

kann ein derartiger Übergang durch unsere starren Formeln nicht ausgedrückt werden.

Es muß fraglich erscheinen, ob auf Grund unserer heutigen chemischen Vorstellungen alle feststehenden Tatsachen überhaupt jemals von einem einheitlichen Standpunkt aus erklärt werden können. Die Absorptionspektren werden jedoch sicherlich für eine Anzahl von Problemen noch Klärung bringen. Die Ausarbeitung weiterer Absorptionskurven, die nach einer für Vergleichszwecke geeigneten Methode herzustellen sind, ist daher sehr erwünscht.

Kula (Jugoslavien), im September 1927.

420. Fr. Hein und Fr. Pintus: Weiterer Beitrag zur Umsetzung von komplexen Chromsalzen mit Phenylmagnesiumbromid.

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

(Eingegangen am 6. September 1927.)

Vor kurzem konnten wir über Untersuchungen berichten, die eine deutliche Abhängigkeit der Bildung von Phenylchromverbindungen von der Konstitution der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids unterworfenen komplexen Chromsalze erkennen ließen¹⁾. Der Befund war, daß nur Komplexe, die mindestens 3 Halogenatome in direkter Bindung enthielten, die Entstehung der für die echten metallorganischen Verbindungen typischen Bindung Me—C zuließen, während alle anderen Komplexsalze, insbesondere die vom Luteo-Typ, sich völlig passiv in dieser Beziehung verhielten. Unser seinerzeit mitgeteiltes Material enthielt nun für den gewissermaßen positiven Fall der Bildung von Organochromderivaten aus einem Komplex bekannter Konstitution nur ein Beispiel, nämlich die Reaktion mit Tripyridin-chromchlorid. Wir hatten daher das Bedürfnis, unsere Unterlagen in dieser Richtung zu vervollständigen, und untersuchten daher noch das Verhalten einiger anderer nicht-elektrolytischer Chromkomplexe, nämlich des Trichloro-trialkohol-chroms (I), des Trichloro-trithioharnstoff-chroms (II), und des Tribromo-tripyridin-chroms (III) gegenüber Phenylmagnesiumbromid. Dabei ergab sich nun ganz in Übereinstimmung mit der von uns seinerzeit bemerkten Regelmäßigkeit, daß alle diese Komplexe, die entsprechend ihrer Nicht-elektrolyt-Natur das gesamte Halogen in direkter, nicht-ionogener Bindung enthalten, sich mit dem Grignard-Reagens unter Bildung von Organochromverbindungen umsetzen.



Am lebhaftesten reagierte das Alkoholat, das zugleich die relativ beste Ausbeute lieferte, am langsamsten das Tri-thioharnstoff-chromchlorid. Das Tripyridin-chrombromid, das wir in Anlehnung an die Pfeiffersche Vorschrift für die Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung aus wasserfreiem Chrombromid und Pyridin präparieren konnten, setzte sich ebenso leicht wie das Tripyridin-chromchlorid und unter völlig analogen Erscheinungen

¹⁾ B. 60, 679 [1927].

um. In allen drei Fällen entstanden wiederum ganz vorwiegend Gemische der orangeroten Organochromverbindungen, die nach unseren früheren Untersuchungen²⁾ als Halogensalze des Tri-, Tetra- und Pentaphenylchromhydroxydes aufzufassen sind, und durch ihre charakteristischen Reaktionen und Löslichkeits-Verhältnisse identifiziert werden konnten.

Beschreibung der Versuche.

I. Trichloro-trialkohol-chrom.

Das Alkoholat wurde nach I. Koppe³⁾ durch Erhitzen von fein gepulvertem, sublimiertem Chrom(III)-chlorid in Gegenwart von etwas Chromochlorid mit überschüssigem absolutem Alkohol hergestellt. Die filtrierte, oliv-violette Lösung wurde beim Eindunsten im Vakuum über konz. Schwefelsäure zunächst zähflüssig und braunviolett, schied dann aber reichlich einen kristallinen Niederschlag aus, der nach mehreren Tagen erst völlig frei von anhaftendem Alkohol war. Umgesetzt wurden 15 g $[(C_2H_5OH)_3CrCl_3]$, entspr. 8 g $CrCl_3$, mit einer überschüssigen Grignard-Lösung aus 8.5 g Mg, 55 g $C_6H_5\cdot Br$ und 100 ccm Äther. Wegen der explosions-artigen Heftigkeit durfte das in absolutem Äther breiig suspendierte Alkoholat nur in kleinen Portionen eingetragen werden, wobei trotz Eis-Kochsalz-Kühlung stets Knattern und starkes Zischen auftrat. Nach Stehen über Nacht (in Eiswasser) war die über dem üblichen schwarzbraunen Bodensatz befindliche Äther-Schicht verhältnismäßig hell und grünlich gefärbt, nach allem ein Zeichen, daß die eigentliche Reaktion durchaus beendet war. Die übliche Aufarbeitung des Gemisches nach Behandlung mit 11 ccm konz. Schwefelsäure und 150 g Eis ergab eine Ausbeute von 1.2 g Rohbromid.

II. Tri-thioharnstoff-chromchlorid. Darstellung nach Pfeiffer⁴⁾ aus Chromchlorid-Hydrat und Thioharnstoff (Molverhältnis 1 : 4), indem die wäßrige Lösung auf dem Wasserbade scharf eingedampft und der mit wenig Wasser zu einem dicken Brei verrührte Rückstand auf Ton abgepreßt wurde. Nach Entfernung des überschüssigen Thioharnstoffs durch Waschen mit 50-proz. Alkohol hinterblieb das Tri-thioharnstoff-chromchlorid als rotbraunes Pulver, das über Schwefelsäure getrocknet wurde. 9.5 g dieses Präparates (entspr. 5 g $CrCl_3$) wurden, in absolutem Äther suspendiert, zu einer Grignard-Lösung aus 12 g Mg, 75 g $C_6H_5\cdot Br$ und 150 ccm Äther gefügt. Die Umsetzung erfolgte, wie gesagt, äußerst langsam, aus welchem Grunde die Reaktionslösung erst im Laufe der folgenden Tage sich allmählich in der üblichen Weise schwarzbraun färbte. Das währenddessen zusammenbackende Salz mußte öfters zerteilt werden. Erst nach einer Woche zeigte beginnende Aufhellung der Lösung das Ende der Reaktion an. Aufarbeitung durch Aufgießen auf eine Mischung von 15 ccm konz. Schwefelsäure und 250 g Eis und Extraktion der Organochromverbindungen mit Chloroform ergab eine Ausbeute von 0.4 g Rohbromid.

III. Tribromo-triptyridin-chrom⁵⁾. Wasser-freies Chrom(III)-bromid, das von der Darstellung her noch mit Chromobromid durchsetzt war, wurde mit überschüssigem, über Ätzkali getrocknetem Pyridin längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, der Extrakt heiß filtriert und hierauf bis

²⁾ vergl. B. 54, 1905, 2708, 2727 [1921].

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 28, 461 [1901].

⁴⁾ B. 36, 1928 [1903].

⁵⁾ vergl. hierzu P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. Chem. 24, 278.

über die Hälfte eingeengt. Beim Abkühlen und Stehen schieden sich schön dunkelgrüne Krystallchen aus, die abgesaugt, mit wenig Pyridin gewaschen und kurz über Schwefelsäure, länger über Chlorcalcium getrocknet wurden. Mutterlauge und abdestilliertes Pyridin dienten erneut zur Extraktion des reichlichen Rückstandes.

Zur Analyse wurde eine Probe mehrmals im Tiegel mit Ammoniak abgedampft und dann bis zur Gewichtskonstanz verglüht. 0.3305 g lufttrockne Substanz hinterließen 0.0486 g Cr₂O₃; ber. Cr 9.83 %, gef. Cr 10.06 %.

Von diesem Präparat wurden 6.7 g (entspr. 2 g CrCl₃) mit einer Grignard-Lösung aus 1.2 g Mg, 8 g C₆H₅.Br und 50 ccm Äther umgesetzt. In schneller Reaktion färbte sich hierbei unter vorübergehender Bildung einer violetten Zone die Lösung wie sonst schwarzbraun, während das Salz teilweise in eine zäh-klebrige Masse überging, die in viertelständlichen Pausen aufgelockert wurde. Nach Stehen über Nacht unter Eiskühlung war die Reaktion beendet. Beim Behandeln mit 1.5 ccm konz. Schwefelsäure und 45 g Eis färbte sich die ätherische Schicht nur allmählich hellbraun, und erst auf Zusatz von Jodkalium wurden die Organochromverbindungen praktisch vollständig vom Äther emulgiert. Hieraus wurden sie nach Ablassen der wäßrigen Schicht mit Kieselgur niedergeschlagen und diese nach Abfiltrieren, ebenso wie die wäßrige Lösung, mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Aus den Chloroform-Extrakten wurde das „Rohjodid“ wie früher isoliert. Ausbeute 0.3 g überwiegend alkohol-lösliches Salz.

Alle diese Präparate waren dadurch charakterisiert, daß sie zum größeren Teil in Alkohol mit rotbrauner, der eventuelle Rest zum Teil in Chloroform mit olivbrauner Farbe löslich waren. Die Alkohol-Lösungen ergaben typische Fällungen mit Quecksilberchlorid oder Reinecke-Salz bzw. Silbernitrat. Trocken erhitzt, zersetzen sie sich unter Abgabe von organischer Substanz (Diphenyl) und Hinterlassung von Chromoxyd.

421. S. Danilow: Isomerisation der Oxy-aldehyde, I.: Umwandlung von Diphenyl-glykolaldehyd in Benzoin¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität zu Leningrad.]

(Ringegangen am 31. August 1927.)

Die isomeren Umwandlungen von Aldehyd- zu Keton-Gruppierungen, die bei Aldehyden festgestellt wurden²⁾, sollten auch bei verschiedenen Aldehyd-Derivaten mit gemischten Funktionen zu beobachten sein. Diese Isomerisierbarkeit der Aldehyde zu Ketonen steht in Zusammenhang mit der bekannten gegenseitigen Umwandlung³⁾ in der Reihe von Hexosen und Triosen (in alkalischen Medien). Ferner entsteht beim Erhitzen des dimeren

¹⁾ S. Danilow, Protokoll d. Sitzung d. Russ. phys.-chem. Ges. vom 3. März 1927.

²⁾ S. Danilow und E. Venus-Danilowa, B. **60**, 1050 [1927] und frühere Mitteilungen.

³⁾ Lobry de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pay-Bas **14**, 203 [1895], **15**, 92 [1896], **16**, 257, 262, 274, 282 [1897], **19**, 9 [1900]; B. **28**, 3078 [1895]. — E. Fischer und Tafel, B. **20**, 1092, 2566. 3384 [1887]. — Schmitz, B. **46**, 2327 [1913]. — Wohl und Neuberg, B. **33**, 3099 [1900]. — Siehe auch Neef, A. **335**, 266; Ewans, Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 1770 [1913].