

121. Fr. Hein und R. Späte:

Chrom-organische Verbindungen, VII.: Über die Produkte der Einwirkung von *p*-Bromphenyl-magnesiumbromid auf sublimiertes Chromchlorid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 24. Februar 1926.)

Im Verlauf unserer Versuche, durch geeignete Substitution in den Phenylgruppen beständigere und damit leichter zugängliche Organochromverbindungen zu erhalten, als es die Phenylchromsalze sind, hatten wir auch die Grignard-Verbindung aus *p*-Dibrom-benzol auf Chromchlorid einwirken lassen mit dem Ergebnis, daß sich bei entsprechender Leitung des Versuches reichliche Mengen chrom-organischer Verbindungen bildeten, die in der Tat einen beständigeren Eindruck machten, jedoch ein noch weit komplizierteres Gemisch verschieden arylierter Chrom-Derivate darstellen als die bisher erhaltenen Reaktionsprodukte. Die nähere Untersuchung ergab, daß nur der kleinste Teil dieser amorphen Produkte aus *p*-Bromphenyl-chromverbindungen, von welchen das alkohol-lösliche Tetra-*p*-bromphenyl-chrombromid, $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Cr} \cdot \text{Br}$, gefaßt werden konnte, bestand. Durch weitere Reaktion der endständigen Bromatome mit überschüssigem *p*-Bromphenyl-magnesiumbromid, die sich zum Teil mehrmals wiederholt¹⁾, hatten sich vorwiegend *p*-Brompolyphenylen-chromverbindungen gebildet, deren Trennung und Reinigung von in ähnlicher Weise entstanden hochmolekularen, amorphen, chromfreien Dibrompolyphenylenen — vermutlich infolge der Mannigfaltigkeit der sich voneinander wenig unterscheidenden Komponenten — außerordentlich schwierig war und bisher nur gestattet hat, zwei Substanzen herauszuschälen, nämlich das chloroform-lösliche Penta-*p*-bromtriphenylen-chrombromid, $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_5\text{Cr} \cdot \text{Br}$, und das in allen Lösungsmitteln unlösliche Di-*p*-bromtetraphenylen-chromhydroxyd, $[\text{Br} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2\text{Cr} \cdot \text{OH}$, das von der Reinigung her noch 1 Mol. Schwefelkohlenstoff addiert enthielt und wahrscheinlich nur ein Durchschnittsgebilde darstellt.

Obwohl somit der eigentliche Zweck unserer Versuche — die Darstellung beständigerer und damit einer näheren Untersuchung leichter zugänglicher Organochromverbindungen — infolge der genannten Komplikation nicht erreicht war, erscheinen die erzielten Resultate insofern bemerkenswert, als auch hier wieder Verbindungen vom Typ $\text{Ar}_4\text{Cr} \cdot \text{X}$ und $\text{Ar}_5\text{Cr} \cdot \text{X}$ nachgewiesen werden konnten, die die früheren Erfahrungen an den Phenyl- und Tolyll-chromsalzen bestätigen, und deren Entstehung wiederum nur durch Disproportionierungs-Reaktionen gedeutet werden kann. Auch hier muß das Chrom dementsprechend in diesen Verbindungen 5- bzw. 6-wertig angenommen werden, und es ist in diesem Zusammenhange nicht minder bemerkenswert, daß diese verschiedenartigen Substanzen gleich den Phenyl-chromverbin-

¹⁾ Nach den bisherigen Untersuchungen entsteht bei der Einwirkung von Magnesium auf *p*-Dibrom-benzol (im Äquivalenzverhältnis) im wesentlichen *p*-Bromphenyl-magnesiumbromid und in untergeordnetem Maße *p*-Phenylen-di-magnesiumbromid; vergl. z. B. J. Houben, B. 38, 3796 [1905], und K. Ziegler und P. Tiemann, B. 55, 3411 [1922]. Wir glauben daher, daß sich die Bildung der höheren Verbindungen in der angedeuteten Weise vollzieht.

dungen, soweit das Chrom darin mehr als 3-wertig ist, praktisch übereinstimmend orangerot sind.

Beschreibung der Versuche.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß die Reaktion beim Eintragen des Chromchlorids in die ätherische *p*-Bromphenylmagnesiumbromid-Lösung noch weit energischer einsetzt als beim Phenylmagnesiumbromid, und daß sofortiges Aufarbeiten des Reaktionsgemisches nach völliger Umsetzung des CrCl_3 zu schlechten Ausbeuten an Organochromverbindungen führt, erwies sich folgende Vorschrift, die in Anlehnung an die Darstellung der Polyphenylchromverbindungen²⁾ ausgearbeitet wurde, als brauchbar.

Eine aus 160 g *p*-Dibrombenzol, 18 g Magnesium und 320 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung wurde wie dort unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit 24 g Chromchlorid (H_2O -frei) zur Reaktion gebracht. Nach 2–3-stdg. Rühren war alles Chromchlorid verschwunden, worauf das Reaktionsprodukt noch eisgekühlt ca. 2 Tage stehengelassen und dann erst mit Eis (500 g) und konz. Schwefelsäure (25 ccm) behandelt wurde. Auffällig war hierbei ein relativ geringer Eisverbrauch und außerdem die Erscheinung, daß sich statt der ätherischen Schicht eine gelbbraune, halbkonsistente Masse in der wäßrigen Lösung ansammelte. Versuche, diese Masse nach Entfernung des wäßrigen Anteils durch Äther von den rein organischen Nebenprodukten zu befreien bzw. durch Chloroform völlig in Lösung zu bringen und so der Reinigung zugänglich zu machen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, und erst nach folgendem Verfahren gelang es, nicht nur in bequemer Weise das Rohbromid zu isolieren, sondern dieses durch differenzierte Extraktion auch in seine Hauptbestandteile zu zerlegen.

Hierzu wurde von der genannten halbkonsistenten Masse zunächst soweit wie möglich die wäßrige Schicht abgezogen, hierauf der Rückstand mit einer reichlichen Menge frischen Eiswassers verrührt, dieses wieder entfernt und das Ganze so oft wiederholt, bis das ablaufende Wasser kein Chrom mehr enthielt. Hierbei wurde das Organoprodukt immer fester und heller und nahm endlich eine ganz lockere, pulvrige Beschaffenheit und leuchtend orange Farbe an. Zum Schluß wurde das Präparat zur Beseitigung der letzten Säurespuren mit verd. Ammoniak, dann noch öfters mit Wasser durchgeschüttelt und hierauf filtriert, was gar keine Schwierigkeiten mehr bereitete.

Das möglichst abgepreßte Produkt wurde dann — wenn nötig nach kurzem Trocknen über konz. Schwefelsäure im Vakuum — mit kleinen Portionen Alkohol übergossen und jedesmal scharf abgesaugt, bis der anfangs farblos bleibende, dann stark weißlich getrübe Alkohol anfang, rötlich abzulaufen. Von da ab wurde das Filtrat gesondert aufgefangen, im übrigen die Extraktion aber so lange fortgesetzt, bis sich nichts mehr von der rot-orangen, völlig locker bleibenden Masse löste. (Weiterverarbeitung des roten Alkohol-Auszuges siehe unter a.)

Der hellrote, bröcklige, noch sehr reichliche Rückstand wurde nun mit Chloroform verrührt, wobei eine beträchtliche Farbvertiefung und zugleich Klebrigwerden des Produktes eintrat. Auch hier wurde nach dem Abfiltrieren des Chloroform-Extraktes so oft mit kleinen Portionen Chloro-

²⁾ vergl. Franz Hein, B. 54, 1909 [1921].

form nachgewaschen, bis dieses schließlich farblos ablief. Die Filtration erforderte aber viel längere Zeit, und es erwies sich als vorteilhaft zur Vermeidung zu großer Chloroform-Verluste beim Absaugen, die Chloroform-Lösung in der Filtrierflasche mit Eiswasser und Eis zu überschichten und wenn nötig das Filter zu erneuern. (Weiterverarbeitung der Chloroform-Auszüge siehe unter b.)

Der schließlich noch verbleibende Rückstand war dunkel-rotbraun; er wurde nacheinander mit Benzol und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, wobei gelbe, stark grün fluoreszierende Verunreinigungen in Lösung gingen. Die Untersuchung dieses in relativ größter Ausbeute erhaltenen, in allen üblichen Medien unlöslichen Produktes, das zur Entfernung des anhaftenden Schwefelkohlenstoffes noch mit Äther nachgewaschen wurde, wird unter c beschrieben.

a) Alkohol-Auszug: Tetra-*p*-bromphenyl-chrombromid,
(Br. C₆H₄)₄Cr. Br.

Der Alkohol-Auszug wurde nach dem Trocknen mit Pottasche im Vakuum bei 40° stark eingengt und das Konzentrat mit Äther gefällt. Da der Niederschlag noch durch Alkali verunreinigt war, wurde in möglichst wenig absol. Alkohol gelöst, wobei ein erheblicher roter Rückstand hinterblieb. Die abfiltrierte und wenn nötig im Vakuum konzentrierte Lösung wurde vorsichtig mit Äther versetzt, wobei sich ein flockiger, roter Niederschlag abschied, der, mehrfach mit Äther nachgewaschen und schließlich über Schwefelsäure konstant getrocknet, sich als alkali-frei erwies. Dieses Produkt hielt sich lange unverändert und löste sich auch nach längerer Zeit vollkommen wieder in Alkohol auf, jedoch war die Ausbeute sehr gering und betrug nur 40–50 mg. Direkt erhitzt, zersetzte sich die Substanz bereits bei 90°, schmolz aber, auf 110° vorgewärmt, erst bei 115° unter gleichzeitiger Zersetzung.

22.573 mg Sbst. ergaben 2.181 mg Cr₂O₃.

Zur Brom-Bestimmung wurde eine genau abgewogene Menge von ca. 30 mg der Substanz in Anlehnung an Pringsheims Methode mit reinem Naphthalin zu 0.2 g ergänzt, dann mit 3.6 g Natriumsuperoxyd vermischt und zur Reaktion gebracht. Die in Wasser aufgenommene Schmelze wurde wie üblich weiterbehandelt und schließlich nach Zusatz von überschüssiger *n*/₁₀-AgNO₃-Lösung mit *n*/₂₀-NH₄SCN-Lösung zurücktitriert.

28.35 mg Sbst. verbr. 3.69 ccm *n*/₂₀-AgNO₃.

(Br. C₆H₄)₄Cr. Br = C₂₄H₁₆Br₄Cr. Ber. Cr 6.88, Br 52.9. Gef. Cr 6.61, Br 52.0.

Die gefundenen Werte sprechen für Tetra-bromphenyl-chrombromid.

(Br. C₆H₄)₃Cr. Br. Ber. Cr 8.65, Br 53.3. — (Br. C₆H₄)₅Cr. Br. Ber. Cr 5.7, Br 52.6.

Die alkohol. Lösung gab mit Quecksilberchlorid einen gelben, mit Jodtinktur einen braunen und mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen geringen hellgelben Niederschlag. Danach ist auch hier ein Teil des Broms wie bei den Polyphenyl-chrombromiden ionogen gebunden und demgemäß die Verbindung gleichfalls salzartig konstituiert.

b) Chloroform-Auszug: Penta-*p*-bromtriphenylen-chrombromid,
[Br. (C₆H₄)₃]₅Cr. Br.

Es empfahl sich, den Chloroform-Auszug, der sich im allgemeinen nicht länger als 3 Tage hielt, möglichst bald weiter zu verarbeiten und das Chloroform im Vakuum bei 40° Bad-Temperatur weitgehend abzudestillieren. Der aus dem Konzentrat mit Äther gefällte Niederschlag stellte ein orange-

rotes, amorphes Produkt dar und ergab, im Soxhlet-Apparat 24 Stdn. mit Äther behandelt, nur 1.8% Chrom. Er war also noch durch Dibrom-polyphenylene verunreinigt, die jedoch auf Grund der Beobachtung, daß bei Versetzen mit nicht zuviel Äther zuerst nur die rote chrom-organische Verbindung und erst nach längerem Stehen auch die Verunreinigungen als gelber Belag sich ausschieden, abgetrennt werden konnten.

Hierzu wurde das aus dem Konzentrat gefällte Rohprodukt so lange mit Äther gewaschen, bis dieser farblos ablief, darauf mit 30—40 ccm Chloroform wieder in Lösung gebracht und nach Abfiltrieren von einem unlöslichen, braunroten Rückstand wieder mit dem 3—4-fachen Volumen absol. Äther gefällt. Das ausfallende flockige Produkt wurde dann auf einem gehärteten Filter abfiltriert und zunächst einige Male mit einem Äther-Chloroform-Gemisch (3:1) und dann mit reinem Äther nachgewaschen. Der Chrom-Gehalt war durch diese Behandlung bereits auf fast 3% gestiegen. Zur vollständigen Entfernung der Verunreinigungen mußte diese Umfällung noch zweimal wiederholt werden, wobei das in Chloroform bereits rückstandslos lösliche Präparat jedesmal mit dem doppelten Volumen Äther gefällt und der Niederschlag mit einer Mischung von 3 Vol. Äther und 2 Vol. Chloroform kurz nachgewaschen wurde. Nach der letzten Umfällung zeigte die schwach rötlich ablaufende Waschlüssigkeit keine Spur von Fluorescenz mehr; zum Schluß wurde das Chloroform durch wiederholtes Nachwaschen mit Äther vollständig verdrängt.

Infolge dieser oft wiederholten Auflösung und Fällung war auch hier die Ausbeute außerordentlich gering und betrug nur ungefähr 0.3 g. Das dunkelrote, amorphe Reinprodukt war in Chloroform, Äthylenbromid, Bromäthyl, Brombenzol und Nitrobenzol leicht, in Benzol beim Erwärmen unter baldiger Zersetzung löslich, in Äther und Alkohol auch beim Erwärmen unlöslich; bei ungefähr 120° zersetzte es sich unter Verfärbung. Im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet, hielt es sich meist einige Wochen unverändert, einmal allerdings trat bereits nach 3 Tagen aus unerklärten Gründen Zersetzung unter Grünfärbung ein.

Zur Chrom-Bestimmung wurde die Substanz im Platin-Tiegel verglüht, zur C- und H-Bestimmung, mit Bleichromat und Kaliumbichromat vermengt, verbrannt; die Brom-Bestimmung wurde wie unter a ausgeführt.

27.788, 11.760 mg Sbst.: 1.279, 0.537 mg Cr₂O₃. — 0.0493, 0.0381 g Sbst. verbr. 3.60, 2.68 ccm n_{D20}^{20} -AgNO₃-Lösung. — 0.1221 g Sbst.: 0.2908 g CO₂, 0.0440 g H₂O.

[Br.(C₆H₄)₃]₆Cr.Br = C₉₀H₈₀Br₆Cr.

Ber. Cr 3.11, C 64.62, H 3.62, Br 28.68,

Gef. „ 3.15, 3.12, „ 64.96, „ 4.03, „ 29.18, 28.11.

Bei dem Versuch einer kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung bewirkte die Substanz in Äthylenbromid keine Erniedrigung. Daß demzufolge das Äthylenbromid das Penta-bromtriphenylen-chrombromid nur kolloidal gelöst hatte, konnte dadurch bestätigt werden, daß die zur Molekulargewichts-Bestimmung verwandte dunkelrote Lösung, der Ultrafiltration unterworfen, ein klares, praktisch farbloses Filtrat ergab. Nach Drucker³⁾ und Schreiner ausgeführte mikro-kryoskopische Versuche in Nitrobenzol ließen keine genauen Ablesungen zu, jedoch konnte deutlich eine Gefrierpunkts-Erniedrigung wahrgenommen werden, woraus zu schließen war, daß die Substanz in Nitrobenzol mindestens zum Teil echt und nicht kolloidal gelöst war.

³⁾ Biol. Zentralbl. 33, 99 [1913].

Versuche, durch Einwirkung von Brom in Chloroform die Substanz abzubauen und so ihre Konstitution zu erhärten, ergaben, daß das Brom nicht eindeutig einwirkt, indem hierbei nicht nur Brom-aryl, sondern allem Anschein nach auch Diaryl — wahrscheinlich zu gleichen Teilen — entstehen. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf (sogar vorzugsweise Diaryl-Bildung) wurde übrigens auch bei der Bromierung des wohldefinierten Tetraphenyl-chrombromids beobachtet⁴⁾.

c) Untersuchung des in Alkohol und Chloroform unlöslichen Restkörpers.

Das nach dem Ausziehen des Rohbromids mit Alkohol und Chloroform zurückbleibende, mit Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äther gereinigte, rotbraune Produkt wurde zunächst über 50-proz. Kalilauge und dann über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und hielt sich dann mehrere Wochen unverändert. Es erwies sich als unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, zersetzte sich beim Kochen in Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin, blieb aber beim Erhitzen in verd. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure dem Augenschein nach unverändert, während konz. Schwefelsäure wiederum unter Aufschäumen Zerstörung bewirkte. Infolge der totalen Unlöslichkeit in allen nur irgend brauchbaren Medien war es naturgemäß unmöglich, dieses Produkt durch Umkrystallisieren bzw. Umlösen noch weiter zu reinigen. Es konnte daher nur mechanisch gereinigt werden, indem es vorsichtig zerrieben und mehrfach von etwa vorhandenen Filterfasern abgesiebt wurde. Zwei so gesäuberte Proben verschiedener Präparationen wurden nach den oben angegebenen Verfahren analysiert.

I. 0.1358 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1629 g Sbst.: 0.0156 g Cr₂O₃. — 0.1307 g Sbst.: 0.0624 g BaSO₄. — 0.0532 g Sbst. verbr. 2.22 ccm *n*/₂₀-AgNO₃.

II. 0.1221 g Sbst.: 0.2908 g CO₂, 0.0447 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 0.0129 g Cr₂O₃. — 0.1407 g Sbst.: 0.0616 g AgBr.

[Br.(C₆H₄)₄]₂Cr.OH, CS₂ = C₄₈H₃₆OBr₂S₂Cr.

Ber. C 64.4, H 3.64, Br 17.49, Cr 5.69, S 7.02.

Gef. „ 63.24, 64.97, „ 4.07, 4.1, „ 16.68, 18.63, „ 6.55, 6.31, „ 6.56.

Wie man sieht, enthält die Substanz auch Schwefel, der nach allem nur auf Schwefelkohlenstoff zurückzuführen ist, und in der Tat scheinen die Analysen-Resultate am ehesten auf die Formel einer Additionsverbindung von Schwefelkohlenstoff und Di-*p*-bromtetraphenyl-chromhydroxyd (saures Dithiocarbonat?) zu stimmen, wobei aber auch hier die Unsicherheit dieser Annahme im Hinblick auf die amorphe Beschaffenheit und die Unmöglichkeit einer einwandfreien Reinigung dieser Substanz betont sei.

Zum Schluß sei noch vermerkt, daß die amorphen, hochmolekularen und gelben, in Lösung grün fluoreszierenden Nebenprodukte der Reaktion, die die beschriebenen Organochromverbindungen so hartnäckig verunreinigten, in ihren Eigenschaften — Schmelzintervall 220—260⁰, Brom-Gehalt ca. 15%, löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Äther und Alkohol — viel Ähnlichkeit zeigten mit den Substanzen, die F. Riese⁵⁾ und G. Goldschmiedt⁶⁾ bei der Einwirkung von

⁴⁾ nach unveröffentlichten Versuchen mit A. Meyer, siehe Dissertation, Leipzig 1926.

⁵⁾ A. 164, 161 [1872]. ⁶⁾ M. 7, 40.

Natrium auf *p*-Dibrom-benzol erhielten. Zweifellos stellen diese Produkte, die ebenso wie diejenigen der genannten Autoren erst im Verlauf der Reinigung (Umfällung aus Benzol mit Alkohol, Auskochen mit Eisessig) ihre Löslichkeit in Äther einbüßten, Gemenge aus verschiedenen Dibrom-polyphenylenen (mit Ketten aus über 10 Phenylen-Gliedern) dar⁷⁾.

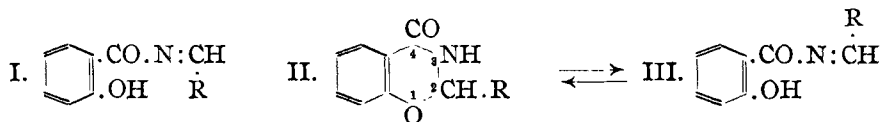
122. V. Moucka und C. Rögl:

Über die Kondensation von Salicylsäure-amid und aliphatischen Aldehyden mit verzweigter Kohlenstoffkette.

[Aus d. Pharmakognost. Institut d. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 27. Februar 1926.)

A. W. Titherley¹⁾, Keane und Nicholls²⁾ untersuchten die Kondensation von Salicylsäure-amid mit aromatischen Aldehyden, während W. Hicks³⁾ Acetaldehyd verwendete. Je nach den Versuchsbedingungen, unter denen diese Reaktion eintritt, erhält man zwei Produkte, die isomer sind. Bei dem einen bleibt nach diesen Autoren die vom Salicylamid herrührende OH-Gruppe unversehrt (I), während sie bei der anderen Verbindung (II) die Entstehung eines heterocyclischen Produktes, und zwar eines Metoxazon-Derivates annehmen. Aus dieser Verbindung ließ sich ein drittes Isomeres (III) gewinnen, das sich von I besonders durch die leichte Überführbarkeit in das Metoxazon (II) unterschied, was auf eine verschiedene Gruppierung des Aldehydrestes am Stickstoff bei I und III deutet. Die Verbindung I faßte man wegen ihrer bedeutend größeren Beständigkeit als *anti*-, die Verbindung III dagegen auf Grund ihrer Umwandlungsfähigkeit in das Metoxazon (II) als *syn*-Alkyliden-salicylamid auf.



Es sollte nun versucht werden, Verbindungen von Salicylsäure-amid und aliphatischen Aldehyden mit verzweigter Kohlenstoffkette darzustellen, da bisher außer Acetaldehyd nur aromatische Aldehyde in dieser Richtung untersucht wurden. Wir entschieden uns für den Isobutyraldehyd und den Isovaleraldehyd⁴⁾ als einfachste Vertreter dieser Gruppe. Das Ausgangsmaterial wurde aus den entsprechenden Alkoholen durch Oxydation dargestellt. Der auf diese Weise erhaltene Isovaleraldehyd ist bekanntlich ein bisher untrennbares Gemisch von Isopropyl-acetaldehyd und dem isomeren aktiven Methyl-äthyl-acetaldehyd. Bei unserem Produkt war $[\alpha]_D^{18} = 0.82^0$. Die Kondensationsprodukte verhielten sich wie einfache Verbindungen. Den bei der Einwirkung der Aldehyde auf Salicylsäure-amid in Gegenwart von Salzsäure gewonnenen Verbindungen schreiben wir wegen ihres Verhaltens die Formeln II ($\text{R} = \text{CH}[\text{CH}_3]_2$ bzw. $\text{CH}_2.\text{CH}[\text{CH}_3]_2$) zu.

⁷⁾ vergl. auch Fuchs und Metz1, B. 55, 738 [1922].

¹⁾ Soc. 91, 1419 [1907]; C. 1907, II 1340.

²⁾ Soc. 91, 264 [1907]; C. 1907, II 1340.

³⁾ Soc. 97, 1032 [1910]; C. 1910, II 321.

⁴⁾ Beilstein, Handbuch der Organ. Chemie, 4. Aufl., I, 681—682.