

- I. $2 R.MgJ + R'.COOC_2H_5 = (R)_2(R')CO.MgJ + C_2H_5.O.MgJ$;
 II. $(R)_2(R')CO.MgJ + R'.COOC_2H_5 = R'.COO.C(R)_2(R') + C_2H_5.O.MgJ$;
 III. $R'.COOC(R)_2(R') + MgJ_2 = R'.CO.O.MgJ + (R)_2(R')C.J$;
 IV. $(R)_2(R')C.J + (R)_2(R')C.O.MgJ = (R)_2(R')C.O.C(R)_2(R') + MgJ_2$;
 V. $(R)_2(R')C.J + C_2H_5.O.MgJ = (R)_2(R')C.O.C_2H_5 + MgJ_2$;
 VI. $2 (R)_2(R')C.J + Mg = (R)_2(R')C.C(R)_2(R') + MgJ_2$.

Diese Untersuchung wurde im Chemisch-technischen Laboratorium der Universität Odessa 1915—1916 durchgeführt.

2. Fr. Hein und O. Schwartzkopf: Chrom-organische Verbindungen, IV.: Über das Tetraphenyl-chromhydroxyd.

[Aus d. Laborat. für Angew. Chem. u. Pharmazie d. Univ. Leipzig]

(Eingegangen am 19. Oktober 1923.)

Die vorwiegend abnorme Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds¹⁾ lieferte, wie F. Hein²⁾ zeigen konnte, und wie auch aus einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit ersehen werden kann, zahlreiche Tetraphenyl-chromsalze, was zu der Auffassung führte, daß diese unter den Polyphenyl-chromverbindungen eine bevorzugte Stellung einnehmen. Die den Tetraphenyl-chromsalzen entsprechende Base, das Tetraphenyl-chromhydroxyd näher kennen zu lernen, erschien unter diesem Umständen besonders wünschenswert, was uns veranlaßte, die nachfolgende Untersuchung auszuführen.

Hierbei gelang zunächst die Ausarbeitung zweier Methoden zur Darstellung der Base aus dem Tetraphenyl-chromjodid, das seinerseits bequem aus dem Pentaphenyl-chromhydroxyd gewonnen werden kann³⁾, und zwar

a) durch Umsetzung des Jodids in Chloroform bzw. Methylalkohol mit Silberoxyd, im ersten Fall unter Zusatz von Wasser, wobei die Base praktisch quantitativ in dieses überging, was leicht daran zu erkennen war, daß vor Zusatz des Silberoxyds die Chloroform-Schicht intensiv orange, das Wasser fast farblos, nach der Behandlung dagegen das Chloroform beinahe völlig entfärbt, die Wasser-Schicht aber orangefarbig war,

b) auf elektrolytischem Wege, wobei eine alkoholische Lösung des Jodids elektrolysiert wurde.

Das Tetraphenyl-chromhydroxyd $(C_6H_5)_4CrOH + 3H_2O$ ist merkwürdigerweise empfindlicher als das Pentaphenyl-chromhydroxyd gegen Einflüsse aller Art und kann daher auch nur bei vorsichtigem Arbeiten rein erhalten werden; es krystallisiert mit 3 Mol. Wasser, von welchem über Chlorcalcium eins unter geringer Bräunung (vergl. die Entwässerung des Pentaphenyl-chromhydroxyd-Tetrahydrats) abgegeben wird. Merkwürdigerweise unterscheidet sich die Base bezüglich des Schmelzpunktes kaum vom Pentaphenyl-chromhydroxyd; denn sie schmilzt wie dieses bei 104—105° (unkorr.). Da sie ferner ebenfalls aus orangefarbigem, ähnlich blättchenförmigen Kryställchen besteht, so kann zur ersten Unterscheidung außer

¹⁾ Dargestellt aus dem rohen Polyphenyl-chrombromid, das bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Chromchlorid erhalten wurde; B. 54, 1908 [1921].

²⁾ B. 54, 2708 [1921]. ³⁾ B. 54, 2716 [1921].

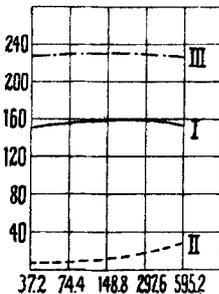
den Analysen und Krystallwasser-Bestimmungen nur die verschiedene Löslichkeit in Wasser dienen; denn im Gegensatz zu dem in Wasser wenig löslichen Pentaphenyl-chromhydroxyd löst sich das Tetraphenyl-chromhydroxyd darin spielend. Auch diese Base kann aus ihren Lösungen wie das Pentaphenyl-chromhydroxyd quantitativ mit Reinecke-Salz als $(C_6H_5)_4Cr[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]$ gefällt werden und läßt sich ebenso nach der von F. Hein angegebenen Methode⁴⁾ alkalimetrisch titrieren.

Im übrigen konnten die Beobachtungen von F. Hein⁵⁾ bestätigt und festgestellt werden, daß das Tetraphenyl-chromhydroxyd ausgesprochen basischen Charakter besitzt; so wurde Lackmus durch seine Lösungen intensiv gebläut, Curcuma gebräunt und Phenol-phthalein trotz der orangen Farbe der Base gut erkennbar gerötet; aus wäßriger Silbernitrat-Lösung wurde Silberoxyd gefällt und außerdem von der wäßrigen Lösung Kohlensäure absorbiert.

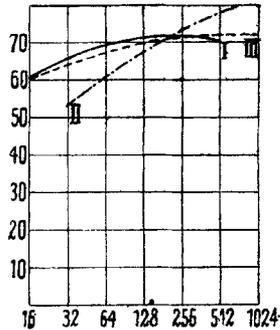
Durch Messung des Leitvermögens in Wasser bei 25° wurde auch festgestellt, daß das Tetraphenyl-chromhydroxyd bezüglich der Stärke mit den Alkalien vergleichbar ist, wie aus der folgenden Tabelle und aus dem entsprechenden Kurvenbild (Fig. 1) ersehen werden kann.

ν	37.2	74.4	148.8	297.6	595.2	in Wasser
μ	154.0	158.3	158.7	159.1	155.6	bei 25°.

Leitfähigkeit des Tetraphenyl-chromhydroxyds bei 25°,
a) in Wasser (Fig. 1). b) in Methylalkohol (Fig. 2).



I. $(C_6H_5)_4Cr.OH$.
II. $NH_4.OH$ ⁶⁾.
III. $Na.OH$ ⁷⁾.



I. $(C_6H_5)_4Cr.OH$ ⁷⁾.
II. $(C_6H_5)_3Cr.OH$ ⁸⁾.
III. $Na.OH$ ⁸⁾.

Auch im Hinblick auf die Leitfähigkeit des Pentaphenyl-chromhydroxyds, die wegen dessen Schwerlöslichkeit in Wasser von F. Hein nur in Methylalkohol gemessen werden konnte⁸⁾, erscheinen diese in Wasser ermittelten Daten von Interesse, da in ihnen die typisch große, die starken Basen von ihren Salzen unterscheidende Eigenbeweglichkeit des Hydroxylions zum Ausdruck kommt, was bei den Messungen in Methylalkohol nicht der Fall ist.

4) B. 54, 1931 [1921]. 5) B. 54, 2726 [1921].

6) Holborn, vergl. Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 1112.

7) nach unveröffentlichten Versuchen von Hrn. H. Meininger.

8) B. 54, 1933 [1921].

Einen direkten Vergleich der beiden Basen ermöglichte die Messung des Tetraphenyl-chromhydroxyds in Methylalkohol durch Hrn. H. Meiningner, wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist. Man erkennt einen bemerkenswerten Unterschied in der Abhängigkeit der Dissoziation von der Verdünnung, indem die Leitfähigkeit des Pentaphenyl-chromhydroxyds (in höherer Konzentration merklich schwächer) mit zunehmender Verdünnung steiler ansteigt und bei $v \sim 250$ diejenige der Tetraphenyl-chrombase sogar überschreitet. Vor allem fällt aber auch die fast gleiche Lage und der nahezu parallele Verlauf der Kurven des Tetraphenyl-chromhydroxyds und des Ätznatrons in Methylalkohol auf, aus welchen Tatsachen wahrscheinlich geschlossen werden kann, daß das Tetraphenyl-chromhydroxyd noch stärker und alkali-ähnlicher als die Pentaphenyl-chrombase sein wird.

Angesichts dieser alkali-ähnlichen Eigenschaften des Tetraphenyl-chromhydroxyds ist es auffällig, daß bei Versuchen, die Base durch Elektrolyse des Jodids in einer Hildebrand-Zelle im Außenraum derselben zu erhalten, der in der äußeren Zelle befindliche Methylalkohol¹⁰⁾ während und bis zum Schluß der Elektrolyse vollkommen farblos blieb und somit keine Base in diesem entstand; denn andernfalls hätte sich die Außen-Flüssigkeit durch das Tetraphenyl-chromhydroxyd unter gleichzeitiger Entfärbung der Innen-Lösung orange färben müssen. Daraus ist zu schließen, daß das intermediär auftretende Tetraphenyl-chrom, $(C_6H_5)_4Cr$, welches nach der Basen-Natur seines Hydroxydes zu urteilen, nicht zu unrecht als ein zusammengesetztes Metall aufgefaßt werden könnte, anscheinend nicht befähigt ist, sich mit dem Kathoden-Quecksilber zu amalgamieren.

Die Salzbildung des Tetraphenyl-chromhydroxyds verläuft in normaler Weise ohne Abspaltung einer Phenyl-Gruppe¹¹⁾, denn die wäßrigen bzw. alkoholischen Lösungen der Base lieferten Tetraphenyl-chromsalze, die sich, wie das Jodid, Bromid, Chlorid und Reineckeat, als identisch mit den aus dem Pentaphenyl-chromhydroxyd durch abnorme Salzbildung entstandenen Salzen erwiesen. Außerdem wurden noch das Tetraphenyl-chrom-Dicarbonat, $(C_6H_5)_4Cr \cdot HCO_3 + 2H_2O$ und -Dianthranilat, $(C_6H_5)_4Cr \cdot H(O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, dargestellt.

Ein nur wenig abweichend zusammengesetztes Tetraphenyl-chrom-Anthranilat, $[(C_6H_5)_4Cr \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2]_2, HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (vermutlich, weil bei der Reinigung nur in reinem Methylalkohol gelöst wurde), wurde bemerkenswerterweise auch aus einem der bei der Gewinnung des Pentaphenyl-chromhydroxyds verbleibenden wäßrigen Basen-Extrakten¹²⁾ erhalten, woraus hervorgeht, daß in diesen doch unter Umständen neben dem Triphenyl-chromhydroxyd auch erhebliche Mengen von Tetraphenyl-chromhydroxyd vorhanden sein können.

⁹⁾ Carrara, G. 26, I 119 [1896].

¹⁰⁾ Bezüglich der Einzelheiten vergl. die Dissertat. von O. Schwartzkopff, Leipzig 1922, S. 59.

¹¹⁾ Nur einmal wurde beobachtet, daß eine wäßrige methylalkohol-haltige Basen-Lösung, die bei mehrtägigem Stehen (bei etwa 20°) farblose Krystalle abschied, nach deren Abtrennung aber klar blieb und auch ihre orange Farbe unverändert beibehielt, mit Kaliumjodid Triphenyl-chromjodid, und zwar in krystallisierter Form, lieferte.

¹²⁾ B. 54, 2727 [1921].

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Tetraphenyl-chromhydroxyds.

Etwa 0.2 g Tetraphenyl-chromjodid wurden mit je 10 ccm eiskaltem Chloroform und CO₂-freiem Wasser angerührt und darauf mit dem 5-fachen Äquivalent von frisch bereitetem feuchten und carbonat-freiem Silberoxyd so lange unter gelegentlichem Einstellen in Eiswasser geschüttelt, bis die Chloroform-Schicht nur noch schwach gelb gefärbt war. Alsdann wurde das Chloroform abgetrennt, die orangefarbige wäßrige Basen-Lösung vom Silberoxyd-Silberjodid-Schlamm durch ein Filter abdekantiert, und schließlich der Rückstand so oft mit kleinen Portionen kohlen säure-freiem Wasser ausgeschüttelt, bis dieses praktisch farblos vom Filter lief.

Die klare wäßrige Lösung wurde im Vakuum bei 40—45° zu einer rot-bräunen sirupösen Masse eingedickt, die zur Befreiung von geringen Zersetzungsprodukten mit wenig absol. Äthylalkohol verdünnt und dann filtriert wurde¹³⁾. Das alkoholische Filtrat ergab schließlich, über konz. Schwefelsäure im Vakuum eingeeengt, auf tropfenweisen Zusatz von Äther und unter Reiben mit einem Glasstab schöne, orangefarbige, blättrige Kryställchen, die abfiltriert, zunächst mit alkohol-haltigem und dann mit reinem Äther gewaschen wurden; Ausbeute 40%.

Auch beim Schütteln der methylalkoholischen Lösung des Tetraphenyl-chromjodids mit überschüssigem Silberoxyd bis zum Verschwinden der Jod-Reaktion erhält man eine Basen-Lösung, die, filtriert und über Schwefelsäure eingeeengt, auf Äther-Zusatz krystallisiertes Tetraphenyl-chromhydroxyd liefert.

Die Entstehung einer Base bei der Elektrolyse der alkoholischen Lösung des Tetraphenyl-chromjodids ist schon von F. Hein¹⁴⁾ beobachtet worden. Die Ausarbeitung des Verfahrens, bei dem die Lösung unter Verwendung einer Platin- bzw. Quecksilber-Kathode und Silber-Rühr-Anode elektrolysiert wurde, ergab befriedigende, wenn auch nicht so gute Resultate wie die rein chemische Methode, da das an der Anode entstehende Silberjodid unter Bildung eines gelben unlöslichen Komplexsalzes¹⁵⁾ größere Mengen des Tetraphenyl-chromjodids der Lösung und somit der Elektrolyse entzog, und dieses in der komplexen Bindung der anodischen Oxydation auch zugänglicher zu sein schien. Bezüglich der näheren Bedingungen, unter welchen die Elektrolyse erfolgte, muß auf die Dissertation von O. Schwartzkopff¹⁶⁾ hingewiesen werden.

Das Tetraphenyl-chromhydroxyd krystallisierte, wie erwähnt, mit 3 Mol. Wasser, von welchen es über Chlorcalcium nach längerem Stehen im Vakuum 1 Mol. verlor.

0.0924 g Base: 0.0038 g (C₆H₅)₄Cr.OH + 3H₂O. 1 H₂O. Ber. 4.2 Gef. 4.1.

Für die Analysen wurde das Dihydrat verwandt.

0.0886 g Sbst.: 0.0163 g Cr₂O₃. — 0.0732 g Sbst.: 0.1870 g CO₂, 0.0390 g H₂O.

(C₆H₅)₄Cr.OH + 2H₂O = C₂₄H₂₅O₃Cr. Ber. Cr 12.58, C 69.68, H 6.05.

Gef. » 12.58, » 69.70, » 5.96.

¹³⁾ Das schwarzgrüne auf dem Filter verbleibende und leicht in Salpetersäure lösliche Zersetzungsprodukt enthielt kein Silber, sondern Chrom.

¹⁴⁾ B. 54, 2726 [1921].

¹⁵⁾ Diese Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Silberoxyd auf das Tetraphenyl-chromjodid, wird aber durch das überschüssige Ag₂O, wie quantitative Versuche (vergl. Anm. 20, S. 12) ergaben, praktisch wieder vollständig zerlegt.

¹⁶⁾ Leipzig [1922], S. 56.

Im allgemeinen Teil wurde bereits bemerkt, daß die bei Vorwärmung des Bades auf 95° bei 104—105° (unkorr.) schmelzende Base im Gegensatz zum Pentaphenyl-chromhydroxyd in Wasser leicht löslich ist; ebenso löslich ist sie in Methyl- und Äthylalkohol, aber schwer löslich in Chloroform und unlöslich in Äther und Benzol.

Bei der Messung der Leitfähigkeit des Tetraphenyl-chromhydroxyds erwies es sich als zweckmäßig, nicht von der isolierten Base auszugehen, sondern ihre frisch aus dem Jodid mit Silberoxyd bereitete Lösung zu verwenden.

Zur Darstellung derselben wurde die Lösung des in Wasser schwer löslichen Tetraphenyl-chromjodids (0.8 g) in reinem, mehrmals mit Leitfähigkeitswasser ausgeschütteltem Chloroform (30 ccm) klar filtriert unter sorgfältigem Kohlensäure-Abschluß mit carbonat-freiem Silberoxyd, das frisch gefällt mit Leitfähigkeitswasser so lange ausgewaschen war, bis das ablaufende Wasser nur die Leitfähigkeit einer gesättigten Silberhydroxyd-Lösung aufwies, und 30 ccm Leitfähigkeitswasser (spez. Leitfähigkeit = $1.9 \cdot 10^{-6}$) versetzt. Alsdann wurde unter Eiskühlung geschüttelt und schließlich unter völliger Fernhaltung von Kohlensäure¹⁷⁾ die wäßrige Schicht, die sich gänzlich jod-frei erwies, abfiltriert.

Zur Gehalts-Bestimmung wurden erstens 2 ccm dieser Basen-Lösung nach der für das Pentaphenyl-chromhydroxyd gegebenen Vorschrift¹⁸⁾ mit Jodkalium und $n/_{32}$ -HCl im Überschuß versetzt und nach Ausschütteln des orangeroten Jodids mit Chloroform die überschüssige Salzsäure mit $n/_{32}$ -NaOH (Phenol-phthalein) zurücktitriert.

Verbrauch: 1.72 ccm $n/_{32}$ -HCl, danach $c = n/_{37.2}$.

Weiterhin wurden je 10.00 ccm nach Verdünnung mit 90 ccm Alkohol tropfenweise mit einer ca. $n/_{50}$ -Lösung von Reinecke-Salz in Alkohol + Wasser (4:1) im Überschuß gefällt, so daß nach dem Absitzen die überstehende Flüssigkeit rein carminrot erschien. Der auf einem Gooch-Tiegel gesammelte Niederschlag wurde nach Auswaschen mit Alkohol bei Unterdruck über Schwefelsäure konstant getrocknet.

Gef. 0.1816 und 0.1819 g (C_6H_5)₄Cr.₂[(SCN)₄Cr.(NH₃)₂]¹⁹⁾, woraus sich die Konzentration ebenfalls zu $c = n/_{37.2}$ berechnet.

Eine in gleicher Weise ausgeführte Fällung von 0.1500 g Pentaphenyl-chromhydroxyd-Tetrahydrat¹⁹⁾ (gelöst in Alkohol) mit Reinecke-Salz ergab 0.1935 g des Tetraphenyl-chromsalzes, ber. 0.1934 g, womit die quantitative Brauchbarkeit dieser Methode erwiesen war²⁰⁾. Im übrigen gleichen sich die Fällungen bezüglich des Aussehens (goldorange Blättchen) wie auch hinsichtlich der Löslichkeit vollkommen.

Zur Durchführung der Messungen, die wegen der Zersetzlichkeit und der eventuellen Einwirkung von Kohlensäure sofort nach der Herstellung der Basen-Lösung und bei dauernder Fernhaltung von CO₂-haltiger Außenluft schnell hintereinander vorgenommen wurden, diente ein wie üblich geformtes Widerstandsgefäß, das aber mit einer Zu- und Ableitung für CO₂-freie Luft versehen war und sich außerdem von den sonst gebräuchlichen Apparaten nur dadurch unterschied, daß es mit einem breiten, eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen wurde, in dem zugleich die Elektroden eingelassen waren.

¹⁷⁾ Apparatur vergl. Dissertat. v. H. Meiningcr, Leipzig 1923.

¹⁸⁾ B. 54, 1931 [1921]. ¹⁹⁾ B. 54, 2713 [1921].

²⁰⁾ Auch eine aus 0.1000 g (C_6H_5)₅Cr.₂ hergestellte Basen-Lösung, durch Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd bei erschöpfender Extraktion mit Wasser gewonnen, ergab, wie oben mit Reinecke-Salz gefällt, die dem angewandten Jodid entspr. Menge Tetraphenyl-chromreineckeat (ber. 0.1393 g; gef. 0.1390 g).

Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln nahm auch hier bei höheren Verdünnungen das Leitvermögen ab, was schon oft von anderen Autoren ²¹⁾ bei anorganischen und organischen Basen beobachtet wurde und was unseres Erachtens nicht nur durch die Einwirkung der Kohlensäure bzw. anderer Verunreinigungen erklärt werden kann.

Salzbildung des Tetraphenyl-chromhydroxyds.

1. Tetraphenyl-chromjodid: Das bei der Behandlung der nach S. 11 dargestellten wäßrigen Basen-Lösung mit Jodkalium unter den von F. Hein ²²⁾ für die Darstellung des Jodids aus Pentaphenyl-chromhydroxyd gegebenen Bedingungen erhaltene Salz kristallisierte wie dort aus Chloroform mit 1 Mol. CHCl_3 bzw. bei Fällung mit Äther mit $\frac{1}{2}$ Mol. CHCl_3 und schmolz bei 175° (unkorr., F. Hein: 178°).

0.1737 g frisch aus CHCl_3 isoliertes Salz verloren bei 50° : 0.0339, 0.1839 g Sbst. (aus CHCl_3 mit Äther gefällt): 0.0192 g.
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{J} + \text{CHCl}_3 \cdot \text{CHCl}_3$. Ber. 19.67, Gef. 19.52. — $\frac{1}{2}\text{CHCl}_3$. Ber. 10.91, Gef. 10.44.
 21.341 mg Sbst. (CHCl_3 -frei): 3.400 mg Cr_2O_3 . — 0.1647, 0.0963 g Sbst.: 0.0774, 0.0459 g AgJ.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{J} = \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{JCr}$. Ber. Cr 10.68, J 26.07. Gef. Cr 10.90, J 25.68, 25.76.

2. Tetraphenyl-chrombromid: Die Darstellung schloß sich völlig der von F. Hein für die Bereitung aus Pentaphenyl-chromhydroxyd gegebenen Vorschrift an ²³⁾. Es genügen hier also die zur Identifizierung benötigten Daten. Schmp. 138—139° (unkorr., F. Hein: 136°).

27.700 mg Sbst. (frisch isoliert) ergaben 4.101 mg Cr_2O_3 .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{Br} + \frac{1}{2}\text{CHCl}_3$. Ber. Cr 10.40. Gef. Cr 10.12.

Auch hier war dieses Salz viel unbeständiger als das Jodid.

3. Tetraphenyl-chromchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{Cl} + \frac{1}{2}\text{CHCl}_3$: Ausgehend von einer wäßrigen Lösung des Tetraphenyl-chromhydroxyds wurde die Darstellung wie die des Jodids ausgeführt, nur wurde statt der Jodkalium eine gesättigte Kochsalz-Lösung verwandt. Der eingeeengte Chloroform-Auszug lieferte mit Äther schöne Krystalle vom Schmp. 118° (unkorr., Bad auf 112° vorgewärmt), die völlig übereinstimmen mit dem unter sonst gleichen Bedingungen aus dem Pentaphenyl-chromhydroxyd dargestellten Chlorid ²⁴⁾.

0.0787 g (CHCl_3 -freie) Sbst.: 0.0149 g Cr_2O_3 .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{Cl}$. Ber. Cr 13.14. Gef. Cr 13.01.

4. Tetraphenyl-Reineckesalz: Die Darstellung des Salzes aus dem Tetraphenyl-chromhydroxyd und die Übereinstimmung mit dem aus der Pentaphenyl-chrombase erhaltenen Präparat wurde bereits bei der Gehaltsbestimmung der zur Leitmessung dienenden Basen-Lösung erwähnt (S. 11).

5. Tetraphenyl-chrom-Dicarbonat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{HCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$: Mit Kohlensäure gesättigte wäßrige Basen-Lösung wurde über Schwefelsäure bei Unterdruck abgedunstet, der Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen und mit absol. Äther gefällt. Es schieden sich orange Krystalle ab, die abfiltriert, mit Äther, dem einige Tropfen Alkohol zugefügt waren, und dann mit reinem Äther gewaschen wurden.

Das Salz, das in einem auf 103° vorgewärmten Bad bei 110 — 111° (unkorr.) schmolz, färbte sich über Chlorcalcium bräunlich und verlor, längere Zeit über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, anscheinend Konstitutionswasser;

²¹⁾ Bredig, Ph. Ch. 13, 289; Ostwald, J. pr. [2] 33, 355.

²²⁾ B. 54, 2716 [1921]. ²³⁾ B. 54, 2720 [1921].

²⁴⁾ vergl. O. Schwartzkopff, Dissertat., S. 41.

denn es wurde noch intensiver braun und begann sich unter Abspaltung von Diphenyl zu zersetzen.

34.163 mg Sbst. (über CaCl_2 konstant): 5.802 mg Cr_2O_3 , 0.0912 g Sbst., 0.2191 g CO_2 , 0.0433 g H_2O .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{HCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{Cr}$. Ber. Cr 11.36, C 65.65, H 5.47.
Gef. 11.62, » 65.63, 5.31.

Das Dicarbonat war leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, löslich in Wasser und unlöslich in Äther und Benzol.

6. Tetraphenyl-chrom-Dianthranilat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{H}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$: Zur Darstellung wurde etwa $1/_{50}$ -n. wäßrige Basen-Lösung mit dem Doppelten der berechneten Menge Anthranilsäure (in Chloroform gelöst) geschüttelt, wobei sich ein oranger Niederschlag bildete. Dieser wurde zur Reinigung mit wenig etwas Anthranilsäure enthaltendem Chloroform, dem einige Tropfen Methylalkohol zugefügt waren, event. unter gelindem Erwärmen gelöst, und alsdann die klare Lösung tropfenweise und unter Reiben mit einem Glasstab mit absol. Äther gefällt, wobei das Anthranilat in orangen Nadeln krystallisierte, die abfiltriert mit Chloroform, dem ein Tropfen Methylalkohol und wenig Äther zugesetzt waren, und schließlich mit reinem Äther so lange ausgewaschen wurden, bis der Äther rückstandsfrei abließ. Das ohne Lösungsmittel krystallisierende Salz, das bei $145\text{--}146^\circ$ (unkorr.) schmolz (Bad auf 100° vorgewärmt), wurde zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

15.534 mg Sbst.: 1.896 g Cr_2O_3 , 0.0734 g Sbst., 0.1927 g CO_2 , 0.0340 g H_2O .
0.0765 g Sbst.: 0.2006 g CO_2 , 0.0350 g H_2O . — 10.656 mg Sbst.: 0.410 ccm N (22.1° , 752.0 mm)

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{H}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2 = \text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cr}$.

Ber. Cr 8.21, C 72.00, H 5.26, N 4.42. Gef. Cr 8.35, C 71.63, 71.82, H 5.18, 5.12, N 4.41.

Zur Darstellung des etwas anders zusammengesetzten Anthranilats aus der wäßrigen bei der Darstellung des Pentaphenyl-chromhydroxyds abfallenden und vornehmlich Triphenyl-chromhydroxyd enthaltenden Lauge²⁵⁾ wurde diese mit einer gesättigten Lösung von Anthranilsäure in Chloroform (Überschuß) geschüttelt, wobei wie oben ein amorpher, oranger Niederschlag entstand, gleichzeitig die wäßrige Schicht aber noch intensiv rotgelb gefärbt blieb. Der mit Wasser und Chloroform gewaschene und getrocknete Niederschlag ergab, in wenig Methylalkohol gelöst und hieraus mit absol. Äther gefällt, ein mikro-krystallines Pulver, das wie oben isoliert wurde. Schmp. 130° (unkorr., bei Vorwärmung auf 125°). Wie das oben beschriebene Salz leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Chloroform und unlöslich in Wasser.

Über Schwefelsäure bei Unterdruck schon nach 2 Stdn. konstant. 47.493, 38.952 mg Sbst.: 6.445, 5.402 mg Cr_2O_3 , — 26.667 mg Sbst.: 0.854 ccm N (24.0° , 754 mm)
14.843 mg Sbst.: 0.497 ccm N (25.0° , 753.0 mm).

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2]_2, \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_{69}\text{H}_{59}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cr}$.

Ber. Cr 9.23, N 3.73. Gef. Cr 9.28, 9.45, N 3.65, 3.80.

Zum Schlusse sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften für bereitwillige Unterstützung dieser Untersuchungen und auch der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron für billige Überlassung von vorzüglichen Magnesium-Spänen hier nochmals bestens gedankt.

²⁵⁾ B. 54, 2727 [1921].