

114. Fr. Hein (mit O. Schwartzkopff, K. Hoyer, K. Klar, W. Eissner und W. Clauss): Weitere Beiträge zur Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds, $(C_6H_5)_5Cr.OH$.

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

(Eingegangen am 22. Februar 1928.)

Die nähere Untersuchung der Polyphenyl-chromverbindung $C_{30}H_{26}OCr$ hatte zu dem überraschenden Resultat geführt, daß diese als Base erkannte und als Pentaphenyl-chromhydroxyd, $(C_6H_5)_5Cr.OH, 4H_2O$, formulierte Substanz wider Erwarten bei der Salzbildung mit Säuren bzw. geeigneten Salzen nicht Penta-, sondern Tetraphenyl-chromsalze, $(C_6H_5)_4Cr.X$, lieferte. Es trat also im Verlauf der Umsetzung eine Veränderung des Basen-Radikals ein, indem eine Phenylgruppe ausgesondert wurde. Dargestellt wurden seinerzeit auf diese Weise folgende Tetraphenyl-chromsalze: $(C_6H_5)_4Cr.J$, $(C_6H_5)_4Cr.Br$, $(C_6H_5)_4Cr.ClO_4$, $(C_6H_5)_4Cr.[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]$ und $[(C_6H_5)_4Cr]_2Cr_2O_7$. Nur ein Salz schien sich in normaler Weise von der ursprünglichen Base abzuleiten: das Carbonat $[(C_6H_5)_5Cr]_2CO_3 + 6H_2O$.

Es war selbstverständlich, daß dieses eigenartige Verhalten unser Interesse in besonderer Weise erregte. Unser Bestreben war darauf gerichtet, einmal den Einfluß der Säure-Natur auf den Reaktionsverlauf kennen zu lernen, zum anderen den Verbleib der C_6H_5 -Gruppe und damit auch den Mechanismus der abnormen Salzbildung zu ermitteln.

Die in weiterem Umfang angestellten Versuche haben nun zwar keinen ausgesprochen eindeutigen Zusammenhang zwischen den bekannten Säure-Konstanten und dem Verlauf der Reaktion ergeben, indessen führten sie nicht nur in überzeugender Weise die vorwiegende Tendenz zur Bildung von Tetraphenyl-chromsalzen vor Augen, sondern zeitigten auch eine ganze Reihe von Fällen, in welchen einwandfrei normale Reaktion, d. h. Entstehung von Pentaphenyl-chromsalzen konstatiert und somit die eigentümliche Doppelfunktion der Base erhärtet werden konnte. Gleichzeitig wurde auch der bedeutsame Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsrichtung erkannt. Unser Bestreben war naturgemäß von vornherein darauf gerichtet, möglichst viele Beispiele für die normale Salzbildung zu gewinnen, um eben auch diesen Reaktionsverlauf sicherzustellen, und weil nur dadurch eine Vergleichsmöglichkeit und damit eine Beurteilung der Wirkung der verschiedenen Säuren gegeben war. Da nach dem vorliegenden Material vermutet werden konnte, daß schwache Säuren eher zur normalen Salzbildung Gelegenheit geben würden, wurden diese vorzugsweise bei unseren Versuchen verwandt. Gleichzeitig waren wir bei der Auswahl auf eine schrittweise Abstufung des Säure-Charakters bedacht, weshalb wir fast ausschließlich organische Säuren benutzen mußten, da diese durch geeignete Substituenten sowohl nach Stellung wie Zahl in gewünschter Weise variiert werden konnten. Daneben war auch der Umstand maßgebend, daß die Säuren zwecks sicherer analytischer Erfassung der Salze möglichst ein bequem nachweisbares „Kennelement“ (z. B. N, S, Halogene) enthalten sollten, und außerdem die Isolierung des betr. Salzes nicht mit zu großen Schwierigkeiten verknüpft war. Soweit es ging, wurden immer möglichst übereinstimmende Präparations-Bedingungen, so vor allem gleiches Lösungsmittel (meist Alkohol) und Fällungsreagens (Äther), sowie gleiche Temperatur eingehalten. Von diesen

Gesichtspunkten aus untersuchten wir zunächst eine größere Zahl von Carbonsäuren in ihrem Verhalten zum Pentaphenyl-chromhydroxyd.

Zur Sicherstellung des Pentaphenyl-chromcarbonates, das bisher nur aus den Mutterlaugen der Präparation des Pentaphenyl-chromhydroxyds hatte erhalten werden können, wurden zuerst Versuche unternommen, dieses direkt aus der Base mittels Kohlensäure zu gewinnen. Hierbei gelang aber nur nach Übersättigung der absolut-alkoholischen Lösung mit CO₂ eine teilweise Überführung in das saure Carbonat, (C₆H₅)₅Cr.CO₃H + 3H₂O, das uns als weiteres Pentaphenyl-chromsalz aber auch willkommen war. Von dem Krystallwasser ist 1 Mol. sehr fest gebunden, während die beiden anderen über Chlorcalcium schrittweise, über Phosphorperoxyd auf einmal abgegeben werden¹⁾.

Auch mit Essigsäure konnte ein wasser-haltiges Pentaphenyl-chromsalz, (C₆H₅)₅Cr.O₂C.CH₃ + 4H₂O, dargestellt werden, indessen auch nur in mäßiger Ausbeute, während gleichzeitig ein erheblicher Teil der Base anscheinend in Tetraphenyl-chromsalz überging. Wie bei der Base waren 2 Mol. des Krystallwassers so fest gebunden, daß sie erst über P₂O₅ entfernt werden konnten, ohne daß das Salz dabei aber seine orange Farbe änderte.

Monochlor-essigsäure lieferte unter gewissen Bedingungen ebenfalls ein Pentaphenyl-chromsalz, (C₆H₅)₅Cr.O₂C.CH₂.Cl, HO₂C.CH₂.Cl + 3H₂O, das sein Krystallwasser über Schwefelsäure vollständig abgab und dessen Bildung auch in umfangreichem Maße von Nebenreaktionen begleitet war.

In glatter Reaktion setzte sich Dibrom-malonsäure mit der Base in absol. Alkohol um, indessen entstand dabei ein Tetraphenyl-chromsalz (C₆H₅)₄Cr.O₂C.CBr₂.CO₂H, das merkwürdigerweise ähnlich wie die Salze von Nitrosäuren beim Erhitzen verpuffte und zudem durch seinen niedrigen Schmp. (88.5°) auffiel.

Oxanilsäure bildete in alkoholischer Lösung gleichfalls ein Tetraphenyl-chromsalz, (C₆H₅)₄Cr.O₂C.CO.NH.C₆H₅, C₆H₅.NH.OC.CO₂H, in guter Ausbeute. Unter gleichen Bedingungen lieferte auch die *racem.* Phenylchlor-essigsäure ein saures Tetraphenyl-chromsalz, (C₆H₅)₄Cr.O₂C.CH(Cl)(C₆H₅) + C₆H₅.CH(Cl)(CO₂H).

Als Beispiel einer ungesättigten Säure wurde α-Brom-zimtsäure verwandt. Auch hier entstand, und zwar in reichlichen Mengen isolierbar, nur das Tetraphenyl-chrom-bis-α-brom-cinnamylat, (C₆H₅)₄Cr.O₂C.C(Br):CH.C₆H₅ + C₆H₅.CH:C(Br).CO₂H.

Ebenso wie diese zuletzt genannten aliphatischen Säuren²⁾ führten auch die Benzoesäure und ihre Derivate mit einer einzigen Ausnahme nur zu Tetraphenyl-chromsalzen.

Benzoessäure ergab, in Chloroform mit der äquivalenten Menge Base umgesetzt, ein neutrales Salz (C₆H₅)₄Cr.O₂C.C₆H₅ + 3H₂O, das über Chlor-

¹⁾ Hier sei noch erwähnt, daß sämtliche Versuche, ein Cyanid zu präparieren — Umsetzung mit KCN-Lösung in Gegenwart von Chloroform — fehlschlügen, da die Chloroform-Lösung so wenig haltbar war, daß schon während der Isolierung Zersetzung erfolgte.

²⁾ Versuche mit Buttersäure ergaben auch ein definiertes Salz vom Schmp. 93° bis 94° (Bad auf 85° vorgewärmt), indessen in so geringer Menge, daß eine Analyse seinerzeit nicht möglich war. Hygroskopisch und leicht zersetzlich.

calcium schnell 2 Mol. Wasser, langsam das 3. Mol. verl. Mit überschüssiger Säure entstand das Tetraphenyl-chromdibenzoat, $(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_5 + HO_2C.C_6H_5 + 2H_2O$.

Bemerkenswerterweise lieferte unter ähnlichen Bedingungen die Anthranilsäure aber ein Pentaphenyl-chromsalz von der Formel $(C_6H_5)_5Cr.O_2C.C_6H_4.NH_2, HO_2C.C_6H_4.NH_2$, das, dank seines hohen Krystallisationsvermögens und seiner Schwerlöslichkeit, in besonders reinem Zustand erhalten und daher einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden konnte.

Im Gegensatz hierzu ergaben die *p*- und *m*-Amino-benzoessäure nur Tetraphenyl-chromsalze, ersteres von der Zusammensetzung $3(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_4.NH_2, 2HO_2C.C_6H_4.NH_2$, das letztere der Formel $2(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_4.NH_2, HO_2C.C_6H_4.NH_2$ entsprechend. Wie leicht die abnorme Salzbildung in den Vordergrund treten kann, offenbarte die Feststellung, daß ein Derivat der *o*-Amino-benzoessäure, nämlich die *N*-Phenyl-anthranilsäure, abweichend von ihrer Muttersubstanz ein Tetraphenyl-chromsalz $2(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_4.NH.C_6H_5, HO_2C.C_6H_4.NH.C_6H_5$, lieferte.

Tetraphenyl-chromsalze bildeten fernerhin die *o*-Chlor-benzoessäure und die *m*-Brom-benzoessäure: $(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_4.Cl$ bzw. $2(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_4.Br, HO_2C.C_6H_4.Br$, von welchen das *m*-Brom-benzoat auffallend schlecht zur Krystallisation zu bringen war.

Ähnliche Schwierigkeiten zeigten sich auch bei der Präparation des Tetraphenyl-chrom-*m*-nitro-benzoats $(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_4.NO_2$ aus *m*-Nitrobenzoessäure und Pentaphenyl-chromhydroxyd. Viel einfacher gestaltete sich die Gewinnung des sauren Tetraphenyl-chrom-3,5-dinitro-benzoats $(C_6H_5)_4Cr[O_2C.C_6H_3(NO_2)_2]_2H$, da dieses außerordentlich gut krystallisierte.

5-Nitro-salicylsäure führte in analoger Weise zu einem sauren Tetraphenyl-chromsalz, $(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_3(OH)(NO_2), HO_2C.C_6H_3(OH)(NO_2)$ von gleich gutem Krystallisationsvermögen.

Konnte man nach diesen bisher genannten Beispielen noch zu der Auffassung neigen, daß doch die Stärke der betr. Säuren für die Art des Verlaufs der Salzbildung mit dem Pentaphenyl-chromhydroxyd maßgebend sei, so ließen aber die Beobachtungen bei der Umsetzung mit Schwefelsäure und deren Abkömmlingen erkennen, daß dem nicht so sein könne, bzw. daß noch andere Momente hierbei im Spiele sein müssen. Die starke Schwefelsäure bildete nämlich in Alkohol ein Pentaphenyl-chromsulfat $[(C_6H_5)_5Cr]_2SO_4 + 4H_2O$, das über konz. Schwefelsäure ohne Farbwechsel glatt seine 4 Mol. Krystallwasser verlor und leicht in eine gut krystallisierte Aceton-Verbindung von der Formel $[(C_6H_5)_4Cr]_2SO_4, 3CH_3.CO.CH_3$ überging.

Im Gegensatz hierzu resultierten bei den untersuchten Sulfonsäuren nur Tetraphenyl-chromsalze, was den Reaktionsverlauf mit Schwefelsäure noch merkwürdiger erscheinen läßt. So ergab Tetralin-sulfonsäure-2 in guter Ausbeute ein wenig beständiges Salz der Zusammensetzung $(C_6H_5)_4Cr.O_3S.C_{10}H_{11}$. Zu einem viel beständigeren Tetraphenyl-chromsalz führte die Azobenzol-*p*-sulfonsäure: $(C_6H_5)_4Cr.O_3S.C_6H_4.N_2.C_6H_5 + H_2O$ ³⁾.

Hier sei noch erwähnt, daß das Pentaphenyl-chromhydroxyd mit Salzsäure bzw. Chloriden ebenso wie mit den anderen Halogeniden ein Tetraphenyl-chromsalz $(C_6H_5)_4Cr.Cl$ ergab.

³⁾ Erwähnt sei hier auch die Darstellung eines Tetraphenyl-chromsulfanilates $(C_6H_5)_4Cr.O_3S.C_6H_4.NH_2$, wobei aber eine Basenlösung Verwendung gefunden hatte, die nach allem schon verändert war; s. exp. Teil, S. 745.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchung zogen wir als Substanzen saurer Natur, bei denen eine gute Abstufung des Säure-Charakters durch Substitution usw. möglich war, eine ganze Reihe von Phenolen heran mit dem Erfolg, daß auch hier neben vielen Tetraphenyl-chromsalzen 4 gut definierte Pentaphenyl-chrom-phenolate erzielt werden konnten.

Eins von diesen wurde mit Phenol selbst in absolut-alkoholischer Lösung erhalten und entsprach der Formel $(C_6H_5)_5Cr.O.C_6H_5, C_6H_5.OH$ (Schmp. 127°). Sehr wichtig war hier die Beobachtung, daß in wäßrigem Alkohol die abnorme Reaktion einsetzte und zu einem Tetraphenyl-chrom-triphenolat $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_5, 2C_6H_5.OH$ (Schmp. 145°) führte, das vollauf identisch ist mit dem Salz, welches aus Tetraphenyl-chromhydroxyd und überschüssigem Phenol entsteht⁴⁾. Die beiden Salze, die bemerkenswerterweise die gleiche Anzahl C₆H₅-Gruppen im Molekül enthalten, unterscheiden sich nicht nur bezüglich der Schmelzpunkte in erheblichem Maße (Differenz: 18°!), sondern sehr scharf auch analytisch der Theorie entsprechend in den Cr- und C-Werten. Die Bedeutung dieser Feststellungen beruht vor allem darin, daß aus ihnen mit aller Klarheit zu entnehmen ist, daß auch dem Lösungsmittel bei der Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxydes eine entscheidende Rolle zuerkannt werden muß. Wurde statt des einfachen Phenols *m*-Chlor-phenol verwandt⁵⁾, so bildete sich in absolut-alkoholischer Lösung auch das Pentaphenyl-chrom-bis-*m*-chlor-phenolat $(C_6H_5)_5Cr.O.C_6H_4.Cl, HO.C_6H_4.Cl$. Dieses bei 112.5—113° schmelzende Salz ging nun beim Umkrystallisieren aus Alkohol-Aceton in ein schön krystallisierendes Produkt vom Schmp. 129.5—131° über, das als Tetraphenyl-chrom-bis-*m*-chlor-phenolat erkannt wurde und eigenartigerweise auch bei genügend langem Waschen des Pentaphenyl-chromsalzes mit absol. Äther entstand. Aus diesem leichten Übergang und aus der Tatsache, daß aus den Mutterlaugen des Pentaphenyl-chromsalzes mit Äther gleichfalls das Tetraphenyl-chrom-bis-*m*-chlor-phenolat abgetrennt wurde, erhellt wiederum der eminente Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsrichtung.

Ein Pentaphenyl-chromsalz wurde fernerhin mit *p*-Cyan-phenol in absol. Alkohol erhalten: $2(C_6H_5)_5Cr.O.C_6H_4.CN, HO.C_6H_4.CN$. Neben diesem gut krystallisierenden Präparat wurden aber noch in erheblichem Umfang andersartige Substanzen gebildet, da die Reaktionslösung trotz verhältnismäßig intensiver Orangefärbung mit Äther keine Fällung mehr gab.

Schließlich gelang es auch mit *m*-Nitro-phenol, ein saures Pentaphenyl-chromsalz der Formel $(C_6H_5)_5Cr.O.C_6H_4.NO_2, HO.C_6H_4.NO_2$ zu erhalten. Dieses Salz war auffallend schwer zum Krystallisieren zu bringen und schmolz verhältnismäßig niedrig (86°), was wohl mit der sperrigen Gestalt der *m*-Derivate zusammenhängen dürfte⁶⁾. Da es aber bei Einhaltung besonders erprobter Bedingungen trotzdem in guter Ausbeute gewonnen werden konnte, war eine eingehende Untersuchung und somit besonders genaue Festlegung seiner Zusammensetzung möglich.

Alle anderen, zur Untersuchung herangezogenen Phenole ergaben nur Tetraphenyl-chromsalze. In erster Linie zu erwähnen sind hier das *o*- und

⁴⁾ vergl. die nächste Abhandlung und die Dissertat. von W. Clauss, Leipzig 1927.

⁵⁾ Die *m*-Verbindung wurde gewählt, da hiermit am ehesten Pentaphenyl-chromsalze erwartet werden konnten.

⁶⁾ Ähnliche Krystallisations-Hemmungen zeigten sich, wie erwähnt, auch bei der Darstellung des *m*-Brom- und *m*-Nitro-benzoats; vergl. S. 732 dieser Abhandlung.

p-Nitro-phenol, die beide unter ähnlichen Bedingungen wie die *m*-Verbindung mit Pentaphenyl-chromhydroxyd umgesetzt wurden. Dabei lieferte das *o*-Nitro-phenol, trotzdem es in erheblichem Überschuß angewandt wurde, ein neutrales Tetraphenyl-chromsalz $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_4.NO_2$, während das *p*-Nitro-phenol ein saures Salz $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_4.NO_2, HO.C_6H_4.NO_2$ bildete. Im Gegensatz zum *m*-Salz (Schmp. 88°) schmolzen diese beiden Salze bei wesentlich höheren und zugleich ziemlich nahe beieinander liegenden Temperaturen (130° bzw. 134°). Unter gleichen Umständen reagierte das *p*-Brom-phenol in analoger Weise unter Bildung eines sauren Salzes $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_4.Br, HO.C_6H_4.Br$.

Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon bildeten ebenfalls nur Tetraphenyl-chromsalze der Formel $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_4.OH, C_6H_4(OH)_2$, die infolge ihrer geringen Löslichkeit leicht abzuschneiden waren und gut krystallisierten. Das Hydrochinon-Salz war im Gegensatz zu den anderen Salzen, die wie die bisher besprochenen mehr oder weniger orangerot waren, nur gelb und fiel auch durch seinen hohen Schmp. (206°) auf.

Ähnliche Verbindungen resultierten bei Verwendung der substituierten Dioxyl-benzole: Aus 3-Nitro-brenzcatechin bzw. 2-Nitro-hydrochinon Salze einfacher üblicher Zusammensetzung $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_3(NO_2).OH$, die ebenfalls durch geringe Löslichkeit und gutes Krystallisationsvermögen gekennzeichnet waren. Eigenartig waren die Farbvertiefungen, die die Basenlösung auf Zusatz dieser Phenole erfuhr (von orange nach schwarzrot), und die sich auch in der bisher nicht beobachteten, kräftigen, sattroten Farbe der festen Salze offenbarte.

Abweichend zusammengesetzt war das hell olivfarbene, goldglänzende 2-Nitro-resorcinat, das der Formel $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_3(NO_2).O.Cr(C_6H_5)_4 + 2C_6H_3(OH)_2.NO_2$ entsprach und gleichfalls unter starker Dunkelfärbung der Reaktionslösung entstand. Das in geringer Ausbeute gewonnene Tetraphenyl-chrom-*o*-nitro-*p*-kresolat, $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_3(NO_2).CH_3$ war erheblich löslicher als die zuletzt genannten Salze und konnte daher nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten in hinreichender Menge krystallisiert werden.

Wie nach diesen Versuchen zu erwarten, führte auch das 2,6-Dinitrophenol zu einem Tetraphenyl-chromsalz normaler Zusammensetzung $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_3(NO_2)_2$, während das Dibrom-hydrochinon in reichlicher Menge ein saures Salz der Formel $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_2Br_2.O.Cr(C_6H_5)_4 + 2C_6H_2Br_2(OH)_2$ bildete.

Schließlich wurde festgestellt, daß bei Einwirkung von 2,4,6-Tribromphenol auf das Pentaphenyl-chromhydroxyd erwartungsgemäß ebenfalls eine Tetraphenyl-chromverbindung — $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_2Br_3$ — entstand. Die zur Erzielung krystallisierter Salze besonders geeignete Pikrolonsäure reagierte in analoger Weise unter Bildung von $(C_6H_5)_4Cr.O.C_3N_2(CH_3)(NO_2)(C_6H_4.NO_2)$.

* * *

An dieser Stelle ist es angebracht, noch über einige Salze zu berichten, die zwar nicht unmittelbar aus dem Pentaphenyl-chromhydroxyd erhalten werden, indessen aber doch nach ihrer Genesis und Zusammensetzung in einer nahen Beziehung zu demselben stehen. Es gelang nämlich, aus den Chloroform-Extrakten, die bei der Präparation der Base abfallen und noch erhebliche Quantitäten von Organochromverbindungen enthalten, eine

basische und in Alkohol lösliche Substanz abzuschneiden, die mit einer ganzen Reihe von Säuren charakteristische Fällungen lieferte. Hiervon wurden die mit Dibrom-gallussäure und Reinecke-Salz näher untersucht und als Pentaphenyl-chromsalze erkannt. Beide Salze waren orange-gelb und amorph. Das Dibrom-gallat, $(C_6H_5)_5Cr.O_2C.C_6Br_2(OH)_3$, büßte bald nach der Herstellung seine Löslichkeit in Alkohol ein, indem es unter Diphenyl-Bildung in das entsprechende schwer lösliche Tetraphenyl-chromsalz überging. Das Pentaphenyl-chrom-Reinecke-Salz, $(C_6H_5)_5Cr.[(SCN)_4Cr(NH_3)_2] + C_2H_5.O.C_2H_5$, war zum Unterschied von dem früher beschriebenen Tetraphenyl-chrom-reineckeat sowohl in Alkohol wie auch in Chloroform gut löslich. Anscheinend leiten sich diese Verbindungen von einer isomeren Form des $(C_6H_5)_5Cr.OH$ ab, die aber nach der geringen Tendenz, aus Chloroform in Wasser überzugehen, von wesentlich schwächer basischem Charakter zu sein scheint.

Über den Verbleib der 5. Phenylgruppe bei der im Verlauf dieser Untersuchungen so überwiegend festgestellten abnormen Salzbildung und über den Mechanismus dieser eigenartigen Reaktion wird in der nächsten Abhandlung berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Bei der Darstellung der verschiedenen Salze wurde wegen der Schwierigkeiten und Kosten, mit denen die Gewinnung größerer Mengen von Pentaphenyl-chromhydroxyd verknüpft ist, teilweise nach halb-mikrochemischen Methoden gearbeitet, und ebenso die Untersuchung vorwiegend mikroanalytisch durchgeführt. Das Pentaphenyl-chromhydroxyd wurde nach der früher gegebenen Vorschrift⁷⁾ hergestellt, wobei nur in einigen Punkten durch geeignete Abänderungen das Verfahren verbessert werden konnte. So erwies es sich vor allem als vorteilhaft, aus der im Verlauf der Aufarbeitung noch verbleibenden Äther-Schicht die darin recht reichlich emulgierten Phenyl-chromverbindungen mit Kieselgur niederzuschlagen. Das Adsorbat konnte nach dem Abfiltrieren dann erfolgreich mit Chloroform extrahiert werden.

Beim Umkrystallisieren der Rohbase bewährte es sich, das alkoholische Filtrat vor der Fällung mit Äther nicht erst mit Wasser zu versetzen, sondern statt dessen einfach mit reinem Äther zu fällen, der kurz vorher durch Schütteln mit Wasser angefeuchtet war.

1. $(C_6H_5)_5Cr.CO_3H + 3H_2O$: Eine Lösung von 0.4 g Base in 10 ccm reinem Methylalkohol⁸⁾, der mit 1 Tropfen Wasser angefeuchtet war, wurde unter Eiskühlung mit CO_2 gesättigt und darauf sofort über konz. Schwefelsäure eingeeengt. Aus dem Konzentrat schieden sich auf Äther-Zusatz rot-orange Krystalle ab, die abfiltriert mit einem Alkohol-Äther-Gemisch und dann mit reinem Äther ausgewaschen im auf 100° vorgewärmten Bade scharf bei 120° (unkorr.) schmolzen, ohne vorher zu sintern. Ausbeute ca. 60%.

Das über 30-proz. Kalilauge im Vakuum zur Konstanz gebrachte Bicarbonat verlor über Chlorcalcium ebenfalls im Leerraum 1 Mol. Wasser.

0.1215 g Sbst.: 0.0039 g Verlust. Ber. H_2O 3.3. Gef. H_2O 3.2. Bei längerer Aufbewahrung unter den gleichen Bedingungen tritt langsam ein weiteres Mol. H_2O aus.

⁷⁾ B. 54, 1905 ff. [1921].

⁸⁾ Nach Zusatz von 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4 je 1 rektifiziert und dann nochmals über CaO destilliert.

Viel schneller erfolgt diese Abgabe über Phosphorpentoxyd: 0.1255 g Sbst.: 0.0079 g Verlust. Ber. H_2O 6.5. Gef. H_2O 6.3.

Zur Chrom-Bestimmung wurde die Substanz im Platintiegel vorsichtig unter Bedecken mit einem angefeuchteten Stückchen quantitativen Filters verascht. 0.1171 g Sbst. (über $CaCl_2$ konstant): 0.0167 g Cr_2O_3 , für Dihydrat ber. Cr 9.75, gef. Cr 9.75. Die Elementaranalyse wurde mit über P_2O_5 konstanter Substanz nach Vermischen mit Bleichromat und Kaliumbichromat vorgenommen. 0.1180 g Sbst.: 0.3116 g CO_2 , 0.0573 g H_2O . $(C_6H_5)_5Cr.CO_3H + 1 H_2O = C_{31}H_{28}O_4Cr$. Ber. C 72.0, H 5.4. Gef. C 72.0, H 5.4.

Die Krystalle des in Methyl- bzw. Äthylalkohol leicht löslichen, in Wasser wenig und in Äther bzw. Benzol unlöslichen Salzes besaßen Stäbchenform und waren dichroitisch (orangerot und senkrecht dazu gelb), eine Erscheinung, die beim Carbonat nicht beobachtet wurde.

2. $(C_6H_5)_5Cr.O_2C.CH_3 + 4H_2O$: 0.2 g Base wurden im Schütteltrichter mit der entspr. Menge $n/_{10}$ -Essigsäure versetzt, wobei ein flockiger, gelboranger Niederschlag entstand, der sich nach kurzer Zeit wieder löste. Beim Schütteln dieser Lösung mit Chloroform ging das Acetat erst auf Zusatz von festem K-Acetat in dieses über. Die Chloroform-Schicht wurde dann abgelassen, filtriert und im Vakuum auf 1–2 ccm eingengt. Auf tropfenweisen Zusatz von Äther schieden sich hieraus beim Reiben rhombische Kryställchen aus, die abfiltriert, mit etwas $CHCl_3$ -haltigem Benzol, hierauf mit reinem Benzol und schließlich mit Äther ausgewaschen wurden. Ausbeute ca. 50%. Schmp. 118° (unkorr.) bei Vorwärmung des Bades auf 112° .

Statt der wäßrigen Säure kann man auch eine $n/_{10}$ -Lösung von Eisessig in Chloroform verwenden. Zweckmäßig zerteilt man die hierbei oben schwimmenden Basen-Blättchen unter Erwärmung auf 45° so lange, bis alles in Lösung gegangen ist. Alsdann wird filtriert und mit Eis schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei eventuelle Abscheidungen aber wieder beseitigt werden müssen. Die im Vakuum etwas eingengte Lösung wird dann wie oben mit Äther gefällt.

0.0694 g Sbst. verloren über $CaCl_2$ 0.0045 g, über P_2O_5 0.0090 g. 0.1763 g Sbst. desgl. 0.0108 g bzw. 0.0212 g. Für 2 H_2O ber. 6.3, gef. 6.5 bzw. 6.1, für 4 H_2O ber. 12.6, gef. 12.9 bzw. 12.0. — 0.0674 g Sbst. (über $CaCl_2$ konstant): 0.0096 g Cr_2O_3 , 0.1137 g Sbst. desgl.: 0.0157 g Cr_2O_3 . — 0.0604 g Sbst. (über P_2O_5 konstant): 0.0096 g Cr_2O_3 . Für das Dihydrat Cr ber. 9.76, gef. 9.7 und 9.5, für das wasser-freie Salz Cr ber. 10.5, gef. 10.8. 0.0715 g Sbst. (über 30-proz. KOH konstant): 0.0095 g Cr_2O_3 , für Tetrahydrat Cr ber. 9.14, gef. 9.1. — 0.0866 g Sbst. (über $CaCl_2$ konstant): 0.2289 g CO_2 , 0.0468 g H_2O . $C_{32}H_{32}O_4Cr$. Ber. C 72.1, H 6.0. Gef. C 72.1, H 6.1. — 0.0715 g Sbst. (über P_2O_5 konstant): 0.2027 g CO_2 , 0.0361 g H_2O . $C_{32}H_{28}O_2Cr$. Ber. C 77.4, H 5.6. Gef. C 77.3, H 5.6.

Die immer noch intensiv gefärbte Mutterlauge lieferte, im Vakuum weitgehend eingengt, mit Äther nochmals eine geringe Menge rotbrauner Krystalle, die nach Auswaschen von schmierigen Anteilen und über $CaCl_2$ getrocknet bei $108-111^{\circ}$ schmolzen und ein saures Acetat $(C_6H_5)_5Cr.O_2C.CH_3 + CH_3.CO_2H$ darstellten.

0.1568 g Sbst.: 0.0209 g Cr_2O_3 . — Ber. Cr 9.35. Gef. Cr 9.12.

Erwähnt sei noch, daß die bei rascher Abkühlung der direkt hergestellten Chloroform-Lösung sich oft reichlich abscheidenden Krystalle im 45° warmen Bad bald sinterten und schon zwischen 51° und 53° schmolzen. Die basische Reaktion der alkoholischen Lösung und die Analysen ließen erkennen, daß dieses primäre Produkt ein basisches Salz darstellte, das erst allmählich

in das normale Acetat übergeht und sogar bei mehrfachem Überschuß von Essigsäure erfaßt werden kann.

Allgemein fiel auf, daß Krystallisations-Hemmungen, die sich vor allem bei falscher Dosierung des Fällungs-Äthers bemerkbar machten und dann unweigerlich zu öligen Abscheidungen führten, die Darstellung des Acetates recht erschwerten. Ebenso hinderlich, ja direkt schädlich, da Zersetzung bewirkend, erwies sich ein größerer Überschuß von Essigsäure.

3. (C₆H₅)₅Cr(O₂C.CH₂.Cl)₂H + 3H₂O: Nachdem Versuche, das Salz in Alkohol zu präparieren, immer nur ölige bzw. amorphe Produkte ergeben hatten, führte auch hier die Verwendung von Chloroform als Reaktionsmedium zum Ziel. Eine Suspension von 0.2 g Base in 7 ccm Chloroform wurde mit der zur Bildung des sauren Salzes benötigten Menge einer $n/5$ -CHCl₃-Lösung von Monochlor-essigsäure⁹⁾ versetzt, wobei das Pentaphenyl-chromhydroxyd restlos in Lösung ging. Nach einigen Minuten ausfallende, hellgelbe Flocken wurden abfiltriert, und darauf das Filtrat auf etwa $1/5$ seines Volums im Vakuum eingeeengt. Einsetzen von Impfkristallen¹⁰⁾ unter gleichzeitiger tropfenweiser Zugabe von Äther (5 ccm) bewirkte hierin lebhaftere Krystallisation des Salzes, das auf einer Mikro-nutsche (Pregl) gesammelt, 3-mal mit Äther-Alkohol (4:1) und schließlich 5-mal mit absol. Äther gewaschen wurde. Hygroskopische, intensiv rote, dünne Blättchen, die bei 103° (unkorr.) schmolzen (Bad auf 96° vorgewärmt) und nach 3-wöchiger Aufbewahrung im Vakuum noch unzersetzt waren.

0.0753 g verloren über konz. Schwefelsäure im Vakuum 0.0060 g H₂O. Ber. 8.0. Gef. 8.0. — 33.425 mg des getrockneten Präparates hinterließen, im Pt-Tiegel verglüht, 4.097 mg Cr₂O₃.

Zur Ermittlung des Halogens wurde hier und auch weiterhin eine Methode angewandt, die es gestattete, kleine Substanzmengen (ca. 20 mg) zu analysieren, und die gleichzeitig den Eigenheiten der Organo-chromverbindungen (das Carius-Verfahren kam wegen Abscheidung unlöslicher, chrom-haltiger Produkte nicht in Frage) Rechnung trug¹¹⁾. Aufgeschlossen wurde nach Pringsheim mit Na₂O₂ unter Zusatz von Zucker bzw. Naphthalin, worauf nach Reduktion der Halogenate bzw. Chromate das Halogen in salpetersaurer Lösung nach Volhard titriert wurde. Eingehendere Beschreibung und Beleg-Analysen werden an anderer Stelle mitgeteilt.

22.5 mg Sbst. (H₂O-frei) verbr. 3.66 ccm $n/50$ -AgNO₃¹²⁾.

C₂₄H₃₀O₄Cl₂Cr. Ber. Cr 8.36, Cl 11.4. Gef. Cr 8.39, Cl 11.5.

Das Monochlor-acetat war leicht löslich in Alkohol, Pyridin und Essigester, mäßig löslich in Wasser und wurde von Benzol, Schwefelkohlenstoff und Nitro-benzol kaum aufgenommen.

4. (C₆H₅)₄Cr.O₂C.CBr₂.CO₂H: 0.2 g Base in 4 ccm absol. Alkohol¹³⁾ wurden bei 45° mit 0.13 g Dibrom-malonsäure¹⁴⁾ in 2 ccm Alkohol ver-

⁹⁾ Durch fraktionierte Destillation gereinigt!

¹⁰⁾ Erhalten aus einem amorphen Produkt, das aus Pyridin nach Zusatz von wenig Wasser durch Äther krystallisiert gefällt wurde.

¹¹⁾ Der größere Teil dieser Versuche wurde in den Inflationsjahren 1922/23 durchgeführt, was bei der kostspieligen Darstellung des Pentaphenyl-chromhydroxyds sparsamste Verwendung desselben gebot. Auch die Beschaffung Preglscher Apparaturen scheiterte damals am Kostenpunkt.

¹²⁾ Hier und auch weiterhin wurden Büretten mit $1/20$ -ccm-Teilung verwandt.

¹³⁾ Auch da, wo nicht ausdrücklich anders vermerkt, wurde immer absoluter Alkohol verwandt. Desgleichen diente stets Na-Äther zur Fällung.

¹⁴⁾ Dargestellt nach Conrad und Reinbach, B. **35**, 1817 [1902].

mischt. Bei langsamer Abkühlung auf Zimmer-Temperatur schieden sich glänzende Krystalle ab, deren Menge auf Zusatz von 6 ccm Äther¹⁵⁾ stark zunahm. Mutterlauge nur noch schwach orange. Das abgenutzte Salz wurde mit Alkohol-Äther (1:4), dann mit Äther gewaschen. Im Vakuum über konz. Schwefelsäure bei minimaler Abnahme nach 1 Tag konstant. Ausbeute 89% der Theorie. Zersetzungspunkt der Krystallblättchen 88.5° (unkorr.) im auf 84° vorgewärmten Bad. Bei stärkerem Erhitzen energische Verpuffung. Daher bei der Cr-Bestimmung durch Veraschen vorher Benetzung mit konz. Salzsäure erforderlich.

66.013 mg Sbst.: 7.337 mg Cr₂O₃. — Das Brom wurde nach der beim Chlor-acetat zitierten Methode ermittelt. 51.6 mg Sbst. verbr. 16.84 ccm n_{50} -AgNO₃.

C₂₇H₂₁O₄Br₂Cr. Ber. Cr 8.37, Br 25.7. Gef. Cr 8.37, Br 26.2.

Das Salz war mäßig löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin und Nitro-benzol, unlöslich in Essigester, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Auch bei sorgfältigster Aufbewahrung (Vakuum, Schutz gegen Licht und Wärme) trat nach 3 Wochen Zersetzung unter Grünfärbung ein.

5. (C₆H₅)₄Cr. O₂C. CO. NH. C₆H₅ + C₆H₅. NH. CO. CO₂H: Werden zu einer Lösung von 0.1 g Base in 2 ccm Alkohol allmählich 0.05 g Oxanilsäure¹⁵⁾ (2 Mol.), ebenfalls in 2 ccm Alkohol gelöst, hinzugegeben, so erhält man alsbald Krystalle, die sich beim Umrühren stark mehren und zweckmäßig nach 1 Stde. abgesaugt und mit Alkohol-Äther (1:4) nachgewaschen werden. Ausbeute 73% d. Th. Schmp. der orangefarbenen Nadeln bei Vorwärmen des Bades auf 133° bei 141° (unkorr.).

Über Schwefelsäure konstant getrocknet, ergaben 17.132 mg Sbst. 1.877 g Cr₂O₃, 10.612 mg Sbst. bei 19.5° und 758 mm 0.383 ccm N¹⁶⁾.

C₄₀H₃₃O₈N₂Cr. Ber. Cr 7.54, N 4.1. Gef. Cr 7.50, N 4.1.

Gut löslich in Methylalkohol, Pyridin und Chloroform, schwer löslich in Äthylalkohol, unlöslich in kaltem und warmem Benzol.

6. 2(C₆H₅)₄Cr. O₂C. CH(Cl). C₆H₅ + C₆H₅. CH(Cl). CO₂H: Ebenfalls verhältnismäßig leicht und sehr rein nach folgendem Verfahren darstellbar: Zur Lösung von 0.1 g Base in 2 ccm Alkohol wurden 2 Äquivalente Phenylchlor-essigsäure¹⁷⁾ in 1 ccm Alkohol vorsichtig hinzugegeben, wobei erhebliche Farbaufhellung eintrat. Beim Überschichten mit Äther an der Berührungszone leichte Trübung, die nach Reiben an der Grenzschicht bald in Krystalle überging, deren Fällung durch Zusatz des 8-fachen Vol. Äther vervollständigt wurde. Auswaschen auf der Pregl-Nutsche mit Alkohol-Äther (1:6). Über Schwefelsäure schon nach 2 Stdn. konstant. Ausbeute 23% d. Th. Schmp. 118° (unkorr.) im auf 110° vorgewärmten Bad.

19.478 mg Sbst. verascht: 2.415 mg Cr₂O₃. — 33.200 mg Sbst. verbrauchten 4.00 ccm n_{50} -AgNO₃.

C₇₂H₅₉O₆Cl₃Cr₂. Ber. Cr 8.45, Cl 8.7. Gef. Cr 8.48, Cl 8.5.

Gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Chloroform, unlöslich in Äther.

¹⁵⁾ Die Oxanilsäure wurde nach B. 30, 2794 [1897] hergestellt. Schmp. nach einmaligem Umkrystallisieren wie angegeben 149°.

¹⁶⁾ Hier und auch weiterhin nach Pregl-Dubsky bestimmt.

¹⁷⁾ Schmp. der nach Bischoff und Walden (A. 279, 122) präparierten Säure der Angabe entsprechend 78°.

7. $(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C(Br):CH.C_6H_5 + C_6H_5.CH:C(Br).CO_2H$: Die Lösungen von 0.1 g Base in 4 ccm und 0.1 g α -Brom-zimtsäure¹⁸⁾ (2 Mol.) in 2 ccm Alkohol werden allmählich zusammengegeben und dann an der Wasserstrahl-Pumpe auf etwa 1 ccm eingengt. Aus dem Konzentrat schieden sich beim Reiben reichlich Krystalle ab, die nach 1 Stde. abgesaugt und mit einer Mischung von Alkohol und Äther (1:1) öfters nachgewaschen wurden. Ausbeute ca. 73% d. Th. Schmp. der orangeroten Kryställchen 127° bei Vorwärmung des Bades auf 124°.

25.468 mg Sbst. (über Schwefelsäure konstant): 2.400 mg Cr₂O₃, — 44.500 mg Sbst. verbr. 5.67 ccm *n*/₅₀-AgNO₃, 44.500 mg Sbst. desgl. 5.54 ccm *n*/₅₀-AgNO₃.

C₄₂H₃₃O₄Br₂Cr. Ber. Cr 6.39, Br 19.7. Gef. Cr 6.45, Br 20.4, 20.1.

Das Salz löste sich in Methylalkohol gelb, in Äthylalkohol orangerot; in Essigester war es schwer, in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

8. $(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_5 + 3H_2O$: Zur Darstellung wurden 0.2 g Base in einigen ccm Chloroform aufgeschlämmt und dann mit dem berechneten Volum einer *n*/₁₀-Lösung von Benzoesäure im gleichen Medium versetzt. Unter Erwärmen auf ca. 55° und Zerteilen der Base erfolgte völlige Lösung, worauf filtriert und tropfenweise mit dem gleichen Volum Äther versetzt wurde. Zumal bei Eis-Kühlung Ausscheidung von gelborangen Prismen, die nach dem Absaugen mit Äther-Chloroform (1:1) mit reinem Äther ausgewaschen wurden. Ausbeute ca. 45% d. Th. Schmp. 99° (unkorr.) im auf 93° vorgewärmten Bad.

0.1006 g lufttrockne Sbst. verloren über Chlorcalcium innerhalb 8 Tagen 0.0094 g, 0.1529 g Sbst. über Schwefelsäure 0.0147 g und 0.0972 g Sbst. über Phosphorpentoxyd 0.0096 g. Für 3 H₂O ber. 10.1, gef. 9.4, 9.6 und 9.9. 2 Mol. H₂O wurden über Chlorcalcium im Vakuum bereits an 1 Tage vollständig abgegeben: 0.1529 g bzw. 0.1052 g Sbst.: 0.0104 g bzw. 0.0072 g Verlust. Ber. H₂O 6.7. Gef. H₂O 6.8, 6.8.

Zur Analyse wurde das wasser-freie Salz verwandt. — 0.0961 g, 0.1382 g und 0.0912 g Sbst. verascht: 0.0152 g, 0.0215 g und 0.0143 g Cr₂O₃. — 0.1279 g Sbst.: 0.3624 g CO₂, 0.0605 g H₂O.

C₃₁H₂₅O₂Cr. Ber. Cr 10.76, C 77.3, H 5.2. Gef. Cr 10.82, 10.65, 10.65, C 77.3, H 5.3.

Merkwürdigerweise löste sich das neutrale Tetraphenyl-chrombenzoat, unter der Mutterlauge aufbewahrt, nach 2—3 Stdn. wieder auf, und die so entstandene Lösung ergab erst nach weitgehender Konzentration auf Äther-Zusatz erneut eine Fällung von gedrungenen Krystallen, die im auf 73° vorgewärmten Bad bei 77—78° schmolzen und den Analysen zufolge ein saures Salz von komplizierter Zusammensetzung darstellten.

Wurde die doppelte Menge Benzoesäure zugegeben, so entstand das saure Benzoat $(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_5 + HO_2C.C_6H_5 + 2H_2O$ vom Schmp. 84° (unkorr., Bad auf 75° vorgewärmt). Ausbeute 50%.

0.1159 g über Schwefelsäure konstante Sbst.: 0.0136 g Cr₂O₃. — 0.1031 g Sbst.: 0.2710 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

C₃₈H₃₃O₆Cr. Ber. Cr 8.13, C 71.3, H 5.5. Gef. Cr 8.04, C 71.7, H 5.3.

Über konz. Schwefelsäure im Vakuum ist das saure Salz haltbar, wird aber über Phosphorpentoxyd schon nach einigen Tagen bräunlich und zersetzt sich dabei unter Abspaltung von Diphenyl. Es ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther.

¹⁸⁾ Dargestellt nach Michael, B. **34**, 3652 [1901].

9. $(C_6H_5)_5Cr.O_2C.C_6H_4.NH_2-(o) + HO_2C.C_6H_4.NH_2$: Das Anthranilat konnte dank seinem hohen Krystallisationsvermögen und seiner Schwerlöslichkeit leicht völlig rein hergestellt werden. Man fügt zu einer abgewogenen Menge Base einen 2–3-fachen Überschuß von Anthranilsäure¹⁹⁾, zu $\frac{1}{5}$ Mol. pro l in Chloroform gelöst, hinzu, versetzt mit einigen Tropfen Methylalkohol und erwärmt im Wasserbade unter Umschütteln auf 50°, bis sich alles gelöst hat. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum über Schwefelsäure vom Methylalkohol befreit und nochmals mit 1–2 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Anthranilsäure in Chloroform versetzt. Der hierbei abgeschiedene Krystallbrei wird abfiltriert, mit einer Mischung von Chloroform und Äther und schließlich mit reinem Äther so oft ausgewaschen, bis dieser rückstandsfrei abläuft. Schmp. des weder über 33-proz. Kalilauge, noch über Chlorcalcium bzw. Schwefelsäure einen nennenswerten Gewichtsverlust erleidenden Salzes 141–142° (unkorr., Bad auf 130° vorgewärmt). Leicht löslich in Methylalkohol, schwer löslich in Chloroform und unlöslich in Äther und Benzol. Unterm Mikroskop schön rotorange, gedrungene Säulen.

0.1062, 0.0825 g Sbst. verascht: 0.0116, 0.0088 g Cr_2O_3 . — 0.1124 g Sbst.: 3.90 ccm N (16°, 758.0 mm). — 0.0964 g Sbst.: 3.18 ccm N (18°, 751.5 mm). — Verbrennung mit $PbCrO_4 + K_2Cr_2O_7$ im Cu-Schiffchen: 0.1019 g Sbst.: 0.2772 g CO_2 , 0.0484 g H_2O .

$C_{44}H_{38}O_4N_2Cr$. Ber. Cr 7.33, N 3.9, C 74.4, H 5.4.
Gef. „ 7.47, 7.30, „ 4.1, 3.8, „ 74.2, „ 5.4.

10. $3(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_4.NH_2-(p) + 2HO_2C.C_6H_4.NH_2$: 0.1 g Base wurden mit 1 ccm Alkohol angefeuchtet und mit dem Doppelten der berechneten Menge *p*-Amino-benzoesäure²⁰⁾ in 2 ccm Alkohol restlos in Lösung gebracht. Bei vorsichtigem Zugeben von 4.5 ccm Äther unter Eiskühlung schied sich nach vorübergehender Trübung das Salz in schönen, nadelförmigen Krystallen aus, die nach dem Absaugen 3-mal mit je 3 ccm Alkohol + Äther (1:3) und zum Schluß 2-mal mit reinem Äther gewaschen wurden. Ausbeute an über Schwefelsäure konstantem Präparat 20%. Schmp. 141° (unkorr.), Bad auf 135° vorgewärmt.

15.545, 18.215 mg Sbst. verascht: 1.981, 2.272 mg Cr_2O_3 . — 16.975 mg Sbst.: 0.580 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{107}H_{92}O_{10}N_5Cr_3$. Ber. Cr 8.85, N 4.0. Gef. Cr 8.72, 8.54, N 3.8.

Ein etwas anders dargestelltes Präparat (0.1 g Base in 4 ccm Alkohol wurden mit 2 Äquivalenten Säure, die unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol in 5 ccm Äther gelöst war, gefällt) lieferte folgende Werte: 14.793 mg Sbst.: 1.858 mg Cr_2O_3 . — 13.772 mg Sbst.: 0.500 ccm N (21°, 749 mm). — Gef. Cr 8.59, N 4.1.

Das in Äthyl- und Methylalkohol leicht lösliche Salz war schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther.

11. $2(C_6H_5)_4Cr.O_2C.C_6H_4.NH_2-(m) + HO_2C.C_6H_4.NH_2$: 70 mg mit Alkohol benetzte Base wurden mit der filtrierten, unter Erwärmung bereiteten Lösung von 50 mg *m*-Amino-benzoesäure²¹⁾ (2 Mol.) in 3 ccm Alkohol versetzt. Aus der gegebenenfalls unter gelindem Erwärmen (Bad 50°) erzielten und filtrierten Lösung wurde das Salz nach Kühlung vorsichtig mit

¹⁹⁾ ca. 3 Mol.

²⁰⁾ Darstellung vergl. A. 128, 264. — Die angewandte Säure schmolz bei 187°, angegeben 186–187°.

²¹⁾ Darstellung vergl. Beilstein und Wilbrand, A. 128, 265. — Schmp. der angewandten Säure 173–174°, angegeben 174°.

Äther gefällt (Reiben erforderlich). Zur Vervollständigung der etwa 1 Stde. währenden Krystallisation wurde das gleiche Volum Äther benötigt. Das mit Alkohol-Äther (1 : 6) ausgewaschene Salz schmolz bei 130° (unkorr.) und wurde in einer Ausbeute von ca. 15% d. Th. erhalten.

9.580 mg Sbst. (über Schwefelsäure konstant): 1.275 mg Cr₂O₃. — 9.668 mg Sbst.: 0.330 ccm N (22°, 758 mm).

C₆₉H₅₉O₆N₃Cr₂. Ber. Cr 9.21, N 3.7. Gef. Cr 9.11, N 3.9.

12. 2(C₆H₅)₄Cr.O₂C.C₆H₄.NH.C₆H₅ + HO₂C.C₆H₄.NH.C₆H₅: Zur Lösung von 0.2 g Base in 0.5 ccm Methylalkohol werden 0.5 g *N*-Phenyl-anthranilsäure²²⁾ in 4 ccm eines Methylalkohol-Chloroform-Gemisches (1 : 1) hinzugegeben. Dann versetzt man mit 4 ccm absol. Äther, leitet die Krystallisation durch Reiben ein und überschichtet hierauf mit weiteren 6 ccm Äther. Innerhalb eines Tages (licht-geschützt und verschlossen) setzen sich dann gedrungene, orangerote Säulen ab, die mitunter büschelig angeordnet sind. Nach der Filtration wurde mit etwas Methylalkohol-Äther²³⁾, schließlich mit reinem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 105° (Bad auf 100° vorgewärmt²⁴⁾). Ausbeute 75% d. Th.

0.0896 g Sbst. verascht: 0.0109 g Cr₂O₃. — 0.0766 g Sbst.: 0.0092 g Cr₂O₃. — 4.675, 4.770 mg Sbst.: 0.119, 0.117 ccm N (18°, 753 mm).

C₃₇H₇₁O₆N₃Cr₂. Ber. Cr 8.1, N 3.3. Gef. Cr 8.2, 8.3, N 2.9, 2.8.

Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Chloroform, völlig unlöslich in Äther.

13. (C₆H₅)₄Cr.O₂C.C₆H₄.Cl(o): 0.1 g Base wurden unter gelindem Erwärmen (Bad 50°) in 2 ccm Alkohol gelöst und mit einer ebenso bereiteten, eventuell filtrierten Lösung von 60 mg *o*-Chlor-benzoesäure²⁵⁾ (100% Überschuß) in 2 ccm Alkohol versetzt, die Lösung darauf im Vakuum über konz. Schwefelsäure auf etwa 2 ccm eingeengt und schließlich mit dem gleichen Volum Äther überschichtet. An der Trennungszone Krystallisation, die durch Umrühren vervollständigt wurde und nach 1 Stde. beendet war. Vor der Filtration mußte die überstehende Flüssigkeit abgossen und der Krystallbrei mehrmals mit Alkohol-Äther (1 : 10) dekantiert werden. Dann wurde das Salz mit reinem Äther auf das Filter gebracht und über Schwefelsäure im Vakuum vom anhaftenden Äther befreit. Ausbeute ca. 60% d. Th. Schmelzpunkt der dunkelorange-roten Krystalle 107° (unkorr.) bei Vorwärmen auf 103°, doch trat schon bei 104° Schwarzfärbung, also vermutlich Zersetzung, ein.

18.465 mg Sbst. verascht: 2.739 mg Cr₂O₃. — 30.9 mg Sbst. verbr. 2.97 ccm *n*/₅₀-AgNO₃.

C₃₁H₂₄O₂ClCr. Ber. Cr 10.08, Cl 6.9. Gef. Cr 10.15, Cl 6.8.

Äußerst leicht löslich in Äthylalkohol und Chloroform und zwar mit auffallend gelber Farbe, schwer löslich in Aceton, beim Erwärmen unter Zersetzung; unlöslich in Äther und Benzol.

14. 2(C₆H₅)₄Cr.O₂C.C₆H₄.Br(*m*) + HO₂C.C₆H₄.Br: Fügt man zur Lösung von 0.1 g Base in 1 ccm Alkohol 2 Äquivalente *m*-Brom-benzoe-

²²⁾ von Kahlbaum.

²³⁾ Enthielt etwas Phenyl-anthranilsäure gelöst.

²⁴⁾ Ein Präparat von gleicher Zusammensetzung schmolz bei 120° (Vorwärmung des Bades auf 110°). ²⁵⁾ Darstellung vergl. B. 8, 880 [1875].

säure²⁶⁾ ebenfalls in 1 ccm Alkohol hinzu, so erhält man bei Kühlung mit Eiswasser (wobei die Krystallisation schon beginnen muß) auf tropfenweisen Äther-Zusatz reichlich Krystalle, die unter dem Mikroskop sich als 4-seitige Prismen erweisen. Filtration auf Pregl-Mikro-nutsche und Nachwaschen mit Alkohol-Äther (1:5). Schmelzpunkt des über Schwefelsäure konstanten Salzes 97° (unkorr., Bad vorgewärmt auf 95°). Ausbeute ca. 30%. Das Salz konnte auch in Chloroform hergestellt werden. War die Krystallisation verpaßt, so waren die öligen Ausscheidungen auf keine Weise mehr zum Krystallisieren zu bringen und lösten sich bemerkenswerterweise auch in Chloroform nicht mehr auf. Ein Überschuß an Säure bewirkte oft schnelle Zersetzung.

13.455 mg Sbst. verascht: 1.566 mg Cr₂O₃. — 18.700 mg Sbst. verbr. 2.15 ccm n/50-AgNO₃²⁷⁾.

C₆₉H₅₃O₆Br₃Cr₂. Ber. Cr 7.87, Br 18.2. Gef. Cr 7.96, Br 18.4.

15. (C₆H₅)₄Cr.O₂C.C₆H₄.NO₂-(*m*): Die Lösungen von 0.1 g Base und 2 Äquivalenten *m*-Nitro-benzoesäure²⁸⁾ in je 1 ccm Alkohol wurden nach schneller Kühlung zusammengegeben und unter Reiben tropfenweise so lange mit Äther versetzt, bis die vorübergehende Trübung nicht mehr eintrat. Nach 1 Stde. Filtration und Waschung mit Alkohol-Äther (1:8). Ausbeute ca. 50%. Das stark hygroskopische Salz schmolz im auf 87° vorgewärmten Bad bei 90° und war leicht löslich, außer in Äthyl-, auch in Methylalkohol, in Chloroform, Essigester und Pyridin, löslich ferner in Aceton, unlöslich in Benzol.

10.333 mg Sbst. (über Schwefelsäure konstant): 1.503 mg Cr₂O₃. — 13.682 mg Sbst.: 0.320 ccm N (22°, 751 mm).

C₃₁H₂₄O₄N₂Cr. Ber. Cr 9.88, N 2.7. Gef. Cr 9.95, N 2.6.

Bei Abweichung von obiger Vorschrift konnte das Salz nie krystallisiert erhalten werden.

16. (C₆H₅)₄Cr.O₂C.C₆H₃(NO₂)₂ + HO₂C.C₆H₃(NO₂)₂: Wurden zu 0.1 g Base in 4 ccm Alkohol 2 Äquivalente 3,5-Dinitro-benzoesäure²⁹⁾ in 2 ccm Alkohol hinzugegeben, so krystallisierte das Salz schon ohne Äther-Zusatz nach kurzem Reiben schön aus. Filtration nach 1 Stde., 3-maliges Waschen mit je 1 ccm Alkohol, Konstanz über Schwefelsäure im Vakuum bereits nach 2 Stdn. Ausbeute ca. 65% d. Th. Unter dem Mikroskop orangefarbene, quadratische Blättchen, die im reflektierten Licht goldgelb glänzten. Im auf 130° vorgewärmten Bad begann die Substanz sich bei 149° schwarz zu färben, ohne zu schmelzen, und veränderte sich dann auch bei weiterem Erwärmen bis auf 220° nicht mehr wesentlich.

Zur Chrom-Bestimmung wurde das Salz wegen seiner Explosivität erst mit der 6-fachen Menge rückstands-freien Hydroxylamin-Hydrochlorids im Platin-Tiegel verührt bzw. überschichtet und mit 5—10 Tropfen reiner konz. Salzsäure angefeuchtet. Unter vorsichtig gesteigerter Erhitzung (15—20 Min.) gelang es dann, die Veraschung ohne Verpuffung durchzuführen.

11.552 mg Sbst.: 1.137 mg Cr₂O₃. — 9.408 mg Sbst.: 0.613 ccm N (20°, 746 mm).

C₃₈H₂₇O₁₂N₄Cr. Ber. Cr 6.64, N 7.2. Gef. Cr 6.73, N 7.3.

²⁶⁾ Präparation s. A. 117, 25. — Mehrmals an Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Säure wie angegeben bei 150°.

²⁷⁾ Methode s. S. 737 dieser Abhandlung.

²⁸⁾ Darstellung nach Hübner, A. 222, 72; Schmp. 139—140° (angegeben 140—141°).

²⁹⁾ vergl. A. 222, 73; Schmp. entspr. Angabe 202°.

Löslich war das Salz in Pyridin und Aceton, wenig löslich in Äthylalkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Merkwürdigerweise detonierten die während der Erwärmung entstehenden Zersetzungsprodukte erst bei Rotglut.

17. (C₆H₅)₄Cr.O₂C.C₆H₃(OH)(NO₂) + HO₂C.C₆H₃(OH)(NO₂): Beim Zusammengeben der Lösungen von 0.1 g Base und 2 Äquivalenten 5-Nitrosalicylsäure³⁰⁾ in je 2 ccm Alkohol³¹⁾ fiel das Salz alsbald in Rosetten bildenden Nadeln aus. Die Krystallisation wurde innerhalb 2 Stdn. durch allmähliche Zugabe des gleichen Volumens Äther vervollständigt. Trübung — auch nur vorübergehend — trat hierbei nicht ein. Nach dem Absaugen wurde mit Alkohol-Äther (1 : 5) mehrmals nachgewaschen. Ausbeute 43% d. Th.

Das Salz, das mit (bis 128°) und ohne Vorwärmen des Bades bei 132° schmolz, war in Pyridin, Aceton, Essigester und Methylalkohol mit gelber Farbe löslich, schwer löslich in Äthylalkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

14.550 mg Sbst. (über Schwefelsäure konstant): 1.542 mg Cr₂O₃. — 14.132 mg Sbst.: 0.485 ccm N (20°, 765 mm).

C₃₈H₂₉O₁₀N₂Cr. Ber. Cr 7.17, N 3.9. Gef. Cr 7.25, N 3.9.

18. [(C₆H₅)₅Cr]₂SO₄ + 4H₂O: Zur Lösung von 0.25 g Base in der eben zureichenden Menge 99-proz. Alkohols wird das Doppelte der berechneten Menge $\frac{2}{5}$ -n. Schwefelsäure (gleichfalls in absol. Alkohol) hinzugefügt. Die hierbei sichtlich heller werdende Lösung wird gegebenenfalls filtriert und dann über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Trockne abgedunstet. Der lackartige, dunkelrote, mit wenigen Krystallen durchsetzte Rückstand geht bei Behandlung mit Äther (zur Entfernung von Phenol usw.) zunächst in ein leichtflüssiges Öl über, das aber bei weiterem Verrühren und Dekantieren mit Äther zu einem lockeren, amorphen Pulver erstarrt. Über konz. Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, behält dies Pulver seine orange Farbe bei und schmilzt bei 130°³²⁾. Noch äther-feucht an die Luft gebracht, verschmiert es sofort. Außer in Alkohol auch in Chloroform sehr leicht löslich. Ausbeute 55—60%.

Trockenverlust von 0.0965 g Sbst. 0.0069 g, von 0.0584 g Sbst. 0.0042 g; für 4 H₂O ber. 6.9, gef. 7.1, 7.2. — 19.210, 48.080 und 27.280 mg der H₂O-freien Sbst. verascht: 3.028, 7.537 und 4.093 mg Cr₂O₃. — 0.1028 g Sbst.: 0.0228 g BaSO₄.

C₆₀H₅₀O₄SCr₂. Ber. Cr 10.71, S 3.3. Gef. Cr 10.78, 10.73, 10.35, S 3.1.

Beim Versetzen der Lösung des amorphen Präparates in Methylalkohol mit Aceton krystallisierten alsbald schöne, orange Prismen aus, die ohne Schwierigkeit isoliert werden konnten. Über Schwefelsäure praktisch kein Gewichtsverlust. Schmelzpunkt im auf 130° vorgewärmten Bad 143—144°.

33.603 mg Sbst.: 4.438 mg Cr₂O₃. — 16.442 mg Sbst.: 2.425 mg Cr₂O₃. — 0.1160 g Sbst. (mit K₂Cr₂O₇ + PbCrO₄ verbrannt): 0.3064 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 53.600 mg Sbst.: 9.865 mg BaSO₄.

[(C₆H₅)₅Cr]₂SO₄ + 3 CH₃.CO.CH₃ = C₈₉H₆₈O₇SCr₂.

Ber. Cr 9.08, C 72.3, H 6.0, S 2.79. Gef. Cr 9.04, 9.10, C 72.0, H 6.0, S 2.53.

³⁰⁾ Darstellung vergl. B. **33**, 3240 [1900].

³¹⁾ Bei Verwendung von mehr Lösungsmittel blieb selbst nach Zusatz von Äther die Fällung aus.

³²⁾ Den gleichen Schmp. (Bad auf 125° vorgewärmt) hatte ein krystallisiertes, in geringer Quantität bei Vorversuchen erhaltenes Präparat; hier war nur die äquivalente H₂SO₄-Menge verwandt und nach Entfernung des eine ölige Abscheidung bewirkenden Äthers vor dem Abdunsten des Alkohols etwas Wasser zugesetzt worden.

Das Pentaphenyl-chromsulfat kann aus seinen wäßrig-alkoholischen Lösungen auch mit gesättigter Na_2SO_4 -Lösung weitgehend ausgesalzen werden. Werden bei der Präparation mehr als 2 Mol. H_2SO_4 zugegeben, so tritt alsbald Zersetzung unter Oliv- bzw. Grünfärbung der Lösung ein, und der Trockenrückstand enthält dann reichlich Phenol und Diphenyl. Diese Zersetzung konnte auch durch Alkalisieren mit Ammoniak nicht mehr aufgehalten werden.

Behandelt man das Tetrahydrat ausgiebig mit trockenem Äther, so werden die 4 H_2O durch 2 Mol. Äther ersetzt. 16.533 mg Sbst.: 2.303 mg Cr_2O_3 . Ber. Cr 9.29. Gef. Cr 9.53.

Mit feuchtem Äther³³⁾ bis zur Rückstands-Freiheit durchgeführte Extraktion führt bemerkenswerter Weise zum $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}]_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$. — 8.083 mg Sbst.: 1.370 mg Cr_2O_3 . — 11.045 mg Sbst.: 1.896 mg Cr_2O_3 . Ber. Cr 11.72. Gef. Cr 11.6, 11.75. — Dieser Übergang scheint auch durch trocknen Äther herbeigeführt werden zu können, doch bedürfen diese Verhältnisse erst noch weiterer Klärung.

19. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}$: 0.1 g Base in 1.5 ccm Alkohol wurden vermischt mit einer etwa 0.1-n. Lösung von 40.31 mg Tetralin-sulfonsäure-2³⁴⁾ in Chloroform. Nach Einengen über Schwefelsäure im Vakuum wurde geimpft³⁵⁾ und darauf die Krystallisation durch Zugabe von Äther beendet. Das Salz wurde nach dem Abnutschen 2-mal mit Alkohol-Äther (1:4) und dann gründlich mit Äther gewaschen. Über Schwefelsäure nach 2 Tagen gewichtskonstant. Ausbeute 70% d. Th. Das lockere, orange-farbige Krystallmehl schmolz unt. Zers. bei 131° (unkorr.), wenn das Bad auf 125° vorgewärmt war.

32.894 mg Sbst.: 4.322 mg Cr_2O_3 . — Beim Veraschen entwichen Tetralin- und Naphthalin-Dämpfe. — 41.252 mg Sbst.: 16.190 mg BaSO_4 ³⁶⁾. — $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{S} \cdot \text{Cr}$. Ber. Cr 9.10, S 5.61. Gef. Cr 8.99, S 5.39.

Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Pyridin, weniger gut in Essigester, noch schlechter löslich in Aceton und praktisch unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

20. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$: 0.25 g Base, bei 45° in 3 ccm Alkohol gelöst, wurden mit einer gleichtemperierten alkoholischen Lösung von 0.288 g Azobenzol-*p*-sulfo-säure³⁷⁾ vermischt, wobei zunächst eine geringe Trübung auftrat, die aber nach einiger Zeit wieder verschwand. Nach Übersichten der auf Zimmer-Temperatur abgekühlten Lösung mit 5 ccm Äther konnte in der braunen, trüben Mischzone durch Reiben die Krystallisation eingeleitet und dann durch weiteren Zusatz von Äther und Kühlung mit Eiswasser beträchtlich gesteigert werden. Das abfiltrierte Salz, das mit Alkohol-Äther, hierauf mit reinem Äther gewaschen wurde, wurde über Schwefelsäure innerhalb eines Tages gewichtskonstant. Ausbeute 45% d. Th. Die gut ausgebildeten, hellorangen, spießig endenden Säulen schmolzen bei 167° (unkorr.) unter Dunkelfärbung, wenn das Bad auf 158° vorgewärmt war.

³³⁾ Reiner Äther, mit Wasser geschüttelt.

³⁴⁾ Präpariert nach G. Schroeter, A. 426, 83. — Die aus siedendem Benzol umkrystallisierte Säure wurde im Leerraum über Schwefelsäure getrocknet.

³⁵⁾ Die Impfkristalle waren in einem Vorversuch erzielt worden, bei welchem das Konzentrat einer Chloroform-Lösung von Base und Säure beim Reiben in Gegenwart eines Basen-Krystalls krystallisierte.

³⁶⁾ vergl. S. 737 dieser Abhandlung.

³⁷⁾ Nach Grieß, A. 154, 208, hergestellt. Schmp., wie angegeben, 127° .

27.083 mg Sbst.: 3.230 mg Cr₂O₃. — 12.361 mg Sbst.: 0.461 ccm N (18.5°, 761 mm).
42.263 mg Sbst.: 15.203 mg BaSO₄.

C₃₆H₃₁O₄N₂SCr. Ber. Cr 8.13, N 4.4, S 5.01. Gef. Cr 8.16, N 4.4, S 4.94.

Das außerordentlich haltbare Salz war mäßig löslich in Alkohol und Chloroform, noch weniger in Pyridin, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Essigester, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser.

21. (C₆H₅)₄Cr.O₃S.C₆H₄.NH₂: Wurden die Endlaugen, die bei der spontanen Umwandlung der Base in wäßrigem Methylalkohol³⁸⁾ abfielen, mit gesättigter wäßriger Sulfanilsäure-Lösung versetzt, so erfolgte sofort starke Trübung, und bald schieden sich rotorange Nadeln ab, deren Menge bei 1-stdg. Stehen sehr zunahm. Nach Abfiltrieren von der nur noch schwach gelben Mutterlauge wurde mit Wasser und dann mit Alkohol-Äther (1:6) nachgewaschen. Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Präparates 90° (unkorr.) bei Vorwärmung des Bades auf 89°.

11.305 mg Sbst.: 1.595 mg Cr₂O₃. — 17.490 mg Sbst.: 0.405 ccm N (18°, 747 mm).
C₃₀H₂₆O₃NSCr. Ber. Cr 9.77, N 2.6. Gef. Cr 9.65, N 2.6.

Das Sulfanilat war in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Pyridin löslich, wenig löslich in Wasser, Aceton und Essigester und völlig unlöslich in Äther.

22. (C₆H₅)₄Cr.Cl: Darstellung aus Pentaphenyl- ganz ebenso wie aus Tetraphenyl-chromhydroxyd³⁹⁾. Wurde die Krystallisation aus der CHCl₃-Lösung ohne Zusatz von Äther durchgeführt und auch nur mit Chloroform nachgewaschen, so entstand das Monochloroformat, das bei 5-tägigem Stehen über Paraffin im Vakuum bei 25–30° 1/2 Mol. CHCl₃ verlor.

0.1374 g frisch isoliert: 0.0159 g Verlust. Ber. 11.6, gef. 11.6 CHCl₃. — 0.1215 g so behandelte Sbst verascht: 0.0201 g Cr₂O₃. — C₄₉H₄₁Cl₂Cr₂. Ber. Cr 11.41. Gef. Cr 11.32. — Bei Fällung der konz. CHCl₃-Lösung mit absol. Äther enthielt das Salz auch hier von vornherein nur 1/2 Mol. CHCl₃. Nach der Filtration wurde zuerst mit CHCl₃ + C₆H₆, zum Schluß mit reinem Benzol gewaschen. Die luft-trockne Substanz gab, mehrere Tage auf 50–60° erwärmt, das CHCl₃ völlig ab. — 0.1131 g Sbst. verloren 0.0148 g. Ber. 13.1, gef. 13.1 CHCl₃. Der Trockenrückstand von 0.0938 g ergab verascht: 0.0188 g Cr₂O₃. Ber. Cr 13.14, gef. Cr 13.70⁴⁰⁾.

Schmp. 118° (unkorr.) im auf 110° vorgewärmten Bad.

Salzbildung mit Phenolen.

23a. (C₆H₅)₅Cr.O.C₆H₅ + C₆H₅.OH: 0.25 g Base wurden in 5 ccm Alkohol mit 0.1 g Phenol (durch Destillation frisch gereinigt) in 3 ccm des gleichen Mediums auf einen Guß versetzt. Beim Reiben alsbald Krystallisation, die durch tropfenweise Zugabe von Äther (11 ccm) innerhalb 1/2 Stde. vervollständigt wurde. Filtration auf Pregl-Nutsche, 2-mal Waschen mit Alkohol-Äther (1:1), 6-mal mit reinem Äther. Über Schwefelsäure im Vakuum binnen weniger Stunden bei geringfügiger Abnahme Gewichts-

³⁸⁾ Beim Stehen einer Lösung von 0.2 g Base in 7 ccm 30-proz. Methylalkohol schieden sich innerhalb 3 Tage ca. 40 mg dunkelorange Krystalle vom Schmp. 145° ((C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₅ + 2 C₆H₅.OH?, vergl. S. 746) ab, während weiterer 3 Tage Nadelchen (ebenfalls orangefarben) vom Schmp. 105°. Das hiernach verbleibende, immer noch intensiv orange Filtrat diente zur Darstellung des Sulfanilats.

³⁹⁾ B. 57, 13 [1924].

⁴⁰⁾ Das Plus an Cr erklärt sich daraus, daß unter den Bedingungen, die zur völligen Austreibung des CHCl₃ erforderlich sind, auch schon etwas Zersetzung unter Abspaltung und Verflüchtigung von Diphenyl usw. erfolgt.

konstanz. Ausbeute 60–70% d. Th. Im auf 125° vorgewärmten Bad Schmp. 129.5° (unkorr.); bei Aufbewahrung über 30-proz. KOH im Vakuum Schmelzpunkt durchschnittlich 4° tiefer. Die glänzenden, der Base ähnlichen Blättchen sind dementsprechend etwas hygroskopisch, vertragen aber dank ihrer relativ großen Beständigkeit auch längeres Stehen an der Luft.

36.238 mg Sbst. verascht: 4.476 mg Cr₂O₃. — 5.643 mg Sbst.: 0.699 mg Cr₂O₃⁴¹⁾. — 0.1145 g Sbst. (mit etwa 4-fachem Vol. K₂Cr₂O₇ + PbCrO₄ (1:8) im O₂-Strom verbrannt): 0.3381 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — C₄₂H₃₆O₂Cr. Ber. Cr 8.33, C 80.7, H 5.8. Gef. Cr 8.45, 8.47, C 80.6, H 5.9.

Das Diphenolat ist gut löslich in Alkohol und Pyridin, weniger löslich in Chloroform und Aceton, in letzterem unter teilweiser Emulgierung, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

23b. (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₅ + 2C₆H₅.OH: Zu einer Lösung von 0.1 g Pentaphenyl-chromhydroxyd in 1.5 ccm Alkohol + Wasser (2:1) wurden 0.05 g Phenol in 0.6 ccm Wasser auf einmal zugegeben. Das Salz begann sofort, in schön gelbrotten Nadelchen auszukristallisieren. Nach 1/2-stdg. Stehen wurde abgenutscht, erst mit 3 ccm Alkohol-Wasser (2:1), dann 4-mal mit je 0.5 ccm Wasser gewaschen und schließlich über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Schmelzpunkt im auf 138° vorgewärmten Bad 144° (unkorr.). Nachträgliches 6-maliges Waschen mit je 0.5 ccm Äther änderte den Schmelzpunkt nicht mehr.

7.264, 5.540 mg Sbst. verascht: 0.874, 0.668 mg Cr₂O₃. — C₄₂H₃₇O₃Cr. Ber. Cr 8.11. Gef. Cr 8.23, 8.25.

24. (C₆H₅)₅Cr.O.C₆H₄.Cl-(*m*) + HO.C₆H₄.Cl: 0.2 g Base wurden in 1.5 ccm Alkohol unter geringem Erwärmen gelöst und mit 0.13 g *m*-Chlorphenol⁴²⁾ (entspr. 2 1/2 Äquivalenten) in 0.5 ccm Alkohol nach und nach versetzt. Nach merklicher Aufhellung der Lösung setzte bald die Abscheidung von schön roten, glitzernden Krystallen ein, die nach 3 Stdn. abgesaugt, mit Äther, dem sehr wenig Alkohol zugesetzt war, dann mit reinem Äther (2–3 ccm) gewaschen wurden. Ausbeute ca. 95% d. Th. Über Chlorcalcium bzw. Schwefelsäure im Vakuum kein Gewichtsverlust, wohl aber baldige Zersetzung über Schwefelsäure. Schmelzpunkt mit und ohne Vorwärmung 112.5–113° ohne merkliche Zeichen von Zersetzung.

36.380 mg Sbst. verascht: 4.165 mg Cr₂O₃. — 8.063 mg Sbst.: 0.889 mg Cr₂O₃. — 7.340, 6.136 mg Sbst.: 0.812, 0.684 mg Cr₂O₃. — C₄₂H₃₄O₂Cl₂Cr. Ber. Cr 7.50. Gef. Cr 7.83, 7.54, 7.57, 7.63. — Die Cl-Bestimmungen nach Pregl lieferten durchweg zu hohe Werte (im Mittel 11%), was möglicherweise durch die Methode bedingt sein dürfte und noch den Gegenstand weiterer Untersuchung bilden wird.

Wurde das Chlorphenolat in der eben zureichenden Menge Alkohol-Aceton (1:1) unter schwachem Erwärmen gelöst und die Lösung nach Zusatz von etwas Äther unter einer Glocke neben weiterem Äther über Nacht stehen gelassen, so krystallisierte ein Präparat aus, das auch aus dem ursprünglichen Salz direkt durch ausgiebige Behandlung mit Äther erhalten werden konnte. Schmelzpunkt des abfiltrierten, mit Alkohol-Aceton-Äther, zuletzt mit reinem Äther gewaschenen Produkts 130° (unkorr., Bad auf 125° vorgewärmt).

8.116, 3.994, 5.769 mg Sbst.: 1.005, 0.502, 0.727 mg Cr₂O₃. — (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₄.Cl + HO.C₆H₄.Cl = C₃₆H₂₈O₂Cl₂Cr. Ber. Cr 8.44. Gef. Cr 8.47, 8.60, 8.62.

⁴¹⁾ Mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure nachbehandelt.

⁴²⁾ Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde fraktioniert destilliert und ging dabei zur Hauptsache völlig farblos zwischen 214° und 215° (angegeben 214°) über.

25. $2(C_6H_5)_5Cr.O.C_6H_4.CN-(p) + HO.C_6H_4.CN$: Lösungen von 0.15 g Base und 0.08 g *p*-Cyan-phenol⁴³⁾ in je 2 ccm Alkohol wurden unter Umrühren zusammengegeben. Die durch Eiskühlung und Reiben eingeleitete Krystallisation wurde durch tropfenweise Zugabe von Äther vervollständigt. Filtration nach 1½ Stdn., 2-mal mit Alkohol-Äther (1 : 1), dann 3-mal mit reinem Äther gewaschen. Ausbeute 40% d. Th. Schmelzpunkt der an den Enden schräg abgeschnittenen Säulen 123.5⁰ (unkorr., Bad auf 120⁰ vorgewärmt). Über Schwefelsäure im Vakuum innerhalb eines Tages Gewichtskonstanz.

35.876 mg Sbst. verascht: 4.378 mg Cr₂O₃. — 21.478 mg Sbst.: 0.622 ccm N (19⁰, 748 mm).

C₈₁H₆₃O₃N₃Cr₂. Ber. Cr 8.46, N 3.4. Gef. Cr 8.35, N 3.3.

Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin und Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther.

26. $(C_6H_5)_5Cr.O.C_6H_4.NO_2-(m) + HO.C_6H_4.NO_2$: Das benutzte Nitrophenol schmolz bei 95.5⁰ (angegeben 96⁰). Zur Darstellung des Salzes wurden 0.2 g Base unter gelindem Erwärmen in 1 ccm Alkohol gelöst und hierauf mit einer Lösung von 0.121 g *m*-Nitro-phenol im gleichen Lösungsmittel (1 ccm) versetzt. Alsdann wurde im Vakuum über Schwefelsäure auf etwa 2/3 des Anfangsvolums eingengt, wobei sich ein dickflüssiges, schweres Öl ausschied, das beim Kühlen mit Eis-Kochsalz und Reiben krystallin erstarrte. Allmählicher Zusatz von Äther vervollständigte die Krystallisation. Das Produkt, das durch Verrühren mit öfters erneuertem Äther vorgereinigt war, wurde schließlich bei 45⁰ in der eben ausreichenden Menge Alkohol gelöst und nach Impfen hieraus bei Zimmer-Temperatur mit Äther, der einige Körnchen *m*-Nitro-phenol gelöst enthielt, langsam wieder ausgefällt, abfiltriert und wie zuvor ausgewaschen. Ausbeute ca. 70% d. Th. Hellorange-gelbe, glänzende, unregelmäßig begrenzte Blättchen, die über Schwefelsäure im Vakuum binnen knapp 2 Tagen bei geringer Abnahme gewichtskonstant wurden. Schmp. 86⁰ (unkorr., Bad auf 80⁰ vorgewärmt).

40.190 mg Sbst. nach der Vorbehandlung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Salzsäure⁴⁴⁾ verascht: 4.330 mg Cr₂O₃. — 0.0922 g Sbst. (mit K₂Cr₂O₇ + PbCrO₄ — 1 : 8 — verdünnt) im geschlossenen Rohr verbrannt: 0.2389 g CO₂, 0.0393 g H₂O. — 25.054 mg Sbst.: 0.834 ccm N (21⁰, 751 mm).

C₄₂H₃₄O₆N₂Cr. Ber. C 70.6, H 4.8, N 3.9, Cr 7.28. Gef. C 70.7, H 4.8, N 3.8, Cr 7.37.

Das Salz erwies sich als leicht löslich in Alkohol, Pyridin und Chloroform, mäßig löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther und Ligroin.

27. $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_4.NO_2-(o)$: Eine Lösung von 0.25 g Base in 4 ccm Alkohol wird mit dem 3-fachen der berechneten Menge *o*-Nitro-phenol⁴⁵⁾ in 3 ccm Alkohol vermischt und dann mit 20 ccm Äther vorsichtig überschichtet. Die entweder durch Impfen⁴⁶⁾ eingeleitete oder spontan erfolgende Krystallisation ist nach etwa 2 Stdn. beendet. Das abgenutzte Salz wurde mehrmals mit Alkohol-Äther (1 : 1) und schließlich mit reinem Äther gründlich gewaschen. Gewichtskonstanz über Schwefelsäure im Vakuum nach ca.

⁴³⁾ Darstellung nach F. Ahrens, B. **20**, 2954 [1887]; Schmp., wie angegeben, 113⁰.

⁴⁴⁾ vergl. diese Abhandlung S. 742.

⁴⁵⁾ Das verwandte *o*-Nitro-phenol schmolz bei 45⁰.

⁴⁶⁾ Impfkristalle sind im Vorversuche leicht zu erhalten.

40 Stdn. bei einer Abnahme von ca. 5%. Ausbeute 35% d. Th. Schmp. der glänzenden, orangefarbigen Nadelchen 130° (unkorr., Bad auf 125° vorgewärmt). Beim Schmelzen Dunkelfärbung und Verpuffung.

38.178 mg Subst. wie das *m*-Salz verascht: 5.778 mg Cr₂O₃. — 23.552 mg Subst., reichlich mit feinem CuO verdünnt: 0.593 ccm N (22°, 754 mm).

C₃₀H₂₄O₃N₂Cr. Ber. Cr 10.43, N 2.8. Gef. Cr 10.36, N 2.9.

Außer in Alkohol auch in Chloroform leicht löslich, weniger gut in Aceton unter gleichzeitiger schwacher Emulgierung, kaum löslich in Benzol. Bemerkenswert beständig sowohl über Schwefelsäure wie an der Luft.

28. (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₄.NO₂-(*p*) + HO.C₆H₄.NO₂⁴⁷⁾: Die Präparation wurde im wesentlichen wie bei dem *o*-Salz ausgeführt. Nur war es nötig, eine beim Vermischen der alkoholischen Basen- und *p*-Nitro-phenol-Lösungen entstehende Trübung, die auch beim Erwärmen auf 45° nicht verschwand, abzufiltrieren und dann erst mit Äther zu überschichten. Das alsbald ohne Impfen auskrystallisierende Salz bestand aus langen Prismen und schmolz bei 134° (unkorr., Bad auf 130° vorgewärmt). Ausbeute ca. 30%.

Im Vakuum über Schwefelsäure bei unwesentlicher Abnahme innerhalb 1/2 Tagesgewichtskonstant. — 31.663 mg Subst.: 3.848 mg Cr₂O₃. — 15.067 mg Subst.: 0.605 ccm N (21°, 746 mm).

C₃₆H₂₉O₆N₂Cr. Ber. Cr 8.16, N 4.4. Gef. Cr 8.32, N 4.6.

Das Salz war gut löslich in Alkohol und Aceton (hierin wieder unter vorübergehender Emulgierung), weniger in Chloroform und kaum in Benzol.

29. (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₄.Br-(*p*) + HO.C₆H₄.Br: Zu 0.25 g Base in 4 ccm absol. Alkohol werden 0.19 g *p*-Brom-phenol⁴⁸⁾ (etwas mehr als 2 Mol.), gelöst in 2 ccm desselben Mittels bei 45°, zugegeben. Als bald spontane lebhafte Krystallbildung, die nach 1 Stde. beendet ist. Zur Vervollständigung werden allmählich noch 4 ccm Äther unter gutem Durchmischen hinzugegeben. Nach einer weiteren Stunde wird dann filtriert, mehrmals mit Alkohol-Äther (1:1) und absol. Äther ausgewaschen und dann über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Bei geringer Abnahme binnen 2 Tagen Gewichtskonstanz. Ausbeute 72% d. Th. Intensiv orangefarbige, glänzende Blättchen von der Gestalt schief begrenzter Prismen. Geruchlos! Schmp. 121° (unkorr., Bad auf 110° vorgewärmt).

37.694 mg Subst. verascht: 4.027 mg Cr₂O₃. — 38.0 mg Subst. verbr. 5.41 ccm n/50-AgNO₃.

C₃₆H₂₉O₂Br₂Cr. Ber. Cr 7.37, Br 22.7. Gef. Cr 7.31, Br 22.7.

Leicht löslich in Alkohol, Pyridin und Essigester, etwas schwerer in Chloroform; in Aceton gelbe Emulsion. Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Äther und Wasser lösen kaum.

30. (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₄.OH-(*o*) + C₆H₄(OH)₂: Werden 0.25 g Base und 0.208 g Brenzcatechin (ca. 4 Mol.), gelöst in je 5 ccm Alkohol, unter tüchtigem Verrühren zusammengegeben, so erfolgt schnelle Krystallisation, die nach Zusatz von 10 ccm Äther binnen 1 Stde. beendet ist. Ausbeute des nach dem Abfiltrieren mehrmals mit Alkohol-Äther (1:1), schließlich mit reinem Äther gewaschenen Salzes 94% d. Th. Über Schwefelsäure im Vakuum

⁴⁷⁾ Schmp. des benutzten *p*-Nitro-phenols 114°.

⁴⁸⁾ Nach Körner, A. 187, 200, hergestellt und durch 2-malige Vakuum-Destillation gereinigt. Schmp. 63° (angegeben 63—64°).

innerhalb weniger Stunden Gewichtskonstanz. Schmelzpunkt der glänzend orangefarbigen, dünnen Säulen 153.5⁰ (unkorr., Bad auf 150⁰ vorgewärmt).

43.153 mg Sbst. verascht: 5.641 mg Cr₂O₃. — 0.1276 g Sbst. mit 4-fachem Volum K₂Cr₂O₇ + PbCrO₄ (1 : 8) im O₂-Strom verbrannt: 0.3483 g CO₂, 0.0618 g H₂O.

C₃₆H₅₁O₄Cr. Ber. C 74.6, H 5.4, Cr 8.97. Gef. C 74.5, H 5.4, Cr 8.94.

Löslich in Alkohol und Pyridin, weniger in Nitro-methan, Essigester und Aceton. Schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Relativ gut haltbar.

31. (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₄.OH-(*m*) + C₆H₄(OH)₂: Die Präparation wurde im ganzen wie beim Brenzcatechinat durchgeführt, nur wurden zur Vervollständigung der Fällung 15 ccm Äther zugegeben. Schmelzpunkt des verwandten Resorcins 117.5⁰, statt 118⁰. Das saure Tetraphenyl-chromresorcinat bildet ein helloranges, mikrokrystallines Mehl vom Schmp. 180—181⁰ (unkorr., Bad auf 175⁰ vorgewärmt). Ausbeute 95%.

39.245 mg Sbst. (über Schwefelsäure gewichtskonstant): 5.192 mg Cr₂O₃. — 0.1589 g Sbst.: 0.4335 g CO₂, 0.0781 g H₂O.

C₃₆H₅₁O₄Cr. Ber. Cr 8.97, C 74.6, H 5.4. Gef. Cr 9.06, C 74.4, H 5.5.

Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, weniger in Pyridin und Nitro-methan, fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

32. (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₄.OH-(*p*) + C₆H₄(OH)₂: Präparation wie beim Resorcinat. Schmelzpunkt des benutzten Hydrochinons, wie angegeben, 169⁰. Das Salz krystallisiert in hellgelben Nadelchen. Ausbeute 96% d. Th. Über Schwefelsäure bei minimaler Abnahme nach wenigen Stunden gewichtskonstant. Bei 206⁰ schwaches Sintern und Zersetzung.

45.350 mg Sbst. verascht: 5.997 mg Cr₂O₃. — 0.1242 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₃₆H₅₁O₄Cr. Ber. Cr 8.97, C 74.6, H 5.4. Gef. Cr 9.05, C 74.6, H 5.5.

Löslichkeits-Verhältnisse ähnlich wie beim Resorcinat. In Nitro-methan aber unlöslich und in Aceton bzw. Essigester weniger löslich.

33. (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₃(NO₂)(OH): 0.15 g Base in 10 ccm Alkohol wurden mit einer Lösung von 0.066 g (1.5 Mol.) 3-Nitro-brenzcatechin⁴⁹⁾ in 5 ccm Alkohol vermischt, wobei sich die Farbe nach Dunkelbraunrot vertiefte. Beim Reiben geringe Krystallisation, die bei tropfenweisem Zusatz von 8 ccm Äther beträchtlich zunahm. Filtration nach 1/2 Stde., 4-maliges Waschen mit Alkohol-Äther (4 : 1), 3-mal mit absol. Äther. Ausbeute 64% d. Th. Schmelzpunkt des über Schwefelsäure bald konstanten, in großen, glänzenden, purpurroten Nadeln krystallisierenden Salzes 157⁰ (unkorr., Bad auf 150⁰ vorgewärmt).

31.306 mg Sbst. nach Vorbehandlung mit Hydroxylamin und Salzsäure (vergl. S. 742) verascht: 4.671 mg Cr₂O₃. — 16.680 mg Sbst.: 0.397 ccm N (18⁰, 751 mm).

C₃₀H₂₄O₄NCr. Ber. Cr 10.11, N 2.7. Gef. Cr 10.21, N 2.8.

Gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Pyridin, Essigester und Nitrobenzol. In Aceton mäßig löslich unter Flockenbildung. Unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser.

⁴⁹⁾ Dargestellt nach Weselsky und Benedikt, Monatsh. Chem. **3**, 386. — Schmp. nach öfterem Umkrystallisieren wie angegeben 86⁰.

34. $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_3(NO_2)(OH)$: Die Lösung von 0.15 g Base und 0.0657 g 2-Nitro-hydrochinon⁵⁰⁾ in je 5 ccm Alkohol (bei 45°) nahmen beim Zusammengeben einen fast schwarzroten Farbton an, während sich alsbald glitzernde Kryställchen abschieden. Beim Abkühlen vermehrte sich die Abscheidung unter gleichzeitiger Aufhellung der Mutterlauge beträchtlich. Durch Zusatz von 12 ccm Äther wurde die Fällung vervollständigt, dann abfiltriert, 3-mal mit Äther-Alkohol (4:1) und schließlich ebenso oft mit reinem Äther nachgewaschen. Ausbeute 82% d. Th. Kleine, sattrote, unregelmäßig begrenzte Blättchen, die, über Schwefelsäure getrocknet, bei 175° im auf 172° vorgewärmten Bad unt. Zers. zusammensinterten. Auch bei höherem Erhitzen kein eigentliches Schmelzen.

35.747 mg Sbst. verascht (vergl. S. 742 dieser Abhandlung): 5.305 mg Cr_2O_3 . — 13.246 mg Sbst.: 0.328 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{30}H_{24}O_4N_2Cr$. Ber. Cr 10.11, N 2.7. Gef. Cr 10.15, N 2.8.

Löslich in Alkohol, Pyridin, Chloroform und Essigester. In kaltem Nitromethan mäßig, in warmem besser löslich. Praktisch unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

35. $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_3(NO_2).O.Cr(C_6H_5)_4 + 2(HO)_2C_6H_3.NO_2$: Zu einer chloroformhaltigen, alkoholischen Lösung von 0.2 g Base werden 3 Mol. 2-Nitro-resorcin (Schmp. wie angegeben 85°) — warm in 2 ccm Chloroform gelöst — hinzugegeben, wobei die zuvor orangefarbene Flüssigkeit fast undurchsichtig dunkelfarben wird. Beim Erkalten reichlich Abscheidung von verklebten Krystallen. Zur Reinigung wurde in Nitromethan aufgenommen und daraus durch tropfenweisen Zusatz von absol. Äther vorsichtig gefällt. Ausgewaschen wurde 2-mal mit Chloroform-Äther (1:1), zum Schluß 4-mal mit reinem Äther. Goldglänzende, hellolivfarbene, bootförmige Krystalle vom Schmp. 162.5° (unkorr., Bad auf 159° vorgewärmt) unter Verpuffen. Über Schwefelsäure im Vakuum nach 2 Tagen gewichtskonstant. Geruchlos. Ausbeute ca. 45% d. Th.

31.527 mg Sbst. verascht⁵¹⁾: 4.073 mg Cr_2O_3 . — 12.424 mg Sbst.: 0.399 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{66}H_{53}O_{12}N_3Cr_2$. Ber. Cr 8.78, N 3.6. Gef. Cr 8.84, N 3.7.

Gut löslich in Aceton und Essigester mit gelber Farbe. Mit Alkohol, Chloroform, Acetonitril, Nitromethan und Pyridin entstanden geringer konzentrierte orange- bis braunrote Lösungen. Kaum löslich in Äthylbromid, unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

36. $(C_6H_5)_4Cr.O.C_6H_3(NO_2).CH_3$: Die Lösungen von 0.25 g Base und 0.13 g o-Nitro-p-kresol⁵²⁾ in 4 bzw. 1 ccm Alkohol wurden gut vermischt, darauf vorsichtig mit 25 ccm Äther überschichtet und in Eiswasser gekühlt. Beim Reiben an der Trennungszone erfolgte bald Ausscheidung von schön zinnoberroten Krystallnadeln, die nach 1 Stde. abfiltriert, 3-mal mit Alkohol-Äther (4:1) und ebenso oft mit Äther nachgewaschen wurden. Die noch erheblich gefärbte Mutterlauge ergab auch bei weiterem Äther-Zusatz bzw. bei stärkerer Kühlung keine Krystallisation mehr. Ausbeute 22% d. Th. Schmp. 135° (unkorr., Bad auf 130° vorgewärmt) unter starker Verpuffung.

⁵⁰⁾ Nach Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] 48, 179, gewonnen und gereinigt. Schmp. entspr. Angabe 133—134°.

⁵¹⁾ vergl. Methodik, S. 742 dieser Abhandlung.

⁵²⁾ Dargestellt nach G. Schultz, B. 25, 2445. — Schmp., wie angegeben, 33—34°.

26.900 mg Sbst. (über Schwefelsäure getrocknet) verascht⁵¹⁾: 4.010 mg Cr₂O₃. — 20.564 mg Sbst.: 0.515 ccm N (24°, 760 mm).

C₃₁H₂₆O₅N₂Cr. Ber. Cr 10.15, N 2.7. Gef. Cr 10.20, N 2.9.

Leicht löslich in Alkohol und Essigester, weniger in Chloroform, Pyridin und Nitro-methan. Mit Aceton gelbe Emulsion.

37. (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₃(NO₂)₂: Zu einer 45° warmen Lösung von 0.25 g Pentaphenyl-chromhydroxyd in 6 ccm Alkohol wurden 0.24 g 2.6-Dinitro-phenol⁵³⁾, gelöst in 3 ccm Alkohol, hinzugegeben. Nach kurzer Zeit bei spontaner Abkühlung setzte die Krystallisation des Salzes ein, die nach 2 Stdn. beendet war. Nach dem Abfiltrieren wurde je 3-mal mit Alkohol-Äther, dann mit reinem Äther gewaschen. Gewichtskonstanz über 30-proz. KOH bei geringer Abnahme im Vakuum binnen 6 Stdn. So getrocknet, verlor das Präparat auch über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht, was auffiel, da andere Dinitro-phenolate stets mit Krystallwasser beschrieben wurden⁵⁴⁾.

26.462 mg Sbst. verascht⁵⁵⁾: 3.724 mg Cr₂O₃. — 8.337 mg Sbst.: 0.381 ccm N (22°, 758 mm).

C₃₀H₂₃O₅N₂Cr. Ber. Cr 9.57, N 5.2. Gef. Cr 9.63, N 5.3.

Das Dinitro-phenolat bildet orangerote Blättchen, die bei 160° schmolzen (unkorr., Bad auf 157° vorgewärmt), und dabei heftig explodierten. Leicht löslich in Pyridin, weniger in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform. Unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

38. (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₂Br₂.O.Cr(C₆H₅)₄ + 2 C₆H₂Br₂(OH)₂: Lösungen von 0.15 g Pentaphenyl-chromhydroxyd und 0.18 g 2.5-Dibrom-hydrochinon⁵⁶⁾ in je 10 ccm absol. Alkohol wurden kalt vermischt, wobei sofortige lebhaftere Krystallisation eintrat, die durch Zugabe von 15 ccm Äther noch vervollständigt wurde. Der abgenutzte Niederschlag wurde je 4-mal mit Alkohol-Äther (1:1) und absol. Äther nachgewaschen. Ausbeute 74%. Über Schwefelsäure im Vakuum erfolgte unwesentliche Gewichtsabnahme. Goldgelbe, schiffchenförmige Krystalle vom Schmp. 184–185° (unkorr., Bad auf 180° vorgewärmt).

22.450 mg Sbst. verascht: 2.205 mg Cr₂O₃. — 34.2 mg Sbst. verbr. 6.63 ccm n₅₀-AgNO₃.

C₆₆H₅₀O₆Br₆Cr₂. Ber. Cr 6.83, Br 31.5. Gef. Cr 6.72, Br 31.0.

Mäßig löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, noch weniger in Chloroform, Nitro-benzol und Pyridin. Unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther und Wasser. Das Salz fiel durch große Haltbarkeit auf.

39. (C₆H₅)₄Cr.O.C₆H₂Br₃: Zu einer Lösung von 0.28 g 2.4.6-Tribrom-phenol⁵⁷⁾ in 3 ccm absol. Alkohol wurden 0.2 g Base, in 5 ccm des gleichen Mediums, tropfenweise unter Umrühren hinzugesetzt. Beim Reiben trat alsbald Abscheidung von glitzernden Nadeln ein, die durch Kühlung mit Eiswasser und durch allmähliche Zugabe von 6 ccm absol. Äther noch vervoll-

⁵³⁾ Aus Wasser umkrystallisiert; Schmp. gemäß Angabe.

⁵⁴⁾ vergl. Beilstein, II, 686.

⁵⁵⁾ Vorbehandlung vergl. S. 742 dieser Abhandlung.

⁵⁶⁾ Nach Benedikt, Monatsh. Chem. 1, 345, dargestellt. — Schmp. 185.5° (angegeben 186°).

⁵⁷⁾ Das 2.4.6-Tribrom-phenol war nach Körner, A. 137, 208, hergestellt und schmolz, wie angegeben, bei 95°.

ständig wurde. Das nach 1 Stde. abfiltrierte Salz wurde je 2-mal mit Alkohol-Äther (1 : 1) und absol. Äther gewaschen und dann über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Ausbeute 60% d. Th. Schmp. 153° (unkorr., Bad auf 145° vorgewärmt).

31.066 mg Sbst. verascht: 3.405 mg Cr₂O₃. — 37.84 mg Sbst. verbr. 8.13 ccm n/50-AgNO₃.

C₃₀H₂₂OBr₃Cr. Ber. Cr 7.54, Br 34.7. Gef. Cr 7.50, Br 43.3.

Gut löslich in Methylalkohol und Essigester, weniger in Äthylalkohol, Pyridin, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Isoamylalkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Gleichfalls sehr haltbar.

40. (C₆H₅)₄Cr.O.C₃N₂(CH₃)(NO₂)(C₆H₄.NO₂): 0.2 g Base in 0.5 ccm Methylalkohol wurden mit 0.5 g Pikrolonsäure in 10 ccm Methylalkohol-Chloroform (1 : 1) und absol. Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach Einleiten der Krystallisation durch Reiben wurde zur Vervollständigung mit einigen ccm Äther überschichtet und dann nach 1-tägigem Stehen abfiltriert. Das mit Methylalkohol-Äther, schließlich mit reinem Äther gewaschene Salz krystallisierte in schönen, großen Nadeln, die nach kurzem Stehen an Luft gewichtskonstant wurden und dann auch über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht verloren. Schmelzpunkt (nach Vorwärmen des Bades auf 170°) bei 176°. Bei wenig höherer Temperatur Verpuffung. Ausbeute 70% der Theorie.

0.0916 g Sbst. verascht⁵⁸): 0.0112 g Cr₂O₃. — 10.930, 4.590 mg Sbst.: 0.862, 0.360 ccm N (20°, 753 mm).

C₃₄H₂₇O₃N₄Cr. Ber. Cr 8.5, N 9.1. Gef. Cr 8.4, N 8.7, 8.9.

Gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Pyridin, mäßig in Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

Salze aus der in Chloroform befindlichen Base⁵⁹).

Die bei der Präparation des Pentaphenyl-chromhydroxyds verbleibende Chloroform-Schicht wurde zur Entfernung der mit Wasser ausziehbaren Anteile so oft mit diesem geschüttelt, bis nur noch Gelbfärbung desselben eintrat. Alsdann wurde kurze Zeit mit Kaliumcarbonat getrocknet und darauf das Chloroform über Paraffin im Vakuum abgedunstet. Der rotbraune Rückstand wurde zur Entfernung von Diphenyl usw. mehrmals mit Äther verrieben und dann mit Alkohol extrahiert. Diese Auszüge reagierten basisch, enthielten aber auch ionogenes Halogen, das mit frisch bereitetem Silberoxyd entfernt wurde. Die derart präparierten Lösungen dienten zur Darstellung der Salze und erwiesen sich als recht haltbar bei Aufbewahrung über Ätzkali im Vakuum⁶⁰). Für manche Reaktionen war es zweckmäßig, die Lösung erst noch über konz. Schwefelsäure einzuengen.

41a. (C₆H₅)₅Cr.O₂C.C₆Br₂(OH)₃: Etwa 5—10 ccm des konz. Alkohol-Extraktes wurden nach der Verdünnung und Filtration mit einer Lösung

⁵⁸) Vorbehandlung vergl. S. 742 dieser Abhandlung.

⁵⁹) vergl. B. 54, 1924 [1921].

⁶⁰) Bei wochenlangem Stehen schieden sich zumal aus den Konzentraten, gelblich-weiße Substanzen — unter anderem Diphenyl und *p*-Diphenyl-benzol — ab, und gleichzeitig veränderte sich die Lösung derart, daß sie beim Verdünnen mit Alkohol unlösliche, chrom-haltige Niederschläge absonderte, von denen natürlich vor der Verarbeitung nach hinreichender Verdünnung abfiltriert werden mußte.

von 2—3 g Dibrom-gallussäure⁶¹⁾ in 5 ccm absol. Alkohol versetzt, die vollkommen klare Lösung rasch über H₂SO₄ auf ca. 10 ccm eingeengt und dann allmählich in das mehrfache Volum absol. Äthers gegeben. Das ausgeflockte Salz wurde nach Abgießen des Äthers nochmals in möglichst wenig Alkohol aufgenommen, wobei nicht mehr alles in Lösung ging, und dann wiederum durch Eintropfen in Äther gefällt. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Äther gewaschen und noch äther-feucht (sonst Verschmierung!) über Schwefelsäure ins Vakuum gebracht.

0.1058, 0.1152, 0.1555 g Sbst. verascht: 0.0106, 0.0115, 0.0156 g Cr₂O₃. — 0.1877, 0.2970, 0.1498 g Sbst., nach Pringsheim mit Na₂O₂ aufgeschlossen: 0.0898, 0.1428, 0.0734 g AgBr.

C₃₇H₂₈O₅Br₂Cr. Ber. Cr 6.80, Br 20.9. Gef. Cr 6.85, 6.83, 6.86, Br 20.4, 20.5, 20.9.

Das Salz war im frischen Zustand fast völlig löslich in Alkohol und Chloroform, verlor jedoch beim Stehen, auch im Vakuum, diese Löslichkeit immer mehr.

41b. (C₆H₅)₄Cr.O₂C.C₆Br₂(OH)₃: Zur Bereitung wurde das genügend lange gealterte Pentaphenyl-chromsalz so oft mit Alkohol verrieben, bis dieser praktisch farblos ablief. Der hierauf mit Äther gewaschene Rückstand wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und war, so aufbewahrt, ziemlich haltbar.

0.1447, 0.0906, 0.1047 g Sbst. verascht: 0.0155, 0.0099, 0.0116 g Cr₂O₃. — 0.1369 g Sbst., mit Na₂O₂ aufgeschlossen: 0.0753 g AgBr.

C₃₁H₂₃O₅Br₂Cr. Ber. Cr 7.57, Br 23.3. Gef. Cr 7.33, 7.48, 7.58, Br 23.4.

Dieses Salz war in Alkohol bzw. Chloroform nur noch spurenweise, in Pyridin aber gut löslich.

42. (C₆H₅)₅Cr.[(SCN)₄Cr(NH₃)₂] + C₂H₅.O.C₂H₅: 5—10 ccm Alkohol-Extrakt wurden nach Verdünnung und eventueller Filtration so lange tropfenweise mit einer Lösung von Reinecke-Salz in 90-proz. Alkohol versetzt, bis nichts mehr ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und nach Trocknen über Schwefelsäure über CaCl₂ im Vakuum aufbewahrt.

0.0893, 0.1027, 0.0520 g Sbst. verascht: 0.0165, 0.0186, 0.0094 g Cr₂O₃. — 0.0981, 0.0353 g Sbst., mit Na₂O₂ oxydiert: 0.1112, 0.0392 g BaSO₄.

C₃₃H₄₁ON₆S₄Cr₂. Ber. Cr 12.53, S 15.5. Gef. Cr 12.64, 12.39, 12.37, S 15.6, 15.3.

Das orangefelbe, pulverig amorphe Salz war, wie gesagt, in Alkohol löslich und verlor auch nach langem Stehen diese Eigenschaft nur unmerklich. Gut löslich auch in Pyridin und Chloroform. Wesentlich haltbarer als das Dibrom-gallat.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und ebenso der Vereinigung der Förderer und Freunde an der Universität Leipzig sei auch hier für die wertvolle Unterstützung dieser Arbeiten bestens gedankt.

⁶¹⁾ Darstellung ähnlich wie bei Hlasiwetz, A. **142**, 250. — Nur wurde zur Abschwächung der Reaktion die Gallussäure vor Zugabe des Broms in Eisessig suspendiert. Da unsere Präparate bei 147° schmolzen (Hlasiwetz: 139°), identifizierten wir auch durch Analyse. 0.2048 g Sbst., nach Pringsheim aufgeschlossen: 0.2325 g AgBr. — Gef. Br 48.3, ber. Br 48.8.