

Capryllactim-methyläther (XVII): Die Herstellung und Aufarbeitung erfolgt, ausgehend von *Capryllactam*, in der vorherbeschriebenen Weise. Ausb. etwa 75%, Sdp._{0.1} 61–62°, Sdp.₁₄ 89°.

C₉H₁₇ON (155.2) Ber. C 69.63 H 11.04 O 10.31 N 9.02
Gef. C 69.27 H 10.76 O 10.44 N 9.37

Der Äther besitzt charakteristischen, etwas basischen Geruch und ist in Wasser sehr schwer löslich. Beim Erhitzen auf 120–140° tritt auch hier quantitative Umlagerung in das isomere leicht wasserlösliche *N*-Methyl-capryllactam (XVIII) vom Sdp.₁₄ 140° ein.

FRANZ HEIN und RUDOLF BURKHARDT

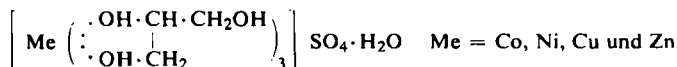
I. ÜBER KOMPLEXVERBINDUNGEN DES 1.1.1-TRIS-HYDROXYMETHYL-PROPANS

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena
(Eingegangen am 18. Januar 1957)

Herrn Prof. Dr. B. Helferich in alter Verbundenheit zum 70. Geburtstag gewidmet

Es werden erstmalig kristallisierte Komplexverbindungen des Trimethylolpropans (trl) beschrieben, in welchen dieses zweifellos koordinativ 3-zählig fungiert. Beim Co und Ni bildete sich der Komplexotyp $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{trl})_2]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0$ bzw. 1), beim Cu entsprechend seiner 4-Zähligkeit dagegen die Verbindung $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cu trl}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus Chromchlorid entsteht vorzugsweise der Komplex-Nichtelektrolyt $[\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot \text{trl}]$.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob und welche Anlagerungskomplexe aus dem 1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan (Trimethylolpropan), $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, und Schwermetallsalzen gebildet werden^{*)}. Zum Vergleich wurden ähnliche Untersuchungen über Glycerinkomplexe herangezogen. Wie A. GRÜN und F. BOCKISCH¹⁾ fanden, reagieren 3 Moll. Glycerin mit 1 Mol. Metallsulfat unter Bildung von Verbindungen des Typs



Von den drei Hydroxylgruppen des Glycerins werden also nur zwei koordinativ gebunden. Nach M. CHATELET²⁾ existieren aber auch noch Additionsverbindungen anderer Mol.-Verhältnisse, wie $(\text{CoSO}_4)_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ und $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Die genannten Substanzen konnten bis auf die letzte nicht kristallin erhalten werden, sondern sind von zäher bis glasartiger Beschaffenheit.

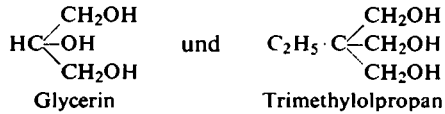
^{*)} Handelsname „Trilol S“; in den Komplexverbindungen abgekürzt „trl“. Trilol S wurde von den Leunawerken freundlicherweise für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt, wofür auch hier bestens gedankt sei.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3467 [1908].

²⁾ C. **1935** II, 26 (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **200**, 62 [1935]).

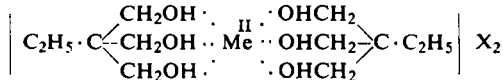
Außer diesen reinen Anlagerungsverbindungen wurden von F. BULLNHEIMER³⁾, W. TRAUBE⁴⁾ und T. S. WHEELER⁵⁾ auch Glycerin-Metall-Verbindungen von innerkomplexer Struktur erhalten, die aber hier nicht interessieren.

Die angeführten Arbeiten konnten lediglich zur Orientierung dienen, da sich das Trimethylolpropan vom Glycerin in chemischer und physikalischer Hinsicht deutlich unterscheidet. Der wesentlichste Unterschied liegt in der Struktur der beiden Alkohole:

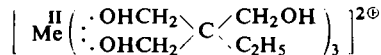


Aus den beiden Formelbildern ist die höhere Symmetrie des Trimethylolpropan klar ersichtlich. Die völlig gleichartig gebundenen drei Hydroxylgruppen lassen bei einer Komplexbildung eine gleichzeitige Anlagerung an das Zentralatom erwarten, die im Gegensatz zum Glycerin stets zu 6-gliedrigen Ringen führen muß. Der höhere Schmelzpunkt des kristallinen Trimethylolpropan konnte sich auf die Isolierung von entstehenden Addukten nur günstig auswirken, da nach B. MENSCHUTKIN⁶⁾ die Kristallisationsfähigkeit der Komplexe derjenigen der organischen Komponente parallel geht.

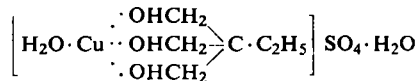
Auf Grund der Struktur des 1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propans (Trilols), lassen sich mit koordinativ 6-zähligen Zentralatomen Anlagerungskomplexe der allgemeinen Formel



erwarten. Die den Glycerinaddukten von GRÜN und BOCKISCH entsprechenden Verbindungen



sind auf Grund der erwähnten Gleichwertigkeit der drei HO·CH₂-Gruppen zwar nicht auszuschließen, aber doch kaum anzunehmen. Diese Annahme hat sich bestätigt. So wurden durch Lösen der Sulfate von Nickel und Kobalt in Trilol und Ausfällen mit organischen Lösungsmitteln die Verbindungen [Ni(trl)₂]SO₄ und [Co(trl)₂]SO₄·H₂O erhalten. Aus Kupfersulfat und Trilol ließ sich auf ganz analoge Weise ebenfalls eine kristalline Substanz gewinnen, der allerdings nach den Analysenwerten die Zusammensetzung Cu(trl)SO₄·2H₂O zukommt. Diese Formel widerspricht aber in keiner Weise der Tatsache, daß das Cu^{II}-Ion normalerweise in seinen Komplexverbindungen mit der Koordinationszahl 4 auftritt. Der Verbindung wäre demnach die Konstitution



³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1453 [1898].

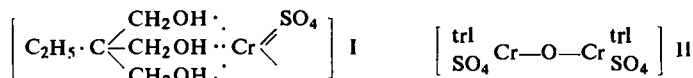
⁴⁾ W. TRAUBE, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 3220 [1921]; 55, 1899 [1922]; W. TRAUBE und F. KUHBIER, ebenda 65, 187 [1932].

⁵⁾ C. 1931 I, 3448. ⁶⁾ Vgl. C. 1908 I, 6.

zuzuschreiben. Hier besteht also ein Gegensatz zu dem Glycerinaddukt, in dem das Kupfer anscheinend als 6-zähliges Zentralatom auftritt. Andererseits besteht aber hinsichtlich der Koordinationszahlen Übereinstimmung mit den ebenfalls von GRÜN und BOCKISCH hergestellten Glykolkomplexen. In diesen sind an Kobalt und Nickel je 3, an Kupfer aber nur 2 Moll. des zweiwertigen Alkohols angelagert. Als Beweis dafür, daß die Hälfte des in der Kupferverbindung enthaltenen Wassers der inneren Sphäre angehört, kann die Tatsache angesehen werden, daß bei vorsichtigem Trocknen zunächst nur 1 Mol. H₂O unter Beibehaltung der kristallinen Struktur und der Farbe abgespalten wird. Bei vollständigem Entwässern backt dagegen das vorher lockere, hellblaue Kristallpulver zu einer grünlichen Masse zusammen.

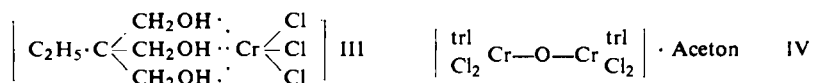
Alle drei Substanzen stellen feinkristalline, leicht wasserlösliche Pulver dar, deren Farbe derjenigen der ihnen zugrunde liegenden Metallsalzhydrate nahezu entspricht. Dies erklärt sich wohl einfach aus der Tatsache, daß lediglich ein Ersatz des komplex gebundenen Wassers durch Trilol stattgefunden hat. Die Farbintensität erscheint allerdings gegenüber der der Salzhydrate, wohl infolge der feineren Verteilung, deutlich geschwächt. Unter Feuchtigkeitsausschluß sind die Verbindungen jahrelang haltbar. An feuchter Luft nehmen sie Wasser auf und zerfließen, eine Eigenschaft, die auch schon dem freien Trilol zukommt. Scharfe Schmelz- oder Zersetzungspunkte wurden nicht beobachtet: statt dessen zersetzen sich die Komplexe bei höherem Erhitzen allmählich unter Dunkelfärbung und Auftreten von Formaldehydgeruch. In wäßriger Lösung erleiden sie Aquotisierung und Hydrolyse; es findet also die Umkehrung des Vorganges statt, der zu ihrer Bildung geführt hat. Der Wassereintritt verläuft aber in konzentrierteren Lösungen verhältnismäßig langsam, so daß durch Alkoholzusatz neben dem entstandenen Hydrat auch der unveränderte Trilolkomplex wieder ausgefällt werden kann. In dieser Beziehung zeigen die Verbindungen also ein analoges Verhalten wie die Glycerinkomplexe.

Bei Versuchen, ein ähnliches Triloladdukt auch aus dem Hydrat des Chrom(III)-sulfats herzustellen, konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden. Es entstanden graugüne, nicht kristalline Substanzen wechselnder Zusammensetzung. Aus den Analysen geht hervor, daß durchschnittlich auf ein Chromatom ein Sulfatrest und ein Mol. Trilol entfällt. Der SO₄-Anteil ist nur zum kleineren Teil ionogen gebunden, größtenteils gehört er der inneren Komplexsphäre an. Nach den vorhergehenden Befunden ist die Annahme berechtigt, daß auch in diesem Falle durch das Trilol drei Koordinationsstellen besetzt werden und somit eine Komplexgruppierung I resultiert, die beispielsweise durch eine Hydroxylgruppe hauptvalenzmäßig und koordinativ abgesättigt werden kann. Denselben Effekt hätte die Ausbildung einer O-Brücke zwischen zwei derartigen Resten zur Folge, die zu dem Zweikernkomplex II



führen würde. Ähnliche Zwei- und Mehrkernkomplexe sind vom Chrom in größerer Zahl bekannt. Die Chromatome können dabei auch durch μ -Ol- oder -Sulfatobrücken verbunden sein, möglicherweise kann auch das Trilol als Brückenligand fungieren. Die Vielzahl der Möglichkeiten, die noch dadurch erhöht wird, daß der Sulfatanteil teilweise auch ionogen gebunden ist, bietet jedenfalls eine Erklärung für das Auftreten uneinheitlicher Produkte, die sich aber in ihren Eigenschaften weitgehend ähneln.

Weiter wurde versucht, definierte Trilolverbindungen aus wasserhaltigem Chrom(III)-chlorid und Eisen(III)-chlorid zu erhalten. Diese Salze lösen sich zwar ebenfalls in geschmolzenem Trilol, doch ließen sich aus diesen Lösungen keine festen Produkte abscheiden. Auch die Verwendung von wasserfreiem FeCl_3 führte zu keinem positiven Ergebnis. Dagegen ließen sich aus der Aceton-Lösung einer $\text{CrCl}_3/\text{Trilol}$ -Schmelze Kristalle isolieren, die nach den Analysenergebnissen die Bruttozusammensetzung $\text{CrCl}_3 \cdot \text{trl} \cdot \text{Aceton}$ besitzen. Das darin enthaltene Aceton wird bereits bei normalem Druck schnell und quantitativ abgegeben. Die resultierende Verbindung $\text{CrCl}_3 \cdot \text{trl}$ unterscheidet sich schon rein äußerlich von den oben beschriebenen Trilolkomplexen: Während jene im Vergleich zu den entsprechenden Salzhydraten eine Farbaufhellung aufweisen, ist bei diesem tief dunkelgrünen Produkt das Gegenteil der Fall. Auch im Verhalten sind wesentliche Unterschiede zu bemerken. Während die Co-, Ni- und Cu-Verbindungen in organischen Lösungsmitteln nicht, dagegen in Wasser sehr leicht löslich sind, löst sich diese Cr-Verbindung in Alkoholen und Essigester gut, in kaltem Wasser aber nur wenig. In der frisch bereiteten wäßrigen Lösung läßt sich bemerkenswerterweise mit Silbernitrat praktisch kein Chlor-Ion nachweisen. Bringt man aber die Substanz durch längeres Kochen in Lösung, so verblaßt die anfänglich grüne Farbe fast vollständig, und das Chlor läßt sich jetzt quantitativ ausfällen. Die genannten Eigenschaften sind typisch für Nichtelektrolytkomplexe und rechtfertigen es, dieser Chromverbindung die Formel III zuzuschreiben. An ähnlich aufgebauten Neutralkomplexen des dreiwertigen Chroms seien an dieser Stelle die bekannten Verbindungen $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{CrCl}_3]$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{CrCl}_3]$ genannt, die sich aber in ihrer roten Farbe von dem Trilolkomplex unterscheiden. — Daneben wurde eine Verbindung der analytischen Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{34-36}\text{O}_8\text{Cl}_4\text{Cr}_2$ erhalten. Ihr könnte in Analogie zu den erwähnten Addukten des Chrom(III)-sulfats die Konstitution IV



zukommen. Das Sauerstoffatom stammt wahrscheinlich aus dem Wasser, das sich bei der unter heftiger Reaktion erfolgenden Lösung von wasserfreiem CrCl_3 in erhitztem Trilol bildet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das technische „Trilol S“, das von der Herstellung her noch Wasser und Ameisensäure enthielt, wurde zunächst durch Vakuumdestillation gereinigt. Bei 2 Torr ging die Hauptmenge zwischen 159 und 161° über. Das erstarrte Destillat schmolz bei 55–57°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus einem Äther-Aceton-Gemisch (1:1) wurden reinweiße Kristalle vom Schmp. 58.5° erhalten, die an feuchter Luft allmählich zerfließen.

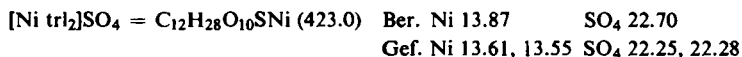
Das Trimethylolpropan ist mit Wasser, Alkohol, Methanol und Aceton in jedem Verhältnis mischbar.

Die Komplexe wurden ganz allgemein durch Auflösen der wasserhaltigen (bzw. wasserfreien) Salze in einem großen Überschuß an geschmolzenem Trilol bei 150–180° dargestellt. Bei diesen Temperaturen destillierte das Kristallwasser zum größten Teil ab. Die so erhaltenen Schmelzen wurden vor dem Erstarren mit dem 1½–2 fachen Vol. Alkohol versetzt,

um sie in eine filtrierbare Form zu bringen. Beim Absaugen über Glasfritten blieb der geringe, nicht gelöste Anteil der Salze zurück. Die klaren, viscosen Lösungen wurden nun bis zur bleibenden, schwachen Trübung mit Alkohol bzw. Aceton versetzt und stehengelassen. Allmählich schieden sich zunächst flockige Niederschläge ab, die bei längerem Stehenlassen kristallin wurden und sich dann leicht absaugen ließen. Zur Entfernung von anhaftendem Trilol wurden die Substanzen gründlich mit Alkohol und Aceton gewaschen. Die Trocknung erfolgte über CaCl_2 , worüber die etwas hygroskopischen Komplexsalze auch aufbewahrt wurden.

1. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3)_2]\text{SO}_4$ (Ditrilol-nickelsulfat): 3 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 15 g Trilol bis zur annähernd vollständigen Lösung auf etwa 180° erhitzt, nach Abkühlen auf etwa 70° mit Alkohol auf das 3-fache Volumen verdünnt und noch warm filtriert. Dem klaren, hellgrünen Filtrat wurden 150 ccm Aceton zugesetzt und dabei gut umgerührt. Aus der trüben Lösung schieden sich allmählich grünliche Flocken ab, die teilweise zu einer zähen grünen Masse zusammenliefen. Nach Stehenlassen über Nacht war das Produkt kristallin geworden. Die Kristallisation konnte auch dadurch herbeigeführt werden, daß die überstehende, fast farblose Flüssigkeit durch reines Aceton ersetzt und das Ganze auf dem Wasserbad einige Stunden erwärmt wurde. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und viel Aceton wurde die Substanz kurz im evakuierten Exsiccator über CaCl_2 getrocknet und dann bei Normaldruck darin aufbewahrt.

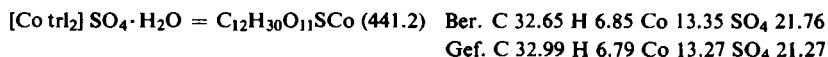
Das hellblaue krist. Pulver ist schwach hygroskopisch, an trockener Luft aber durchaus beständig. In Wasser löst es sich leicht mit grüner Farbe, in organischen Lösungsmitteln ist es dagegen unlöslich.



2. $[\text{Co trl}_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ditrilol-kobalt(II)-sulfat): 18 g Trimethylolpropan wurden mit 3 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fein verrieben und unter zeitweisem Umrühren der Schmelze 2 Stdn. auf 150° erwärmt. Danach wurde kurz stärker erhitzt bis zum ersten Auftreten von Formaldehydgeruch (beginnende Zersetzung des Trilols). Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abkühlen mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Alkohol versetzt, etwas erwärmt und durch eine Schott-Fritte G 3 gesaugt. Das orangebraune, zähe Filtrat wurde unter Umrühren mit so viel Aceton verdünnt, bis gerade eine ganz schwache Trübung bestehen blieb; dazu waren etwa 30 ccm nötig. Nach 1 Stde. war die Lösung gallertartig erstarrt, wurde aber beim Schütteln wieder flüssig (Thixotropie-Effekt?). Sie wurde dann mit weiteren 150 ccm Aceton gut verrührt, der feinkristalline Niederschlag abfiltriert, mit Aceton gewaschen und über CaCl_2 getrocknet.

Wurde die filtrierte Schmelze sofort mit einem großen Acetonüberschuß versetzt, so fiel an Stelle des Komplexsalzes feinverteiltes CoSO_4 aus. Dasselbe geschah auch, wenn zur Fällung Alkohol benutzt oder die Acetonlösung erwärmt wurde.

Die hellrosafarbige, in feinsten Blättchen kristallisierende Substanz besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie der vorher beschriebene Nickelkomplex.



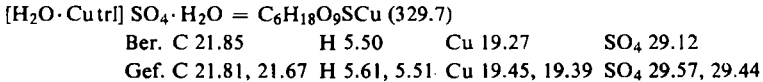
Die C-Bestimmung mußte unter Zusatz von V_2O_5 vorgenommen werden.

3. $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cu trl}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aquo-trilol-kupfersulfat): 2 g gepulvertes $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 10 g Trilol verrieben und bis zur fast vollständigen Lösung erhitzt. Nach Zusatz von 15 ccm Alkohol wurde vom Ungelösten abgesaugt und das Filtrat mit 100 ccm Aceton versetzt. Dabei fiel die Komplexverbindung in weißlichen Flocken aus. Die Fällung ließ sich in diesem Falle ebenso gut mit 98-proz. Alkohol vornehmen. Nach gründlichem Waschen mit

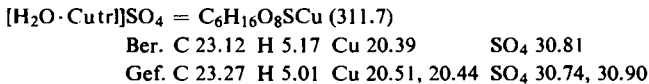
Alkohol und Aceton wurde die Substanz einige Stunden i. Vak. und danach bei normalem Druck über CaCl_2 getrocknet.

Das hellgrünlichblaue, feinkristalline Pulver ist ebenso wie die Ni- und Co-Verbindungen leicht wasserlöslich. In der blauen Lösung läßt sich das Kupfer bequem jodometrisch bestimmen. Trocknet man die Substanz 1 Stde. bei 105° oder längere Zeit i. Vak. über H_2SO_4 , so gibt sie unter Beibehaltung ihrer Farbe und kristallinen Struktur 1 Mol. Wasser ab. Entfernt man auch das restliche Wasser durch mehrstündiges Trocknen bei 130° , so resultiert ein grünliches Pulver, das viel hygroskopischer ist als die wasserhaltige Substanz. An feuchter Luft zerläuft es verhältnismäßig schnell zu einer grünen Schmiere.

a) Substanz über CaCl_2 getrocknet:



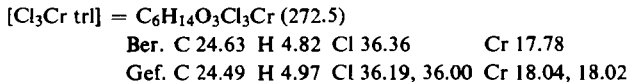
b) Substanz i. Vak. über H_2SO_4 aufbewahrt:



4. $[\text{Cl}_3\text{Cr trl}]$ (Trichloro-trilol-chrom): 1.5 g wasserfreies Chromtrichlorid wurden mit 5 g Trilol und einer Spur Zn-Pulver allmählich erwärmt. Bei ungefähr 200° löste sich das CrCl_3 mit plötzlicher Reaktion in dem geschmolzenen Trimethylolpropan. Die Lösung trat ebenso ein, wenn an Stelle von Zinkpulver einige Kristalle Chrom(II)-acetat zugesetzt wurden. Die dunkelgrüne Schmelze erstarrte beim Abkühlen schnell. Sie wurde mit 10 ccm Aceton in Lösung gebracht und von nicht umgesetztem CrCl_3 und Zink abfiltriert. Das Filtrat blieb nach Zugabe von weiteren 100 ccm Aceton vollkommen klar. Selbst bei 100-facher Verdünnung einer Probe des Filtrats zeigte sich keinerlei Fällung oder Trübung. Nach zwei Tagen hatten sich aber kleine dunkelgrüne Kristalle abgesetzt. Sie wurden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit Aceton gewaschen und dann über H_2SO_4 getrocknet.

Bringt man die eben mit Aceton gewaschenen, durchsichtigen Kristalle an die Luft, so werden sie schnell trübe und verwittern unter Abgabe von Aceton. In neutralem oder schwach saurem Wasser lösen sie sich nur sehr wenig, besser dagegen bei alkalischer Reaktion mit grüner Farbe. Versucht man die Lösung in reinem Wasser durch Erwärmen oder Ansäuern zu beschleunigen, so tritt schließlich vollständige Aufhellung ein, was auf die Bildung des Hexaquochrom(III)-Ions schließen läßt.

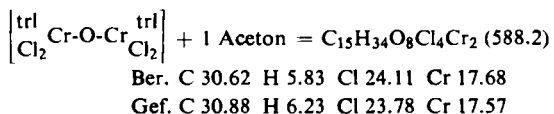
Besser als in Wasser löst sich die Verbindung in Alkohol, Methanol und Essigester; in Aceton löst sie sich wenig und in Benzol, Äther und Nitrobenzol ist sie unlöslich.



Eine grobe *Acetonbestimmung* durch Trocknen über CaCl_2 bis zur Gewichtskonstanz ergab bei einer Einwaage von 198.4 mg 31.2 mg Gewichtsverlust = 18.66% der trockenen Substanz (ber. 19.85%). Das entspricht einem Mol.-Verhältnis von acetonfreier Verbindung zu Aceton = 1:0.94.

Aus der Mutterlauge, die einschließlich des zum Waschen benutzten Acetons etwa 200 ccm betrug und noch deutlich grün war, kristallisierte im Laufe mehrerer Wochen eine zweite Fraktion ähnlich aussehender Kristalle aus. Beim Trocknen zerfallen diese zu einem grau-grünen Pulver, in dessen frisch bereiteter, wäßriger Lösung sich ebenfalls keine Chlor-Ionen

nachweisen lassen. Nach Zerstörung des Komplexes mit konz. HNO_3 ergibt die quantitative Chlorbestimmung, daß auf 1 Chromatom nur 2 Chloratome entfallen.



Ergänzende Bemerkungen

Die *Ausbeuten* lassen sich nicht genau angeben, weil beim Erhitzen der Trilol-Salz-Gemische stets wechselnde Mengen der Metallsalze in Lösung gehen. Während sich Kupfer- und Nickelsulfat unter den angegebenen Bedingungen bis zu etwa 80% in Lösung bringen lassen, ist die Löslichkeit des Kobaltsulfates wesentlich geringer. Auf den gelösten Anteil bezogen, sind die Ausbeuten aber gut und liegen zwischen 70 und 90%. Der restliche Teil bleibt wahrscheinlich in Form anderer Verbindungen in Lösung. — Bei der Darstellung des Chromkomplexes liegen die Verhältnisse ungünstiger. Hier wurden z. B. aus einem Ansatz von 2 g CrCl_3 und 7.5 g Trilol nur 0.5 g des kristallisierten Produktes erhalten. An der tiefgrünen Farbe der Mutterlauge war schon äußerlich die unvollkommene Abscheidung zu erkennen. Allerdings war auch hier ein geringer Teil des eingesetzten Chromchlorids ungelöst zurückgeblieben.

Scharfe *Schmelzpunkte* besitzen die Verbindungen nicht. Bei schnellem Erhitzen schmelzen sie zwar in dem freierwirdenden Trilol, doch steigt die Schmelztemperatur mit abnehmender Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung stark an. Erwärmt man genügend langsam, so ist überhaupt kein Schmelzen zu beobachten. Die Substanzen zersetzen sich dann unter Beibehaltung ihrer lockeren Struktur und färben sich nur allmählich dunkel.

Zu den *Analysen*: Die Metallbestimmungen lassen sich relativ einfach durchführen, da die Komplexsalze in wäßriger Lösung schnell hydrolysiert werden und die Metalle also in Form ihrer hydratisierten Ionen vorliegen. *Nickel* kann in Gegenwart des organischen Bestandteils wie üblich mit Diacetyldioxim gefällt werden. *Kobalt* läßt sich durch Abrauchen der Substanz mit H_2SO_4 als CoSO_4 nach H. H. WILLARD und D. HALL⁷⁾ bestimmen. *Kupfer und Chrom* können sehr einfach durch Verglühen der Einwaagen als CuO bzw. Cr_2O_3 bestimmt werden. Außerdem läßt sich Kupfer bequem jodometrisch nach W. F. HILLEBRAND und G. E. F. LUNDELL⁸⁾ titrieren. Die Gegenwart des freien Trilols stört dabei nicht. Um bei dem nur in geringen Mengen hergestellten Chromkomplex *Chrom* und *Chlorid* aus einer Einwaage zu bestimmen, wurde diese durch Kochen mit Wasser in Lösung gebracht und Cr^{3+} als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mit NH_3 gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde in verd. H_2SO_4 gelöst, mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in Gegenwart von Ag-Ionen oxydiert und das entstandene Chromat jodometrisch titriert. Aus dem Filtrat wurde das Chlorid als AgCl gefällt. Bei den argentometrischen Titrationen des Cl^- wird die Endpunktserkennung durch das anwesende Trilol gestört. Die *Sulfat*-Bestimmung wurde beim Nickelsalz im Filtrat der Dimethylglyoxim-Fällung, bei den Cu- und Co-Salzen in Gegenwart der Metallionen vorgenommen.

Exakte *Wasserbestimmungen* durch Trocknen der Substanzen bei 105 oder 135° waren nicht möglich, da auf diese Weise keine Gewichtskonstanz zu erzielen war. Dies läßt sich nur durch eine Zersetzung des Trimethylolpropans erklären. Wahrscheinlich wirken die Metallsalze katalytisch auf diesen Prozeß ein, denn reines Trilol weist bei denselben Temperaturen weit geringere Abnahmen auf. Beim Kupferkomplex schreitet dagegen die Gewichtsabnahme nach vollständiger Entwässerung nur noch langsam fort. Die katalytische Wirksamkeit nimmt demnach vom Kobalt zum Kupfer ab. Sicher hängen auch die bei der Darstellung der Komplexverbindungen erzielten Ausbeuten mit dieser Erscheinung zusammen.

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **44**, 2220 [1922].

⁸⁾ App. inorgan. Analysis **1929**, 198.