

#### IV. Amino-alkohole mit tertiärem Stickstoff.

##### 1) 1-Phenyl-2-dimethylamino-propanol-(1) (*N*-Methyl-ephedrin) aus *d, l*-Ephedrin.

8 g *d, l*-Ephedrin wurden mit 20 ccm einer 40-proz. Formaldehyd-Lösung und mit 60 ccm kolloider Platin-Lösung nach Zugabe von 1 ccm konz. Salzsäure hydriert. Nach etwa 2 Stdn. waren nahezu 4 l Wasserstoff aufgenommen; das Platin wurde durch Erhitzen mit 15 ccm konz. Salzsäure ausgeflockt und abfiltriert. Aus dem im Vakuum eingedampften Filtrat wurde in nahezu quantitativer Ausbeute das Hydrochlorid des *d, l*-Methyl-ephedrins erhalten. Es zeigt nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 205°. Die aus dem Hydrochlorid in Freiheit gesetzte Base krystallisiert aus Ligroin oder Methylalkohol in derben Prismen vom Schmp. 63–64.5°.

0.1290 g Sbst.: 0.2885 g CO<sub>2</sub>, 0.0972 g H<sub>2</sub>O. — 0.1345 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 770 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>ONCl (215.5). Ber. C 61.2, H 8.3, N 6.5. Gef. C 61.0, H 8.4, N 6.7.

##### 2) 4-*N*-Dimethylamino-pentanol-(2) aus Acetyl-aceton.

20 g Acetyl-aceton und 20 g einer 33-proz. Dimethylamin-Lösung wurden nach Zugabe von 2 g Ammoniumchlorid und 150 ccm kolloider Platin-Lösung der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Nachdem die berechnete Menge von 9.6 l Wasserstoff aufgenommen war, wurde das Platin durch Erhitzen mit 25 ccm konz. Salzsäure ausgeflockt und abfiltriert. Dem im Vakuum weitgehend eingedampften Filtrat wurden nach Übersättigen mit Pottasche mit Äther 12 g einer Base entzogen, die bei 14 mm von 60–70° übergang. Nach nochmaliger Destillation zeigte der Amino-alkohol den Sdp.<sub>11</sub> = 61–62°. Ein geringer Rest der Base blieb im Kolben zurück und ging zwischen 85° und 90° über. Die zur Analyse gebrachte Base vom Sdp.<sub>11</sub> = 61–62° erwies sich als das erwartete 4-*N*-Dimethylamino-pentanol-(2).

0.1277 g Sbst.: 0.3005 g CO<sub>2</sub>, 0.1519 g H<sub>2</sub>O. — 0.1129 g Sbst.: 10.3 ccm N (15°, 765 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>ON (131). Ber. C 64.1, H 13.0, N 10.7. Gef. C 64.2, H 13.0, N 10.9.

#### 177. Fr. Hein mit O. Schwartzkopff, K. Hoyer, K. Klar, W. Eißner, W. Clauß und W. Just: Über den Mechanismus der abnormen Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds und eine eigenartige Wasserstoff-Bindung an Tetraphenylchromsalze.

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

(Eingegangen am 18. Februar 1929.)

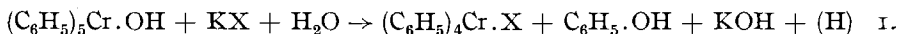
In der vorletzten Mitteilung<sup>1)</sup> über Organochromverbindungen hatten wir zeigen können, daß die Base C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> entsprechend den früheren Berichten sich mit Säuren bzw. Salzen überwiegend unter Bildung von Tetraphenylchromsalzen umsetzt. Von den bisher untersuchten, ca. 50 Fällen ergaben fast 40 diese abnorme Reaktion, bei der also ebenso

<sup>1)</sup> B. 61, 730 [1928].

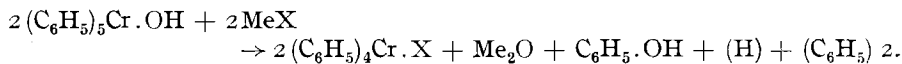
wie bei der elektrolytischen Bildung des Tetraphenylchroms aus der Base<sup>2)</sup> eine  $C_6H_5$ -Gruppe aus dem ursprünglichen Basenrest eliminiert wird. Wir hatten schon in unseren ersten diesbezüglichen Arbeiten<sup>3)</sup> nach dem Verbleib der 5.  $C_6H_5$ -Gruppe geforscht und dabei qualitativ festgestellt, daß außer dem Tetraphenylchromsalz erhebliche Mengen Phenol neben etwas Diphenyl und Spuren unerkannter Substanzen entstehen. Danach schien jene  $C_6H_5$ -Gruppe vorübergehend frei aufzutreten und dann unter Oxydation durch Luft-Sauerstoff bzw. Polymerisation in die genannten Produkte überzugehen. Wir hielten es nun für möglich, aus der Art und dem Verhältnis dieser Reaktionsprodukte bei definierten äußeren Bedingungen nähere Einblicke in den Mechanismus der eigentümlichen Salzbildung gewinnen zu können, und begannen daher zunächst damit, das am besten faßbare derselben, das Phenol, quantitativ zu messen.

Die ersten dahingehenden Versuche ließen bereits erkennen, daß die Phenol-Ausbeuten mit den Reaktions-Bedingungen variierten, zeigten aber auch zugleich eine erhebliche Abhängigkeit derselben von der Vorgeschichte und dem Alter der Base. Demzufolge verwandten wir bei den entscheidenden Versuchen ganz reines, besonders vorsichtig und sorgfältig vorbereitetes Pentaphenylchromhydroxyd, das u. a. auch nach monatelanger Aufbewahrung in Alkohol restlos löslich war. Die Umsetzung dieser Base (als Hydrat) mit Salzen wie KBr in Wasser (bei Gegenwart von Chloroform) ergab nun, daß die abgesonderte  $C_6H_5$ -Gruppe im Durchschnitt zu 100%, also praktisch restlos, in Phenol übergang. Dementsprechend war auch das Diphenyl nur noch spurenweise festzustellen. Auch bei der Umsetzung des Basenhydrates in absol. Alkohol unter völligem Luft-Abschluß ( $N_2$ ) mit Jodkalium konnte die Bildung von gerade 1 Mol. Phenol pro Mol. Base nachgewiesen werden.

Diese Feststellungen sind insofern bedeutsam, als aus ihnen eindeutig hervorgeht, daß das Phenol nicht durch Oxydation, wie wir früher annahmen, sondern durch Umsetzung mit Wasser aus der abgelösten Phenylgruppe entstehen muß, etwa gemäß der Gleichung:



Der praktisch quantitative Übergang der 5.  $C_6H_5$ -Gruppe in  $C_6H_5.OH$  — auch in wasser-freiem Alkohol — läßt dabei darauf schließen, daß diese  $C_6H_5$ -Gruppe kaum im freien Zustand auftritt, sondern mit dem unmittelbar benachbarten, im Molekül befindlichen Hydrat-Wasser reagiert. Daraus war aber zu folgern, daß bei völligem Ausschluß von Wasser und Verwendung von wasser-freier Base im Höchstfall nur soviel Phenol gebildet werden durfte, als gemäß der Formulierung:



zu erwarten war, d. h. also höchstens 50% je Mol. Base<sup>4)</sup>.

Diese Versuche, die natürlich in indifferenten Medien wie Chloroform, das sich besonders eignete und bemerkenswerterweise die Anhydroform der

<sup>2)</sup> B. 61, 2263 [1928].

<sup>3)</sup> B. 54, 2711 [1921].

<sup>4)</sup> Bei dieser Umsetzung durften selbstredend auch wasser-freie Säuren und Ammoniumsalze nicht verwandt werden, da mit diesen bereits auf 1 Mol. Base 1 Mol. Wasser gebildet wird.

reinen Base restlos und völlig klar mit tief olivbrauner Farbe löste, durchgeführt werden mußten, ergaben nun tatsächlich bei Anwendung von wasserfreien Salzen, wie KJ bzw.  $ZnJ_2$ <sup>5)</sup>, eine erheblich niedrigere Phenol-Ausbeute, die sich z. T. sogar der Theorie entsprechend um 50% bewegte. An der hydrolytischen Bildung des Phenols war hiernach nicht mehr zu zweifeln.

Bemerkenswerterweise muß die 5. Phenylgruppe in den Pentaphenylchromsalzen unter gleichen Bedingungen fester sitzen, denn das Pentaphenylchrom-biphenolat<sup>6)</sup>,  $(C_6H_5)_5Cr.O.C_6H_5 + C_6H_5.OH$ , lieferte mit KBr bzw. KJ in Wasser umgesetzt nur 2 Mol. Phenol und nicht 3, wie beim Übergang in Tetraphenylchromsalz zu erwarten gewesen wäre<sup>7)</sup>.

In diesem Zusammenhang schien es interessant, ob gegebenenfalls bei Ersatz des Wassers durch Ammoniak in analoger Weise durch Ammonolyse Anilin gebildet werden würde. Diesbezügliche Versuche ergaben zunächst, daß die Base, die so sehr zur Hydrat-Bildung neigt, weder mit gasförmigem, noch mit flüssigem Ammoniak Verbindungen eingeht, bzw. sich darin in erheblichem Maße löst. Die Anhydrobase behält ihre Olivfarbe völlig unverändert bei und ändert auch ihr Gewicht in Ammoniak in keiner Weise. Des weiteren führte die Behandlung der Suspensionen der Anhydrobase in flüssigem Ammoniak mit KJ bzw. Ammoniumbromid, in letzterem Fall entsprechend der vorzüglichen Löslichkeit dieses Salzes praktisch momentan, in beiden Fällen wieder zu Tetraphenylchromsalz und Phenol, aber nicht Anilin.

Dieser Befund dürfte ein Beweis dafür sein, daß die 5. Phenylgruppe außer mit sich selbst (man beachte in dieser Beziehung auch die leichte Diphenyl-Abspaltung der wasser-freien Base<sup>8)</sup>) nur mit solchen Lösungsmittel-Molekülen reagiert, die durch Solvation an diese Base fixiert sind. Ammoniakate der Base sind nach obigem nicht vorhanden, folglich kann auch kein Anilin entstehen, die hydratische Bindung des Wassers ermöglicht dagegen die Phenol-Bildung.

Für diese Auffassung, daß die 5. Phenylgruppe nur intramolekular reagieren und so eliminiert werden kann, sprechen auch die vergeblichen Versuche, diese mit Triphenylmethyl in Tetraphenylmethan überzuführen und so ihre vorübergehende freie Existenz nachzuweisen<sup>9)</sup>.

Die hydrolytische Phenol-Bildung bei der abnormen Salzreaktion des Pentaphenylchromhydroxyds in Gegenwart von Wasser sollte nun der Gleichung (I) nach mit einer Entbindung von Wasserstoff verknüpft sein, indessen konnte, wie schon öfters bemerkt, eine merkliche Gasentwicklung in keinem einzigen Fall beobachtet werden<sup>10)</sup>. Dies schien fürs erste nicht weiter befremdlich, da der Wasserstoff ja zunächst in statu nascendi auftreten muß, und so z. B. zur reduktiven Zersetzung eines Teils des gebildeten

<sup>5)</sup> Hier war das Lösungsmittel ein Chloroform-Äther-Gemisch.

<sup>6)</sup> B. 61, 745 [1928].

<sup>7)</sup> Das in wäßrigem Alkohol aus der Base erhaltliche Tetraphenylchromtriphenolat,  $(C_6H_5)_4Cr.OC_6H_5 + 2C_6H_5.OH$ , das übrigens glatt aus dem Tetraphenylchromhydroxyd in Wasser wie in Alkohol dargestellt werden kann, lieferte erwartungsgemäß mit KBr 3 Mol. Phenol. <sup>8)</sup> Vermutlich aus dimolaren Gebilden.

<sup>9)</sup> Bezüglich der Einzelheiten dieser Versuche muß auf die Dissertation von K. Hoyer, Leipzig 1923, hingewiesen werden.

<sup>10)</sup> Man vergleiche hiermit das Ausbleiben einer  $H_2$ -Entwicklung bei der Umsetzung des Tetraphenylchroms mit Wasser zum Tetraphenylchromhydroxyd, B. 61, 2260 [1928].

Tetraphenylchromsalzes verbraucht werden konnte. Die früher bereits mitgeteilten, erfolgreichen Versuche<sup>11)</sup>, das gebildete Tetraphenylchromsalz quantitativ zu fassen (Umsetzung der Base mit Reinecke-Salz zum in Wasser und Alkohol praktisch unlöslichen  $(C_6H_5)_4Cr \cdot [(SCN)_4Cr(NH_3)_2]$ ) widersprachen aber dieser Ansicht, und wir mußten schließlich annehmen, daß der Wasserstoff am Tetraphenylchromsalz, und zwar je Molekül 1 Atom, haften bleibt. Erwähnt sei nochmals, daß nach dem Verhalten der Tetraphenylchromsalze eine Fixierung des H etwa wie in den Ammoniumsalzen  $R_3NHX$  unwahrscheinlich war, denn beim Erhitzen der Haloide unter Luft-Abschluß im Hochvakuum entwich kein Halogenwasserstoff, statt dessen aber viel Diphenyl neben anderen organischen Substanzen und geringen Mengen eines Gases, das dem spektralen Befund zufolge wahrscheinlich Wasserstoff war. Der Rückstand enthielt neben dem Chrom das gesamte Halogen. Feste Bindung des Halogens an das Chrom und keine unmittelbare Beziehung zum Wasserstoff schienen danach typisch.

Die  $C_6H_5$ -Gruppen des Tetraphenylchrom-Restes konnten als solche auch nicht für die H-Bindung in Betracht gezogen werden, da dann u. a. die betreffende  $C_6H_5$ -Gruppe mindestens 2 H zur Absättigung einer Lückenbindung beansprucht hätte, während ja nach den obigen Befunden dem einzelnen Salz-Molekül nur 1 H-Atom zur Verfügung stand.

Unser ganzes Bemühen ging nun darauf hin, den Wasserstoff unmittelbar nachzuweisen, was schließlich unter besonderen Vorsichtsmaßregeln mit Hilfe von Methylenblau gelang<sup>12)</sup>.

Diese Versuche, die zur Vermeidung von Störungen unter völligem Luft-Abschluß ( $N_2$ ) in zugeschmolzenen Gefäßen (Schlenk) durchgeführt wurden, erforderten wegen der Langsamkeit der Reaktion viel Zeit. Auch mußten wir wegen der Zersetzlichkeit der Phenylchromverbindungen darauf verzichten, äquivalente Mengen Methylenblau zu reduzieren. In dem Bestreben, möglichst den gesamten Wasserstoff wirken zu lassen, setzten wir bei den meisten Versuchen die Base erst in Gegenwart des Acceptors zum Tetraphenylchromsalz um, und zwar meist mit Ammoniumchlorid, weil dabei einmal das relativ wasser-lösliche<sup>13)</sup> Chlorid entstand, zum andern nur Ammoniak gebildet wurde, das nicht, wie die Alkalilaugen, den Farbstoff zersetzte<sup>14)</sup>. Zusätze von Palladium auf  $CaCO_3$  bzw.  $BaSO_4$  katalysierten die Reaktion in merklichem Betrage. Gelinde Erwärmung war ebenfalls von deutlich fördernder Wirkung.

Das Hauptergebnis war nun, daß bei Beachtung dieser Umstände das Methylenblau mit genügender Schnelligkeit entfärbt wurde und dabei tatsächlich in Leuko-methylenblau überging, da beim Aufschneiden der Gefäße bald wieder Grünfärbung (infolge der Gegenwart des orangefarbenen Tetraphenylchromsalzes) in dem Maße erfolgte, wie der Luft-Sauerstoff zutrat. Auch ließ sich der Leukofarbstoff bei weiteren Versuchen glatt, seinen Löslichkeits-Verhältnissen entsprechend, mit Äther extrahieren.

Weiterhin konnte aber auch festgestellt werden, daß der Wasserstoff tatsächlich am Tetraphenylchromsalz haftete, denn Ansätze, bei welchen der Farbstoff mit zuvor für sich präpariertem, in reinem Zustand isoliertem

<sup>11)</sup> Fr. Hein und O. Schwartzkopff, B. 57, 12 [1924].

<sup>12)</sup> Andere Acceptoren, wie Toluylenblau, Chinon und ammoniakalische Lösungen von Silberoxyd bzw. Silberchlorid, hatten sich als unbrauchbar erwiesen.

<sup>13)</sup> Für die schnellere Umsetzung wesentlich! <sup>14)</sup> Beilstein II, 810 (1. Aufl.).

Tetraphenylchromchlorid zusammengebracht wurde, erfuhren auch Entfärbung, wenn auch erst nach etwa doppelter bzw. noch längerer Zeit. Die Ausnutzung der Beobachtung, daß Belichtung die Umsetzung mit dem Farbstoff wesentlich beschleunigte, ermöglichte eine erhebliche Umsatz-Steigerung bei gleichbleibender Versuchsdauer. Dies und die Ausarbeitung eines Verfahrens zur quantitativen Extraktion des Leuko-methylenblaus mit Äther unter Stickstoff gestatteten dann einwandfrei festzustellen, daß die Entfärbung des Methylenblaus nicht durch eine Zersetzung des Tetraphenylchromsalzes bedingt wurde. Außerdem ergab sich dabei, daß die wenn auch nur teilweise Entziehung des Wasserstoffes keine merklichen Eigenschafts-Änderungen, z. B. der Fällbarkeit als Reinecke-Salz, an dem Tetraphenylchromsalz zur Folge hatte, worauf auch schon die Übereinstimmung der Farbe und des Schmelzpunktes des ursprünglichen und des partiell dehydrierten Salzes hindeutete.

Weitere Versuche gleicher Art ließen schließlich erkennen, daß ein größerer Farbstoff-Zusatz bei der Belichtung eine Schutzwirkung bezüglich des Tetraphenylchromsalzes ausübt. Wir konnten dadurch unserm Ziel, möglichst viel des Wasserstoffs nachzuweisen, noch näherkommen. Nötig war hierbei aber die Rücktitration des unveränderten Farbstoffs, was die Anwendung einer neuen Methode erforderte, da wir mit Rücksicht auf die Säure-Empfindlichkeit der Phenylchromverbindungen uns keines der bis dahin beschriebenen Verfahren bedienen konnten. Titration mit Ferroammonium-sulfat nach Zusatz von Alkalitartrat und Ammoniak ermöglichte die Farbstoff-Bestimmung, und wir konnten auf diesem Wege nachweisen, daß bei etwa 3-tägiger Belichtung unter günstigen Bedingungen fast 33% der theoretischen Menge Methylenblau hydriert worden waren<sup>15)</sup>.

Die durch diese Untersuchungen gewonnene Einsicht, daß die Tetraphenylchromsalze zur Wasserstoff-Fixierung befähigt sind, ohne dabei ihre Eigenschaften in merklichem Maße zu ändern, konnte nun noch auf einem anderen Wege bestätigt werden. Frühere (noch unveröffentlichte) Versuche mit dem Ziel, gegebenenfalls durch Hydrierung nach C. Paa<sup>16)</sup> einen Abbau der Tetraphenylchromsalze zu erreichen (z. B. Übergang in Triphenylchromsalze) hatten gezeigt, daß dabei anscheinend das betr. Tetraphenylchromsalz gar keine merklichen Veränderungen erlitt, obgleich ein gewisser, wenn auch geringer Wasserstoff-Verbrauch zu verzeichnen war. Die nähere Untersuchung bestätigte diesen Befund. So ließ sich z. B. das Jodid  $(C_6H_5)_4Cr.J$ , das nach der Präparation und Isolierung einige Zeit im Hochvakuum gelinde erwärmt worden war und dann in Alkohol bei Gegenwart von Palladium Wasserstoff aufgenommen hatte, quantitativ wiedergewinnen. Zur Sicherstellung der eigentümlichen Wasserstoff-Aufnahme benutzten wir eine dem speziellen Zweck angepaßte, exakte Messungen zulassende Absorptions-Apparatur, die u. a. so konstruiert war, daß zwischen Reaktions-Gefäß und Meßbürette gar keine Gummi-, sondern nur noch Glasverbindung bestand und außerdem die Durchmischung durch einen Rührer bewirkt wurde, der ohne Verbindung mit außen durch einen rotierenden Elektromagneten in Bewegung gesetzt werden konnte. Gleichzeitig verwandten wir zur Erzielung größerer Absorptionsvolumina statt des Jodids das Tetraphenyl-

<sup>15)</sup> Dabei war es möglich gewesen, mittels der gleichen Methode im Blindversuch den photolytisch zersetzten Farbstoff-Anteil quantitativ zu ermitteln und so exakt zu eliminieren.

<sup>16)</sup> vergl. Houben-Weyl, II 412 (2. Aufl.).

chromchlorid, da wir von diesem wegen seiner besseren Löslichkeit konzentriertere Lösungen herstellen konnten. Die Versuche ergaben zunächst, daß auch das Chlorid schon an sich ohne besondere Vorbehandlung 8.5 bis 11.5% Wasserstoff aufnimmt. Dieser Umstand ist nach allem dadurch bedingt, daß diese Salze schon bei der Isolierung einen Teil des Wasserstoffs verlieren, und deckt sich mit der Beobachtung, daß isoliertes Tetraphenylchromchlorid auf Methylenblau schwächer bzw. langsamer einwirkt<sup>17)</sup>.

Dann gelang es uns aber vor allem darzutun, daß Tetraphenylchromchlorid, das mit Methylenblau bis zu 21.5% dehydriert worden war, bei der Behandlung mit aktiviertem Wasserstoff erheblich mehr als sonst absorbierte, und zwar im ganzen praktisch soviel, wie vorher durch den Farbstoff herausgeholt worden war (21.4%).

Das Resultat all dieser schwierigen und umständlichen, viel Zeit und Vorbereitung erfordernden Versuche ist also, daß der gemäß der hydrolytischen Formulierung der abnormen Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds zu erwartende Wasserstoff tatsächlich nachweisbar ist und sich am Tetraphenylchromsalz befindet. Er ist dort zu einem gewissen Teil so locker fixiert, daß er schon bei der Isolierung partiell abgegeben wird. Des weiteren kann er durch Methylenblau in größerem Umfang herausgeholt, dann aber auch atomar wieder eingefügt werden, ohne daß die Eigenschaften des betreffenden Tetraphenylchromsalzes, wie Farbe, Schmelzpunkt und analytisches Verhalten, dadurch in merklichem Maße berührt werden. Es sind das alles Erscheinungen, die auf eine besondere Art der Bindung hindeuten, indessen können daraus bestimmte Aussagen über das Wie noch nicht abgeleitet werden.

Wir selbst neigen zu der Vorstellung, daß der Wasserstoff ähnlich wie in gewissen Schwermetallhydriden, z. B.  $\text{Pd}_x\text{H}$ , gebunden und somit am Chromatom etwa der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{X} \end{smallmatrix} \right.$  entsprechend lokalisiert ist, denn, wie erwähnt, dürften die Phenylgruppen direkt nicht für die Wasserstoff-Fixierung in Betracht kommen. Außerdem liegen ja Anzeichen dafür vor, daß das Chrom unter günstigen Umständen Hydride zu bilden vermag, wie das von Weichselder beschriebene  $\text{CrH}_3$ <sup>18)</sup>. Das charakteristische Merkmal dieser Hydride, das sich in dem metallischen bzw. legierungsartigen Aussehen und Verhalten derselben offenbart, ist wohl, daß das Metall in seinen Eigenschaften durch die Aufnahme des Wasserstoffs nicht wesentlich beeinflußt wird, eine Erscheinung, der die geringe Verschiedenheit von H-haltigem bzw. partiell dehydriertem Tetraphenylchromsalz zur Seite gestellt werden kann.

Die Tetraphenylchromsalze dürften wohl die ersten „Verbindungen“ sein, bei denen diese bisher nur an Metallen beobachtete, zwischen fester Lösung und Atombindung stehende, Wasserstoff-Fixierung festgestellt worden ist.

<sup>17)</sup> Dieser  $\text{H}_2$ -Verlust scheint je nach dem Anion verschieden stark zu sein; so bewegte er sich beim Jodid in den Grenzen 15.5—18.5%, welche Zahlen indessen nicht den gleichen Wert wie die obigen besitzen, da hier das Meßverfahren noch nicht so vervollkommen war.

<sup>18)</sup> A. 447, 64 [1926].

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Umsetzung des Pentaphenylchromhydroxyd-Tetrahydrates mit Salzen.

a) In Wasser: Die abgewogene Base wurde mit etwa 50 ccm dest. Wasser quantitativ in einen spitzen Scheidetrichter gespült und hierin mit überschüssiger Salzlösung in Gegenwart von Chloroform ca.  $\frac{1}{4}$  Stde. tüchtig geschüttelt, darauf mit soviel Natronlauge versetzt, bis die Gesamtlösung etwa 6% enthielt und so, wie Vorversuche zeigten<sup>19)</sup>, bei nochmaligem Durchschütteln das gesamte gebildete Phenol als Na-Phenolat in die Wasser-Schicht übergeführt wurde. Das Tetraphenylchromsalz wurde dann, wie bei den indirekten Titrationen der Base<sup>20)</sup>, so oft mit Chloroform extrahiert, bis die wäßrige Lösung nicht mehr gefärbt erschien, was besonders schnell bei den Umsetzungen mit KBr eintrat. Alsdann wurde mit Salzsäure angesäuert und darauf das Phenol nach Seubert bestimmt.

0.1000 g, 0.1016 g Basen-Hydrat, in der geschilderten Weise mit je 0.1500 g KBr umgesetzt, ergaben 18.2 und 17.6 mg  $C_6H_5.OH$ , entspr. 101.7 bzw. 97.1% d. Th. Ebenso ergaben 0.1000 g Base mit 0.1500 g KJ 17.93 mg Phenol, entspr. 100.5% der Theorie.

b) In absolutem Alkohol unter Ausschluß der Luft: Die Reaktion wurde unter Stickstoff durchgeführt, der einer Bombe entnommen und nach den Angaben von Moser<sup>21)</sup> gereinigt wurde. Das Reaktionsgefäß war ein mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehenes Saugrohr, in welchem ein Einleitungsrohr fast bis auf den Boden reichte, während ein weiteres, kurzes Rohr (mit Stopfen verschließbar) zum Einfüllen der Substanz diente. Das mit einem  $CaCl_2$ -Rohr versehene Ansatzrohr des Saugstutzens diente zur Ableitung des Stickstoffs.

Für den Versuch wurden im Reaktionsgefäß zunächst 15 ccm absol. Alkohols 20 Min. mit Stickstoff entlüftet. Dann wurde durch das weitere Rohr eine abgewogene Basen-Menge und nach deren Lösung überschüssiges Jodkalium hinzugesetzt. Unter dauerndem Durchperlen von  $N_2$  war die Umsetzung nach 3–4 Stdn. beendet, denn nach dieser Zeit war das KJ vollständig verschwunden, und an seiner Stelle hatte sich Tetraphenylchromjodid ausgeschieden.

Die Reaktionslösung wurde hierauf im Schütteltrichter mit 50 ccm Wasser verdünnt, wie unter a) mit NaOH versetzt und darauf zur Entfernung des Tetraphenylchromjodids bis zur völligen Entfärbung mit Chloroform extrahiert, was wegen des Alkohols häufiger (6-mal) wiederholt werden mußte. Schließlich wurde zur restlosen Beseitigung des Alkohols (der ja bei der Phenol-Bestimmung gestört hätte) aus der Lösung so viel Flüssigkeit im

<sup>19)</sup> Zu diesen Versuchen wurde eine eingestellte Phenol-Lösung benutzt, die in 5.00 ccm 38.68 mg Phenol enthielt. Dieselbe Menge wurde bei den nachfolgenden Bestimmungen verwandt, bei denen in einem Schütteltrichter die abgemessene Phenol-Lösung zunächst mit Chloroform zusammengebracht wurde. Hierauf wurde durch 2-maliges Ausschütteln mit ca. 6-proz. NaOH-Lösung dem Chloroform wieder das Phenol entzogen und dieses dann nach Seubert in den wäßrigen Extrakten titriert. Wiedergefunden in den einzelnen Versuchen 38.70, 38.73 und 38.73 mg Phenol.

<sup>20)</sup> B. 54, 1931 [1921]. <sup>21)</sup> Moser, Reindarstellung von Gasen [1920] S. 78/81.

Kochsalz-Bade abdestilliert, als dem doppelten Volumen<sup>22)</sup> des zugesetzten Alkohols entsprach, und dann nach Ansäuern wie oben das Phenol titriert.

0.0984 g Basen-Hydrat ergaben, in dieser Art mit 0.1500 g KJ umgesetzt, 18.66 mg Phenol, entspr. 106% der Theorie.

## 2. Umsetzung der völlig entwässerten Base mit Salzen unter Stickstoff.

Das Basen-Hydrat wurde zunächst bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd entwässert und ging dabei innerhalb 16 Stdn. im Vakuum in die olivbraune Anhydrobase über<sup>23)</sup>. Diese war wie erwähnt restlos und spielend (ohne Erwärmen!) in reinem, trockenem Chloroform löslich, unlöslich dagegen in über Natrium getrocknetem Benzol<sup>24)</sup>.

In Ausführung des Versuches wurden zunächst in das unter 1b beschriebene Reaktionsgefäß 10 ccm reines Chloroform gebracht und dann die Luft usw. mit N<sub>2</sub> verdrängt. Gleichzeitig wurde mit Eis gekühlt und hierauf schnell die entwässerte Base in abgewogener Menge eingetragen. Zur Umsetzung wurde zunächst fein gepulvertes und so über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetes KJ verwandt. Trotz dessen geringer Löslichkeit in CHCl<sub>3</sub> erfolgte allmählich eine Reaktion, denn die anfangs tiefbraune Lösung wurde im Verlauf von ca. 4 Stdn. heller und nahm einen mehr orangefarbenen Ton an. Hierauf wurden die ungelösten Anteile (vorwiegend überschüssiges KJ) unter N<sub>2</sub> abfiltriert und dann der Chloroform-Schicht wie oben das Phenol entzogen. Hierbei konnte die wäßrig-alkalische Lösung erst auf nachträglichen Zusatz von KBr völlig entfärbt werden.

0.0990 g Anhydrobase ergaben so mit 0.15 g KJ 9.9 mg Phenol, entspr. 48.3% d. Th.

Zur Förderung der Umsetzung wurde bei der Wiederholung des Versuches das unter N<sub>2</sub> verschlossene Reaktionsgefäß 24 Stdn. geschüttelt, indessen sah das Reaktionsgemisch nicht wesentlich anders aus. Nur hatte sich eine geringe Menge eines grünlichen Niederschlages gebildet. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben; 0.0870 g Anhydrobase, mit 0.15 g KJ behandelt, ergaben 10.45 mg Phenol, entspr. 57.8%.

Da es hiernach möglich erschien, daß die Umsetzung mit Jodkalium auch bei langer Einwirkung nicht vollständig verlief, und außerdem bei noch längerer Reaktionsdauer merkliche Zersetzung zu erwarten war, wurde das KJ durch wasser-freies Zinkjodid<sup>25)</sup> ersetzt, das zwar in Chloroform allein unlöslich, dagegen in einem Chloroform-Äther-Gemisch, zumal beim Erwärmen, ziemlich gut löslich war.

Auf Zusatz einer derartigen, unter peinlichem Wasser-Ausschluß hergestellten ZnJ<sub>2</sub>-Lösung zur Chloroform-Lösung der Anhydrobase verschwand deren tiefbraune Farbe sofort unter Bildung einer gelben, milchigen Trübung, die sich bald unter Abscheidung orangeroter, zu Rosetten zusammengeballter Nadeln klärte. Nach mehrstündigem Stehen unter N<sub>2</sub> wurde das Reaktionsgemisch wie früher zur Phenol-Bestimmung vorbereitet. Dabei fiel die

<sup>22)</sup> Vorversuchen gemäß wurden erst bei Einhaltung dieser Bedingungen mit Alkohol versetzte C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.OH-Lösungen von bekanntem Gehalt richtig titriert. Vorgelegt: 40.00, 37.48 und 38.68 mg; gef. 40.01, 37.66 und 38.70 mg Phenol.

<sup>23)</sup> Dabei verloren 0.1008 g Base 13.8 mg H<sub>2</sub>O und 0.1038 g entspr. 14.0 mg H<sub>2</sub>O, welche Abnahmen einem Gehalt von gerade 4 Mol. Wasser entsprechen, während bisher stets ein etwas größerer Gewichtsverlust ( $\frac{1}{4}$  Mol.) beobachtet worden war.

<sup>24)</sup> Reinigung des Chloroforms vergl. Dissertat. von K. Klar, Leipzig 1923.

<sup>25)</sup> Das ZnJ<sub>2</sub> wurde vor den einzelnen Versuchen frisch aus reinem Zink und sublimiertem Jod unter N<sub>2</sub> bereitet.



Schwerlöslichkeit der genannten Nadeln — vermutlich ein Komplexsalz aus  $(C_6H_5)_4Cr.J$  und  $ZnJ_2$  — in  $CHCl_3$  auf. Erst nach genügender Zerkleinerung und in Gegenwart von Natronlauge erfolgte allmähliche Lösung. Auch hier wurde bei der Entfernung des Tetraphenylchromsalzes mit Chloroform erst nach Zugabe von  $KBr$  rasche und völlige Entfärbung der wäßrigen Schicht erzielt.

0.0888 g Anhydrobase lieferten mit 0.15 g  $ZnJ_2$  10.67 mg Phenol, d. s. 57.94 % d. Th.

### 3a. Umsetzung des Pentaphenylchrombiphenolats mit Salzen.

Zur Verwendung kam über konz.  $H_2SO_4$  gewichtskonstantes Biphenolat. Im übrigen wurden die Versuche wie unter 1a ausgeführt.

0.0632 g  $(C_6H_5)_5Cr.OC_6H_5 + C_6H_5.OH$  mit ca. 0.15 g  $KJ$  ergaben 18.7 mg Phenol, 0.0634 g Biphenolat mit ca. 0.2 g  $KJ$  entspr. 19.0 mg Phenol, ber. für 2 Mol. 19.1 mg, 0.0633 g Biphenolat mit ca. 0.75 g  $KBr$  umgesetzt: 20.8 mg Phenol, ber. 19.1 mg<sup>26)</sup>.

### 3b. Umsetzung des Tetraphenylchromtriphenolats mit Kaliumbromid.

Das über Schwefelsäure konstant getrocknete Triphenolat schmolz bei 144°. Es war aus Pentaphenylchromhydroxyd in wäßrigem Alkohol (2:1) hergestellt worden<sup>27)</sup>.

0.0995 g  $(C_6H_5)_4Cr.OC_6H_5 + 2C_6H_5.OH$  mit ca. 0.15 g  $KBr$  umgesetzt: 42.5 mg Phenol, ber. für 3 Mol. 41.8 mg<sup>26)</sup>.

### 4. Verhalten der krystallwasser-haltigen und der entwässerten Base in Ammoniak.

Das erforderliche  $NH_3$  wurde einer Bombe entnommen und nach Passieren eines mit Paraffinöl gefüllten Blasen Zählers in 2 Türmen mit gebranntem Kalk, in einem weiteren Turm über Ätzkali getrocknet. Mit diesem  $NH_3$  wurde ein mit wasser-freiem Ätzkalk beschickter Exsiccator, der nach dem Einbringen einer gewogenen Menge Basen-Tetrahydrat evakuiert worden war, gefüllt. Das orangerote Basen-Hydrat zeigte hierbei selbst nach 1-stdg. Einwirkung keine Veränderung und war dementsprechend auch gewichtskonstant geblieben.

Ebenso wurde der Versuch mit der olivbraunen Anhydrobase (über  $P_2O_5$  entwässert, bis die berechnete Abnahme von 13.7% erfolgt war) durchgeführt. Das  $NH_3$ -Gas bewirkte gleichfalls weder Farbveränderung (mit  $H_2O$ -Dampf trat sofort Rotfärbung ein), noch eine Gewichtszunahme.

Für die Versuche mit flüssigem  $NH_3$  wurde das gleiche Reaktionsgefäß benutzt, dessen wir uns bei der Phenol-Bestimmung unter 1b bedienen. Nur wurde der seitliche Ansatz des Saugglases mit einem Blasen Zähler, der mit Paraffinöl beschickt war, versehen. In das Reaktionsgefäß wurde möglichst rasch ein entwässerte Base (ca. 0.1 g) enthaltendes Wäggläschen eingebracht und dann unter Kühlung mit Kohlendioxyd-Äther  $NH_3$  eingeleitet. Die Anhydrobase behielt auch nach Benetzung mit verflüssigtem  $NH_3$  ihre olivbraune Farbe unverändert bei.

Auf Zusatz von feingepulvertem und im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknetem, überschüssigem  $KJ$  trat erst nach einiger Zeit langsame Farbänderung und

<sup>26)</sup> Diese Versuche wurden von Frl. cand. chem. H. Bär ausgeführt.

<sup>27)</sup> vergl. B. 61, 746 [1928].

Abscheidung orangeroter Kryställchen ein. Nach 2 Stdn. wurde das  $\text{NH}_3$  durch Aufheben der Kühlung und Einleiten von trockenem  $\text{N}_2$  verdunstet, der Rückstand mit Chloroform bis auf das restliche KJ usw. aufgenommen und die orangefarbige Lösung nach Einengen im Vakuum reichlich mit absol. Äther versetzt. Die hierbei abgeschiedenen orangefarbenen Krystalle enthielten nur wenig Halogen (Beilstein-Probe), und ihre alkoholische Lösung reagierte alkalisch. Die Umsetzung war also unvollständig geblieben. Die Fällungs-Lösung hinterließ, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, einen geringen Rückstand, der nach Geruch und positivem Ausfall der Tribromphenol-Reaktion Phenol war.

Bei der Wiederholung wurde nur statt KJ das in flüssigem  $\text{NH}_3$  leicht lösliche Ammoniumbromid verwandt. Sofortige Reaktion, denn die Farbe der Anhydrobase schlug augenblicklich von olivbraun nach orange um. Überstehende Flüssigkeit ebenfalls schwach gelbrot gefärbt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkung wurde das  $\text{NH}_3$  wie oben entfernt und der trocken erscheinende Rückstand solange mit reinem Äther gewaschen, bis dieser rückstandsfrei abließ. Beim Verdunsten des Wasch-Äthers hinterblieb ein farbloses Öl von starkem Phenol-Geruch. Ein Teil hiervon, mit Brom-Wasser versetzt, ergab wieder reichliche Tribromphenol-Abscheidung, während die an einer anderen Portion angestellte Runge-Probe auf Anilin negativ ausfiel.

Der äther-unlösliche Anteil war bis auf unverbrauchtes  $(\text{NH}_4)\text{Br}$  in Chloroform völlig mit oranger Farbe löslich. Eingeengt, ergab diese Lösung mit absol. Äther eine reichliche krystalline Fällung, die, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bei  $136^\circ$  schmolz und somit mit dem von Fr. Hein beschriebenen Tetraphenylchrombromid identisch war.

##### 5. Nachweis des bei der abnormen Salzbildung auftretenden Wasserstoffs mit Methylenblau.

Wie schon erwähnt, wurden diese Versuche wegen der Luft-Empfindlichkeit des Leuko-methylenblaus und der Phenylchromsalze unter Stickstoff in zugeschmolzenen Schlenk-Gefäßen durchgeführt.

Für die orientierenden Versuche wurde ein technisches Methylenblau verwandt, das 16.4% Asche hinterließ und außer Zn auch noch etwas Fe, Ca und Mg enthielt<sup>28)</sup>. Bei den quantitativen Ansätzen gingen wir von reinem Farbstoff, Methylenblau B extra der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, der der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$  entsprach und nur 0.8% Rückstand ergab, aus. Bemerkenswert war es, daß bei Verwendung des reinen Farbstoffs die Entfärbung etwas länger dauerte. Vor Ansatz der Lösungen wurde der Farbstoff übrigens über Phosphorperoxyd im Vakuum konstant getrocknet.

Der Katalysator wurde in Anlehnung an Busch und Stöve<sup>29)</sup> bereitet. Das auf Calciumcarbonat bzw. einmal auf Bariumsulfat niedergeschlagene  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  wurde aber sofort mittels Formaldehyds zu Palladium reduziert. Dabei wurde die Formaldehyd-Menge so bemessen, daß kein Überschuß an Wasserstoff vorhanden sein konnte.

Für die Belichtungsversuche benutzten wir eine Osram-Nitral-Halbwattlampe (100 Kerzen), die von dem Schlenk-Gefäß, das in einem ca.

<sup>28)</sup> Das Doppelsalz  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} + \frac{1}{2}\text{ZnCl}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  verlangt 10.3% ZnO-Rückstand.

<sup>29)</sup> B. 49, 1063 [1916].

40° warmen Thermostaten horizontal geschüttelt wurde (überstehende Wasserschicht ca. 9 cm) etwa 15 cm entfernt war.

Zur Extraktion des Leuko-methylenblaus wurde das unter Stickstoff geöffnete Schlenk-Gefäß, dessen Inhalt sofort mit etwas reinem Äther<sup>30)</sup> überschichtet wurde, in einen Soxhlet-Aufsatz gebracht<sup>31)</sup>, der bereits mit einem Äther enthaltenden Kölbchen verbunden war. Durch einen seitlichen Ansatz wurde gleichzeitig Stickstoff in das Kölbchen eingeleitet. Auf das Schlenk-Gefäß setzten wir dann einen fast bis auf dessen Boden reichenden Trichter, durch den der im Rückflußkühler kondensierte Äther bis auf den Grund des Gefäßes floß, um dann durch die zu extrahierende Lösung nach oben zu perlen. Der Extrakt lief durch den seitlichen Ansatz des Schlenk-Gefäßes dauernd in den Soxhlet-Apparat, aus dem er schließlich in der bekannten Weise abgehebert wurde. Während der ganzen Extraktion, die zuerst fast 50 Stdn., später nach entsprechender Verbesserung ca. 35 Stdn. dauerte, ließen wir einen langsamen Stickstoffstrom durch die Apparatur streichen, der durch ein auf den Rückflußkühler aufgesetztes Sicherheits-Frittenventil nach Fr. Hein<sup>32)</sup> den Apparat verließ. Auf diese Weise konnte jeglicher Luft-Zutritt verhindert werden<sup>33)</sup>.

Zur Fällung des Tetraphenylchrom-Reinecke-Salzes<sup>34)</sup> wurde die Lösung des Tetraphenylchromchlorids nach der Äther-Behandlung zunächst filtriert und dann mit soviel Alkohol versetzt, bis sie davon ca. 80% enthielt. Alsdann wurde die Bestimmung wie früher ausgeführt.

Bemerkungen: Alle in der Tabelle auf S. 1162 aufgezählten Versuche wurden bis zur völligen Entfärbung des Methylenblaus durchgeführt.

Zu 3. Die abgewogene Base wurde mit gesättigter Kochsalz-Lösung in das Chlorid übergeführt und dieses durch Ausziehen mit Chloroform und Verdunsten des letzteren im Vakuum über Paraffinöl als kristallisiertes Salz isoliert. Nach Waschen mit Äther wurde in Wasser gelöst und diese Lösung mit Methylenblau und Katalysator zur Reaktion gebracht.

Zu 4. Vergleichsversuche zu 3, wobei das Chlorid aber nicht mit Hilfe von Chloroform und anschließender Vakuum-Behandlung, sondern nur durch Aussalzen mit gesättigter NaCl-Lösung gewonnen wurde. Die Mutterlauge entfärbte, in entsprechender Weise mit Katalysator und Methylenblau versetzt, dieses auch nach mehrwöchiger Schütteldauer nicht.

Zu 6. Dieser Versuch offenbart im Vergleich zu 8 die Nachteile langer Versuchsdauer, wie sie bei größeren Farbstoff-Zusätzen nötig wurde.

Zu 8. Gesamtvolum der Reaktions-Flüssigkeit 23.8 ccm. Analysiert wurden je 10 ccm.

Zu 10. Gesamtvolum der Reaktions-Flüssigkeit 26.0 ccm. Je 10 ccm analysiert.

Zu 11. Ohne Farbstoff! Zeigt, daß bei 1-tägiger Belichtung ca. 2% Tetraphenylchromchlorid zersetzt werden und somit der Verlust in Versuch 10 nicht durch das Methylenblau bedingt wird.

<sup>30)</sup> Durch Na vom Superoxyd befreit.

<sup>31)</sup> Hals und Ansatz des Schlenk-Gefäßes mußten hierfür kurz abgeschnitten werden. <sup>32)</sup> vergl. Ztschr. angew. Chem. **40**, 864 [1927].

<sup>33)</sup> War Katalysator zugegen, so hielt dieser stets einen erheblichen Anteil des Leukofarbstoffes fest (auch bei 72-stdg. Extraktionsdauer), und es war dann nötig, zur Bestimmung des Tetraphenylchromsalzes abgemessene Volumina der überstehenden, klaren und vom Leuko-methylenblau befreiten Lösung, deren Gesamtvolum markiert wurde, zu verwenden.

<sup>34)</sup> Fr. Hein und Meininger, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 114 [1925]. Bei der Nachprüfung ergaben 0.0526 g Base, die zunächst als Chlorid in Wasser gelöst worden war, 0.0680 g Reinecke-Salz, entspr. 100.3% d. Th.

| Nr. 343)  | Angewandte Base | Chlorid-Zusatz                                     | Methylenblau-<br><i>m</i> / <sub>300</sub> -Lsg. cem | Katalysator | Entfärbungs-<br>dauer | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Cr, [(SCN) <sub>4</sub> Cr<br>(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>39)</sup> |
|---|-----------------|--|--|-------------|-----------------------|--|
| 1   | 0.2 g           | 4.5 cem <i>n</i> / <sub>10</sub> -HCl              | 2 cem = 5% techn. <sup>35)</sup>                     | 1 g         | 4 Tage                | —  |
| 2   | 0.2 g           | 4.5 „ <i>n</i> / <sub>10</sub> -HCl                | 2 „ = 5% „   | —           | 7 „                   | —  |
| 3   | 0.2 g           | NaCl-Lösung<br>(gesättigt)                         | 2 „ = 5% „   | 0.5 g       | 18 „                  | —  |
| 4   | 0.2 g           | NaCl-Lösung<br>(gesättigt)                         | 2 „ = 5% „   | 0.5 g       | 9 „                   | —  |
| a) Quantitativ  |                 |  |  |             |                       |  |
| 6   | 0.1053 g        | 4 cem <i>n</i> / <sub>10</sub> -NH <sub>4</sub> Cl | 5 cem = 25% rein                                     | —           | 110 „                 | 0.1172 g = 86.4%   |
| 8   | 0.0526 g        | 2 „ <i>n</i> / <sub>10</sub> -NH <sub>4</sub> Cl   | 1 „ = 10% techn.                                     | 0.5 g       | 39 „                  | 0.0276 g = 66.9%<br>0.0284 g = 99.7%   |
| b) Quantitativ  |                 |  |  |             |                       |  |
| c) Mit Belichtung (quantitativ)                                     |                 |  |  |             |                       |  |
| 10  | 0.0526 g        | 2 „ <i>n</i> / <sub>10</sub> -NH <sub>4</sub> Cl   | 1 cem = 10% techn.                                   | 0.5 g       | 22 Stdn.              | 0.0250 g = 93.8%<br>0.0256 g = 98.1%   |
| 11  | 0.0526 g        | 2 „ <i>n</i> / <sub>10</sub> -NH <sub>4</sub> Cl   | —  | 0.5 g       | 23 „                  | 0.0664 g = 97.9%   |
| 12  | —               | 2 „ <i>n</i> / <sub>10</sub> -NH <sub>4</sub> Cl   | 1 „ rein   | 0.5 g       | 18 Tage               | —  |
| 15  | 0.1053 g        | 4 „ <i>n</i> / <sub>10</sub> -NH <sub>4</sub> Cl   | 4 „ = 20% rein                                       | 1.0 g       | 132 Stdn.             | 0.0561 g = 91.8%<br>0.0556 g = 91.0%   |
| 16  | 0.0526 g        | 2 „ <i>n</i> / <sub>10</sub> -NH <sub>4</sub> Cl   | 2 „ = 20% „  | 0.5 g       | 60 „                  | 0.0203 g = 91.2%<br>0.0194 g = 80.0%   |
| 17  | 0.0526 g        | 2 „ <i>n</i> / <sub>10</sub> -NH <sub>4</sub> Cl   | —  | 0.5 g       | 60 „                  | —  |
| d) mit Lichtfilter (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) |                 |  |  |             |                       |  |
| 13  | 0.0526 g        | 2 „ <i>n</i> / <sub>10</sub> -NH <sub>4</sub> Cl   | 2 cem = 20% rein                                     | 0.5 g       | 31 Tage               | 0.0519 g = 90.4%   |

<sup>343)</sup> Nummern des Versuchsprotokolls.

<sup>35)</sup> In % der der angewandten Base äquivalenten Methylenblau-Menge

<sup>39)</sup> Die % beziehen sich wieder auf den theoretischen Wert.

Zu 12. Diente zur Feststellung der Lichtwirkung auf den Farbstoff; vergl. unten.

Zu 15. Hier fungierte BaSO<sub>4</sub> als Katalysator-Träger. Inhalt 22.2 ccm, je 10 ccm analysiert.

Zu 16. Inhalt 30.5 ccm. Analysiert 10 ccm. Dieser Versuch zeigt ebenso wie 15, daß weitergehende Dehydrierung durch längere Belichtung nicht ohne größere Verluste an Tetraphenylchromsalz (fast 9%) zu erreichen ist.

Zu 17. Inhalt 28.0 ccm; je 10 ccm analysiert. Lehrt im Vergleich zu 16, daß bei längerer Belichtung ohne Farbstoff noch erheblich mehr Tetraphenylchromsalz zersetzt wird, dieser also eine Schutzwirkung ausübt.

Zu 13. Inhalt 23.6 ccm; analysiert 20 ccm. Die als Lichtfilter dienende K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung war 1/20-molar und wurde in 2 cm dicker Schicht angewandt. Die Versuchsdauer wurde dadurch auf über das 10-fache verlängert (vergl. z. B. 16).

Zur exakten Messung des durch die Dehydrierung verbrauchten Methylenblaus wurde folgendermaßen verfahren: In mit 2 Hälsen und einem seitlichen Ansatz versehenen Schlenk-Gefäßen von ca. 75 ccm Inhalt wurden je 0.1 g Base mit 4 ccm n/10-NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 20 ccm m/200-Methylenblau-Lösung ohne Katalysator bei ca. 40° unter Belichtung (Lampen-Abstand hier ca. 10 cm, davon 2 cm Thermostat-Wasserschicht) 3 Tage geschüttelt. Alsdann wurden in die wie oben unter Stickstoff geöffneten Gefäße nach Überschichten des Inhalts mit Äther je 3 ccm konz. Ammoniak und 8 ccm n.-Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung gefüllt und hierauf das unveränderte, überschüssige Methylenblau mit Ferro-ammonium-sulfat (n/10) titriert<sup>37)</sup>. Dabei wurde durch den seitlichen Ansatz Stickstoff eingeleitet, während durch den mittleren Hals der verlängerte Büretten-Hahn ins Innere des Gefäßes geführt werden konnte. Die neue 3. Öffnung ermöglichte gleichzeitig, mit Hilfe eines Glasstabes den Inhalt beim Titrieren kräftig durchzurühren. Es war zweckmäßig, das Reaktionsgefäß während der Titration durch Einstellen in warmes Wasser auf 35–40° zu erwärmen.

Zur Ermittlung des ausschließlich durch die Belichtung zersetzten Methylenblaus wurden unter genau gleichen Bedingungen und unter gleicher Dimensionierung der Ansätze Vergleichs-Versuche angestellt, bei welchen nur die Base weggelassen wurde.

Gef. 7.5% Verschleiß. Gesamtverbrauch 40.0 bzw. 40.5%, somit für Dehydrierung 32.5 bzw. 33.0%.

Versuche, bei denen zwecks Erzielung größerer Mengen dehydrierten Tetraphenylchromchlorids bis 8 Schlenk-Gefäße nebeneinander auf dem Horizontalschlitten belichtet wurden, erwiesen die starke Abhängigkeit der Umsetzung vom Abstand der Lichtquelle.

Als Beispiel sei folgende Versuchsreihe angeführt:

| Nr. des Gefäßes <sup>38)</sup> | 1                        | 2   | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |      |
|--------------------------------|--------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| Methylenblau-Verbrauch in %    | { Gesamt-                | 7.0 | 21.5 | 31.0 | 40.0 | 40.5 | 33.0 | 21.0 | 17.5 |
|                                | { korrig. <sup>39)</sup> | 5.7 | 17.5 | 25.2 | 32.5 | 32.9 | 26.8 | 17.1 | 14.2 |

Das Mittel aus den korrigierten Werten liefert den dehydrierten Anteil des gesamten, über alle Reaktionsgefäße verteilten Tetraphenylchromchlorids: 21.5%.

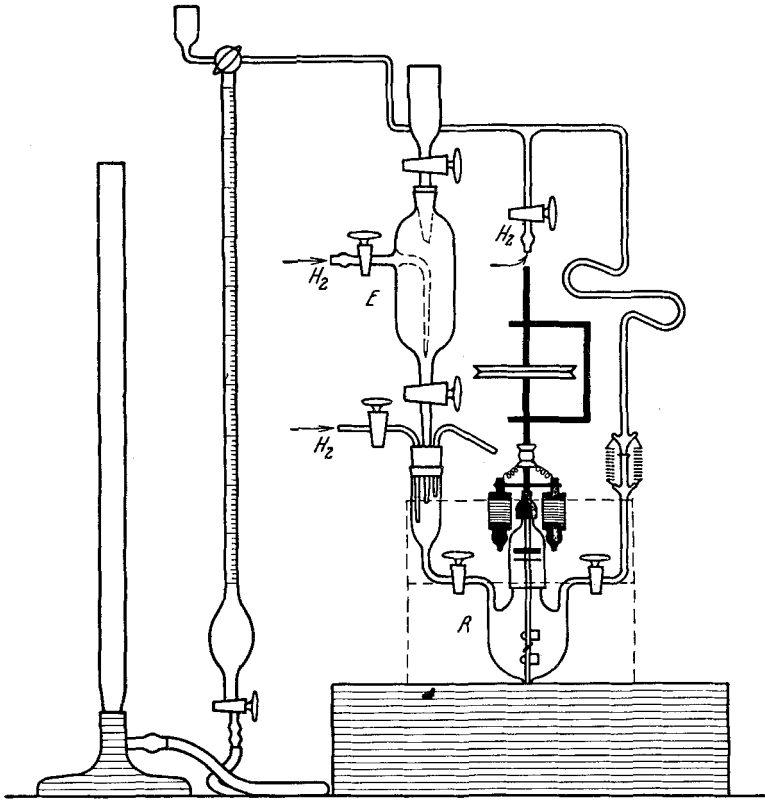
<sup>37)</sup> Diese Lösung wurde unter N<sub>2</sub> aufbewahrt und kam auch bei der Entnahme nur mit diesem in Berührung. Der Titer blieb dementsprechend wochenlang konstant.

<sup>38)</sup> Die Gefäße sind in der gleichen Reihenfolge aufgeführt, in der sie nebeneinander der Belichtung ausgesetzt wurden. Gefäß 4 und 5 waren der Lampe am nächsten.

<sup>39)</sup> Bei der Berechnung des dehydrierten Methylenblaus wurde vorausgesetzt, daß der photolytisch zersetzte Anteil des Farbstoffs im gleichen Verhältnis wie der Gesamtverbrauch mit dem Abstand von der Lichtquelle variiert (bei zentraler Lage zersetzter Anteil 7.5%, s. oben).

## 6. Anlagerung von Wasserstoff an Tetraphenylchromsalze.

Apparatur: Die ersten Versuche wurden mit der üblichen Hydrier-Anordnung durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente eine Schüttel-Ente von ca. 300 ccm Inhalt<sup>40)</sup>, deren einer Ansatz wie sonst durch einen etwa 20 cm langen Gummischlauch beweglich mit dem H<sub>2</sub>-Generator bzw. der Meßbürette verbunden wurde, während der andere — etwas erweitert — mit dem Entlüftungs-Aufsatz E (s. Fig.) verschlossen werden konnte.



An dem Federschliff müssen die unteren Hähchen nach unten gerichtet sein.

Ein etwas weiterer, zentrischer Aufsatz mit Schliffkappe ermöglichte das Einbringen des Katalysators. In der Bunte-Czäko-Bürette wurde Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwandt. Der Wasserstoff wurde aus forensischem Zink und reiner Salzsäure entwickelt, mit Kalilauge, neutraler KMnO<sub>4</sub>-Lösung und AgNO<sub>3</sub>-Lösung gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Die Tetraphenylchromjodid-Lösung wurde im Entlüfter (Hahn-Vorstoß), der wie gesagt luftdicht mit der Ente verbunden werden konnte und dessen capillar verjüngtes Einleitungsrohr fast bis auf den Boden reichte, mit Wasserstoff durchspült und dann, ohne wieder mit der Luft in Berührung zu kommen, in die Ente gesaugt.

Da die Voraussetzung dieser Anordnung — gute Konstanz der Raumtemperatur — nur schwer zu erfüllen war und dadurch die Sicherheit und

<sup>40)</sup> Die relativ geringe Löslichkeit des (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cr.J bedingte große Lösungsvolumina.

Reproduzierbarkeit der Resultate — Volumdifferenzen von wenigen ccm — wesentlich beeinträchtigt wurden, gingen wir wie erwähnt bei den weiteren Versuchen, bei denen der besseren Löslichkeit halber auch ausschließlich das Tetraphenylchromchlorid benutzt wurde, zu einer besonderen Apparatur über, die nicht nur auf  $1/10^0$  temperatur-konstant gehalten werden konnte, sondern auch zwischen Reaktionsgefäß und Meßbürette frei von jeder Art von Gummiverbindung war (Fig.). An die Stelle der Schüttel-Ente trat ein kegelförmiges Rührgefäß R mit Schliffaufsatz, dessen Boden ebenso wie die Schliffkappe zu kleinen Vertiefungen aufgeblasen waren, die einem gläsernen Rührer als Führungen dienten. Am unteren Drittel des Rührers befanden sich in passender Anordnung 3 Flügelpaare, während im oberen Drittel ein beiderseitig zugeschmolzenes Glasrohr, das mit Eisenstiften dicht gefüllt war, den Rührer in horizontaler Richtung durchquerte. Mit Hilfe eines Elektromagneten, der, durch einen kleinen Motor gedreht, in der aus der Fig. ersichtlichen Weise um die Kappe des Gefäßes rotierte, konnte der Rührer in schnelle Bewegung versetzt werden. Zu beiden Seiten der Schliffkappe befanden sich wie bei der Ente Ansatzrohre mit Hähnen, von denen das eine durch Federschliff an die Bürette angeschlossen wurde, während das andere wieder fest mit dem Entlüfter verbunden war. Die Bürette war in  $1/50$  ccm geteilt und faßte im graduierten Teil 10 ccm. Das Reaktionsgefäß stand bis zu den Hähnen in Wasser von Zimmer-Temperatur.

Katalysator: Dieser wurde wieder nach Busch und Stöve<sup>41)</sup> hergestellt, nur wurde als Trägersubstanz Magnesiumoxyd an Stelle von Calciumcarbonat genommen. Für jeden Versuch wurde 1 g dieses an Palladium 1-proz. Katalysators verwandt.

a) Hydrierung des Tetraphenylchromjodids: Das Jodid wurde wie früher aus Base und Kaliumjodid bereitet und nach Umkrystallisieren aus Chloroform über Chlorcalcium im Vakuum aufbewahrt. Zu den Versuchen wurde das Salz bei 55–60° im Hochvakuum behandelt. Völlige Gewichtskonstanz konnte streng genommen hierbei auch nach 40 Stdn. nicht erreicht werden. Der Abbau wurde daher beendet, wenn die Gewichtsabnahme je g weniger als 1 mg betrug. Diese Präparate wurden dann bei ca. 40° in Äthylalkohol gelöst.

Vor Beginn der Hydrierung wurde zunächst der Katalysator (1 g) in der üblichen Weise im Reaktionsgefäß reduziert. Alsdann wurden 10 ccm Alkohol eingesaugt und darauf geschüttelt, bis keine Volumänderung mehr zu beobachten war. Der Katalysator war dann völlig reduziert und mit Wasserstoff gesättigt. Hierauf wurde der Entlüfter auf die Ente gedichtet und die Jodid-Lösung darin mindestens 5 Stdn. mit Wasserstoff durchgespült. Die so an Wasserstoff gesättigte, völlig luft-freie Lösung wurde in den ebenfalls mit Wasserstoff gefüllten Ansatz-Trichter der Ente gelassen und von dort in diese eingesaugt. Alsdann wurde bis zur Volumkonstanz geschüttelt<sup>42)</sup>.

0.2559 g Jodid in 90 ccm  $C_2H_6O$  bei 20° und 743 mm: 1.1, reduz. 1.0 ccm, entspr. 17.0 %. — 0.1840 g Jodid (6 Stdn. Hochvakuum) in 200 ccm  $C_2H_6O$  bei 15° und 753 mm: 0.7, reduz. 0.66 ccm, entspr. 15.5 %. — 0.2698 g Jodid (25 Stdn. Hochvakuum) in 150 ccm  $C_2H_6O$  bei 24° und 755 mm: 1.25, reduz. 1.15 ccm, entspr. 18.6 %.

<sup>41)</sup> B. 49, 1063 [1916].

<sup>42)</sup> Durch Blindversuche wurde festgestellt, daß gleiche Mengen Alkohol in Gegenwart von Katalysator unter den gleichen Bedingungen und bei gleicher Vorbehandlung (Sättigung mit  $H_2$  im Entlüfter) keinen  $H_2$  absorbierten.

Eine derartige, mit Wasserstoff behandelte, äthylalkoholische Lösung von 0.0683 g Jodid wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators im Vakuum über konz. Schwefelsäure vom Alkohol befreit. Rückstand 0.0686 g. Eine entspr. Lösung von 0.1377 g Jodid ergab mit Phenylchrom-Reineckesalz 0.1691 g  $\text{NH}_4[(\text{SCN})_4\text{Cr}(\text{NH}_3)_2]$ , entspr. 88.3%, während nicht mit Wasserstoff behandeltes Jodid unter sonst analogen Bedingungen 88.4% lieferte<sup>43)</sup>.

b) Hydrierung des Tetraphenylchromchlorids: Ein Blindversuch ergab zunächst, daß 100 ccm Alkohol, die im Entlüfter der neuen Rührapparatur 5 Stdn. mit Wasserstoff durchspült worden waren, beim Rühren in Gegenwart des Katalysators innerhalb insgesamt 67 Min. nicht  $\frac{1}{100}$  ccm Wasserstoff aufgenommen hatten.

Versuch 1: Frisch aus Pentaphenylchromhydroxyd bereitetes Chlorid<sup>44)</sup> wurde 5 Stdn. im Hochvakuum<sup>45)</sup> auf 40° erwärmt und war dann gewichtskonstant. Es wurden hiervon 0.7184 g in 100 ccm Alkohol angewandt. Entlüftung 5 Stdn. Nach 112 Min. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. 2.6 ccm bei 16.9° und 751 mm (korr.). Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung des Gesamtvolums (250 ccm) und der Alkohol-Tension<sup>46)</sup> bei 16.9° ~ 36.6 mm ein  $\text{H}_2$ -Verbrauch von 2.3 ccm reduz., entspr. 11.3% der Theorie.

Versuch 2: Wurde mit einem Chlorid durchgeführt, das nie mit Chloroform in Berührung gekommen war. Zur Darstellung wurde die Base im Schütteltrichter mit verd. NaCl-Lösung aufgeschlämmt und dann so lange mit Äther behandelt, bis dieser phenol-frei abließ. Alsdann wurde die klar filtrierte Lösung im Vakuum vom Äther befreit, das dabei bereits als Trübung ausgeschiedene Salz durch Einstellen in Wasser von 45° wieder gelöst und hierauf noch in der Wärme gesättigte NaCl-Lösung zugegeben. Beim Kühlen mit Eis entstand zunächst eine voluminöse, trübe Abscheidung, die bei lebhaftem Rühren bald in ein dunkelorangees Krystallmehl überging. Nach dem Abfiltrieren wurde über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet und dann 3-mal mit Äther gewaschen. Das Produkt verlor über konz. Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht. Im Hochvakuum wurde nach 6 Stdn. bei 40° Gewichtskonstanz erreicht, ohne daß Geruch nach Diphenyl auftrat. Bei der Lösung in Alkohol wurde die unlösliche NaCl-Verunreinigung zurückgewogen.

Angewandt 1.0131 g Subst. in 100 ccm Alkohol. 5 Stdn. Entlüftung. Nach 97 Min.  $\text{H}_2$ -Aufnahme beendet. 2.7 ccm bei 19.0° und 766.3 mm (korr.). Alkohol-Tension bei 19.0° ~ 41.5 mm, somit reduz. 2.4 ccm  $\text{H}_2$  ~ 8.4% der Theorie.

Versuch 3: Tetraphenylchromchlorid, das nach dem S. 1163 geschilderten Verfahren mit Methyleneblau behandelt und dabei zu rund 21% dehydriert worden war, wurde nach Extraktion des Leuko-methyleneblaus<sup>47)</sup> in der üblichen Weise mit Kochsalz ausgesalzen, in Chloroform aufgenommen und daraus nach genügendem Einengen mit Äther gefällt. Getrocknet und von Chloroform befreit im Wasserpumpen-Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  und Paraffin. Verwandt wurden 0.5328 g in 100 ccm Alkohol.  $\text{H}_2$ -Aufnahme nach 167 Min. beendet. 3.89 ccm bei 19.5° und 748.4 mm (korr.). Alkohol-Tension bei 19.5° ~ 42.7 mm, somit reduz. 3.4 ccm  $\text{H}_2$  ~ 21.8% der Theorie.

<sup>43)</sup> vergl. O. Schwartzkopff, Dissertat., Leipzig 1922, S. 54.

<sup>44)</sup> *ibid.* S. 43; vergl. auch B. 57, 13 [1924].

<sup>45)</sup> Bis zum Ausbleiben des Kathodenlichtes!

<sup>46)</sup> Hier und auch weiterhin sind die Alkohol-Tensionen den Tabellen Landolt-Börnsteins (6. Aufl.) entnommen bzw. aus den dortigen Daten graphisch interpoliert.

<sup>47)</sup> vergl. S. 1161. Bei diesen Großversuchen wurden Soxhlet-Apparate mit Schliffen benutzt. Als ausgezeichnetes Dichtungsmittel beim Arbeiten mit siedendem Äther erwies sich Phosphorpentoxyd. Es war so möglich, bei elektrischer Beheizung (Heizplatte) die Extraktion über Nacht gehen zu lassen.



Versuch 4: Das Chlorid wurde wie im Versuch 3 mit Methylenblau dehydriert und dann wie dort isoliert. Der dehydrierte Anteil wurde hier genau gleich 21.5% ermittelt. Angewandt 1.1245 g Sbst. in 100 ccm Alkohol. Das Salz schmolz im auf 110° vorgewärmten Bade bei 118° (unkorr.). Seiner besonderen Bedeutung halber sei dieser Versuch ausführlicher mitgeteilt.

| Rührdauer<br>in Min. | H <sub>2</sub> -Aufnahme<br>in ccm | Temp. | Druck    |
|----------------------|------------------------------------|-------|----------|
| 0                    | 0.00                               | 20.3° | 753.8 mm |
| 2                    | 0.82                               | 20.3° | 753.8 „  |
| 5                    | 2.63                               | 20.3° | 753.8 „  |
| 10                   | 4.79                               | 20.3° | 753.8 „  |
| 10                   | 6.60                               | 20.3° | 753.8 „  |
| 20                   | 7.44                               | 20.3° | 753.8 „  |
| 30                   | 7.94                               | 20.3° | 753.8 „  |
| 30                   | 7.92                               | 20.3° | 753.8 „  |

Alkohol-Tension bei 20.3° ~ 44.8 mm, somit reduz. 6.8 ccm ~ 21.4% der Theorie.

Versuch 5: Das im Versuch 4 hydrierte Salz wurde nach dem Abdunsten des Alkohols über konz. Schwefelsäure in Wasser gelöst, mit gesättigter NaCl-Lösung wieder ausgeschieden, nach dem Abfiltrieren erneut in Chloroform gelöst und hieraus mit Äther gefällt. Das krystalline Salz wurde 8 Stdn. im Hochvakuum auf 45° erwärmt. Dabei wurde nach 6 Stdn. schwacher Diphenyl-Geruch wahrnehmbar, doch war nach weiteren 2 Stdn. gleicher Behandlung das Gewicht unverändert. Schmp. 121.5°, unkor. (Vorwärmung des Bades 110°).

0.6045 g Sbst. in 100 ccm C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. H<sub>2</sub>-Aufnahme nach 92 Min. beendet. 2.1 ccm bei 19.3° und 748.5 mm (korr.). Alkohol-Tension bei 19.3° ~ 42.2 mm, somit reduz. 1.8 ccm H<sub>2</sub> ~ 10.5% der Theorie.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeiten auch hier bestens gedankt.

### 178. F. Arndt:

#### Zur Frage der Tautomerie von *o*-Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 15. März 1929.)

Gegen die interessante Hypothese von I. Tanasescu<sup>1)</sup>, nach welcher *o*-Nitro-benzaldehyd in einem Tautomerie-Gleichgewicht I ⇌ II auftreten soll, wurde von mir<sup>2)</sup> eine Reihe von Einwänden geltend gemacht, die diese Hypothese als nicht haltbar erscheinen lassen. Tanasescu hat darauf mit zwei Abhandlungen<sup>3)</sup> erwidert. Da diese Abhandlungen auch für Stoffe und Reaktionen, die von mir beschrieben wurden, eine andere Auffassung als die meine vertreten und außerdem eine Reihe von Miß-

<sup>1)</sup> I. Tanasescu, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1497 [1927].

<sup>2)</sup> F. Arndt, B. **61**, 1125 [1928].

<sup>3)</sup> I. Tanasescu, Bull. Soc. chim. France [4] **44**, 1117, 1264 [1928].