

0.1027 g Sbst.: 0.2605 g CO₂, 0.1055 g H₂O. — 0.4690 g Sbst.: 0.0784 g KOH.

C₁₉H₃₈O₄. Ber. C 69.00, H 11.61, Verseifungszahl 169.9.
Gef. » 69.17, » 11.49, » 167.2.

Hr. cand. phil. H. Weyrauch, der mich durch die Ausführung einiger Kontrollversuche und Analysen unterstützte, hat die Weiterführung der Untersuchung übernommen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

206. Ad. Grün und J. Husmann: Glycerinate der Erdalkalien.

(Eingegangen am 18. April 1910.)

Die Löslichkeit der Erdalkalien in Glycerin hat schon Chevreul beobachtet¹⁾. Er fand auch, daß die Lösungen mit Alkohol glycerin-haltige Niederschläge geben und schloß daraus bereits, daß beim bloßen Auflösen Verbindungen entstehen, ohne jedoch Näheres über deren Zusammensetzung anzugeben. Puls, der später diese Versuche überprüfte, bestreitet die Entstehung von Verbindungen und hält die von Chevreul gefällten Substanzen für Gemenge²⁾, während Destrem unter anderen Versuchsbedingungen — beim Erhitzen von Kalk oder Baryt mit Glycerin — einheitliche Substitutionsprodukte des Glycerins, C₃H₅(OH)O₂Ca bzw. C₃H₅(OH)O₂Ba, die sogenannten Glycerate, erhielt³⁾. Es blieb demnach unentschieden, ob nicht doch schon bei der Auflösung der Hydroxyde in Glycerin Glycerate oder andere Verbindungen, Additionsprodukte, entstehen. Wir suchten diese Frage zu lösen, da sie uns für eine andere, die nach der Konstitution der Saccharate, nicht unwesentlich schien. Vom Standpunkt der Koordinationstheorie war die Möglichkeit, vielmehr die Wahrscheinlichkeit des Bestehens ganz bestimmter Additionsverbindungen von Glycerin mit Metallhydroxyden und Salzen gegeben. Grün und Bockisch haben in der Tat die Existenz solcher Komplexe nachgewiesen⁴⁾. Sie erhielten Verbindungen der allgemeinen Formel: [Me 3 C₃H₅(OH)₃]₂X₂, die sie Triglycerinate nannten und beschrieben unter anderen auch schon das Triglycerin-calciumhydroxyd.

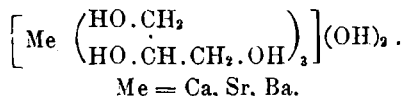
Wir haben nun die Untersuchung auf Barium- und Strontiumhydroxyd ausgedehnt und auch von diesen gut definierte, kristalli-

¹⁾ Recherches sur les corps gras, p. 209.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 101 [1877].

³⁾ Ann. chim. phys. [5] 27, 20. ⁴⁾ Diese Berichte 41, 3465 [1908].

sierte Verbindungen des gleichen Typus erhalten. In diesen Derivaten der Erdalkalien ist ohne Zweifel — wie in den bereits beschriebenen Triglycerinaten — ein komplexes Kation, in dem 3 Moleküle Glycerin durch die Nebervalenzen von je 2 Hydroxylgruppen an das Metallatom gebunden sind:



Die Erdalkalien zeigen also eine vollkommene Übereinstimmung in der Einlagerung von Glycerin, während das Additionsvermögen der drei Hydroxyde für Wasser in der Weise verschieden ist, daß Calciumhydroxyd überhaupt kein Wasser bindet, Barium- und Strontiumhydroxyd mit 8 Molekülen Wasser krystallisieren.

Bei der Bildung der Hydrate machen sich also neben dem Koordinationswert der Addenden sekundäre Einflüsse, wie Löslichkeit, Polymerisationsgrad, besonders aber die Stabilität der entstehenden Produkte mehr geltend, als bei der Addition organischer Moleküle.

Auch bei der Glycerinat-Bildung ließen sich Anomalien konstatieren. So isolierten wir aus kalt bereiteter Lösung von Kalk in Glycerin die Verbindung $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, während Grün und Bockisch (l. c.) aus der heißen Lösung das normale Triglycerinat erhielten.

Während die Glycerinate der Basen Übereinstimmung in der Zusammensetzung zeigen, ist dies bei den Derivaten der Salze nicht der Fall.

Nur Calciumchlorid bildet ein Triglycerinat, entsprechend seinem Hexahydrat: $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

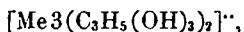
An Calciumnitrat (das mit 4 Molekülen Wasser krystallisiert) addieren sich 4 Moleküle Glycerin, in schöner Übereinstimmung mit dem Verhalten von Glycerinmononitrat, das ein Komplexsalz: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2)$ bildet¹⁾.

Sehr überraschend waren die mit Barium- und Strontiumsalzen erhaltenen Resultate. Die Chloride addieren 7, Strontiumnitrat sogar 8 Moleküle Glycerin. Über die Konstitution dieser Verbindungen, die wir noch nicht zur Krystallisation bringen konnten, lassen sich einstweilen nur Vermutungen aussprechen. Wahrscheinlich verbinden sich bimere Moleküle, die im freien Glycerin nachgewiesen wurden²⁾, direkt

¹⁾ Will, diese Berichte 41, 1118 [1908].

²⁾ I. Traube, diese Berichte 80, 275 [1897]; s. a. G. Elisseew und W. Kurbatow, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 41, 1426 (Chem. Zentralbl. 1910, I, 813).

mit den Salzen und verhalten sich dabei wie die monomeren Glycerin-Moleküle koordinativ zweiwertig. Das der Polymerisationsgrad von Verbindungen deren Koordinationswert nicht beeinflußt, hat P. Pfeiffer bereits für die »Bisquo-Moleküle«, wie sie in manchen Hydraten vorkommen, gezeigt¹⁾. Man kann demnach in den glycerinreichen Komplexsalzen die Existenz von Tri-bisglycerin-Metallkationen,



annehmen. In den Hepta-Glycerinaten wäre dann noch ein Glycerin-, im Octo-Glycerinat des Strontiumnitrats ein »Bisglycerin«-Molekül extraradikal gebunden.

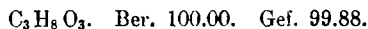
Wir wollen die Untersuchung dieser Verbindungen fortsetzen, weil sie für die Aufklärung der Konstitution hochhydratisierter Salze — wie z. B. der Alaune — von Nutzen sein kann.

Experimentelles.

Die zur Darstellung der Glycerinate verwendeten Hydroxyde wurden in einem passend zusammengestellten Apparat unter Ausschluß des Kohlendioxyds der Luft ausgefällt, gewaschen und abgesaugt, sowie über Natron getrocknet. Das Glycerin wurde nach der Methode von Zeisel durch Überführung in Isopropyljodid, Umsetzung desselben mit Silbernitrat und Auswägen als Jodsilber geprüft und absolut rein gefunden.

Um zu ermitteln, ob diese Methode auch direkt zur Bestimmung des Glycerins in den komplexen Basen angewendet werden darf, führten wir eine Analyse bei Gegenwart eines großen Überschusses von Strontiumhydroxyd bzw. Sr_2 aus:

0.2500 g Glycerin in $\frac{1}{2}$ ccm Wasser mit 0.5 g Strontiumhydroxyd und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (1.96) gaben während zweistündiger Destillation 0.6370 g AgJ.



Tri-glycerin-bariumhydroxyd, $[\text{Ba}3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2](\text{OH})_2$.

Man verreibt 10 g Bariumhydroxyd-Octohydrat mit etwa 20 g Glycerin, filtriert von ein wenig Ungelöstem in kohlendioxydfreier Atmosphäre und läßt zur Absorption des durch das Glycerin verdrängten »Hydratwassers« 12—15 Stunden im Vakuum über Phosphor-pentoxyd und Natronkalk stehen. Ist die Substanz dann vollkommen trocken, so fällt aus ihrer methylalkoholischen Lösung auf Zusatz von Aceton das Glycerinat aus. Es schließt Glycerin ein und ist daher zuerst flüssig; durch eine einfache, aber heikle Reinigung kann

¹⁾ Diese Berichte 40, 3828 [1907].

es zur Krystallisation gebracht werden. Nachdem man die Substanz wiederholt aus Methylalkohol mit so viel Aceton gefällt hat, daß die Mischung der Lösungsmittel das freie Glycerin noch in Lösung halten kann, löst man den nunmehr teigigen Körper abermals in Holzgeist, überschichtet mit Aceton und rührt einmal vorsichtig um. Nach einer Stunde ist alles auskrystallisiert. (Vermischt man zu energisch, so entsteht sofort eine viel Aceton einschließende Fällung, die nicht mehr krystallisiert.)

Die Verbindung ist ein weißer, feinkrystallinischer Körper, ebenso hygroskopisch wie Phosphorperoxyd; beim Liegen an der Luft bildet sich das Carbonat. Die Substanz brennt unter Verkohlungs; selbst minimale Mengen gaben, mit Bisulfat oder Pyrosulfat erhitzt, intensive Acrolein-Reaktion. Von organischen Solvenzien lösen die Alkohole und Säuren. Die Beständigkeit der wäßrigen Lösung ist viel geringer als die der Glycerinate von Salzen, man kann die Verbindung aus derselben nicht mehr fällen. Auch beim Neutralisieren mit alkoholischen Lösungen von Mineralsäuren erfolgt oft schon Spaltung in die Komponenten. Die Stabilität gegen organische Säuren ist größer; so entsteht mit Eisessig ein komplexes Acetat, das aber — wie die Analyse ergab — nicht ganz rein erhalten werden konnte. Die Base selbst wurde vor der Analyse über sehr viel Phosphorperoxyd und Natronkalk im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1831 g Subst.: 0.0982 g BaSO₄. — 0.2526 g Subst.: 0.3967 g AgJ. —
0.3325 g Subst.: 14.30 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

C₉H₂₆O₁₁Ba. Ber. Ba 30.71, OH 7.60, C₉H₈O₃ 61.68.
Gef. » 31.20, » 7.57, » 61.59.

Tri-glycerin-strontiumhydroxyd, [Sr3 C₃H₅(OH)₃](OH)₂.

Krystallisiertes Strontiumhydroxyd (Octohydrat), ist in Glycerin weniger löslich als Bariumhydroxyd. (Partiell entwässerte Präparate lösen sich noch schwerer, wasserfreies Hydroxyd fast gar nicht.) Man erhält demnach nur verdünnte Glycerinlösungen, aus denen aber durch häufigeres Umfällen und Krystallisieren aus Aceton-Holzgeist die Verbindung in analysenreiner Form abgeschieden wird. Sie bildet weiße, sphärische Krystallaggregate, ist gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd enorm empfindlich, löst sich relativ leicht in Wasser, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol.

0.2846 g Subst.: 0.1389 g SrSO₄. — 0.1376 g Subst.: 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
— 0.4210 g Subst.: 0.7482 g AgJ.

C₉H₂₆O₁₁Sr. Ber. Sr 22.95, OH 8.55, C₉H₈O₃ 69.41.
Gef. » 23.06, » 8.88, » 69.66.

Di-glycerin-calciumhydroxyd-hydrat,
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Calciumhydroxyd bildet kein Hydrat und ist daher in Glycerin sehr wenig löslich. Es wurden nun Hydroxyd und Wasser im molekularen Verhältnis 1 : 6 gemengt, in der Voraussetzung, daß ein labiles Hydrat entsteht, welches zur Austauschreaktion mit Glycerin befähigt ist. Tatsächlich löste sich ein Brei aus 10 g frisch gefälltem, trockenem Hydroxyd und 14.5 g Wasser leicht in 30 g kaltem Glycerin. Die Lösung blieb auch nach der Entfernung des Wassers vollkommen klar und schied, als sie in der Weise, wie für die Bariumverbindung angegeben ist, aufgearbeitet wurde, die komplexe Base ab. Diese ist gelbstichig-weiß, feinkristallinisch, leicht in Wasser, schwer in Methyl- und kaum in Äthylalkohol löslich.

0.1950 g Sbst.: 0.0974 g CaSO_4 . — 0.4333 g Sbst.: 0.0885 g CaO . —
 0.1970 g Sbst.: 13.5 ccm $\frac{1}{10}$ - H_2SO_4 . — 0.1354 g Sbst.: 0.2290 g AgJ .

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{O}_9\text{Ca}$. Ber. Ca 14.51, OH 12.30, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ 66.66.
 Gef. » 14.89, 14.58, » 12.03, » 66.36.

Den Wassergehalt kann man nicht direkt bestimmen; beim Erhitzen bis auf 130° spaltet sich ein Molekül Glycerin ab, während das zweite und das Wassermolekül gebunden bleiben. (Dieses Verhalten entspricht vollkommen dem verschiedener Tri-glykol-kobalt- und Nickelsalze.)

0.1772 g Sbst., Gewichtsverlust nach zwei Stunden bei 95° : 0.0136 g, nach 20 Stunden bei 130° : 0.0454 g = 25.63%. Für die Abspaltung von H_2O ber. 6.52%, von $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ber. 26.80%.

Der Austritt des zweiten Glycerinmoleküls erfolgt selbst bei 150° unvergleichlich langsamer.

Wir beobachteten, daß Glycerin in Form von Acrolein und Wasser entweicht, der Abspaltung also eine intramolekulare Reaktion, bestehend in der Anhydrierung von Glycerin durch den Kalk, vorgeht. Einige quantitativ durchgeführte Versuche ergaben aber, daß das Glycerin nur zum geringeren Teil so umgewandelt oder die Hauptmenge des gebildeten Acroleins gleich weiter verändert wird. [Die Bestimmung erfolgte durch Auffangen der Produkte der trocknen Destillation in titrierter, ammoniakalischer Silberoxydlösung und Zurücktitrieren des Überschusses nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanatlösung; eine Methode, die bei Kontrollversuchen mit Formalinlösung vorzüglich übereinstimmende Werte gab ¹⁾, z. B. CH_2O gef. 34.6, 34.7, 34.9.]

¹⁾ Hrn. stud. phil. H. Seibt danken wir hier nochmals für die geschickte Ausführung von Kontrollanalysen.

Wir fanden so wenig über 2% der gesamten Glycerinmenge als Acrolein wieder (bezw. 4%, auf das abgespaltene Glycerinmolekül berechnet). Bei der trocknen Destillation von Glycerin mit 10 Mol. Calciumhydroxyd wurden sogar nur 1.7% in Acrolein verwandelt. Allerdings ist in Betracht zu ziehen, daß die Versuchsbedingungen bei der trocknen Destillation (trotz gleicher Temperatur) naturgemäß nicht dieselben sind, wie beim bloßen Erwärmen der Substanz im Luftbad.

Tri-glycerin-calciumchlorid, $[\text{Ca}3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3]\text{Cl}_2$.

Wasserfreies Calciumchlorid löst sich in etwa 3 Teilen heißem Glycerin zu einer glasigen Masse, aus deren alkoholischer Lösung das Triglycerinat durch Aceton zwar rein, aber nicht in Krystallen erhalten werden kann. Läßt man dagegen eine Lösung von Calciumchlorid-hexahydrat in 3 Teilen Glycerin über Schwefelsäure stehen, so scheidet sich das Additionsprodukt binnen 24 Stunden in gut ausgebildeten Krystallen ab. Man wäscht mit Alkohol, dem zur Vermeidung von Substanzverlust auch etwas Aceton zugesetzt werden kann, und trocknet über Phosphorpenoxyd.

Die Verbindung bildet schöne, farblose, ganz glashelle Krystalle von würfelähnlicher Form, die ohne Zersetzung bei 76° schmelzen. ($\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ schmilzt bei 29°.) Die Substanz ist sehr hygroskopisch, doch ist sie gegen Wasser beständiger als die freie Base. In Alkoholen ist sie schwer, in anderen organischen Medien gar nicht löslich.

0.2166 g Sbst.: 0.0811 g CaSO_4 . — 0.2726 g Sbst.: 0.0505 g Cl. — 0.2058 g Sbst.: 0.2093 g CO_2 , 0.1179 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_9\text{Cl}_2\text{Ca}$. Ber. Ca 10.36, Cl 18.32, C 27.90, H 6.20.
Gef. » 11.01, » 18.28, » 27.73, » 6.36.

Tetra-glycerin-calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, scheidet sich aus einer durch Stehenlassen über Schwefelsäure geklärten Lösung von 10 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ in 30 g Glycerin, nach mehrtägigem Verweilen über Phosphorpenoxyd im Vakuum ab. Zur Reinigung wird die Substanz öfters mit Alkohol geschüttelt, gewaschen und nach dem Absaugen über Phosphorpenoxyd getrocknet.

Das Komplexsalz erscheint in Form gut ausgebildeter, farbloser, vollkommen durchsichtiger Krystalle. Es schmilzt unzersetzt bei 72°; erst beim stärkeren Erhitzen erfolgt explosionsartige Zersetzung unter Ausstoßung nitroser Dämpfe. Wasser löst sehr leicht unter Spaltung in die Komponenten, Alkohole sehr schwer. Der Komplex

ist gegen alkoholische Oxalsäurelösung bis zu einem bestimmten Grad beständig.

0.4086 g Sbst.: 0.1011 g CaSO_4 . — 0.2414 g Sbst.: 0.0611 g CaSO_4 . —
0.3062 g Sbst.: 0.01565 g N. — 0.2634 g Sbst.: 0.2561 g CO_2 , 0.1509 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{18}\text{N}_2\text{Ca}$. Ber. Ca 7.53, N 5.25, C 27.04, H 6.05.
Gef. » 7.24, 7.47, » 5.34, » 26.81, » 6.36.

Während die Additionsprodukte der Calciumsalze derart zur Krystallisation gebracht wurden, gelang es — trotz vielfältiger Variation der Bedingungen — nicht, krystallisierte Glycerinate von Strontium- und Bariumsalzen zu erhalten. Die Chloride und Nitrate von Strontium und Barium lösen sich in Glycerin viel weniger als die entsprechenden Calciumsalze (z. B. $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 1:10); läßt man die Lösungen direkt und unverdünnt, oder nach dem Trocknen mit Alkohol versetzt, stehen, so krystallisieren die Verbindungen auch nach monatelangem Verweilen im Vakuum bei tiefer Temperatur nicht aus. Hingegen erhält man durch wiederholtes Fällen der alkoholischen Lösungen mit Äther oder besser mit Aceton flüssige Substanzen von konstanter Zusammensetzung, die an Alkohol keine Spur des gebundenen Glycerins abgeben. In ihren chemischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Hygroskopizität usw. gleichen sie den krystallisierten Calciumverbindungen. Sie wurden nach sorgfältigem Trocknen analysiert.

Bariumchlorid-Glycerinat

(I und II Präparate verschiedener Darstellungen).

I. 0.4233 g Sbst.: 0.1082 g BaSO_4 . — II. 0.3417 g Sbst.: 0.0874 g BaSO_4 . —
I. 0.3649 g Sbst.: 0.3772 g CO_2 , 0.2220 g H_2O . — II. 0.2369 g Sbst.: 0.2460 g
 CO_2 , 0.1451 g H_2O .

$\text{BaCl}_2 + 8\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Ber. Ba 14.58, C 30.47, H 6.82.
 $\text{BaCl}_2 + 7\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. » » 14.45, » 28.34, » 6.79.
I. Gef. » 15.04, » 28.18, » 6.81.
II. » » 15.07, » 28.31, » 6.74.

Strontiumchlorid-Glycerinat.

0.5515 g Sbst.: 0.1308 g SrSO_4 . — 0.3436 g Sbst.: 0.0835 g SrSO_4 ¹⁾. —
0.3454 g Sbst.: 0.5256 g CO_2 , 0.2238 g H_2O .

$\text{SrCl}_2 + 7\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Ber. Sr 10.91, C 41.86, H 7.03.
Gef. » 11.31, 11.32¹⁾, » 41.48, » 7.20.

Strontiumnitrat-Glycerinat.

0.7380 g Sbst.: 0.1424 g SrSO_4 . — 0.3727 g Sbst.: 0.4110 g CO_2 ,
0.2298 g H_2O .

¹⁾ Für die zweite Strontiumbestimmung wurde die Substanz abermals mit Alkohol und Aceton behandelt, um event. beigemengtes Glycerin zu entfernen; trotzdem ergab sich diese Übereinstimmung.

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 8 \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_3$. Ber. Sr 9.23, C 30.36, H 6.80.

Gef. » 9.21, » 30.10, » 6.80.

Im Anschluß an die Untersuchung der Glycerinate haben wir Additionsverbindungen von Erdalkalien und Zuckeralkoholen, wie Erythrit und Mannit, dargestellt, über die später berichtet wird.

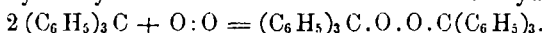
Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

207. Julius Schmidlin, Julius Wohl und Hans Thommen: Einwirkung von Triphenylmethyl auf Chinone.

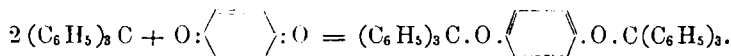
[Mitteilung aus dem Chem. Labor. des Schweizer Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 25. April 1910.)

Triphenylmethyl bildet mit Luftsauerstoff ein Peroxyd:



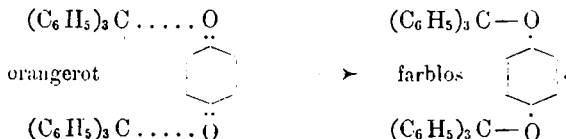
Genau ebenso verbindet sich Chinon mit Triphenylmethyl, nicht etwa ähnlich anderen Ketonen, nur zu einem lockeren Additionsprodukt, sondern zu einem gleich dem Peroxyd stabilen Körper, dem Triphenylmethyläther des Hydrochinons:



Dieser farblose Äther ist indessen nicht das erste Einwirkungsprodukt, sondern man beobachtet beim Vermischen der gelben Lösungen von Triphenylmethyl und Chinon zuerst eine tief orangerote Färbung, die jedoch bald wieder verschwindet. Irgend eine ähnliche Farbvertiefung läßt sich bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf Triphenylmethyl nicht bemerken.

Das orangerote, unbeständige Additionsprodukt besteht entweder aus Chinon und aus der chinoiden Form des Triphenylmethyls, oder es ist eine dem Chinhydrone ähnliche Molekularverbindung, die dem kürzlich von Baeyer entdeckten unbeständigen, gefärbten Anlagerungsprodukt von Phenol und Triphenylchlormethan entspricht.

Im Sinne der Ansichten Baeyers und Werners würde sich unter Zugrundelegung der von Willstätter und Parnas¹⁾ gegebenen Chinhydrone-Formel folgendes Formelbild ergeben:



¹⁾ Diese Berichte **41**, 1464 [1908].