

Da man es aber nach den Untersuchungen von E. Fischer bei den Umesterungen mit umkehrbaren Reaktionen zu tun hat, so wird man es bei der Einwirkung der Nitro-benzoylchloride auf das Benzoyl-glycerin mit einem komplizierten Gleichgewicht zu tun haben. Die einzelnen Komponenten des Gleichgewichtes können nun verschiedene Löslichkeit besitzen, und so wird sich eben die am schwersten lösliche Komponente abscheiden. Dies wäre eben im vorliegenden Falle das Tris-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin, bei der Einwirkung von *p*-Nitro-benzoylchlorid das gemischtsäurige Glycerid. Es ist auch bei der Einwirkung von *m*-Nitro-benzoylchlorid auf das Benzoyl-glycerin neben dem umgesäuerten einsäurigen Tris-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin stets in größerer Menge ein Öl erhalten worden, aus dem selbst bei wochenlangem Stehen nichts mehr auskristallisierte.

Stuttgart, im April 1924.

181. Fr. Hein und R. Spaete: Chrom-organische Verbindungen, V.: Über Toly-chromverbindungen.

[Aus d. Laborat. f. Angew. Chemie u. Pharm. u. chem. Laborat. d. Univ. Leipzig.]
(Eingegangen am 17. April 1924.)

Die Untersuchungen des einen von uns¹⁾ über die Einwirkung von $C_6H_5 \cdot MgBr$ auf H_2O -freies $CrCl_3$ hatten zu einer ganzen Reihe von Phenyl-chromverbindungen geführt, die sowohl durch ihre eigenartige Bildungsweise wie auch durch ihre Zusammensetzung und Eigenschaften merkwürdig erschienen. So erfolgte die Bildung unter Valenzerhöhung des Chroms, denn die Verbindungen mußten gemäß Zusammensetzung und Verhalten 4-, 5- und 6-wertiges Chrom enthalten, trotzdem sie alle mehr oder weniger gleich orangefarbig waren. Fast alle diese Verbindungen ließen sich von 3 Hydroxyden, $(C_6H_5)_5Cr \cdot OH$, $(C_6H_5)_4Cr \cdot OH$ und $(C_6H_5)_3Cr \cdot OH$, ableiten, die ausgesprochen basischen Charakter besaßen und bezüglich der Stärke, wie die Messung ihrer Leitfähigkeit ergab, sich um so vergleichbarer mit den Alkalien erwiesen, je weniger Phenylgruppen sie enthielten²⁾. Die Fortführung dieser Arbeiten hat nun ergeben, daß auch bei Verkettung des Chroms mit anderen Radikalen Verbindungen von mehr oder weniger ähnlicher Beschaffenheit erhalten werden, gleichzeitig ließen diese Versuche aber erkennen, daß die Beständigkeit der Cr-C-Bindung außerordentlich von der Natur des Radikals, vor allem anscheinend von dem Sättigungszustand des Binde-C-Atoms, abhing, und daß mit zunehmender Sättigung desselben bald die Beständigkeitsgrenze überschritten wurde.

Schon die relativ milde Substitution einer Methylgruppe im Benzolkern hatte eine offensichtliche Schwächung der Cr-C-Bindung zur Folge, und zwar um so mehr, je näher der Substituent sich der Bindestelle befand, wie die geringere Stabilität der *p*- bzw. *o*-Toly-chromverbindungen im Vergleich zu den an sich schon nicht sehr beständigen Phenyl-chromderivaten erkennen ließ. Wurde aber noch eine weitere Methylgruppe eingeführt wie bei den Versuchen, das $CrCl_3$ bzw. CrO_2Cl_2 mit den verschiedenen Xylyl-magnesiumhaloiden umzusetzen, so war es, trotz vorsichtigster Behandlung, kaum noch möglich, die entsprechenden Verbindungen zu iso-

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

²⁾ vergl. auch Fr. Hein und O. Schwartzkopff, B. 57, 9 [1924], und die Dissertat. von H. Meininger, Leipzig 1924.

lieren bzw. einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen; nur mit der Mg-Verbindung des 4-Brom-*m*-xylols wurden günstigstenfalls Organochromderivate erhalten³⁾.

Daß der Sättigungszustand des Binde-C-Atoms für die Stabilität der Cr-C-Verkettung maßgebend sei, wurde daraus erschlossen, daß in Fällen, wo das Radikal gesättigt war, durchgängig die entstehenden Organochromverbindungen gegenüber Feuchtigkeit und Luft unbeständig waren und bei Berührung mit verd. Säuren bereits bei gewöhnlicher Temperatur sofort sich zersetzten. Es war deshalb z. B. nicht möglich, nach dem üblichen Arbeitsverfahren Äthyl-, Propyl- und Isopropyl-derivate des Chroms zu fassen³⁾. Auch wurde beobachtet, daß bei völliger Absättigung des Benzolrestes mit Wasserstoff durch Übergang zum Cyclohexyl-Radikal die entsprechenden Produkte ebenso instabil wie die genannten aliphatischen Derivate sich erwiesen, und daß auch bei Verbindungen mit ungesättigten Resten, die wie das Allyl- bzw. Benzyl-Radikal durch ein gesättigtes C-Atom mit dem Chrom verknüpft wurden, ebenfalls die Beständigkeit so gering war, daß ihre Isolierung nur unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft möglich erschien. Umgekehrt machten Chromorganoverbindungen, die bei Einwirkung von $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot MgBr$ auf $CrCl_3$ erhalten wurden und somit das Chrom in Bindung an besonders ungesättigte C-Atome enthielten, einen erheblich beständigeren Eindruck³⁾.

Trotz dieser im allgemeinen ungünstigeren Beschaffenheit ist es aber möglich gewesen, zunächst die Präparation und Isolierung der Tolylochromverbindungen so zu gestalten, daß größere Mengen dieser Verbindungen erhalten wurden, die auch längere Zeit der Zersetzung widerstanden und so einer näheren Untersuchung unterworfen werden konnten. Im wesentlichen hat sich dabei nun ergeben, daß die bei der Bildung der Phenylchromverbindungen anzunehmende Valenz-Disproportionierung des Chroms auch hier erfolgte, denn wie dort war bei einem erheblichen Teil der erhaltenen Substanzen höher als 3-wertiges Chrom anzunehmen. Des weiteren waren auch diese Organochromverbindungen mehr oder weniger orangefarbig, gleichgültig in welcher Wertigkeitsstufe sie das Chrom enthielten. Auch hier ließen sich die analytisch faßbaren Verbindungen auf 3 Typbasen zurückführen, ohne daß es indessen gelang, diese selbst aus ihren Lösungen in reiner Form zu isolieren. So konnte außer einem direkt aus dem ebenfalls aus einem Gemisch von Polytolylchrombromiden bestehenden Rohprodukt gewonnenen Komplexsalz, $(C_7H_7)_5Cr \cdot Br, HgCl_2$, vom Penta-*p*-tolylchromhydroxyd das Carbonat, $[(C_7H_7)_5Cr]_2CO_3 + 6H_2O$, ein saures Anthranilat sehr wahrscheinlich von der Zusammensetzung $2(C_7H_7)_5Cr \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2, HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, und ein Reinecke-Salz der Formel $(C_7H_7)_5Cr \cdot [(SCN)_4Cr(NH_3)_2] + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ dargestellt werden.

Vom Tetra-*p*-tolylchromhydroxyd gelang es in entsprechender Weise gelegentlich ein saures Anthranilat, $(C_7H_7)_4Cr \cdot H[O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2]_2$, vom Tri-*p*-tolylchromhydroxyd ein entsprechend zusammengesetztes Anthranilat, $(C_7H_7)_3Cr \cdot H[O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2]_2$, ein Jodid, $(C_7H_7)_3Cr \cdot J + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, und ein Reinecke-Salz, $(C_7H_7)_3Cr[(SCN)_4Cr(NH_3)_2] + 2H_2O$, zu isolieren.

³⁾ Bezügl. der Einzelheiten dieser Versuche muß auf die Dissertat. von C. Hoyer, Leipzig 1924, hingewiesen werden.

An *o*-Tolyl-chromverbindungen konnten in ähnlicher Weise ein gleichfalls saures Penta-*o*-tolyl-chrom-Anthranilat und ebenfalls ein Tetra-*o*-tolyl-chrom-Anthranilat gefaßt werden.

Alle diese Verbindungen wurden wegen der geringeren Beständigkeit in merklich kleineren Mengen als die entsprechenden Phenyl-chromderivate erhalten. Auch machte sich ihre leichtere Zersetzlichkeit bei der Isolierung der Rohsubstanzen so störend bemerkbar, daß es nötig wurde, statt der bei der Gewinnung der Phenyl-chromverbindungen bewährten Chloroform-Extraktion ein neues Abtrennungsverfahren anzuwenden, das, auf der kombinierten Behandlung mit Alkohol und gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung beruhend, es ermöglichte, schon im Augenblick der Lösung die Tolyl-chromverbindungen den zersetzenden Einflüssen der bei der Aufarbeitung erforderlichen Säure zu entziehen.

Beschreibung der Versuche.

A. *p*-Tolyl-chromverbindungen.

1. Darstellung der Ausgangssubstanz (Gemisch der Polytolyl-chrombromide).

Nach verschiedenen Vorversuchen, bei denen die für die Darstellung der Phenyl-chromverbindungen erprobten Vorschriften⁴⁾ eingehalten wurden, erwies sich folgendes Verfahren als brauchbar.

Aus 100 g *p*-Brom-toluol⁵⁾, 150 ccm Äther und 14.5 g Magnesium in der üblichen Weise bereitetes Grignard-Reagens wurde unter Eiskühlung allmählich mit 22 g in 100 ccm Äther suspendiertem fein-sublimiertem Chromchlorid versetzt, wobei unter dauernder Kühlung ungefähr $\frac{1}{4}$ Stde. intensiv geschüttelt werden mußte, da wie bei der Präparation der Phenyl-chrombromide auch hier nach wenigen Minuten die Umsetzung — erkenntlich an der intensiven Bräunung der ätherischen Lösung — begann und bei ungenügender Kühlung oder Durchmischung ein explosionsartiges Tempo annehmen konnte. Darauf wurde das Reaktionsgemisch noch 2—3 Stdn. gerührt, bis alles Chromchlorid sich mit dem Tolyl-magnesiumbromid umgesetzt hatte, was mit der Bildung eines festen Bodensatzes verknüpft war, der 1—2-mal zerkleinert werden mußte. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf mit Eis (500 g) und konz. Schwefelsäure (22 ccm) zersetzt, der die Tolyl-chromverbindungen enthaltende Schlamm aber nach Entfernung des Äthers und Ablassen der Wasserschicht, wie gesagt, nicht mit Chloroform, sondern mit 40—50 ccm Alkohol und etwa dem halben Volum gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung kräftig durchgeschüttelt, dann durch einen nicht zu kleinen Büchner-Trichter filtriert und mit kleinen Portionen Alkohol solange gewaschen, bis dieser nur noch gelblich gefärbt abließ.

Das klare Filtrat bestand aus einer unteren wäbrig-alkalischen, grünen, chromit-haltigen Schicht, die frei von Tolyl-chromverbindungen war, und einer dunkelrot-braunen alkohol. Lösung, die nach dem Ablassen des wäßrigen Anteils mit Kaliumcarbonat getrocknet wurde⁶⁾.

Die nach Abblasen der Hauptmenge des Äthers abgelassene Eiswasserschicht wurde, nur wenn hoch sehr braunrot gefärbt, mit Chloroform extrahiert. Dabei zeigte sich, daß der rote Chloroform-Extrakt in Berührung mit der wäßrigen Schicht recht haltbar war und erst nach dem Abtrennen und Neutralisieren mit Bicarbonat-Lösung meist auch hier der Zersetzung anheimfiel; besser hielt er sich, wenn sofort

⁴⁾ B. 54, 1909 [1921].

⁵⁾ Größere Mengen auf einmal zu verarbeiten, erwies sich als ungünstig.

⁶⁾ Auf dem Filter befand sich u. a. auch der Hauptteil des in kaltem Alkohol wenig löslichen *p*-Ditolyls, dessen so erreichte Abtrennung für die möglichst verlustfreie Isolierung der Tolyl-chromverbindungen sehr bedeutsam war, da sich sonst in Gegenwart des Ditolyls immer erhebliche Mengen derselben beim Reinigen mit Äther mitlösten.

ohne Vorbehandlung mit Natriumbicarbonat feste Pottasche zugegeben wurde. Beim alkohol. Hauptextrakt wurde dagegen bei kühler und lichtgeschützter Aufbewahrung nie Zersetzung beobachtet.

Das nach Abdestillieren des Alkohols bzw. Chloroforms im Vakuum bei 40–45° hinterbleibende Rohprodukt, das so lange über Schwefelsäure im Leerraum getrocknet wurde, bis es zähflüssig geworden war, enthielt nur noch wenig *p*-Ditoly, von welchem es sich durch mehrmaliges Verrühren mit absol. Äther völlig befreien ließ.

Es gleicht vollkommen dem Polyphenyl-chrombromid und stellt ebenfalls meist einen dunkelroten Lack dar, der in Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol und Pyridin leicht löslich, in Äther, Schwefelkohlenstoff und Wasser jedoch fast unlöslich ist. Lichtgeschützt im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, blieb es mehrere Wochen unverändert.

Die alkoholische Lösung gab u. a. folgende Reaktionen:

1. mit Reinecke-Salz einen orangen Niederschlag, 2. mit Quecksilberchlorid eine gelbe Fällung, die in Aceton leicht löslich war, und 3. mit Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber.

Auch hier wurde zunächst die Fällung mit Quecksilberchlorid näher untersucht.

2. Penta-*p*-tolyl-chrombromid-Quecksilberchlorid, (C₇H₇)₅Cr.Br,HgCl₂.

Zur Darstellung wurde ungefähr 1 g des Rohproduktes in 30 ccm absol. Alkohol gelöst und nach Abfiltrieren eines evtl. vorhandenen weißen Rückstandes (*p*-Ditoly) mit überschüssiger 5-proz. absolut-alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung versetzt; der dabei entstehende hellgelbe Niederschlag wurde, wie die entsprechende Phenyl-chromverbindung, mehrmals unter erneuertem Alkohol umgeschmolzen, nach dem Erstarren gepulvert und über konz. Schwefelsäure im Vakuum vor Licht geschützt getrocknet. 1 g Rohbromid ergab 0.76 g Komplexsalz, das sich unter den genannten Bedingungen gewöhnlich nach 2–3 Tagen unter Graufärbung zersetzte, durch Sonnenlicht und Säuredämpfe aber sofort zerstört wurde (Verfärbung und Geruch nach Ditoly). Die Analysen der über Schwefelsäure konstanten Substanz wurden wie beim Phenyl-chrombromid-Quecksilberchlorid ausgeführt⁷⁾.

0.1431, 0.2400 g Sbst. hinterließen 0.0122, 0.0221 g Cr₂O₃ — 0.2140 g Sbst., zur Hg-Bestimmung nach Rupp⁸⁾ mit HCl aufgeschlossen, verbrauchten 10.22 ccm $\frac{n}{20}$ -Jod-Lösung, entspr. 0.0511 g Hg.

C₉₅H₉₅Cl₂BrCrHg. Ber. Cr 6.06, Hg 23.36. Gef. Cr 5.83, 6.32, Hg 23.95.

Das Komplexsalz, das anscheinend statt des Penta- noch etwas Tri- bzw. Tetratolyl-chrombromid enthielt, gleicht demnach bezüglich der Zusammensetzung dem Pentaphenyl-chrombromid-Quecksilberchlorid; es ist in den meisten Lösungsmitteln ebenfalls unlöslich, löst sich aber auch in Pyridin, worin sich durch Schwefelwasserstoff gleichfalls das Quecksilber ausfällen läßt. Von Versuchen, über diese Komplexverbindung das reine Penta-*p*-tolyl-chrombromid zu isolieren, wurde mit Rücksicht auf die geringe Haltbarkeit abgesehen, da bereits die weniger zersetzlichen Phenyl-chromverbindungen auf diese Weise kein ganz einheitliches Produkt ergaben.

3. Versuche zur Darstellung der Polytolyl-chromhydroxyde.

Die leichte Fällbarkeit des im Rohbromid enthaltenen Broms durch alkohol. Silbernitrat ließ auch hier einen salzartigen Charakter vermuten, und in der Tat konnte das Brom mit alkohol. Kalilauge als Bromkalium gleichfalls glatt entfernt werden. Jedoch ging nur ein auffallend geringer Teil des nach dem Abfiltrieren vom Bromkalium durch Abdunsten über konz. Schwefelsäure vom Alkohol befreien und

⁷⁾ vergl. B. 54, 1912 [1921].

⁸⁾ B. 39, 3702 [1906].

in Chloroform gelösten Produktes in Wasser über. Im einzelnen wurden wie bei der Darstellung der Phenyl-chrombasen⁹⁾ 10 g Rohbromid, in möglichst wenig absol. Alkohol gelöst, mit der filtrierten alkohol. Lösung von 2 g Atzkali und hierauf mit dem gleichen Volum absol. Äther versetzt. Alsdann wurde die nach 3-stdg. Stehen vom abgeschiedenen KBr abfiltrierte Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingengt, wobei aber hier bereits nach 2 Tagen der Alkohol so weit verdunstet sein mußte, daß nur noch ein zähflüssiger, schwarzbrauner Rückstand vorhanden war. Dieser wurde nach Kühlung mit Eis-Kochsalz mit 50 ccm in gleicher Weise gekühltem reinen Chloroform versetzt, wobei sich die Toly-chromverbindungen unter Aufschäumen lösten. Während nun die entspr. Chloroform-Lösung der Phenyl-chrombasen, mit Wasser geschüttelt, in reichlicher Menge die Phenyl-chromhydroxyde an dieses abgab, gelang es hier trotz längerer Kühlung und mehrfacher Wiederholung nicht, krystallisierte Fällungen zu erhalten. Das Wasser wurde anfangs rot, indessen nahm die Färbung bei mehrmaligem Ausschütteln schnell ab und der Hauptteil der Toly-chromverbindungen verblieb im Chloroform, was leicht an der intensiv dunkelrot bleibenden Färbung desselben erkannt werden konnte.

4. Penta-*p*-tolyl-chromcarbonat, $[(C_7H_7)_5Cr]_2CO_3 + 6H_2O$.

Die wäßrige Basen-Lösung wurde nach dem Filtrieren im Vakuum bei 40° bis auf 10—15 ccm eingedampft, wobei sich mitunter schon rote Teilchen abschieden. Meist trat dies jedoch erst nach längerem Stehen des Konzentrats im Eisschrank ein. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit wenig destilliertem Wasser wurde der Niederschlag über 30-proz. Kalilauge getrocknet, zur Entfernung evtl. vorhandenen *p*-Ditolylyls mit absol. Äther nachgewaschen, hierauf zur Beseitigung des Äthers $\frac{1}{4}$ Stde. über konz. Schwefelsäure und dann über 30-proz. Kalilauge bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Vor direktem Licht geschützt, hielt sich das auf diese Art behandelte Produkt mehrere Monate. Die über Schwefelsäure nach 3—4 Tagen konstante Substanz, die bei Vorwärmung des Bades auf 130° bei 139—140° (unkorr.) schmolz, erwies sich unter dem Mikroskop aus kleinen, orangen Kristallen bestehend, die in Äthyl- und Methylalkohol, Chloroform und Nitrobenzol löslich, in Wasser und Cyclohexanol schwer und in Äther unlöslich waren.

28.998, 19.883 mg (über Schwefelsäure konst.) Sbst.: 3.690, 2.515 mg Cr_2O_3 . — 0.1555, 0.0974 g Sbst.: 0.4221, 0.2659 g CO_2 , 0.0937, 0.0608 g H_2O .

$[(C_7H_5)_5Cr]_2CO_3 + 4H_2O = C_{71}H_{78}O_7Cr_2$.

Ber. Cr 9.07, C 74.3 H 6.85. Gef. Cr 8.71, 8.66, C 74.04, 74.48, H 6.74, 6.99.

Das über 30-proz. Kalilauge konstante Produkt enthält 6 Mol. Krystallwasser, von welchen es beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum unter gleichzeitiger Bräunung innerhalb 3—4 Tagen 2 Mol. verliert.

0.0778, 0.3666 g Sbst.: Verlust 0.0021, 0.0108 g.

$[(C_7H_7)_5Cr]_2CO_3 + 6H_2O$. $2H_2O$ Abnahme. Ber. 3.04. Gef. 2.71, 2.95.

5. Tri-*p*-tolyl-chromhydroxyd.

Die vom Pentatolyl-chromcarbonat befreite wäßrige Lösung färbte rotes Lackmuspapier intensiv blaugrün. Es war also nach den Ergebnissen bei den Phenyl-chromverbindungen anzunehmen, daß sich in der wäßrigen Lösung Tri- und möglicherweise auch Tetratolyl-chromhydroxyd befinden mußte. Beim Einengen dieser Basen-Lösung im Vakuum bei 45° bis zur Trockne hinterblieb ein rotoranger, schmieriger Rückstand, der beim Abkühlen nicht erstarrte und sich leicht wieder in Wasser löste. Die Haltbarkeit dieser Basen-Lösung war ziemlich groß, denn bei Aufbewahrung im Eisschrank

⁹⁾ vergl. B. 54, 1923 [1921].

blieb sie bis auf eine Ausnahme mehrere Wochen unverändert und begann erst hierauf sich allmählich unter Abscheidung weißer Flocken zu zersetzen.

Auch hier entstanden mit Schwermetallsalzen meist sofort gelbe Niederschläge, so z. B. mit Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Nickelchlorid, Chromsulfat und Ferrocyanalkalium, während Mangansulfat nur allmählich eine Fällung erzeugte und auf Zusatz von Ferrichlorid eine grüne Emulsion entstand, die auf Zersetzung hindeutete. Alkalibromide und -jodide und ebenso Säuren bildeten teils emulsionsartige, teils flockige, gelb-orange Niederschläge, die z. T. mit Chloroform aufgenommen werden konnten und in Berührung mit den Fällungslaugen mitunter recht haltbar waren.

a) Tri-*p*-tolyI-chromjodid, $2(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Cr} \cdot \text{J} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Zur Darstellung des Jodids wurde die Basen-Lösung, wie bei der Präparation des Triphenyl-chromjodids¹⁰⁾ mit überschüssiger wäßriger Jodkalium-Lösung geschüttelt, die sofort entstehende gelbe Emulsion mit Chloroform aufgenommen und die mit Kaliumcarbonat getrocknete Chloroform-Lösung bis auf wenige Kubikzentimeter abgedunstet. Das Konzentrat wurde tropfenweise unter Umrühren in das 10-fache Volumen absol. Äther gegossen, wobei sich das Jodid auch hier zunächst schmierig absetzte und erst beim weiteren Verrühren fest wurde. Nach einigem Stehen wurde das rote, lackartige Salz unter frischem Äther pulverisiert und, da es an Luft leicht klebrig wurde, noch ätherfeucht über Schwefelsäure gebracht, wo das zwischen 115° und 119° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzende Produkt nach 5–6 Tagen gewichtskonstant wurde.

In Chloroform, Nitrobenzol, Methyl- und Äthylalkohol war das Jodid leicht löslich, in Benzol kalt unlöslich, in der Wärme wenig löslich, in Essigester und Äther vollkommen unlöslich.

Die Analysen ergaben in der gleichen Weise wie beim Tetraphenyl-chromjodid¹¹⁾ durchgeführt:

0.1998 g Sbst.: 0.0964 g AgJ, 0.0314 g Cr₂O₃. — 0.1287 g Sbst.: 0.0199 g Cr₂O₃.

C₄₆H₅₂OJ₂Cr₂. Ber. J 25.96, Cr 10.64. Gef. J 26.08, Cr 10.75, 10.58.

b) Saures Tri-*p*-tolyI-chrom-Anthranilat,



Zur Darstellung wurde die Basen-Lösung tropfenweise mit wäßriger Anthranilsäure-Lösung versetzt, wobei die durch die ersten Tropfen bewirkte Fällung sich beim Umschütteln wieder auflöste, und erst nach reichlicherem Zusatz von Anthranilsäure eine bleibende und bald ausflockende Emulsion entstand. Der mit Wasser gewaschene und im Vakuum über 50-proz. Kalilauge getrocknete Niederschlag wurde zur Reinigung in wenig mit etwas Methylalkohol versetztem Chloroform gelöst und nach Zusatz von etwas Anthranilsäure durch Zutropfen von Äther gefällt. Das so erhaltene Salz wurde zunächst mit chloroform-haltigem und dann mit reinem Äther solange gewaschen, bis dieser rückstandsfrei abließ. Trotz mehrfacher Versuche konnte das orange-gelbe, amorphe Produkt nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Es war in Pyridin leicht, in Chloroform schwer und in Nitrobenzol beim Erwärmen unter baldiger Zersetzung löslich, in Äther unlöslich. Der Schmelzpunkt war, der amorphon Beschaffenheit entsprechend, unscharf und lag im auf 140° vorgewärmten Bad zwischen 145° und 149°.

0.1096 g, 19.883 mg Sbst., im Platin-Tiegel verglüht, hinterließen 0.0142 g, 2.515 mg Cr₂O₃. Der Stickstoff wurde nach der von Dubsky¹²⁾ modifizierten Methode Pregl's bestimmt. 19.302 mg Sbst.: 0.804 ccm N (20°, 743 mm). — 20.461 mg Sbst.: 0.810 ccm N (21°, 750 mm).

C₃₅H₃₄O₄N₂Cr. Ber. Cr 8.69, N 4.68. Gef. Cr 8.86, 8.65, N 4.65, 4.45.

¹⁰⁾ vergl. Fr. Hein, B. 54, 2739 [1921]. ¹¹⁾ B. 54, 2716 [1921].

¹²⁾ Organische Mikro-Analyse.

c) Saures Tetra-*p*-tolyl-chrom-Anthranilat,
 $(C_7H_7)_4Cr \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2, HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Einmal wurde bei der Darstellung des Tritolyl-chrom-Anthranilats ein Produkt erhalten, das getrocknet in methylalkohol-haltigem Chloroform nur teilweise löslich war und einen beträchtlichen roten Rückstand hinterließ. Dieser wurde einige Male mit wenig Methylalkohol, der dauernd schwach orange ablief, dann mehrmals mit Äther gewaschen und hierauf über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Im auf 170° vorgewärmten Bad schmolz die so gereinigte Substanz nach vorherigem Sintern bei 176°. In Chloroform und Methylalkohol war sie kalt schwer, beim Erwärmen leicht löslich, in Nitrobenzol kalt schwer löslich (beim Erwärmen zersetzt sie sich darin) und in Schwefelkohlenstoff und Äthylenbromid unlöslich.

18.208 mg Sbst.: 2.054 mg Cr_2O_3 . — 13.791 mg Sbst.: 0.520 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{42}H_{44}O_4N_2Cr$. Ber. Cr 7.54, N 4.06. Gef. Cr 7.73, N 4.15.

d) Tri-*p*-tolyl-chrom-Reineckesalz, $(C_7H_7)_3Cr \cdot [(SCN)_4Cr(NH_3)_2] + 2H_2O$.

Am leichtesten zersetzlich von den Tritolyl-chromsalzen erwies sich das Reineckesalz. Es entstand beim Versetzen der mit Alkohol verdünnten wäßrigen Basen-Lösung mit $\frac{1}{25}$ -n. alkohol. Reineckesalz-Lösung als gelboranger Niederschlag, der abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen durch Lösen in Aceton, worin er ebenso wie die Phenyl-chrom-Reineckesalze sehr leicht löslich war, von unlöslichen grünlichen Verunreinigungen befreit wurde.

Die klar filtrierte Aceton-Lösung wurde dann durch tropfenweise Zugabe von Äther gefällt und der flockig amorphe Niederschlag nach Dekantieren mit Äther abfiltriert. Nach 3-stdg. Trocknen über Schwefelsäure war er bereits mißfarbig geworden, Geruch nach Ditolyl jedoch noch nicht vorhanden.

Die sofort ausgeführte Analyse ergab: 0.1203 g Sbst.: 0.0264 g $Cr_2O_3 = 15.02\%$ Cr (ber. 15.31 %).

Versuche, das Tritolyl-chrom-Reineckesalz in kristallisierter Form zu erhalten, führten nur in 2 Fällen zu Gemengen von amorphem gelben Niederschlag und dunkelorange-roten, warzenförmigen Kryställchen. Dabei wurde entsprechend der Vorschrift zur Darstellung des kristallisierten Triphenyl-chrom-Reineckesalzes¹³⁾ das frisch gefällte Salz noch feucht mit alkohol. Reineckesalz-Lösung übergossen und so mehrere Tage sich selbst im Eisschrank überlassen. Wenn keine weitere Zunahme des kristallisierten Anteils zu bemerken war, wurden die amorphen leichteren Partikel mit der Mutterlauge und durch mehrmaliges Nachspülen mit kleinen Portionen Alkohol entfernt, darauf die Krystalle selbst filtriert und nach Auswaschen mit Methylalkohol 5 Stdn. über Chlorcalcium getrocknet.

0.0744 g Sbst.: 0.0165 g Cr_2O_3 . — $C_{25}H_{31}O_2N_6S_4Cr_2$. Ber. Cr 15.31. Gef. Cr 15.17.

Bei einem Versuch, das alkohol-feuchte Salz durch Nachwaschen mit absol. Äther zu trocknen, wurde übrigens beobachtet, daß nach dem Verdunsten des anhaftenden Äthers fast momentan Schwarzfärbung und Geruch nach Ditolyl, sichere Zeichen weitgehender Zersetzung, auftraten.

Qualitative Versuche zeigten schließlich, daß das Tri-*p*-tolyl-chromhydroxyd auch ein kristallisiertes Pikrolonat lieferte; denn beim Eindunsten der mit alkoholisch-wäßriger Natriumpikrolonat-Lösung versetzten Basen-Lösung entstanden neben amorphen Krusten auch braunrote Kryställchen.

Eine auffällige Farbvertiefung begleitete überdies die Salzbildung mit 2-Nitroresorcin, denn beim Zusammen gießen der beiden wäßrig-alkoholischen Lösungen schlug die hellorange Farbe nach Dunkelrot um; da es aber nicht gelang, das mit Chloroform ausziehbare Salz kristallisiert zu erhalten, wurde auf eine nähere Untersuchung verzichtet.

¹³⁾ B. 54, 2730 [1921].

6. Saures Penta-*p*-tolyl-chrom-Anthranilat,
 $2(C_7H_7)_5Cr.O_2C.C_6H_4.NH_2.HO_2C.C_6H_4.NH_2.$

Bei der Darstellung der Basen-Lösungen blieb wie gesagt der größere Teil der Toly-chromderivate in der Chloroform-Schicht, obgleich der nach Entfernung des Chloroforms verbleibende, über Schwefelsäure im Vakuum lang haltbare Rückstand nur noch wenig mit Silbernitrat fällbares Halogen enthielt. Bei Behandlung mit Ag_2O ließ sich dies völlig entfernen, und es entstand eine deutlich alkalische Substanz, die z. B. aus alkohol. Silbernitrat-Lösung Ag_2O fällte und daher eine Base enthalten mußte, trotzdem aber, in Chloroform gelöst, beim Schütteln mit Wasser nichts an dieses abgab. Versuche, aus diesem Produkt mittels $HgCl_2$, das aus der alkohol. Lösung wie beim Rohbromid einen schwer löslichen, ausgesprochen festen, amorphen Niederschlag fällte, definierte Verbindungen zu isolieren, führten nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Meist entstand ein Präparat, das nach der Reinigung und Trocknung über Schwefelsäure im Vakuum zwischen 140° und 145° unter allmählicher Zersetzung schmolz und durchschnittlich 5% Cr und 34% Hg enthielt, während eine Verbindung der Formel $(C_7H_7)_5Cr.OH, 2HgCl_2$ 4.87% Cr und 37.6% Hg verlangte.

Erfolgreicher war auch hier die Verwendung von Anthranilsäure, die wenn auch in geringer Ausbeute (ca. 15%) zu einer Verbindung führte, die sehr wahrscheinlich ein saures Pentatolyl-chrom-Anthranilat darstellt.

Zur Herstellung wurde die unter guter Kühlung mit feuchtem Ag_2O behandelte obige Chloroform-Schicht mit überschüssiger Anthranilsäure versetzt und bis auf wenige Kubikzentimeter abgedunstet. Aus dem Konzentrat schied sich auf Zusatz von Äther ein flockiger Niederschlag ab, der merkwürdigerweise auch silber-haltig war¹⁴). Zur Reinigung wurde in wenig methylalkohol-haltigem Chloroform gelöst, von einem weißlichen Rückstand, der das gesamte Silber enthielt, nach Zusatz von Kieselgur abfiltriert und darauf nach Hinzufügen von wenig Anthranilsäure wieder mit Äther gefällt. Das so gereinigte Salz wurde schließlich wie das Tritolyl-chrom-Anthranilat isoliert und getrocknet. Das beim vorsichtigen Verglühen der Substanz im Quarz-Tiegel hinterbleibende Cr_2O_3 war frei von Silber.

19.443 mg Sbst.: 2.045 mg Cr_2O_3 . — 26.742 mg Sbst.: 0.737 ccm N (20.5° , 744 mm).

$C_{91}H_{89}O_6N_3Cr_2$. Ber. Cr 7.31, N 2.95. Gef. Cr 7.19, N 3.06.

Das gelbbraune Salz schmolz im auf 160° vorgewärmten Bad nach vorherigem Sintern bei 170° . Es war in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Chloroform schwerer löslich und in Äther und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Auch mit Reinecke-Salz wurde in entsprechender Ausbeute aus der genannten Chloroform-Schicht ein amorphes Produkt erhalten, das, obwohl es nicht so rein gefaßt werden konnte, als ein Pentatolyl-chromsalz entsprechend der Formel $(C_7H_7)_5Cr[(SCN)_4Cr(NH_2)_2] + C_2H_5.O.C_2H_5$ aufzufassen war und merkwürdiger Weise auch in Chloroform leicht löslich sich erwies.

Zur Bereitung wurde obige mit Ag_2O behandelte Chloroform-Lösung mit wäßriger Reineckesalz-Lösung geschüttelt, darauf nach Abfiltrieren einer geringen Ausscheidung mit Wasser gewaschen und schließlich nach kurzem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Filtrieren mit Hilfe von Kieselgur im Vakuum bis auf etwa 5 ccm eingengt und

¹⁴) Spätere Versuche ließen erkennen, daß dieses anscheinend kolloidal gelöste Silber sich nach einigem Stehen praktisch völlig abschied und dann unter Zusatz von Kieselgur abfiltriert werden konnte.

dann mit Äther gefällt. Der hellgelbe Niederschlag, der abfiltriert zunächst mit chloroformhaltigem und dann mit reinem Äther gewaschen wurde, war sehr empfindlich und zersetzte sich beim Trocknen über Schwefelsäure bereits über Nacht.

Zur Analyse gelangte ein nur $1\frac{1}{2}$ Stdn. getrocknetes, noch nicht zersetztes Präparat.

51.181 mg Sbst.: 8.896 mg Cr_2O_3 . — 18.118 mg Sbst.: 1.294 ccm N (20° , 752 mm).

$\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{ON}_6\text{S}_4\text{Cr}$, Ber. Cr 11.56, N 9.34. Gef. Cr 11.89, N 8.09.

Versuche, ein einheitliches Jodid aus der bei der Basen-Präparation im Chloroform verbleibenden Substanz zu gewinnen, führten nicht zum Ziele, denn die Produkte, die nach Schütteln mit Jodkalium-Lösung in gleicher Weise wie das Tritolyl-chromjodid isoliert wurden, besaßen wechselnde Zusammensetzung, insbesondere wichen die J-Werte erheblich von den dem Pentatolyl-chromjodid zukommenden Daten ab.

Es war aber möglich, im Anschluß an diese Versuche ungefähr festzustellen, wieviel von der Substanz überhaupt bei der Behandlung mit Alkalijodid als Base fungiert. Nach der Gleichung $(\text{C}_7\text{H}_7)_5\text{Cr} \cdot \text{OH} + \text{KJ} \rightarrow (\text{C}_7\text{H}_7)_5\text{Cr} \cdot \text{J} + \text{KOH}$ mußte hierbei Kalilauge entstehen, und tatsächlich reagierte nach dem Schütteln der wie oben mit Ag_2O behandelten Chloroform-Schicht mit wäßriger Jodkalium-Lösung die Wasser-Phase alkalisch, und die Titration ergab, daß durchschnittlich 15% der Substanz zur Jodid-Bildung befähigt waren.

Man erkennt hieraus, daß der bei der Basen-Präparation im Chloroform verbleibende Hauptteil der Toly-chromverbindungen zusammengesetzter Natur ist und im wesentlichen (über 80%) relativ indifferente Bestandteile (vielleicht ätherartige Oxyde) enthält.

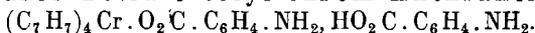
B. *o*-Tolyl-chromverbindungen.

Bei der Darstellung der *o*-Tolyl-chromverbindungen aus Chromchlorid und *o*-Tolyl-magnesiumbromid empfahl es sich, im allgemeinen die bei der Beschreibung der *p*-Verbindungen angegebenen Bedingungen einzuhalten, auf die hier verwiesen sei. Wie gesagt, waren Haltbarkeit und Ausbeute weniger gut, wobei letztere auch durch die flüssige Beschaffenheit und größere Löslichkeit des gleichzeitig entstehenden *o*-Ditolyls beeinträchtigt wurde. Dies erschwerte nämlich nicht nur die vollkommene Abtrennung des *o*-Tolyl-chrom-Rohproduktes von der wäßrigen schwefelsäurehaltigen Schicht und dem überstehendem Äther, sondern bewirkte auch, daß das *o*-Ditolyl bei der Extraktion der Toly-chrombromide mit in Lösung ging und so das Festwerden des Rohproduktes beim Trocknen über Schwefelsäure verhinderte, außerdem aber auch bei seiner Entfernung mit Äther größere Verluste an Substanz durch Mitlösen derselben verursachte. Auf 200 g *o*-Brom-toluol wurden daher auch nur 3 g Rohbromid erhalten.

Die Basen-Präparation mit alkohol. Kali verlief wie bei den *p*-Verbindungen; nur ein geringer Teil der Substanz ging in die wäßrige Schicht über, und der Hauptteil verblieb auch hier im Chloroform. Der eingeengte Wasserauszug schied auch bei längerem Stehen im Eisschrank kein Carbonat ab.

Die Basen-Lösung gab gleiche Reaktionen wie die *p*-Tolyl-chromhydroxyde, so mit Jodkalium eine in Chloroform lösliche Emulsion, mit Kaliumtrijodid einen braunen Niederschlag, mit Reinecke-Salz eine gelbe Fällung, ebenso mit Kaliumbichromat und mit Schwermetallsalzen wie Quecksilberchlorid.

Saures Tetra-*o*-tolyl-chrom-Anthranilat,



Zur Erkennung des im wäßrigen Basen-Auszuge enthaltenen *o*-Tolyl-chromhydroxyds diente auch hier das anthranilsaure Salz, das auf Zusatz von Natriumanthranilat zunächst als Emulsion ausfiel, bei einigem Stehen aber sich in schmieriger Form absetzte und in Chloroform löslich war.

Aus der roten, bis auf einige Kubikzentimeter eingeengten Chloroform-Lösung kam das Salz auf Äther-Zusatz zunächst auch in Form eines zähen Öles heraus, wurde aber beim Erneuern des Äthers und Stehen über Nacht fest und ließ sich dann pulvern. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, wurde es rotbraun.

Die Analysen der von 75° an sinternden und erst bei 110° völlig zusammenschmelzenden Substanz wurden wie beim *p*-Tritolyl-chrom-Anthranilat ausgeführt.

15.850 mg Sbst.: 1.727 mg Cr₂O₃. — 15.595 mg Sbst.: 0.525 ccm N (21°, 753 mm).

C₄₂H₄₁O₄N₂Cr. Ber. Cr 7.54, N 4.06. Gef. Cr 7.46, N 3.80.

Hiernach scheint die Substanz trotz des unscharfen Schmelzpunkts im wesentlichen aus Tetra-*o*-tolyl-chrom-Anthranilat zu bestehen und somit auch in erster Linie Tetra-*o*-tolyl-chromhydroxyd in der wäßrigen Basen-Lösung enthalten zu sein.

Saures Penta-*o*-tolyl-chrom-Anthranilat,
2(C₇H₇)₅Cr.O₂C.C₆H₄.NH₂.HO₂C.C₆H₄.NH₂.

Der bei der Basen-Präparation im Chloroform verbleibende Anteil wurde nach dem Behandeln mit Silberoxyd ebenfalls auf Anthranilat weiterverarbeitet, dessen Darstellung genau so wie die der entsprechenden *p*-Verbindung (s. S. 906) erfolgte. Es entstand ein gelbes Pulver, das in Chloroform und Methylalkohol löslich, im Äther unlöslich war. Im auf 145° vorgewärmten Bade verfärbte es sich, schmolz aber nicht beim weiteren Erhitzen, obwohl bei Vorwärmung auf 151° sofort Schmelzen unter Aufschäumen eintrat.

16.471 mg Sbst.: 1.748 mg Cr₂O₃. — 16.686 mg Sbst.: 0.406 ccm N (20.5°, 761 mm).

C₉₁H₈₉O₆N₃Cr₂. Ber. Cr 7.31, N 2.95. Gef. Cr 7.26, N 2.78.

182. Julius v. Braun, Georg Blessing und Robert Sidney Cahn: Über einen neuen Weg in die Isochinolin- und deren ringhomologe Reihe.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 23. April 1924.)

Gelegentlich einer größeren Untersuchung, welche einen genauen Vergleich der Ringbildungstendenz und Ringfestigkeit bei zahlreichen Typen von cyclischen Basen zum Gegenstand hat und über welche erst später eingehend berichtet werden soll, haben wir u. a. auch die intramolekulare Friedel-Craftssche Reaktion bei Stoffen von der allgemeinen Formel Ar.X.Cl untersucht, deren offene Kette X eine wechselnde Länge besitzt und ein zwischen C-Atomen eingebettetes N-Atom enthält. Verbindungen solcher Art sind z. B. die Basen C₆H₅.N(CH₃).CH₂.CH₂.Cl (I), C₆H₅.N(CH₃).CH₂.CH₂.CH₂.Cl (II), CH₂:O₂:C₆H₄.CH₂.N(CH₃).CH₂.CH₂.Cl (III), ferner das *N*-Methyl-*N*-benzyl-glycylchlorid, C₆H₅.CH₂.N(CH₃).CH₂.CO.Cl (IV), die schon früher und zwar mit wechselndem Erfolg auf ihre Fähigkeit, mit Aluminiumchlorid den Ring zu schließen, untersucht worden sind. Während ein solcher Ringschluß sich recht glatt bei I bewerkstelligen ließ¹⁾, blieb er aus bei II²⁾, III³⁾ und IV⁴⁾.

1) J. v. Braun, K. Heider und E. Müller, B. 50, 1637 [1917].

2) J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. 52, 1716 [1919].

3) A. Kaufmann und N. Dürst, B. 50, 1630 [1917].

4) C. Mannich und R. Kuphal, B. 45, 314 [1912].