

destilliert. Unter 0.13 mm und der Temperatur des Bades von 140° ging das Chlorid ohne Zersetzung über und die Dämpfe zeigten ungefähr 120°. Ausbeute 87 % der Theorie. Zur Analyse wurde nochmals unter gleichem Druck destilliert.

0.1873 g Sbst.: 0.1105 g AgCl. — 0.2500 g Sbst.: 0.1489 g AgCl.

$C_{11}H_{11}O_4Cl$ (242.55). Ber. Cl 14.62. Gef. Cl 14.59, 14.73.

Das Chlorid ist ein farbloses Öl von unangenehmem, aber ziemlich schwachem Geruch. Beim Abkühlen auf — 40 bis — 50° begann es im Laufe einer Stunde krystallinisch zu erstarren, und die Krystallisation schritt auch vorwärts, als die Temperatur auf 0° stieg. Die Krystalle waren flache, strahlig angeordnete Spieße, die bei ungefähr 10—12° wieder schmolzen.

46. Heinrich Wienhaus: Ester der Chromsäure.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Januar 1914.)

Nach Estern der Chromsäure sucht man in den gebräuchlichen Handbüchern der anorganischen und organischen Chemie vergebens¹⁾. Ganz zufällig habe ich nur in der Literatur gefunden, daß M. Gomberg²⁾ im Jahre 1902 bei der Umsetzung von Triphenyl-methylchlorid mit Silberchromat eine Chromsäure-Verbindung erhielt, die er im Sinne A. v. Baeyers als ein Carboniumsalz ansprach. Seine Angaben über diese Verbindungen sind ziemlich knapp; es liegt aber zweifellos ein Ester vor.

Ich machte die Beobachtung, daß Chromsäureester schon beim bloßen Umschütteln verdünnter wäßriger Lösungen von Chromsäure

¹⁾ Salze organischer stickstoffhaltiger Basen kennt man sowohl von der Chromsäure (J. Hjortdahl, J. 1882, 474; H. Lührig, Diss. Göttingen 1892, 27; O. Wallach, A. 278, 308 [1894]; K. A. Hofmann, B. 39, 3181 [1906]; 42, 2773 [1909] u. a. Über das sogen. »Benzidinchromat« s. M. 5, 193 [1884]; C. 1907, I, 344; Ch. Z. 1905, 366), Dichromsäure (J. Hjortdahl, l. c.; S. Hoogewerff und W. A. van Dörp, C. 1882, 724; P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 24, 297 [1900]; F. Kehrman und H. Prager, B. 39, 3437 [1906] u. a.) und Chlorchromsäure (R. J. Meyer und H. Best, Z. a. Ch. 22, 197 [1900]) als auch von den Überchromsäuren (Barreswil, J. pr. [1] 41, 393 [1847]; O. F. Wiede, B. 30, 2178 [1897]; 31, 516, 3139 [1898]; 32, 378 [1899]; K. A. Hofmann, l. c. und B. 38, 3066 [1905]).

²⁾ B. 35, 2402 [1902]. Bei der Analyse wird es heißen müssen Cr_2O_3 statt Cr_2O_7 .

mit gewissen Alkoholen entstehen können. Hat man den Alkohol in Petroläther gelöst, so färbt sich dessen Schicht unverzüglich rot, und man braucht das Lösungsmittel nur abdunsten zu lassen, um das organische Chromat zu erhalten. Allgemeiner anwendbar ist aber ein andres Verfahren, das sich bei weiterem Studium dieser Umsetzung unter Mitwirkung von Hrn. cand. chem. Wilhelm Treibs bewährt hat: man behandelt die Alkohole in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther (die sich besonders gut eignen, weil sie der Chromsäure widerstehen, niedrig sieden und kaum Wasser aufnehmen) mit überschüssigem, trockenem Chromtrioxyd und gießt von dem unverbrauchten Anteil ab, der durch das entstandene Wasser teilweise zerflossen ist. Man kann die Lösung getrost durch Papier filtrieren. Da die Chromate oft gegen Feuchtigkeit empfindlich sind, so läßt man zweckmäßig im Vakuum-Exsiccator eindunsten.

Bekanntlich ist Chromsäure das Mittel, um primäre Alkohole zu Aldehyden, sekundäre zu Ketonen, Phenole zu Chinonen zu oxydieren. Die Möglichkeit, einen Ester der Chromsäure zu erhalten, wird sich demnach auf tertiäre Alkohole beschränken. Dazu muß aber noch die andre Bedingung erfüllt werden, daß das übrige Molekül gegen die oxydierende Wirkung der Chromsäure beständig ist. Man trifft zwar hier und da in der Literatur Hinweise dafür, daß auch (primäre und) sekundäre Alkohole wie Menthol¹⁾, anscheinend auch Glycerin und Kohlenhydrate²⁾, vorübergehend Chromsäureester bilden, aber Versuche, diese jedenfalls höchst labilen Verbindungen zu isolieren, erscheinen von vornherein aussichtslos.

Nach den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen der bisher erhaltenen Repräsentanten hat man es mit neutralen Estern der normalen Säure CrO_4H_2 zu tun.

Die Ester sind flüssig oder krystallisiert, von gelb- bis weinroter Farbe und sehr verschieden beständig. Krystalle, die sich im Dunkeln, wie es scheint, unbegrenzt lange halten, werden im Sonnenlichte bald mißfarbig, schließlich grün³⁾. Zersetzung in Lösung macht sich durch einen dunkelbraunen Bodensatz bemerkbar. Wasser löst die bisher dargestellten Ester so gut wie gar nicht. Von den üblichen organischen Lösungsmitteln kommen noch Äther, Benzol, Aceton und Eisessig in Betracht, doch nur in zweiter Linie, wegen ihrer geringeren Beständigkeit gegen Chromsäure. Ihrer Verseifung durch Alkalilaugen und

¹⁾ E. Beckmann, A. 250, 325 [1889].

²⁾ Patente von G. Eberle, C. 1901, I, 865; 1902, I, 1137.

³⁾ Dieses Verhalten erinnert an die Verwendung der Mischungen von Dichromaten mit Gummi, Leim oder Gelatine in der photographischen Reproduktionstechnik.

Barytwasser setzen die Ester einen auffallenden Widerstand entgegen, der wahrscheinlich mit ihrer Unlöslichkeit in Wasser zusammenhängt. Beim Erwärmen mit alkoholischen Laugen erfolgt die Rückbildung des tertiären Alkohols leicht. Dasselbe bewirkt eine reduktive Spaltung der Ester.

Durch die Esterifikation hat die Chromsäure, wie vorauszusehen war, die zu ihrem Nachweis dienende Eigenschaft eingebüßt, nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, Äther beim Durchschütteln kornblumenblau zu färben. Überchromsäureester darzustellen, gelang zunächst noch nicht.

Der Umstand, daß die Chromsäure bei Gegenwart gewisser tertiärer Alkohole aus wäßriger Lösung in Äther, Petroläther u. dergl. übergeht, kann gegebenenfalls zu ihrem Nachweise dienen, da sich die Reaktion sofort durch die Rotfärbung der organischen Lösungsmittel kundgibt. Petroläther nimmt an sich keine Spur freier Chromsäure auf. Über die Verwertbarkeit der Reaktion für die quantitative Bestimmung der Chromsäure müssen noch besondere Versuche entscheiden.

Manchmal wird man aus ihr auch Nutzen ziehen können, wenn entschieden werden soll, ob ein tertiärer Alkohol vorliegt. Behält die mit Chromtrioxyd behandelte Lösung der Substanz in Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther längere Zeit rein rote Farbe, so ist über die tertiäre Natur des Alkohols kein Zweifel mehr. Wird die Lösung bald mißfarbig, so ist allerdings gar nichts gesagt, da zwar primäre und sekundäre Alkohole immer, aber auch tertiäre oft rascher Oxydation anheimfallen. Auf jeden Fall empfiehlt es sich, einen solchen Versuch zur Diagnose tertiärer Alkohole mit heranzuziehen, so lange es in dieser Hinsicht an einem Universalmittel fehlt. Die bisher vorgeschlagenen Reaktionen¹⁾ sind nicht immer sonderlich bequem anzustellen.

Fast vollständiger Mangel herrscht an Methoden, die tertiären Alkohole in Form krystallisierbarer Derivate abzuscheiden. A. v. Baeyer und V. Villiger²⁾ haben an einigen tertiären Alkoholen festgestellt, daß sie sich mit Ferrocyanwasserstoff zu krystallisierten Verbindungen vereinigen. Im übrigen leidet die Isolierung tertiärer Alkohole an dem Mißstande, daß sie sich mit den bekannten Reagenzien auf die Hydroxylgruppe gar nicht oder nur unvollkommen

¹⁾ Siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 2. Aufl., 454 [1909] und Th. Weyl, Die Methoden der organischen Chemie II, 747 [1910]: Artikel von J. Gyr, Die Hydroxylgruppe.

²⁾ B. 34, 2691 [1901].

umsetzen und leicht Wasser abspalten. Da die Chromsäureester so einfach darzustellen sind und meist gut krystallisieren, so liegt ihre präparative Bedeutung für gewisse Fälle auf der Hand. Wie im Folgenden gezeigt wird, habe ich sie mit Vorteil da benutzen können, wo alle andren chemischen Mittel zur Gewinnung zweifellos einheitlicher Körper versagten.

An tertiären Alkoholen kamen Vertreter der aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Reihe und deren Kombinationen zur Untersuchung. Über die Erfahrungen in den ersten beiden Reihen werde ich später gemeinschaftlich mit Hrn. W. Treibs berichten. Hier sei nur erwähnt, daß das von Gomberg erhaltene Triphenyl-methylchromat nicht etwa zu den hervorragend beständigen Chromsäureestern gehört und die Phenylgruppe überhaupt der Beständigkeit Eintrag zu tun scheint. Gewisse aliphatische und hydroaromatische Alkohole eignen sich infolgedessen auch viel besser zur Darstellung reiner Chromate.

Die besten Erfolge habe ich bisher in der Terpen- und Sesquiterpen-Gruppe zu verzeichnen gehabt. Allerdings haben auch hier die allgemeiner bekannten, ungesättigten tertiären Alkohole α - und β -Terpineol und die aus ihnen durch katalytische Hydrierung mit Palladium gewonnenen, bereits von O. Wallach¹⁾ auf diesem Wege dargestellten gesättigten Verbindungen *p*-Menthanol-(8) und -(1) nur zu flüssigen, mäßig beständigen Chromaten geführt. Die anfangs gelben, bei fortgesetztem Schütteln schön roten Lösungen wurden bald braunstichig, und zwar am ehesten die der Terpeneole. Nach raschem Abdunsten seiner Lösung in niedrig siedendem Petroläther blieb das *p*-Menthanol-(1)-chromat als dunkelbraunrotes Öl, das beim vorsichtigen Veraschen kräftig verknisterte und ungefähr die erwartete Zusammensetzung zeigte:

0.3080 g Subst.: 0.0612 g Cr_2O_3 .

$\text{CrO}_4(\text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$. Ber. Cr 13.18. Gef. Cr 13.59.

In ansehnlichen Krystallen erschienen dagegen die folgenden Ester synthetisch aus Terpen-Ketonen dargestellter Alkohole.

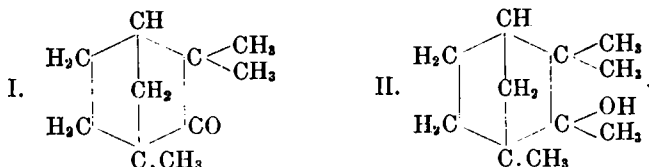
Chromat des Methyl-fenchols.

Das Fenchon (I) ist gegen Oxydantien so abnorm unempfindlich, daß es nach der Vorschrift von O. Wallach²⁾, der es im Jahre 1890 zuerst untersuchte, durch stundenlanges Kochen mit rauchender Salpetersäure von den begleitenden Substanzen befreit wird — für eine organische Verbindung eine seltene Reinigungsmethode. Durch Um-

¹⁾ A. 381, 55 [1911].

²⁾ A. 263, 131 [1891].

setzung des Fenchons mit Methylmagnesiumjodid erhält man¹⁾ Methyl-fenchylalkohol oder Methyl-fenchol (II).



Schon die Formel verrät, daß ein solcher Alkohol die Vorbedingungen erfüllt, eine beständige Chromsäureverbindung zu liefern; es sind ja überhaupt keine oxydierbaren Wasserstoffatome in der Nähe der Hydroxylgruppe. Das Chromat des Methyl-fenchols ist der von mir zuerst aufgefundene Repräsentant gewesen und hat zu der vorliegenden Untersuchung den Anstoß gegeben. Allerdings war daran nicht die aus der Formel abgeleitete theoretische Erwägung schuld, sondern die zufällige Beobachtung, daß sich eine zusammenhängende rote Krystallmasse gebildet hatte, nachdem das mit einigen Tropfen Ligroin verflüssigte Methyl-fenchol in der Absicht, es unter möglichst gelinden Bedingungen oxydativ abzubauen, eine Zeitlang mit wäßriger Chromsäurelösung geschüttelt worden war (ein Zusatz von Schwefelsäure ist ohne Belang).

Das Methylfenchyl-chromat löst sich in organischen Mitteln ziemlich leicht, in Wasser gar nicht — eine Eigenschaft, die es vom Methylfenchol (Schmp. 61°) übernommen hat, das seine campherartige Konsistenz schon auf Zugabe von Spuren einer organischen Flüssigkeit verliert. Aus Petroläther und reinem Aceton²⁾, das etwas schwerer löst, erhielt ich das Chromat in derben Nadeln und gut ausgebildeten Prismen. Ein schon lange aufbewahrtes und vor direktem Licht geschütztes Präparat hat sich bis jetzt ganz unverändert gehalten. Das Pulver der weinroten Krystalle ist zinnberrot. Die Substanz schmilzt bei 130° unter plötzlicher Zersetzung zu einer schwarzen Masse. In reinem Zustande ist sie so gut wie geruchlos, während das Methylfenchol abgeschwächt den »schimmelartigen« Geruch des Fenchylalkohols besitzt. Im Gegensatz zu dem schwach rechtsdrehenden Methylfenchol ($[\alpha]_D = +1$ bis 3°) dreht das Chromat die Polarisationssebene nach links. Die Messung erforderte Bogenlicht und Monochromator, da Natriumlicht nicht durchging. 1.000 g Chromat mit Tetrachlorkohlen-

¹⁾ O. Wallach und H. Wienhaus, A. 353, 219 [1907]; H. Wienhaus, Diss., Göttingen 1907; vergl. auch N. Zelinsky, B. 34, 2883 [1901].

²⁾ Beide Lösungsmittel wurden vorher durch Destillation über Kaliumpermanganat-Pulver gereinigt.

stoff auf 10 ccm gebracht: $\alpha = -3.00^\circ$ im 1-dcm-Rohr, demnach $[\alpha]_{\text{Li Rot}} = -30.0^\circ$. Im Petroläther war die Drehung ganz die gleiche.

0.2065 g Sbst.: 0.4772 g CO_2 , 0.1724 g H_2O , 0.0380 g Cr_2O_3 .

$\text{CrO}_4(\text{C}_{11}\text{H}_{19})_2$. Ber. C 63.03, H 9.15, Cr 12.46.

Gef. » 63.02, » 9.34, » 12.59.

Vier Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode ergaben immer etwas zu niedrige Werte, da in thiophenfreiem Benzol geringe Zersetzung — allmählich Trübung, später Bodensatz — eintrat (die beständigeren Lösungsmittel kamen hier nicht in Betracht), ließen aber im Verein mit der Analyse keinen Zweifel an der Formel $\text{CrO}_4(\text{C}_{11}\text{H}_{19})_2$ aufkommen, z. B.

0.4250 g Sbst. in 16.8040 g Benzol ($C = 51.2$): 0.325° Depression.

Neutrales Chromat $\text{CrO}_4(\text{C}_{11}\text{H}_{19})_2$. Ber. M 418.3. Gef. M 389.1.

Saures » $\text{CrO}_4\text{H}(\text{C}_{11}\text{H}_{19})$. » » 268.2.

Neutrales Dichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{C}_{11}\text{H}_{19})_2$. » » 518.3.

Saures » $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}(\text{C}_{11}\text{H}_{19})$. » » 368.2.

Ein für Eisessiglösung gefundener Wert $M = 277$ deutet auf Spaltung oder Dissoziation des Esters in diesem Mittel. Auch Fenchon, das bereits E. Rimini und F. Olivari¹⁾ als Lösungsmittel in der Kryoskopie herangezogen haben, ergab kein besseres Resultat.

Schüttelt man die ätherische Lösung des fertigen Methylfenchylchromats mit einer wäßrigen, selbst 30-prozentigen Lösung von Wasserstoffsperoxyd, so bleibt sie rot; beim Abdunsten hinterläßt der Äther unverändertes Chromat, wie eine Chrombestimmung zeigte. Schüttelt man die petrolätherische Lösung des Methylfenchols mit einer wäßrigen von Chromsäure + Wasserstoffsperoxyd, so bleibt sie farblos; die Chromsäure hat die Fähigkeit zur Bildung des roten Esters verloren. Ist die Lösung des Methylfenchols sehr konzentriert, so nimmt sie die Überchromsäure gleich dem Äther mit blauer Farbe auf. Die Erscheinungen sind die gleichen, wenn man die Überchromsäure aus dem Salz K_2CrO_8 mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit setzt. Ist die blaue Farbe verschwunden, so kann man mit frischer Chromsäure wie sonst die rote Esterfarbe hervorrufen.

Im Methylfenchylchlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}$, ist das Chlor verhältnismäßig fest gebunden, und die Lösung bleibt beim Behandeln mit Chromsäure farblos.

Mit der Auffindung des Methylfenchylchromats war folgende Schwierigkeit beseitigt. Bei der Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit Fenchon (und Campher) entsteht der tertiäre Alkohol bei weitem nicht in quantitativer Ausbeute, sondern es wird massenhaft das Keton zurückgebildet, auch wenn man die krystallisiert abgetrennte Magnesiumverbindung für sich zerlegt. Ich habe die Tren-

¹⁾ C. 1907, II, 241.

nung früher durch fraktionierte Destillation bewirkt. Das ist sehr mühsam, und man hat keine Gewähr für ein absolut reines Produkt, da die Siedepunkte nicht weit von einander liegen und in geringem Maße auch Wasser abgespalten wird. Wegen der leichten Löslichkeit ist an Umkrystallisieren nicht zu denken. Die chemischen Methoden zur Isolierung von Alkoholen in Form ihrer Benzoylverbindung, der Phthalestersäure, des Phenylurethans usw. haben sämtlich versagt. Ein Semicarbazon bildet Fenchon nur sehr langsam und unvollständig; die von O. Wallach¹⁾ dargestellten und von mir²⁾ gemessenen, schönen Krystalle lösen sich auch viel leichter als andre Semicarbazone, z. B. das des Camphers. Stellt man aber das Chromat des Alkohols her, so braucht man nur das Fenchon vom unflüchtigen Ester abdunsten zu lassen, um durch Verseifung oder reduktive Spaltung (mit Zinkstaub in Essigsäure oder auch mit feinverteiltem Palladium und Wasserstoff) zu ketonfreiem Alkohol zu gelangen. Die Eigenschaften des so dargestellten reinen Methyl-fenchols und seiner nächsten Verwandten sollen später beschrieben werden.

Chromat des Äthyl-fenchols.

Wirkt Fenchon auf eine ätherische Lösung von Äthyl-magnesiumjodid ein, so wird nach Konowalow³⁾ neben dem normalen Produkt auch anomalerweise Fenchylalkohol gebildet. Ich kann das bestätigen und will hier nur erwähnen, daß auch viel Fenchon zurückgebildet wird und Gase entweichen, in denen neben Äthan beträchtliche Mengen von Äthylen nachzuweisen sind. Die von 202—233° siedenden, dickflüssigen Fraktionen schüttelte ich in Petrolätherlösung zwei Stunden lang mit dem gleichen Gewicht Chromtrioxyd in der dreifachen Menge verdünnter Schwefelsäure. Dabei wurde der beigemengte Fenchylalkohol zu Fenchon oxydiert. Die rote Petrolätherlösung gab nach dem Filtrieren beim Eindunsten Krystalle des Äthylfenchyl-chromats. Sie sind denen der Methylverbindung in Habitus und Farbe ähnlich, lösen sich aber durchweg schwerer. Das zinnoberröte Pulver schmilzt nicht, sondern wird bei 140° schwarz, in höherer Temperatur wieder heller und schließlich graugrün (Chromoxyd). Zu den folgenden Bestimmungen wurden die glänzenden Nadeln zerdrückt und in einen Exsiccator gestellt, bis der anhaftende Fenchon-Geruch verschwunden war. Schwierigkeiten infolge rasch beginnender Zersetzung in Lösung traten hier nicht ein.

¹⁾ A. 353, 210 [1907].

²⁾ Diss., Göttingen 1907, 58.

³⁾ C. 1906, II, 312.

Das optische Drehungsvermögen wurde wie bei der Methylverbindung für die rote Lithiumlinie bestimmt. 0.400 g Chromat mit Tetrachlorkohlenstoff auf 10 ccm gebracht: $\alpha = +0.90^\circ$, demnach $[\alpha]_{\text{Li Rot}} = +22.5^\circ$. Neben der lebhaft roten Esterlösung erscheint eine wäßrige Chromsäurelösung nur gelbrot.

0.1777 g Sbst.: 0.4194 g CO_2 , 0.1513 g H_2O , 0.0298 g Cr_2O_3 . — 0.0855 g und 0.3615 g Sbst. in 17.6500 g Benzol ($C = 51.2$): 0.055° bzw. 0.243° Depression.

$\text{CrO}_4(\text{C}_{19}\text{H}_{21})_2$. Ber. C 64.51, H 9.50, Cr 11.65.

Gef. » 64.38, » 9.53, » 11.48.

Mol.-Gew. Ber. 446.3. Gef. I. 447, II. 424.

Bei der Analyse erfolgten an einigen Stellen im Schiffchen kleine Eruptionen. Bei der Mol.-Gew.-Bestimmung verriet sich auch hier eine langsam fortschreitende Zersetzung durch Zunahme der Depression.

Chromat des Methyl-borneols.

Bei der Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit Campher¹⁾ erhält man noch mehr Keton zurück als beim Fenchon. In diesem Falle läßt es sich aber leicht in Form des schwerlöslichen Camphersemicarbazons vom tertiären Alkohol abtrennen. Das Chromat wurde in der beim Methyl-fenchol beschriebenen Weise dargestellt. Aus Petroläther krystallisiert es in hell-orangefarbenen Nadelchen (Methylfenchylchromat dagegen carminrot). Es löst sich mittelschwer, ist in trockenem Zustande ganz beständig, wird um 105° mißfarbig, ohne zu schmelzen, verbrennt in der Flamme unter Sprühen und sprengt beim Erhitzen in zugeschmolzener Capillare diese unter leichter Detonation. Eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung dreht die Polarisationssebene nach links. Die Analyse wurde von Hrn. W. Treibs ausgeführt:

0.0971 g Sbst.: 0.2246 g CO_2 , 0.0822 g H_2O . — 0.2688 g Sbst.: 0.0494 g Cr_2O_3 .

$\text{CrO}_4(\text{C}_{11}\text{H}_{19})_2$. Ber. C 63.09, H 9.15, Cr 12.46.

Gef. » 63.08, » 9.47, » 12.57.

Methyl-borneol gleicht äußerlich ganz dem Campher; das einfachste Mittel, die beiden von einander zu unterscheiden, ist die Chromat-Reaktion; Spuren Methyl-borneol färben über Chromtrioxyd stehenden Tetrachlorkohlenstoff rot, Campher läßt ihn farblos.

Chromat des Cedrols.

Cedrol, früher Cedern-Campher genannt, ist ein tertiärer Sesquiterpenalkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ von unbekannter Konstitution. Von diesem und

¹⁾ H. Wienhaus, Diss., Göttingen 1907, 46.

einigen andren natürlich vorkommenden tertiären Alkoholen verdanke ich Präparate der Firma A. Deppe Söhne in Hamburg-Billwärder, speziell der freundlichen Vermittlung von Hrn. Dr. A. Blumann. Die Lösung des Cedrols in Petroläther schied zuerst zusammengewachsene Nadeln, danach schöne, dicke, vierseitige Säulen vom Schmp. 86° aus. Das Chromat läßt sich auch mit wäßriger Chromsäurelösung darstellen. Aus der recht beständigen Lösung blieben nach Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs sternförmig gruppierte, klare, gelbrote, schmale Prismen. Aus Petrolätherlösung kam das Chromat in dünnen Nadelchen heraus. Bei 100° wird es dunkler und schmilzt bei 115° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

0.500 g Chromat mit Tetrachlorkohlenstoff auf 10 ccm gebracht: $\alpha = +3.97^{\circ}$, demnach $[\alpha]_{\text{Li Rot}} = +79.4^{\circ}$.

0.2060 g Sbst.: 0.0304 g Cr_2O_3 .

$\text{CrO}_4(\text{C}_{15}\text{H}_{25})_2$ (526.4). Ber. Cr 9.88. Gef. Cr 10.10.

Chromat des Ledum-Camphers.

Ledum-Campher, besser Ledol (analog dem Cedrol) zu nennen, ist ebenfalls ein tertiärer Sesquiterpenalkohol und bildet den wesentlichen Bestandteil des Ledumöls aus dem Sumpfporst¹⁾. Infolge der leichten Wasserabspaltung konnte aber bisher die Alkoholnatur nicht direkt bewiesen werden. Aus dem Öl freiwillig als harte Krystallkruste abgeschieden, bildet das Ledol nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther zarte weiße Nadelchen vom Schmp. 105° . Bei der Chromatbildung verhält es sich wie das Cedrol, nur sind die Lösungen viel tiefer rot gefärbt. Das Chromat krystallisiert in weinroten, gut ausgebildeten, kurzen, anscheinend monoklinen Prismen, die bei 92° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen. Aus den Kryställchen wittern zarte, weiße Nadelchen (Ledol?) heraus, so daß sie schließlich wie verschimmelt aussehen. 0.400 g Chromat mit Tetrachlorkohlenstoff zu 10 ccm gelöst: $\alpha = +2.40^{\circ}$, demnach $[\alpha]_{\text{Li Rot}} = +30.0^{\circ}$.

0.1650 g Sbst.: 0.0233 g Cr_2O_3 .

$\text{CrO}_4(\text{C}_{15}\text{H}_{25})_2$. Ber. Cr 9.88. Gef. Cr 9.66.

Von krystallisierten Sesquiterpenalkoholen wurden bis jetzt noch Patschuli-Campher und Guajol (Champacol) auf ihr Verhalten gegen Chromtrioxyd geprüft. Der erstere gab ein beständiges rotes Chromat, wodurch seine tertiäre Natur bestätigt wird. Guajol aber wurde ziemlich rasch oxydiert; die Lösung wurde mißfarbig und die Chromtrioxyd-Krystalle bedeckten sich mit einer braunen Schicht — ein Verhalten, das ganz im Einklang steht mit der bislang bevorzugten

¹⁾ E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 763 [1899]; F. W. Semmler, Die ätherischen Öle, III, 229 [1906].

Annahme¹⁾, daß Guajol ein sekundärer Alkohol ist, ohne allerdings nach dem oben Gesagten die (aus der Esterifikationsgeschwindigkeit, Zinkstaub- und Xanthogenat-Reaktion gefolgerte) tertiäre Natur²⁾ auszuschließen.

Versuche, tertiäre Hydroxyle sauerstoffreicherer Körper wie Pinakon, Terpin, Fenchon-pinakon, α -Oxy-isobuttersäure, Benzilsäure mit Chromsäure zu verestern, haben zu keinen bemerkenswerten Resultaten geführt.

Einige hydroaromatische Vertreter sekundärer Alkohole, wie Cyclohexanol, Menthol, Fenchylalkohol, Borneol und Isborneol, gaben mit Chromtrioxyd gelb- bis tiefrote Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen, doch schieden sich immer nach wenigen Sekunden massenhaft braunrote Flocken als Zeichen völliger Zersetzung ab.

Auch Phenole wurden herangezogen. Eine Thymol-Lösung wurde lebhaft blau (Chinhydron?), eine Eugenol-Lösung reduzierte das Chromtrioxyd, ohne Farbe anzunehmen.

Die vorliegende Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Namentlich soll auch unter den anorganischen Säuren Umschau gehalten werden, ob sich diese oder jene in ihrem Verhalten gegen alkoholisches Hydroxyl der Chromsäure an die Seite stellen läßt.

47. P. Schestakoff und Th. Nocken:

Über die Konstitution der Bisazo-phenolphthaleine und der gefärbten Phenolphthalein-Salze.

[Aus dem Chem. Laboratorium des Polytechn. Instituts zu St. Petersburg.]
(Eingegangen am 8. Januar 1914.)

Bis jetzt sind die Bemühungen, aus gefärbten Lösungen der Phenolphthalein-Salze Derivate seiner Chinonform abzuscheiden und derart direkte Hinweise für ihre Anwesenheit in diesen Lösungen beizubringen, nicht von Erfolg gekrönt worden. Infolge Störung des Gleichgewichts zwischen der Chinon- und Lactonform wurden stets Derivate der Lactonform erhalten, welche im allgemeinen viel stabiler sind als ihr vermutetes Chinon-Isomeres. Aus dieser Stabilität erklärt sich wohl auch, warum die Methoden, welche bekanntlich beim Studium anderer tautomerer Verbindungen, z. B. des Acetessigesters, der β -Diketone, Pyrazolone u. a., gute Dienste geleistet haben, zur Abscheidung der Bimetall-Chinonform der Phthaleine ungeeignet waren. Es sind übrigens bis jetzt zu dem genannten Zwecke ausschließlich Reagenzien benutzt worden, die mit den Sauerstoffatomen der Phtha-

¹⁾ F. W. Semmler, ebenda III, 239.

²⁾ A. Gandurin, B. 41, 4362 [1908].