CrCl_3$ eintrugen und darauf mit Na-Acetat behandelten. Das Ergebnis war, daß dabei praktisch gar kein Gas entwickelt wurde.

Des weiteren versetzten wir das aus $CrCl_3$ und $C_6H_5.MgBr$ erhaltene Reaktionsgemisch mit konz. Na-Acetat-Lösung, wodurch vorhandene $Cr(II)$ -Salze in das schwer lösliche Chromoacetat übergeführt und so, dank der relativen Beständigkeit dieses Salzes, weit mehr vor Zersetzung geschützt werden mußten. Trotzdem trat auch hier gleichfalls Wasserstoff-Entwicklung, und zwar in ähnlichem Ausmaß ein; weiterhin wurde aber festgestellt, daß, nachdem diese primäre H_2 -Abgabe nach genügendem Zusatz von Na-Acetat-Lösung schließlich zum Stillstand gekommen war, beim nachträglichen Ansäuern erneut beträchtliche Mengen H_2 entbunden wurden. So wurden beispielsweise aus einem Ansatz von 10 g $CrCl_3$ durch Na-Acetat-Lösung 217,5 ccm H_2 und dann durch Salzsäure noch 173 ccm H_2 entwickelt; in summa 390 ccm H_2 , während gemäß der auf S. 749 angegebenen Gleichung vergleichsweise 471 ccm zu erwarten gewesen wären⁹⁾.

Diese durch alle späteren Versuche immer wieder bestätigten Beobachtungen, insbesondere die so deutlich in 2 Stufen wahrnehmbare H_2 -Entbindung, die nach allem unter den genannten Umständen nur Chromverbindungen zur Quelle haben konnten, führten uns zu dem Schluß, daß die anfängliche, also bereits durch H_2O bzw. Na-Acetat-Lösung bewirkte H_2 -Entwicklung nicht auf Chromoverbindungen zurückgeführt werden könnte, sondern andere Ursachen haben müßte. Daß aber außerdem $Cr(II)$ -Salze in dem Reaktionsgemisch enthalten sein mußten, bewies die sekundäre saure H_2 -Abgabe.

Worauf war nun die bereits durch Wasser bzw. Na-Acetat bewirkte H_2 -Abgabe zurückzuführen? Nach allem konnte diese nur von Substanzen herrühren, die noch weit unedler als die $Cr(II)$ -Verbindungen waren, und da blieb nur die Möglichkeit, daß primär gebildetes $CrCl_2$ durch das überschüssige $C_6H_5.MgBr$ noch weiterhin umgesetzt wird unter Übergang

⁸⁾ vergl. B. 54, 1909 [1921].

⁹⁾ Hier und auch weiterhin sind die angegebenen Gasvolumina reduziert auf 760 mm und 0°.

entweder in Verbindungen vom Typ CrX , oder in metallisches Chrom. In der vorausgegangenen Mitteilung¹⁰⁾ haben wir nun bereits gezeigt, daß das Chrom(II)-chlorid mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ analoge Phenyl-chromverbindungen wie das CrCl_3 liefert und daher wie dieses einer Disproportionierung unterliegen muß. Beim Versuch, diese Reaktion zu formulieren, sieht man sich nun gleichfalls gezwungen, einen teilweisen Übergang des CrCl_2 entweder in CrCl oder in metallisches Chrom anzunehmen. Daraus war aber zu folgern, daß die hierbei entstehenden Reaktionsgemische ebenfalls schon mit Na-Acetat-Lösung Wasserstoff ergeben mußten, dessen Quantität sogar noch größer als bei den Versuchen mit CrCl_3 zu erwarten war. Auch dies wurde durch das Experiment vollauf bestätigt, denn ein Reaktionsansatz aus 7 g CrCl_2 (rund 10 g CrCl_3 entsprechend) entwickelte bereits mit Na-Acetat 300 ccm H_2 (bei CrCl_3 nur 217 ccm) und mit Salzsäure noch weitere 111 ccm H_2 (bei CrCl_3 173 ccm).

Wir versuchten nun noch, die Frage zu entscheiden, ob die Disproportionierungs-Reduktion der Chromsalze durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ tatsächlich zu Verbindungen CrX des 1-wertigen Chroms führte, oder ob die primäre H_2 -Abgabe doch nur auf metallisches Chrom zurückzuführen war. Diese letztere Möglichkeit war unseres Erachtens durchaus diskutabel, da dem Reduktionspotential des aktiven Chrommetalls zufolge (-0.6 Volt) es prinzipiell möglich erscheint, daß dieses in sehr fein verteiltem, evtl. kolloid-dispersem Zustande Wasser in der beobachteten Weise zersetzen kann, wenn auch direkte Beobachtungen nach dieser Richtung noch nicht vorliegen. Der Anblick der Reaktionsgemische konnte darüber keinen Aufschluß geben, denn diese waren undurchdringlich schwarzbraun im flüssigen wie im breiig-festen Teil, und dies konnte sowohl durch fein verteiltes Metall, wie auch durch die häufig beobachteten dunkelfarbigten Molekülverbindungen bedingt sein.

Gelegentliche Versuche, die eine möglichst weitgehende Befreiung der Reaktionsprodukte vom überschüssigen Grignard-Reagens und von den Phenyl-chromverbindungen bezweckten, ließen uns nun erkennen, daß nach mehrfacher Behandlung mit absol., reinem Äther¹¹⁾ bzw. konz. ätherischer Diphenyl-Lösung, die gleichfalls unter völligem Luft-Abschluß (N_2) durchgeführt wurde, auf Zusatz von Na-Acetat überhaupt kein H_2 mehr entbunden wurde und auch beim nachträglichen Ansäuern keine nennenswerten Mengen H_2 entwichen¹²⁾. Nach dieser Beobachtung, die auch bei mehrfacher Wiederholung immer wieder bestätigt wurde, waren also die die Wasserstoff-Entwicklung verursachenden Substanzen insgesamt durch die genannten, völlig indifferenten Mittel extrahierbar. In der Tat waren die Extrakte mit Ausnahme der ersten, die durch die Phenyl-chromsalze schwach gelb bis bräunlich gefärbt waren, von grünlichem, aber hellem, durchsichtigem Aussehen und enthielten demgemäß, zumal nach Einschaltung des Extraktionsganges mit Diphenyl-Äther, beträchtliche Mengen von Chromverbindungen neben Mg-Salzen gelöst. Danach konnte der bereits mit Wasser bzw. Na-Acetat entwickelbare H_2 nicht von metallischem Chrom

¹⁰⁾ B. 60, 679 [1927]. ¹¹⁾ Über Na gereinigt. 7-fache Extraktion!

¹²⁾ Ansätze aus je 3 g Mg, 19 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ in 50 ccm Äther + 5 g CrCl_3 wurden vor der Zersetzung in 5 Tagen mit ca. 500 ccm Äther portionsweise verrührt und dekantiert; die letzten Auszüge wurden mit Äther ausgeführt, der auf 50 ccm ca. 20 g Diphenyl enthielt.

herrühren, auch nicht von kolloidem Chrom, denn sonst hätten die Extrakte intensiv dunkelfarbig (braunschwarz) wie die bekannten Metallsole sein müssen¹³⁾, und es bleibt somit bis auf weiteres nur die Möglichkeit übrig, als wahrscheinlichste Ursache der eigenartigen primären H_2 -Abgabe Verbindungen des 1-wertigen Chroms, etwa $CrCl$, anzunehmen. Dies Ergebnis erscheint insofern von besonderem Interesse, als bisher noch kein Anzeichen für die Existenz dieser Wertigkeitsstufe des Chroms (Cr^I) bekannt geworden war.

Bei all diesen Untersuchungen war als Grignard-Reagens Phenylmagnesiumbromid verwandt worden. Nun hatten wir aber bei den eingangs erwähnten Versuchen festgestellt, daß bei direkter Behandlung des Reaktionsgemisches mit Säure weit weniger H_2 (ca. 120 ccm) entwickelt wurde, als wenn erst die H_2O - bzw. Na-Acetat-Zersetzung vorgeschaltet wurde (in summa 390 ccm H_2). Wir führten diese Erscheinung darauf zurück, daß bei der sauren Zersetzung ein erheblicher Teil des H_2 durch Hydrierung der beigemengten aromatischen bzw. Phenyl-chromverbindungen verbraucht wurde, und konnten diese Vermutung dadurch stützen, daß bei vorhergehender Hitze-Behandlung des Reaktionsgemisches¹⁴⁾ [unter siedendem Toluol (2 Tage) bzw. Amyläther (4 Stdn.) zur Erreichung höherer Temperaturen!], wodurch die Phenyl-chromsalze bemerkenswerterweise nur teilweise zerstört wurden, mit Säure merklich mehr H_2 (174 ccm) entbunden wurde. Nach diesem Befund war aber damit zu rechnen, daß auch bei der Vorbehandlung mit Na-Acetat nicht die theoretisch mögliche H_2 -Menge entwickelt wurde, was ja auch der Vergleich der hierbei gefundenen H_2 -Werte mit der Theorie erkennen läßt. Versuche mit Cyclohexylmagnesiumbromid, $C_6H_{11}.MgBr$, dessen organischer Rest an Wasserstoff gesättigt und bei dem nicht das Auftreten von flüchtigen Kohlenwasserstoffen wie etwa beim $C_2H_5.MgBr$ zu befürchten war, bestätigten unsere Annahme, denn durchschnittlich wurden aus je 10 g $CrCl_3$ in summa 850–900 ccm, in einem Falle sogar 927 ccm, H_2 erhalten. Davon entfielen bemerkenswerterweise auf die Na-Acetat-Zersetzung 816 ccm, auf die saure nur 111 ccm H_2 , anscheinend ein Zeichen, daß entsprechend der geringen Bildung von Organochromverbindungen weit mehr $CrCl_3$ bis zum $CrCl$ reduziert worden war¹⁵⁾.

Die hierbei beobachtete große Quantität primär entbundenen Wasserstoffs macht es überdies wahrscheinlich, daß das 1-wertige Chrom bei der Umsetzung mit Wasser gleich in die 3-wertige Form übergeht und nicht erst in die Chromstufe, da sonst höchstens 560 ccm H_2 bei der Na-Acetat-Behandlung zu erwarten gewesen wären¹⁶⁾.

Bezüglich des Reaktionsverlaufes, speziell der Umsetzung des Phenylmagnesiumbromids mit $CrCl_3$, läßt sich abschließend sagen, daß das auf S. 749 angegebene Schema nach allem sehr wohl die primäre Phase der Reaktion darstellen kann. Anschließend muß dann aber das hierbei gebildete

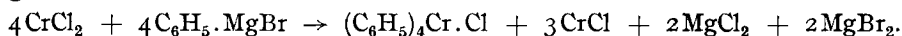
¹³⁾ The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, Dresden 1909, S. 413.

¹⁴⁾ Zwecks Zerstörung der Organochromverbindungen! Zuvor laut Anm. 7 2-mal mit Äther extrahiert.

¹⁵⁾ Bei diesen Versuchen wurde die überstehende Äther-Schicht nicht entfernt, da sie einen beträchtlichen Teil des Reaktionsgemisches gelöst enthielt.

¹⁶⁾ Hierbei ist berücksichtigt, daß entsprechend der mit Säure entbundenen H_2 -Menge von 111 ccm ca. 2 g des angewandten $CrCl_3$ nur in $CrCl_2$ übergegangen sein konnten.

CrCl_2 je nach den äußeren Umständen (Durchmischung, Versuchsdauer) mehr oder weniger vollständig etwa nach folgender Gleichung weiter umgesetzt werden:



Auf die Unvollständigkeit dieser Reaktion deutet die stets beobachtete saure H_2 -Entwicklung hin, der zufolge ja noch Chromosalz zugegen sein muß.

Im übrigen wird jetzt auch verständlich, weshalb bei Verwendung von CrCl_3 weit mehr Phenyl-chromverbindungen als aus CrCl_2 erhalten wurden: Dort erfolgt deren Bildung sowohl beim Übergang in das CrCl_2 wie auch bei dessen weiterer Umsetzung zum CrCl , hier besteht als einzige nur die letztere Bildungsmöglichkeit.

Versuche, auch auf anderen Wegen — insbesondere durch Isolierung entsprechender Verbindungen — die Existenzmöglichkeit des 1-wertigen Chroms und seine besonderen Reduktionswirkungen darzutun, sind im Gange.

132. W. N. Ipatiew und A. D. Petrow: Über die katalytische Kondensation des Acetons bei hohen Temperaturen und Drucken (II. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 5. Februar 1927.)

In der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ haben wir auf die Fähigkeit des Acetons hingewiesen, bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart verschiedener Katalysatoren (CaO , Al_2O_3 , Zn und ZnCl_2) sich rasch (innerhalb einiger Stunden) zu kondensieren, und unter den Kondensationsprodukten das Vorhandensein von Mesitylen und verschiedenen siedenden Kohlenwasserstoffen der Terpen-Reihe, sowie das Fehlen des Phorons, festgestellt.

In der vorliegenden Arbeit haben wir unsere Versuche in größerem Maßstabe, bei konstanter Temperatur und Erhitzungsdauer unter Anwendung von Aluminiumhydroxyd als Katalysator wiederholt. Hierbei wurden außer den obengenannten Produkten noch Mesityloxyd und Isophoron isoliert und identifiziert. Isoliert wurden des weiteren Xyliton und ein Sesquiterpen, das nach seinen Eigenschaften dem von E. Knoevenagel und H. Beer²⁾ als Nebenprodukt bei der fabrikmäßigen Herstellung des Phorons erwähnten Sesquiterpen nahesteht.

Es entstehen also beim Leiten von Aceton über Al_2O_3 bei 350° unter gewöhnlichem Druck Mesityloxyd und festes Phoron³⁾, d. h. aliphatische Verbindungen, analog der Kondensation des Acetons bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluß von HCl ⁴⁾. Dagegen entstehen beim Erhitzen des Acetons mit Tonerde auf dieselbe Temperatur unter Druck: Mesityloxyd, Mesitylen, Isophoron und Xyliton, d. h. hauptsächlich (mit Ausnahme von Mesityloxyd) cyclische Verbindungen, analog der Kondensation des Acetons

¹⁾ B. 59, 2035 [1926]. ²⁾ B. 39, 3457 [1906].

³⁾ Senderens, Bull. Soc. chim. France [4] 3, 824.

⁴⁾ Kasanzew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 7, 173; Claisen, A. 180, 4.