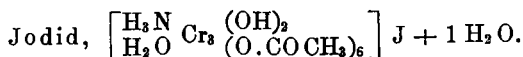


Das Nitrat ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht löslich. Wird die wäßrige-Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so erhält man beim Stehenlassen der Lösung federartige, zu Büscheln vereinigte Krystalle. Schwefelsäure gibt ein feinkrystallinisches Pulver von hellgrüner Farbe. Pyridin und Bromwasserstoff verändern die Nitratlösung nicht.



Zur Darstellung des Jodids wird die Lösung des Nitrats mit festem Jodkalium versetzt, wobei das Jodid als grünes, glänzendes, in kleinen Blättchen krystallisierendes Salz ausfällt. Es löst sich leicht in Wasser, Aceton, Alkohol und Methylalkohol, ist aber unlöslich in Essigäther, Chloroform, Ligroin etc. Um es in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten, überschichtet man es mit Essigäther und versetzt dann tropfenweise mit der zur Lösung notwendigen Menge Methylalkohol. Beim Verdunsten krystallisiert es in kleinen, seidenglänzenden Schüppchen von hellgrüner Farbe.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

0.0950 g Sbst.: 0.0299 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1022 g Sbst.: 0.0322 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1195 g Sbst.: 0.0379 g AgJ. — 0.1234 g Sbst.: 0.0401 g AgJ. — 0.1023 g Sbst.: 0.0737 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1257 g Sbst.: 0.0865 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1034 g Sbst.: 1.93 ccm N (20°, 724 mm).



Ber. Cr 21.54, C 19.89, N 1.93, J 17.51.

Gef. » 21.58, 21.43, » 19.53, 19.25, » 2.03, » 17.18, 17.53.

In Wasser und Alkohol ist das Salz leicht löslich. Beim längeren Stehen an der Luft verwittert das Salz und nimmt dabei eine dunklere Farbe an.

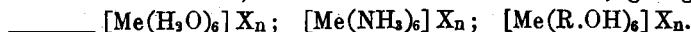
Zürich, Universitätslaboratorium, September 1908.

### 551. Ad. Grün und F. Bockisch: Komplexverbindungen mehrwertiger Alkohole.

(Eine Klasse cyclischer Metallkomplexsalze.)

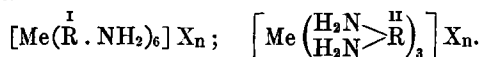
(Eingeg. am 1. Oktober 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

Bekanntlich verbinden sich einwertige Alkohole mit Metallsalzen zu komplexen Verbindungen, die als Analoga der Hydrate, und Metalllake aufzufassen sind. Der maximalen Anlagerung von 6 Molekülen Wasser, Ammoniak oder Monamin entspricht die von 6 Molekülen eines Alkohols, wie zuletzt B. Menshutkin<sup>1)</sup> gezeigt hat.



<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 52, 9 [1907].

Wasser, Ammoniak und einwertige Alkohole sind somit koordinativ einwertig, ebenso die Monamine; hingegen besetzen Diaminoverbindungen bei der Addition an Salze zwei Koordinationsstellen am Metallatom (abgesehen von sterischen Hinderungen), das Maximum der Anlagerung von Diaminen<sup>1)</sup> ist daher bei Addition von drei Molekülen erreicht.



Wird nun ein koordinativ zweiwertiges Molekül durch zwei Nebervalenzen an Metall gebunden, so muß sich ein Ringsystem ausgestalten; es entstehen cyclische Komplexsalze. Diese sind durchwegs stabiler als die analog konstituierten nichtcyclischen Verbindungen; am beständigsten sind — wie unter den homo- und heterocyclischen, reinen Valenzverbindungen — die fünfgliedrigen Ringe.

Auch die organischen 1,2-Disulfide geben cyclische Metallkomplexsalze<sup>2)</sup>, hingegen sind solche Derivate mehrwertiger Alkohole, deren Bestehen die Theorie voraussehen läßt, bisher nicht beschrieben.

[Als Molekülverbindungen von Polyalkoholen werden nur die folgenden Additionsprodukte aufgefaßt:  $[\text{Pt Cy}_4] \text{Mg} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}^3)$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2) + \text{H}_2\text{O}^4)$  bzw.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2)^5)$  und einige Verbindungen von Hexiten mit Salzen und Oxyden<sup>6)</sup>.]

Wir nahmen daher eine diesbezügliche systematische Untersuchung der mehrwertigen Alkohole in Angriff und konstatierten zunächst bei 1,2-Glykolen und Glycerin eine ausgesprochene Tendenz zur Vereinigung mit Metallsalzen. Die isolierten Verbindungen sind als cyclische Metallkomplexsalze aufzufassen und gehören als solche zu einer Klasse von Verbindungen, in die sich voraussichtlich zahlreiche, bereits bekannte Körper werden einreihen lassen; nämlich außer den oben angeführten viele der Verbindungen von Zuckerarten mit Salzen und Metalloxyden (Saccharate).

[Tollens und Smith, welche die Erdalkalihalogenid-Fructose-Verbindungen untersuchten, geben bereits an, daß in denselben »die

<sup>1)</sup> z. B. Äthylendiamin, Propylendiamin,  $\alpha$ -Phenanthrolin.

<sup>2)</sup> L. Tschugaeff, diese Berichte **41**, 2222 [1908], s. a. Journ. f. prakt. Chem. [2] **75**, 166 [1907].

<sup>3)</sup> Reuter, Chem. Zentralbl. **1899**, II, 178.

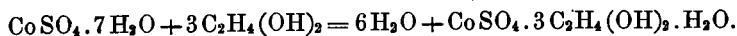
<sup>4)</sup> A. Mikolajczak, D. R.-P. Anmeldung M 25176, Kl. 78c.

<sup>5)</sup> W. Will, diese Berichte **41**, 1118 [1908].

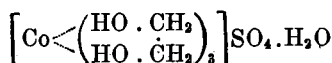
<sup>6)</sup> Vanino und Hartl, Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1108; Vanino und Hauser, Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 210 [1901]; Lippmann, Chemie der Zuckerarten, Bd. I.

Fructose zum Teil die Rolle des Krystallwassers zu übernehmen scheint<sup>1)</sup>.]

Äthylenglykol verdrängt direkt Wasser aus den Hydraten von Kupfer-, Kobalt-, Nickel- und Chromsalzen und zwar werden je 2 Moleküle H<sub>2</sub>O durch ein Molekül C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> ersetzt. Z. B.:



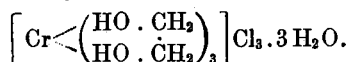
Das Maximum der Anlagerung ist mit der Addition von 3 Glykolemolekülen erreicht. Daraus geht schon hervor, daß jede alkoholische Hydroxylgruppe eine Koordinationsstelle einnimmt; es bildet sich ein Tri-Glykol-Metallkation. Die Koordinationsformel des Komplexsalzes



läßt die Analogie mit den komplexen Äthylendiaminverbindungen scharf hervortreten.

(Bezüglich der Bindung des extraradikalen Wassermoleküls s. unten.)

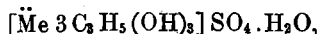
Auch Chromchlorid gibt eine Verbindung vom Grenztypus:



Propylenglykol, CH<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>, α-Monochlorhydrin, ClCH<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> und α-Monomethylin, CH<sub>3</sub>O·CH<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>, zeigen die Tendenz zur Komplexbildung teils abgeschwächt, teils verstärkt. Es wurden verschiedene Di- und Tri-1.2-Glykol-Metallsalze erhalten<sup>2)</sup>.

Beim Glycerin ist die Neigung zur Addition an Metall am ausgeprägtesten (es besitzt ja auch ein großes Lösungsvermögen für Salze).

Die Sulfate von Kobalt, Nickel, Zink und selbst Kupfer addieren ausnahmslos 3 Moleküle Glycerin und bilden Verbindungen der allgemeinen Formel:



für die wir im Folgenden den Namen Glycerinate (zur Unterscheidung von den Metallsubstitutionsprodukten, den Glyceraten) gebrauchen wollen. Die Glycerinate sind noch beständiger als die Glykolderivate und ganz unvergleichlich stabiler als die Additionsprodukte der einwertigen Alkohole. Sie werden aus wäßriger Lösung durch Alkohol zum Teil unverändert gefällt.

Die größere Haftintensität des Glycerins gegenüber dem Äthylenglykol ist aber nicht durch Anlagerung aller drei Hydroxylgruppen

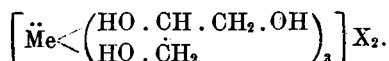
<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1277 [1900]

<sup>2)</sup> Die Untersuchung einiger Verbindungsreihen ist noch im Gange.

desselben an das Metallatom zu erklären. Dies wäre nicht mit der Koordinationszahl 6 in Einklang zu bringen und zudem aus sterischen Gründen wenig plausibel. Es ergibt sich vielmehr, daß das Glycerin den Glykolen koordinativ gleichwertig ist, d. h. nur je zwei Hydroxyle Nebenvalenzen betätigen und zwar wohl zwei benachbarte, weil in diesem Falle der beständige Fünfring geschlossen wird.

Der Einfluß der dritten Hydroxylgruppe des Glycerins ist ein indirekter; durch Vergleich von Propylenglykol mit seinen Substitutionsprodukten: Glycerin, Chlorhydrin,  $\alpha$ -Oxalkylderivaten wurde gefunden, daß negative Substituenten die Nebenvalenz des benachbarten sekundären Hydroxyls verstärken.

Die Glycerinatformel ist daher wie folgt aufzulösen:



Ein Beweis für die exzeptionelle Beständigkeit der Glycerinate ist auch darin zu sehen, daß Kupfersulfat nur mit Glycerin ein Komplexsalz vom Grenztypus  $[\text{Cu} \ 3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gibt, während Hydrat und Amminderivat übereinstimmend den niedrigeren Typus  $[\text{CuA}_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zeigen. Die Glykolverbindung  $\text{CuSO}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  nimmt wahrscheinlich eine Mittelstellung ein, doch läßt sich über die Stellung des zweiten Wassermoleküls noch nichts angeben. Eines haftet jedenfalls am Schwefelsäurerest, wie auch das Wassermolekül in den Glycerinaten. Diese Komplexsalze stimmen in dieser Beziehung vollkommen mit den Hydraten überein, da bekanntlich die Heptahydrate von Kobalt-, Nickel- und Zinksulfat und Kupfersulfat-Pentahydrat ein Molekül Wasser in extraradikaler, besonders fester Bindung enthalten.

Es gelang nicht, die Sulfate zur Krystallisation zu bringen. Glycerin krystallisiert selbst nur sehr schwer und, wie Menschutkin angibt, geht die Krystallisationsfähigkeit der komplexen Verbindungen parallel derjenigen der organischen Komponente<sup>1)</sup>.

Trotzdem gelang es, krystallisierte Glycerinate der Erdalkalihydroxyde zu erhalten, gewissermaßen einfachste Vertreter der Saccharatgruppe<sup>2)</sup>.

In der Farbe weichen die Glycerinate von den entsprechenden Hydraten nicht wesentlich ab<sup>3)</sup>.

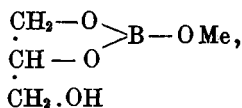
<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1908, I, 6.

<sup>2)</sup> Barium- und Strontiumverbindungen sind in dieser Mitteilung noch nicht beschrieben.

<sup>3)</sup> Vergl. Byk: Über Absorptionsspektren von Kupfersalzen in Glycerin Ztschr. für physikal. Chem. 61, 1.

Die vergleichende Betrachtung analog konstituierter cyclischer und nichtcyclischer Komplexe zeigt uns überhaupt, daß die Ringschließung durch zwei Nebenvalenzen (Addition von Diamin, Disulfid oder Glykol an Metall) keinen Einfluß auf die Farbe ausübt. Wird hingegen der Ring durch eine einzige Nebenvalenz geschlossen, wie dies bei den inneren Metallkomplexsalzen von Werner<sup>1)</sup>, Ley<sup>2)</sup>, Tschugaeff<sup>3)</sup> der Fall ist, so erfolgt bekanntlich charakteristische Veränderung der Farbe. Die cyclischen Komplexsalze scheiden sich dadurch scharf in zwei Unterklassen. [Die intensiv blauvioletten Kupfer-Alkali-Glycerate und Kupfer-Alkali-Tartrate von Bullheimer und Seitz<sup>4)</sup> sind wahrscheinlich auch innere Komplexsalze.]

Die Kenntnis der Komplexbildung durch höhere Alkohole scheint uns mehrfacher Anwendung zur Erklärung analytischer Reaktionen fähig zu sein. Von den in Frage kommenden interessierte uns zunächst die bekannte Methode der Titration von Borsäure bei Gegenwart von Glycerin. Wir versuchten, aus Lösungen von Boraten in Glycerin Verbindungen zu isolieren, in der Erwartung statt Salzen der hypothetischen Glyceroborsäure,



Glycerinate zu finden.

Das Experiment bestätigte die Voraussetzung. Es gelang nach Überwindung einiger Schwierigkeiten, aus der Lösung von Lithiumborat in Glycerin durch Silbernitrat die Verbindung  $\text{AgBO}_2 + 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$  abzuscheiden. [Eine zweite Verbindung  $\text{AgBO}_2 + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$  und analoge Kupfersalze sind weniger gut charakterisiert.]

Nachdem unter den gewählten Bedingungen — bei Ausschluß von Wasser — nicht Esterifizierung, sondern einfache Addition eintrat, ist umso gewisser, daß bei der Titration nicht Glyceroborate, sondern Komplexsalze der Metaborate mit Glycerin entstehen. Weitere Untersuchungen über die Titration der Borsäure mit Hilfe von Glycerin, Mannit und anderen mehrwertigen Alkoholen sind eingeleitet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2584 [1901]; **41**, 1062 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 697, 2950 [1907].

<sup>3)</sup> Ztschr. für prakt. Chem. [2] **75**, 153 [1907]; **76**, 88 [1907].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **33**, 817 [1900]. Bullheimer, diese Berichte **31**, 1453 [1898]; **32**, 2347 [1899], siehe auch Byk, diese Berichte **39**, 1243 [1906].

## Experimentelles.

Di-Glykol-Kupfersulfat,  $\text{CuSO}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

5 g krySTALLisiertes, fein gepulvertes Kupfersulfat wurden mit 5 g Äthylenglykol (für die 3-fache, mol. Menge berechnet: 3.7 g) auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich fast alles auflöste. Aus der dekantierten, klaren Lösung schieden sich nach eintägigem Stehen Krystalle ab, die beim Erwärmen in der Mutterlauge wieder leicht in Lösung gingen. Nach dem Erkalten erfolgte wieder Krystallisation, wobei die Mutterlauge fast entfärbt wurde. Nach weiterem Umkrystallisieren wurde die Substanz abgesaugt, mit kaltem Alkohol, dann mit Äther gewaschen und erst über Schwefelsäure, dann über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute ist sehr reichlich.

Die Verbindung erscheint in Form kleiner, hellblauer Nadeln, in Wasser und Alkohol spielend leicht löslich. Beim Erhitzen im Glühröhrchen schmilzt sie zu einer klaren, blauen Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur brennbare Dämpfe ausstößt und Kupferoxydul abscheidet.

Beim Erwärmen auf  $60^\circ$  verliert die Substanz bereits 25% ihres Gewichtes. Sie enthält nur 11.3%  $\text{H}_2\text{O}$ ; es verflüchtigt sich demnach schon bei so niedriger Temperatur eine erhebliche Menge von Glykol, bezw. von Umwandlungsprodukt, da Glykol selbst erst bei  $197.5^\circ$  siedet. Die maximale Gewichtsabnahme nach längerem Erhitzen auf  $125^\circ$  ist 44.33%; sie entspricht genau dem für Verlust von 2 Molekülen Glykol und 1 Mol. Wasser berechneten Wert von 44.45%. Der Rückstand enthält keinen Kohlenstoff, er besteht aus Kupfersulfatmonohydrat mit etwas basischem Sulfat. Zweifellos erfolgt eine intramolekulare Reaktion in der Weise, daß durch das Sulfat dem Glykol Wasser entzogen wird; das entstehende Äthylenoxyd (Sdp.  $12.5^\circ$ ) und das Wasser (bis auf ein Molekül, das am Sulfatrest haftet) verflüchtigen sich.

0.1700 g Sbst.: 0.0422 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ . — 0.3937 g Sbst.: 0.2922 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3022 g Sbst.: 0.1674 g  $\text{CO}_2$ , 0.1353 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1809 g Sbst.: nach 1 Stunde b.  $60^\circ = 0.1354$  g Rückstand

» weiteren 2 Std. »  $75^\circ = 0.1157$  » »

» » 5 Std. »  $100^\circ = 0.1080$  » »

» » 5 Std. »  $125^\circ = 0.1007$  « » (konstant.)

$\text{Cu C}_4\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{S}$ . Ber. Cu 19.88,  $\text{SO}_4$  30.04, C 15.00, H 5.53,  $2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  44.45.

Gef. » 19.89, » 30.53, » 15.14, » 5.01, » 44.33.

Tri-Glykol-Kobaltosulfat,  $\left[ \text{Co} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right)_3 \right] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

8 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  werden im Wasserbad mit 10 g Äthylenglykol digeriert und die gesättigte, purpurrote Lösung von ein wenig Un-

gelöstem heiß abgegossen. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit etwa  $\frac{2}{3}$  ihres Vol. an absolutem Alkohol verdünnt. (Setzt man viel Alkohol zu, so scheidet sich bald ein Zersetzungsprodukt von zu hohem Kobaltgehalt ab; 0.1877 g geben 0.1166 g  $\text{CoSO}_4 = 23.63\%$  Co.)

Nun versetzt man mit Aceton bis zur Entfärbung der Lösung, dekantiert vom ausgefallenen roten Öl und stellt dieses — eine höchst konzentrierte Lösung des Produktes — über Schwefelsäure ins Vakuum. Die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden möglichst rasch bei  $0^\circ$  aus Methylalkohol und absolutem Äther umkrystallisiert. Man trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd und analysiert erst nach mindestens 6—7-tägigem Stehen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Triglykokobaltosulfat bildet kleine rote Kryställchen, die sehr hygroskopisch sind. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Glykol. Die wäßrige Lösung zersetzt sich schnell; auch größere Mengen Alkohol spalten in die Komponenten. Das Wasser kann nicht in der üblichen Weise bestimmt werden, da schon bei  $80^\circ$  Zersetzung unter Äthylenoxyd-Bildung erfolgt.

0.0636 g. Sbst.: 0.0280 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1271 g Sbst.: 0.0853 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1064 g Sbst.: 0.0764 g  $\text{CO}_2$ , 0.0528 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CoC}_6\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{S}$ . Ber. Co 16.42,  $\text{SO}_4$  26.73, C 20.04, H 5.62,  $\text{H}_2\text{O}$  5.03  
Gef. » 16.75, » 27.61, » 19.60, » 5.56, » 5.53.

Glycerin-monomethyläther ( $\alpha$ -Monomethylin),  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

Diese bis jetzt in der Literatur nicht beschriebene Verbindung wurde zum Zweck ihrer Prüfung auf Komplexsalzbildung dargestellt. Das analoge Monoäthylin entsteht nach Reboul beim Erhitzen von Chlorhydrin mit Natriumäthylat auf  $200^\circ$ <sup>1)</sup>. Die Ätherifizierung erfolgt aber viel leichter, als nach dieser Vorschrift zu erwarten wäre, sie geht in der Kälte schon sehr weit und ist nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad beendigt.

10 g Natrium werden in absolutem, acetonfreiem Methylalkohol gelöst, mit Methylalkohol auf etwa 150 ccm verdünnt und mit der berechneten Menge von 48 g  $\alpha$ -Monochlorhydrin in 100 ccm Methylalkohol versetzt. Binnen kurzem beginnt die Abscheidung von Chlornatrium; man kocht kurz auf dem Wasserbad, setzt nach dem Erkalten Äther zu, wodurch neuerliche Abscheidung von Chlornatrium erfolgt und filtriert. Beim Abdestillieren des Äthers und des Alkohols aus dem Filtrat scheidet sich noch ein wenig Kochsalz ab. Nach Entfernung desselben fraktioniert man bei 18 mm Druck; das Methylin geht zwischen  $115^\circ$  und  $120^\circ$  über.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 1, 239 [1861/62].

Es ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, dünnflüssiger als Glycerin, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther weniger löslich; ziemlich hygroskopisch.

Um den Siedepunkt unter Luftdruck festzustellen, benutzen wir die vorzügliche Methode von Schleiermacher, die das Arbeiten mit minimalen Substanzmengen gestattet<sup>1)</sup>.

Siedepunkt des Methylins (im Vakuum rektifiziert) bei 728 mm Druck 196°.

Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf die Verbindung:

Die Reaktion wurde in der für Alkoxy- und Glycerinbestimmungen üblichen Weise im Apparate von Zeisel ausgeführt.

Die Substanz wurde direkt eingewogen und unverdünnt mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure (1.96) destilliert, das in den Vorlagen abgeschiedene Jodsilber gesammelt und gewogen.

0.1466 g Sbst.: 0.6125 g AgJ.

Unter der Voraussetzung, daß der Glycerinmonomethyläther nach folgender Gleichung reagiert:

$$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + 6\text{HJ} = 2\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{J} + (\text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{J},$$

somit 1 Mol. 2 Mol. Alkyljodid und weiterhin 2 Mol. AgJ gibt, berechnet sich die Jodsilbermenge auf 0.6480 g (für die gleiche Gewichtsmenge Glycerin nur auf 0.3242 g).

Der Versuch beweist demnach die Konstitution der Verbindung und zeigt, daß die Reaktion mit Jodwasserstoff im erwarteten Sinne verläuft, somit analytisch verwendbar ist. (Die Differenz ist auf Versuchsfehler zurückzuführen, die Substanz würde bei der Wägung feucht.)

0.1365 g Sbst.: 0.2258 g CO<sub>2</sub>, 0.1149 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 45.24, H 9.51.

Gef. » 45.11, » 9.43.

Di-Methylin-Kobaltosulfat, CoSO<sub>4</sub> + 2CH<sub>3</sub>·OCH<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>.

7 g krystallisiertes Kobaltsulfat wurden mit 18 g α-Monomethylin in der Kälte innig verrührt und die Mischung zur Entfernung des verdrängten Wassers 8 Tage im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen. Die dunkelrote, gesättigte Lösung wurde abdekantiert, mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohol verdünnt und in Anteilen mit Äther vollständig gefällt. Nach wiederholtem Waschen mit Äther wurde die dickflüssige Substanz vom Äther befreit. Da die Analyse noch Beimengungen von überschüssigem Methylin erwies, wurde zur Reinigung öfters mit Alkohol-Äther-Mischung (1:1) durchgeknetet und schließlich die konzentrierte alkoholisch-ätherische

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 944 [1891].



**Lösung im Vakuum über Phosphorpenoxyd krystallisieren gelassen. Die Ausbeuten sind schlecht.**

Das Produkt stellt eine dunkelrote, kleinkrystallinische Masse dar, die sehr hygroskopisch ist und bei höherer Temperatur, ebenso bei Wasseraufnahme an der Luft, zerfließt. Das Komplexsalz ist in Alkohol äußerst leicht, in Äther nicht löslich. Wasser fällt blaue Flocken von basischem Kobaltsalz aus.

0.0635 g Sbst.: 0.0259 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1022 g Sbst.: 0.0635 g  $\text{BaSO}_4$ .

Zur Methylinbestimmung wurde die gewogene Substanz in Wasser gelöst, Kobalt und Schwefelsäure durch festes Bariumcarbonat gefällt, auf 50 ccm aufgefüllt und davon 5 ccm mit Jodwasserstoff (1.96) destilliert.

0.2245 g Sbst.: 0.5650 g AgJ.

|   |        |        |               |        |                                     |        |        |
|---|--------|--------|---------------|--------|-------------------------------------|--------|--------|
| $\text{CoC}_8\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{S}$ .                      | Ber. C | 16.06, | $\text{SO}_4$ | 26.15, | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ | 57.78. |        |
| $\text{CoC}_8\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . | »      | »      | 15.31,        | »      | 24.93,                              | »      | 55.07. |
|   | Gef.   | »      | 15.52,        | »      | 25.56,                              | »      | 56.83. |

Die gefundenen Werte liegen zwischen den für wasserfreies Salz und für Monohydrat berechneten. Eine genauere Feststellung war infolge der geringen Menge nicht möglich. Wahrscheinlich zog die sehr hygroskopische Substanz bei der Wägung Wasser an.

Tri-Glycerin-Cuprisulfat,  $\left[ \text{Cu} \left( \begin{array}{c} \text{HO}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{HO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} \end{array} \right)_3 \right] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Man erhitzt 12 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit ca. 40 g trockenem Glycerin auf dem Wasserbad, bis eine klare, dunkelblaue Lösung entstanden ist. Diese wird mit 95-prozentigem Alkohol in Anteilen gefällt. Zuerst wird ungefähr das doppelte Volumen Alkohol aufgenommen, bei weiterem Alkoholzusatz trübt sich die Lösung und läßt ein blaues Öl ausfallen. Die überstehende Lösung ist noch stark blau gefärbt (sie enthält ein anderes Komplexsalz, das in Alkohol löslich, durch Aceton oder Ather fällbar ist).

Die abgeschiedene Flüssigkeit wird zur Entfernung von überschüssigem Glycerin oft mit Alkohol gewaschen; der eingeschlossene Alkohol wird erst durch Erwärmen der Substanz auf dem Wasserbad, dann durch Erhitzen auf  $105^\circ$  im Luftbad vertrieben. Die Ausbeute beträgt ungefähr 25% der Theorie.

Alle Versuche zur Krystallisation der Verbindung mißlangen. Lösungen verschiedener Konzentration schieden auch bei wochenlangem Stehen in der Kälte nichts ab; die trockne Substanz ist bei tiefer Temperatur glasartig, hart, krystallisiert aber nicht. Trotzdem kann die Einheitlichkeit der Substanz keinem Zweifel unterliegen; Alkohol löst keine Spur von Glycerin heraus.

Die Verbindung ist eine klare, blaue Masse von der Konsistenz schwach erwärmten Kolophoniums. Sie löst sich in kaltem Wasser

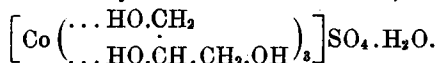
schwer mit saurer Reaktion unter Abscheidung von basischem Salz. Die Lösung ist nicht so beständig wie die des Nickel- und Kobaltsalzes immerhin bleibt der Komplex zum Teil unverändert. Im Ammoniak und in Alkalien ist die Verbindung leicht löslich, schwer in Pyridin, Glycerin und Alkohol, ganz unlöslich in Äther.

Zur Bestimmung des Glycerins nach der Methode von Zeisel wurden 2.8613 g in Wasser gelöst, Kupfer und Schwefelsäure durch Zusatz von festem Bariumcarbonat gefällt, auf 50 ccm aufgefüllt, filtriert und je 5 ccm des Filtrats mit Jodwasserstoffsäure in der üblichen Weise erhitzt.

0.2861 g Sbst.: 0.4466 g AgJ. — 0.4796 g Sbst.: 0.0879 g Cu<sub>2</sub>S. — 0.9220 g Sbst.: 0.4689 g BaSO<sub>4</sub>.

Cu C<sub>9</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>S. Ber. Cu 14.01, SO<sub>4</sub> 21.16, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 60.85, H<sub>2</sub>O 3.96.  
Gef. » 14.64, » 20.92, » 61.21, » 3.23.  
SO<sub>4</sub>: Cu: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> = 1: 1.05: 3.05.

Tri-Glycerin-Kobaltosulfat,

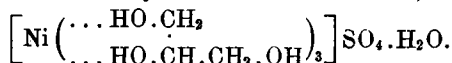


Die Darstellung dieses Glycerinats wird in gleicher Weise wie die des Kupfersalzes durchgeführt. Die aus 12 g CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O und 50 g Glycerin bereitete Lösung wird durch den Heißwassertrichter abfiltriert, wenn nötig genutscht, mit Alkohol gefällt und die Fällung wiederholt, bis keine Spur von Glycerin mehr in Lösung geht. Die Ausbeuten sind sehr gut. Nach dem Trocknen stellt die Substanz eine schön rote, gelatinöse Masse dar, die beim Erwärmen schmilzt. Sie löst sich in Wasser leicht, Alkohol fällt wieder das unveränderte Komplexsalz. Der Körper löst sich ferner in Säuren, bei höherer Temperatur in Glycerin, nicht aber in Alkohol, Äther und Aceton.

0.4841 g Sbst.: 0.1658 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.8270 g Sbst.: 0.4143 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1443 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2284 g AgJ.

Co C<sub>9</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>S. Ber. Co 13.13, SO<sub>4</sub> 21.37, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 61.47.  
Gef. » 13.03, » 20.61, » 61.41.

Tri-Glycerin-Nickelosulfat,



Durch Digerieren von krystallisiertem Nickelsulfat mit der ungefähr dreifachen Gewichtsmenge Glycerin erhält man eine smaragdgrüne, zähe Lösung, aus der Alkohol quantitativ das komplexe Nickelsalz fällt, während das überschüssige Glycerin in Lösung geht. Dabei nimmt das Glycerinat Alkohol auf, den es zum größten Teil in der Wärme wieder abgibt; ein Teil bleibt aber hartnäckig eingeschlossen,

und verursacht bei den Analysen, namentlich bei der Glycerinbestimmung Fehler, weil er dabei in Äthyljodid übergeht, das weiterhin eine Vermehrung des Jodsilber-Niederschlages bewirkt.

Die Substanz ist (nach dem Trocknen bei 105°) ein durchsichtiges, smaragdgrünes Glas; sie ist sehr hygroskopisch, aber außerordentlich beständig.

Sie löst sich in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht. Die wäßrige Lösung scheidet auch nach viertelstundenlangem Stehen auf Alkoholzusatz das unveränderte Glycerinat ab. Selbst beim Erwärmen der Lösung wird der Komplex nur allmählich zersetzt.

Beim Versetzen der Lösung mit Natronlauge fällt ein grüner Niederschlag aus, der aber durch Brom nicht in schwarzes Nickeloxyd übergeführt wird. Hingegen wird durch Bariumchlorid sofort quantitativ die Schwefelsäure gefällt. Durch Verreiben der Substanz mit konzentrierter Bariumchlorid-Lösung und Fällen des Filtrats mit Alkohol erhält man das Chlorid der Reihe, in Farbe und Konsistenz dem Sulfat sehr ähnlich. Das Sulfat löst sich auch in Säuren. In Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol ist es unlöslich.

0.6063 g Sbst.: 0.0978 g NiO. — 0.1812 g Sbst.: 0.1011 g H<sub>2</sub>O. — 0.1395 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2284 g AgJ.

NiC<sub>9</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>S. Ber. Ni 13.07, H 5.84, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 61.52.

Gef. » 12.67, » 6.25, » 64.21.

Tri-Glycerin-Zinksulfat,  $\left[ \text{Zn} \left( \begin{array}{c} \dots \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \\ \dots \text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array} \right)_3 \right] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

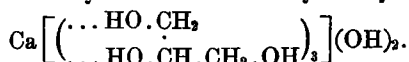
Das Triglycerinat des Zinksulfats bildet sich in gleicher Weise und ebenso leicht, wie die analogen Verbindungen. Jedoch führte in diesem Falle die Reinigung durch Umfällen mit Alkohol nicht zum Ziele, da Alkohol, vielleicht auch ein wenig Glycerin eingeschlossen bleiben. Erwärmt man mit Alkohol, so tritt leicht Zersetzung unter Abscheidung von entwässertem Zinksulfat (Monohydrat) ein. Dieser Komplex ist demnach viel weniger beständig. Im übrigen verhält sich aber die Verbindung — eine amorphe, rein weiße Masse — wie die anderen Glycerinate. Die Analysen ergaben, daß wir keine reine Substanz erhielten, zeigen aber immerhin, daß auch Zinksulfat 3 Moleküle Glycerin addiert.

0.7059 g Sbst.: 0.1181 g ZnO. — 0.3607 g Sbst.: 0.5769 g AgJ. — 0.1202 g Sbst. (bei Verbrennung): 0.0641 g H<sub>2</sub>O.

ZnC<sub>9</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>S Ber. Zn 14.35, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 60.61, H 5.76.

Gef. » 13.44, » 62.71, » 5.97.

## Tri-Glycerin-Calciumhydroxyd,



Zur Darstellung der Verbindung wurde reines, in kohlenstoffreier Atmosphäre frisch gefälltes und gewaschenes Calciumhydroxyd angewandt, das nur Spuren von Carbonat enthielt. 5 g wurden mit etwa 30 g trockenem Glycerin eine halbe Stunde auf dem Wasserbad digeriert, ein großer Teil des Kalks blieb ungelöst. Die Lösung wurde durch einen Heißwassertrichter abgesaugt, mit ungefähr  $\frac{2}{3}$  ihres Volumens an absolutem Methylalkohol verdünnt und durch Zusatz von Aceton gefällt. Die Substanz fällt zuerst zähflüssig aus, wird aber bei weiterer sorgfältiger Reinigung durch wiederholtes Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Aceton fest. Schließlich nimmt man wieder in Methylalkohol auf, setzt soviel Aceton zu, daß die Lösung eben noch klar bleibt und läßt im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Kalistangen krystallisieren.

Ausbeute ca. 30 % vom angewandten Calciumhydroxyd. Die Verbindung bildet gelbstichig-weiße, körnige Kryställchen, ist eminent hygroskopisch und zieht begierig Kohlendioxyd an. An der Luft zerfließen die Krystalle in wenigen Minuten.

In Wasser löst sich die Substanz sehr leicht mit stark alkalischer Reaktion, in Methyl- und Äthylalkohol ist sie schwerer löslich. Auch diese Lösungen reagieren alkalisch, weshalb die Verbindung als Anlagerungsprodukt von 3 Molekülen Glycerin an Calciumhydroxyd und nicht als Additionsverbindung von 2 Molekülen Glycerin und 2 Molekülen Wasser an Calciumglycerat aufzufassen ist. (Eine solche Formulierung wäre zudem sehr kompliziert und ohne jede Analogie.)

Ather und Aceton lösen nicht. Beim Erwärmen tritt Bräunung und Zersetzung unter Ausstoßen weißer, brennbarer Dämpfe ein.

0.1390 g Sbst. gaben beim Glühen 0.0232 g CaO. — 0.1319 g Sbst.: 0.1487 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O. — 0.0967 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1940 g AgJ.

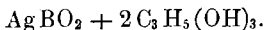
CaC<sub>3</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>. Ber. Ca 11.42, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> 78.86, C 30.83, H 7.49.

Gef. » 11.91, » 78.63, » 30.74, » 7.52.

Die Untersuchung der Reaktion zwischen Glycerin und Boraten bereitete anfänglich erhebliche Schwierigkeiten. Die Borsäure wirkt zwar schnell ein, denn es wurde beobachtet, daß beim Verreiben kalt bereiteter Lösungen von Borsäure in Glycerin mit Carbonaten, die berechnete Menge Kohlendioxyd schon in der Kälte quantitativ ausgetrieben wird (während Borsäure allein nicht imstande ist, die Kohlensäure so zu verdrängen). Es gelang aber anfänglich nicht, aus den so erhaltenen Boratlösungen einheitliche Verbindungen zu isolieren. Die mit Alkohol verdünnten Lösungen gaben beim

doppelten Umsatz mit alkohollöslichen Metallsalzen Fällungen von nicht konstanter Zusammensetzung. Nur zweimal wurden aus Natriumborat-Glycerin-Lösungen durch Silbernitrat Präparate mit 42.5 und 42.6% Ag erhalten, welche Werte sehr gut auf ein Additionsprodukt von 1 Mol. Glycerin und 1 Mol. Silbermetaborat stimmen.

Es erwies sich als notwendig, einen starken Glycerin-Überschuß anzuwenden, weil bei der Fällung mit viel Alkohol verdünnt werden muß, wodurch eine partielle Spaltung des komplexen Salzes eintritt. Man verwende ferner Lithiumborat, weil das alsdann beim Umsatz entstehende Lithiumnitrat mit Alkohol leicht ausgewaschen werden kann.



6.3 g kristallisierte Borsäure werden mit 40 g trockenem Glycerin vermischt und in Anteilen mit 3.7 g Lithiumcarbonat innig verrieben. Man beschleunigt die Kohlendioxyd-Entbindung durch Evakuieren, verdünnt die resultierende Lösung mit absolutem Alkohol, filtriert und versetzt mit einer Lösung von 17 g Silbernitrat in Alkohol und der eben nötigen Menge Wasser. Es entsteht keine Fällung, erst auf Zusatz von Äther scheidet sich eine weiße, gelatinöse Masse ab, die rasch von der überstehenden Lösung getrennt und mit absolutem Alkohol durchgeknetet wird, wobei sie klar und durchscheinend wird. Man wäscht mit Alkohol bis zum Verschwinden der Lithium- und Salpetersäure-Reaktion und erhält so eine höchstkonzentrierte, kolloidale Lösung der Verbindung in Alkohol.

Im Vakuum über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd erfolgt allmählich Krystallbildung.

Die Ausbeuten sind fast quantitativ.

Das Komplexsalz bildet hellgelbe, undeutliche Krystalle, die sehr hygroskopisch sind. Es ist gegen Wasser sehr empfindlich, indem dieses Flocken von Silberoxyd und auch Silber abscheidet. In Ammoniak ist es leicht löslich.

0.1077 g Sbst.: 0.0469 g AgCl. — 0.0770 g Sbst. nach Zeisel: 0.1092 g AgJ.

AgC<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>B. Ber. Ag 32.21, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> 54.98.  
Gef. » 32.79, » 55.61.

#### Notiz über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 1.2-Glykole.

Da bei der Analyse der Glycerinate die Methode der Glycerin-Bestimmung nach Zeisel sich als sehr zweckmäßig erwies, haben wir auch das Verhalten von Jodwasserstoffsäure gegen Glykol geprüft, um im Falle quantitativen Überganges desselben in Äthyljodid, die Reaktion analytisch zu verwerten. Es ergab sich aber, daß Glykol unter den

üblichen Bedingungen nur ungefähr zur Hälfte in Äthyljodid übergeht, der Rest wird — so viel wir beobachteten — zu Äthan reduziert<sup>1)</sup>.

Z. B. gaben 0.0948 g Äthylenglykol 0.2068 g AgJ.

Gef.  $C_2H_4(OH)_2$ : 57.66% der Theorie.

Es wurde nun auch Propylenglykol in derselben Weise geprüft.

0.2340 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben bei zweistündigem Erhitzen mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1.96) 0.3648 g AgJ. Beim weiteren Erhitzen nach Zugabe von noch 5 ccm Säure erfolgte keine neue AgJ-Abscheidung in der Vorlage.

Gef.  $CH_3.C_2H_5(OH)_2$ : 49.24% der Theorie.

Obwohl in diesem Falle die quantitative Bildung von Isopropyljodid wahrscheinlicher schien, verhielt sich Propylenglykol wie das diprimäre Glykol selbst. Die Reaktionen sind demnach analytisch nicht brauchbar, ihre weitere Untersuchung scheint aber vom theoretischen Standpunkte wünschenswert.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

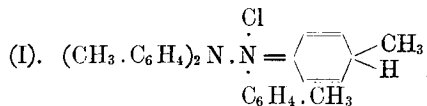
## 552. Heinrich Wieland:

### Die Spaltungen der Tetraaryl-hydrazine (IV).

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1908.)

Die primären Farberscheinungen, die tetraarylierte Hydrazine beim Zusammenbringen mit Säuren geben, wurden in der letzten Abhandlung<sup>1)</sup> dahin gedeutet, daß sich bei der Addition ein aromatischer Ring umlagere und so das farbige Salz einer chinoiden Imoniumbase gebildet werde. Durch eine Reihe von Gründen wurde so das violette, unbeständige Chlorhydrat des *p*-Tetratolyhydrazins als der Formel I entsprechend erkannt.



Die spontane Spaltung dieser labilen farbigen Salze konnte nur beim Additionsprodukt mit Brom genau aufgeklärt werden; es ent-

<sup>1)</sup> Nach Abschluß der Versuche erfuhren wir aus einer Mitteilung von J. Meisenheimer' (diese Berichte 41, 1015, Fußnote) [1908], daß auch er schon bei gleichen Versuchen stets zu niedrige und wechselnde Werte an Jodäthyl gefunden hat, daß aber die Ursache nicht aufgeklärt wurde.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 4262 [1907].