

Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin.

0.1241 g Sbst.: 0.1887 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 20.3 ccm N (17°, 737 mm).

C₈H₁₄O₄N₄. Ber. C 41.74, H 6.10, N 24.35.

Gef. » 41.47, » 6.12, » 24.52.

538. Hartwig Franzen und O. von Mayer: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf complexe Kobaltsalze.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 8. October 1906.)

Erwärmt man complexe Kobaltsalze längere Zeit mit verdünntem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade, so entweicht Ammoniak, und es entstehen Kobaltsalze, die zwei oder drei Moleküle Hydrazin im Molekül enthalten. So entsteht z. B. aus dem Chloropentamminkobaltichlorid, [ClCo(NH₃)₅]Cl₂, das Kobaltochlorididihydrazin, CoCl₂(N₂H₄)₂.

Dasselbe Salz entsteht aus dem Hexamminkobaltichlorid,



und aus dem Aquopentamminkobaltichlorid [(H₂O)Co(NH₃)₅]Cl₃. Analoge Salze wurden aus dem Bromid, Oxalat etc. erhalten. Lässt man dagegen auf complexe Kobalt-Sulfate oder -Nitrats verdünntes Hydrazinhydrat einwirken, so erhält man Salze mit drei Molekülen Hydrazin. So entsteht z. B. aus Kobaltipentamminsulfat das Kobaltosulfat-trihydrazin, CoSO₄(N₂H₄)₃. Auf etwas andere Weise können analoge Nickelsalze gewonnen werden.

Kobaltochlorid-dihydrazin, CoCl₂(N₂H₄)₂.

I. Darstellung aus Chloropentamminchlorid.

10 g Chloropentamminchlorid werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit eingeschlifffem Steigrohr mit 20 g 50-procentigem Hydrazinhydrat übergossen und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Schon beim gelinden Erwärmen beginnt heftige Ammoniakentwicklung, die bei unvorsichtigem Erhitzen sich leicht so weit steigern kann, dass die ganze Masse überschäumt. Ist die Hauptreaction beendet, so wird noch 1/2 Sde. unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt, dann abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.6588 g Sbst.: 0.5324 g CoSO₄. — 1.0028 g Sbst.: 1.4691 g AgCl. — 0.1430 g Sbst.: 36.4 ccm N (15°, 749 mm).

CoH₈N₄Cl₂. Ber. Co 30.39, N 28.93, Cl 36.53.

Gef. » 30.60, » 29.23, » 36.53.

II. Darstellung aus Chloro-aquo-pentammin-chlorid.

20 g Rosekobaltchlorid werden mit 60 ccm 50-procentigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung erhitzt. Dann wird abgesaugt, gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 14.5 g = 100 pCt. der Theorie.

0.4971 g Sbst.: 0.3993 g CoSO_4 .

Ber. Co 30.39. Gef. Co 30.56.

III. Darstellung aus Hexammin-kobaltchlorid.

3.2 g Luteokobaltchlorid werden mit 10 ccm 50-procentigem Hydrazinhydrat übergossen und 2 Stdn. lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Luteochlorid geht zuerst zum Theil mit brauner Farbe in Lösung, verwandelt sich aber allmählich unter Entweichen von Ammoniak in das rothe Kobaltchloriddihydrazin. Nach Beendigung der Reaction wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2.3 g = 100 pCt. der Theorie.

0.4994 g Sbst.: 0.4014 g CoSO_4 .

Ber. Co 30.39. Gef. Co 30.58.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Kobaltochloriddihydrazin ist ein feines, rosenrothes Pulver. Es ist in kaltem Wasser vollkommen unlöslich, zersetzt sich aber beim Kochen mit Wasser zu einem grünen Pulver. Es ist leicht löslich in verdünnten Säuren und in Ammoniak. Erhitzt man das Salz in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre, so entweicht Hydrazin resp. dessen Zersetzungsproducte, und Kobaltochlorid bleibt zurück.

Kobaltobromid-dihydrazin, $\text{CoBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

5 g Bromopentamminbromid werden mit 20 ccm 50-procentigem Hydrazinhydrat übergossen, das Ganze unter häufigem Umschütteln $\frac{1}{4}$ Stde. lang stehen gelassen, wobei schon Entwicklung von Ammoniak eintritt und schliesslich auf dem Wasserbade erhitzt, wobei alles mit dunkelweinstrother Farbe in Lösung geht. Beim Abkühlen scheidet sich das Kobaltobromiddihydrazin als violettes, krystallines Pulver ab. Dieses wird abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute annähernd quantitativ.

0.6320 g Sbst.: 0.3518 g CoSO_4 . — 0.1541 g Sbst.: 97.6 ccm N (25°, 758 mm). — 0.5010 g Sbst.: 0.6559 g AgBr.

$\text{CoH}_8\text{N}_4\text{Br}_2$. Ber. Co 20.84, N 19.84, Br 56.48.

Gef. » 21.18, » 19.83, » 55.71.

Mitunter erhält man schöne, braunrothe Krystalle des Salzes, wenn man die weinstrothe Lösung schnell abkühlt. Dieses Salz zeigt ein ganz anderes Aussehen als das nach der ersten Methode gewonnene; die Analysen zeigen aber, dass identische Producte vorliegen.

0.8514 g Sbst.: 0.4748 g CoSO_4 .

Ber. Co 20.84. Gef. Co 21.23.

Das Kobaltobromidihydrazin bildet entweder ein violettes Pulver oder gröbere, braunrothe Krystalle, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen.

Erhitzt man das Salz in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre, so entweicht Hydrazin, resp. dessen Zersetzungsproducte, und wasserfreies Kobaltobromid bleibt zurück.

Kobaltooxalat-dihydrazin, $\text{Co}(\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

5 g Aquopentamminoxalat werden in einem Erlönmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Kühlrohr übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Aquopentamminoxalat geht schon bei niedriger Temperatur mit tief rother Farbe in Lösung; beim Erhitzen auf höhere Temperatur entweicht viel Ammoniak, und es scheidet sich allmählich ein himbeerfarbenes, krystallines Pulver ab. Nach ca. 1-stündigem Erhitzen ist die Reaction beendet und die Mutterlauge fast farblos. Das Salz wird abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.5009 g Sbst.: 0.3699 g CoSO_4 . — 0.5333 g Sbst.: 0.2298 g CO_2 , 0.1962 g H_2O . — 0.1796 g Sbst.: 43.6 ccm N (28° , 752 mm).

$\text{CoO}_4\text{H}_8\text{C}_2\text{N}_4$. Ber. Co 27.93, C 11.36, H 3.82, N 26.59.

Gef. » 27.95, » 11.75, » 4.08, » 26.37.

Das Kobaltooxalatdihydrazin ist ein himbeerfarbenes, grobkrySTALLINES Pulver. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht es aus kurzen, dicken Säulen. Zum Unterschied von den anderen Kobalthydrazinsalzen kann man beim Erhitzen mit Wasser keine mit dem Auge wahrnehmbaren Zersetzungserscheinungen beobachten.

Kobaltosulfat-trihydrazin, $\text{CoSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

10 g Kobaltpentaminsulfat werden mit 40 ccm 50-procentigem Hydrazinhydrat übergossen, wobei meistentheils das Salz mit tief weinrother Farbe in Lösung geht; lässt man die Lösung in der Kälte stehen, so tritt allmählich Abscheidung des Hydrazinsalzes ein; schneller geschieht dies beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit hat sich nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade entfärbt, zur Beendigung der Reaction erhitzt man aber noch $\frac{1}{2}$ Stunde weiter. Das ausgeschiedene Salz wird heiss abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether nachgewaschen und im Vacuumexsiccator mehrere Tage über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Bewahrt man ein nur an der Luft getrocknetes Präparat in einem geschlossenen Gefässe auf, so zersetzt es sich allmählich; das lufttrockne Salz enthält wahrscheinlich $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, wie auch aus der folgenden Analyse hervorgeht.

0.7360 g Sbst.: 0.4370 g CoSO_4 . — 0.1062 g Sbst.: 30.8 ccm N (23° , 754 mm). — 0.3056 g Sbst.: 0.2718 g BaSO_4 .

$\text{CoH}_{12}\text{O}_4\text{N}_6\text{S} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 22.66, N 32.35, SO_4 36.89.

Gef. » 22.59, » 32.42, » 36.59.

Um zu sehen, ob das Salz vielleicht noch Ammoniak enthält, wurde noch eine Hydrazinbestimmung nach der von Ehler angegebenen Methode ausgeführt.

0.08753 g Sbst. gaben, in verdünnter Säure gelöst und mit alkalischer Quecksilberoxyd-Suspension in Knorr's Azotometer zersetzt, 25 ccm N (19°, 755 mm) = 32.62 pCt. N. Ber. 32.35 pCt.

Sämmtlicher Stickstoff ist also in dem Salze als Hydrazinstickstoff enthalten.

Lässt man das frisch bereitete Salz mehrere Tage im Vacuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure stehen, so verliert es das Wasser und ist nunmehr auch in verschlossenen Gefässen haltbar. Die Analysen geben dann die für das wasserfreie Salz berechneten Zahlen.

0.5045 g Sbst.: 0.2961 g CoSO_4 . — 0.1738 g Sbst.: 51.8 ccm N (20°, 752 mm). — 0.6800 g Sbst.: 0.6310 g BaSO_4 .

$\text{CoH}_{12}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}$. Ber. Co 23.47, N 33.51, SO_4 38.21.

Gef. » 23.32, » 33.56, » 38.18.

Das Kobaltosulfattrihydrazin ist ein lehmgelbes, krystallines Pulver, welches in Wasser unlöslich ist und sich mit siedendem Wasser zu einem grünen Pulver zersetzt. Es ist leicht löslich in verdünnten Säuren und in Ammoniak.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

539. J. Pollak: Ueber Elaterin.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Der Vortrag über Elaterin, den H. Thoms¹⁾ anlässlich der Naturforscher-Versammlung in Stuttgart gehalten hat, sowie die Publication von A. Berg²⁾ veranlassen mich, die vorläufigen Ergebnisse der Untersuchung dieses Naturproductes, die ich bereits vor längerer Zeit erhalten habe und die im wesentlichen mit denen Berg's übereinstimmen, zu veröffentlichen, um mir das Recht der weiteren Arbeit auf diesem Gebiete zu sichern.

Das von mir verwendete Elaterin hatte die Firma E. Merck, »aus Elaterium sogen. album dargestellt, dem eingetrockneten Saft der Früchte der Springgurke *Ecballium* (*Monordica*) *Elaterium*«. Es bildete schöne, farblose Krystalle, die in Alkohol, Benzol, Essigester in der Wärme mässig schwer löslich waren und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol den constanten Schmp. von 222—223° (uncorr.) zeigten. Von den sehr zahlreichen, gut übereinstimmenden Verbrennungen, die mit bei 100° getrocknetem Material

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1906, 923.

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 35, 435 [1906].