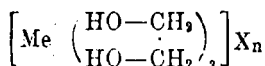


Nach vorläufigen Feststellungen sind sowohl die Nitrogruppe, wie die Phenolhydroxyle für den Eintritt der Reaktion notwendig; aber weitere Versuche müssen erst entscheiden, ob ihre Rolle lediglich in einer Verminderung der Basizität oder Absättigung des Stickstoffs besteht, oder ob sie das Säuremolekül selbst zu binden imstande sind.

164. Ad. Grün und E. Boedecker: Über Komplexverbindungen von Glykolen.

(Eingeg. am 30. März 1910; mitgeteilt in der Sitzung von H. Großmann.)

In einer früheren Mitteilung des einen von uns und F. Bockisch¹⁾ wurde gezeigt, daß Äthylenglykol die Tendenz hat, sich mit Metallsalzen zu Komplexverbindungen zu vereinigen, die den Hydraten analog konstituiert sind und deren höchster Typus durch das Formelschema:



versinnbildlicht wird.

Wir haben die Untersuchung des Glykols in dieser Richtung fortgesetzt und auch auf seine Methyl-Substitutionsprodukte ausgedehnt, in der Meinung, damit Material für die weitere Aufklärung der komplexen Hydrate beschaffen zu können. Die Verbindungen bilden sich leicht aus den entsprechenden Hydraten wie auch auf anderem Wege, ihre Isolierung und Reinigung ist aber infolge verschiedener Eigenschaften — wie eminenter Hygroskopizität — häufig mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

Es ergab sich die schöne Übereinstimmung, daß alle untersuchten Salze, die Nitrate, Chloride, Bromide und Sulfate von Kobalt und Nickel, sowie Chromchlorid, ausnahmslos je 3 Moleküle eines jeden Glykols addierten. Diese Komplexsalze sind viel weniger beständig als die korrespondierenden Metallammoniake. Die wäßrigen Lösungen zersetzen sich rasch, selbst die alkoholischen sind gegen Alkalien, Silberoxyd und Sulfide unbeständig. Doch sind die wasserfreien Lösungen bei neutraler oder saurer Reaktion vollkommen stabil und geben doppelte Umsetzungen bei denen das Tri-Glykol-Metallkation erhalten bleibt, was die oben gegebene Formulierung auf die neuen Verbindungen zu übertragen erlaubt.

¹⁾ Diese Berichte 41, 3465 [1908].

Die Chlorhydrin- und Propylenglykol-Derivate konnten nicht fest erhalten und umkrystallisiert werden; die Konstanz ihrer Zusammensetzung steht aber außer Zweifel, da die Substanzen durch Solvenzien, in denen die Glykole leicht löslich sind, absolut nicht verändert werden, die organischen Komponenten also fest gebunden sind.

Die Äthylenglykol- und Pinakon-Verbindungen sind dagegen sehr gut krystallisiert und haben mit Ausnahme der Sulfate scharfe Schmelzpunkte. Diese steigen in der Reihenfolge: Nitrate, Chloride, Bromide [Sulfate].

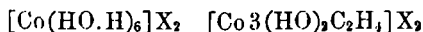
Die Additionsprodukte des Äthylenglykols zeigen die interessante Eigenschaft, daß von den drei eingelagerten Molekülen eines unvergleichlich leichter abgespalten wird als die beiden anderen. Die Haftfestigkeit dieses Moleküls ist weiterhin auch von der Art des Metalles wie von jener der Säureradikale des Salzes abhängig.

Tri-Glykol-Kobaltchlorid, $[\text{Co}3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$, geht schon beim Lagern über Phosphorpentoxyd in die Di-Glykolverbindung über; das Bromid der Reihe gibt sogar schon über Schwefelsäure bei normaler Temperatur und Atmosphärendruck ein Molekül Glykol ab. Das Glykol verflüchtigt sich also etwa 170° unter seinem Sdp. (197.5°). Hingegen verliert das Triglykolkobaltsulfat erst bei 100° ein Molekül Glykol. [Tri-Pinakon-Kobaltbromid spaltet wiederum über 100° alle drei Pinakonmoleküle leicht ab.]

Was die Konstitution der Diglykolmetallsalze anbelangt, so müssen erst weitere Versuche ergeben, ob bei ihrer Bildung die Säureradikale einen Funktionswechsel erleiden, also Verbindungen der Formel $[\text{X}_2\text{Me}2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]$ vorliegen, oder ob Verbindungen des niedrigeren Koordinationstypus $[\text{Me}2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]\text{X}_2$ entstehen.

Merkwürdige Farbenunterschiede bei Salzen der Triglykokobaltreihe bedürfen noch einer theoretischen Erklärung. Die Farbe verschiedener komplexer Kationen mit gleichem Metallatom ist am meisten von der Art der Atome abhängig, durch welche die Addenden (Wasser, Ammoniak usw.) an das Metall gebunden sind. So sind z. B. alle Verbindungen des Typus $[\text{CoA}_6]\text{X}_3$, gelb, wenn die Moleküle A durch die Nebenvalenzen von Stickstoffatomen an Kobalt gebunden sind, z. B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_2.\text{OH})_6]\text{X}_3$, $[\text{Co}3(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{X}_3$.

Die Übereinstimmung in der Konstitution der Triglykokobaltsalze und der Hexahydrate:



(in beiden Reihen Nebenvalenzbindung zwischen Kobalt und Sauerstoffatomen) ließ demnach erwarten, daß alle dargestellten Komplexsalze wie die analogen Hydrate rot sein würden. Dies trifft aber

nur für Nitrat und Bromid zu; das Chlorid ist blau, wie wasserfreies Kobaltochlorid.

Das blaue Chlorid entsteht durch Umsatz direkt aus dem rosaroten Bromid; eine konstitutionelle Verschiedenheit der komplexen Kationen ist daher kaum anzunehmen. Die farblosen Chlor- und Bromionen können den Farbenunterschied auch nicht bedingen; vielleicht ist seine Ursache in der **Bindung** der Anionen zu suchen. Auf eine verschieden feste Bindung der Halogenatome im Chlorid und Bromid weist nämlich auch die Tatsache hin, daß gerade das blaue Chlorid leicht Wasser (voraussichtlich extraradikal) addiert und durch die Hydratisierung rosarot wird. Die Farbe des Chloridhydrats gleicht selbst in der Nuance der des wasserfreien Bromids, folglich wird auch der Sättigungszustand der ionogenen Komponenten in beiden Verbindungen derselbe sein. Zur Aufklärung dieses, theoretisch nicht uninteressanten Falles wollen wir zunächst noch mehr experimentelles Material beschaffen.

Experimentelles.

Tri-Glykol-Kobaltobromid, $\left[\text{Co} \begin{pmatrix} \text{CH}_2.\text{OH} \\ \text{CH}_2.\text{OH} \end{pmatrix}_3 \right] \text{Br}_3$.

Je 10 g Kobaltobromid-hexahydrat werden in 6 g Äthylenglykol gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der tiefblaue Sirup erstarrt nach eintägigem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Die fest gewordene Substanz wird auf Ton abgepreßt und hierauf mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Verbindung erscheint in Form kleiner, rosafarbener Kryställchen, die scharf bei 79° schmelzen. Der Schmelzfluß ist tiefblau, beim Erstarren erfolgt wieder Farbumschlag nach rosa, so daß vielleicht eine thermische Dissoziation, jedenfalls aber keine dauernde Zersetzung, erfolgt. Die Substanz löst sich leicht — rot — in Wasser, wobei Spaltung in die Komponenten erfolgt; in absoluten Alkoholen und Aceton löst sie sich unzersetzt mit blauer Farbe. Die alkoholische Lösung gibt mit den betreffenden Silbersalzen Chlorid und Nitrat der Reihe. Beim Verreiben mit festem Jodkalium entsteht das Jodid: schöne, blauviolette Drusen, die sich aber schnell unter Zersetzung bräunen. Gegen Alkali ist die Verbindung auch in alkoholischer Lösung unbeständig: beim Schütteln der Lösung mit frisch bereitetem Silberoxyd scheidet sich mit dem Bromsilber auch Kobaltoxydul aus der völlig entfärbten Lösung ab, so daß es nicht gelang, die freie Komplexbase auch nur gelöst nachzuweisen.

0.1448 g Sbst.: 0.0554 g CoSO_4 . — 0.2038 g Sbst.: 0.1886 g AgBr. — 0.1212 g Sbst.: 0.0785 g CO_2 , 0.0495 g H_2O .

$\text{Co C}_6\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Br}_3$. Ber. Co 14.56, Br 39.48, C 17.77, H 4.47.

Gef. » 14.56, » 39.38, » 17.67, » 4.54.

Die Verbindung spaltet beim längeren Verweilen über konzentrierter Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur und ohne daß Evakuieren nötig wäre, ein Molekül Glykol quantitativ ab und geht über in

Di-Glykol-Kobaltobromid, $\text{CoBr}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, lilafarbene, undeutliche Kryställchen, die bei 74° schmelzen und in den gleichen Solvenzien wie die Triglykolverbindung löslich sind.

0.1072 g Subst.: 0.0484 g CoSO_4 . — 0.1121 g Subst.: 0.0506 g CoSO_4 . —
0.1058 g Subst.: 0.0547 g CO_2 , 0.0338 g H_2O .

$\text{CoC}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$. Ber. Co 17.20, C 14.00, H 3.53.

Gef. » 17.19, 17.17, » 14.10, » 3.55.

Gewichtsverlust bei der Bildung aus $\text{CoC}_6\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Br}_2$. Ber. 15.37. Gef. 15.30.

Tri-Glykol-Kobaltchlorid, $[\text{Co}3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]\text{Cl}_3$.

Die Verbindung wurde aus dem Bromid dargestellt, indem dieses in ungefähr 10-prozentiger, absolut-alkoholischer Lösung 20 Stunden lang mit einem vierfachen Überschuß von frisch gefälltem, trockenem Chlorsilber auf der Maschine geschüttelt, das Filtrat von den Silbersalzen erst über Schwefelsäure, dann über Phosphorpentoxyd konzentriert wurde.

Das Triglykokobaltchlorid wurde ferner bei Versuchen, die analoge Kobaltverbindung darzustellen, nach folgendem Verfahren erhalten: 1 Mol. Hexanitritokobaltnatrium, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$, und 3 Mol. Glykol in der eben nötigen Menge Alkohol gelöst, wurden mit einem geringen Überschuß von alkoholischer Salzsäure gelinde erwärmt. Die nach dem Vertreiben der nitrosen Dämpfe vom abgeschiedenen Chlornatrium getrennte, blaue Lösung schied nach 4 Wochen langem Stehen über Phosphorpentoxyd die Verbindung in Form des roten Hydrats ab, worauf die Substanz durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und getrocknet wurde. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Präparate erwiesen sich als identisch, es war somit im zweiten Falle Reduktion zum zweiwertigen Kobalt eingetreten. Der Verlauf dieser Reaktion konnte nicht näher ermittelt werden.

Die Verbindung bildet Drusen von *capriblauen*, pyramidenförmigen Krystallen, die bei 68° schmelzen. Sie löst sich wie das Bromid in wasserfreien Medien mit blauer, sonst mit roter Farbe. Die Substanz ist eminent hygroskopisch; schon beim Lagern über geschmolzenem Chlorcalcium wird ein Molekül Wasser aufgenommen — wobei die Farbe nach rot umschlägt —, an der Luft addiert sie noch ein zweites Molekül.

Dieses Hydrat bildet sich auch beim mehrtägigen Stehen einer Lösung von krystallisiertem Kobaltchlorür in der gleichen Gewichtsmenge Glykol über Schwefelsäure. Die anfangs tiefblaue, zähflüssige Masse erstarrt dann zu einem rosafarbenen Krystallkuchen, der abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol gewaschen wird, worauf man noch einige Male aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisiert.

Das Monohydrat präsentiert sich in kleinen, undeutlichen Kristallen, deren *Rosafarbe* mit der des wasserfreien Bromids übereinstimmt. Der Schmelzpunkt liegt wenig tiefer als der der wasserfreien Form bei 63°; die Löslichkeit ist dieselbe, die Hygroskopizität geringer. Das Wasser tritt beim Lagern über Phosphorpentoxyd aus; es kann auch durch Waschen mit trockenem Chloroform, das die Substanz nicht löst, entfernt werden.

0.2164 g Sbst.; 0.1004 g CoSO_4 . — 0.1036 g Sbst.: 0.0473 g CoSO_4 . — 0.3262 g Sbst.: 0.2820 g AgCl . — 0.1100 g Sbst.: 0.0853 g CO_2 , 0.0601 g H_2O .

$\text{CoC}_6\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Co 17.69, Cl 21.22, C 21.55, H 6.03, H_2O 5.09.

Gef. » 17.65, 17.37, » 21.37, » 21.15 » 6.07, » 5.17.

Analyse der wasserfreien Verbindung:

0.1268 g Sbst.: 0.0622 g CoSO_4 . — 0.2005 g Sbst.: 0.1802 g AgCl .

$\text{CoC}_6\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cl}_2$. Ber. Co 18.67, Cl 22.43.

Gef. » 18.69, » 22.22.

Im Vakuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, erleidet die Substanz einen sehr langsam, aber bis zu einem bestimmten Grad kontinuierlich fortschreitenden Gewichtsverlust.

0.7638 g Sbst. verloren in 6 Wochen 0.1865 g, worauf das Gewicht konstant blieb.

Diese Abnahme beträgt 24.42%, während sich für die Abspaltung von 1 Mol. Glykol 24.14% berechnet.

Es bildet sich demnach das

Di-Glykol-Kobaltochlorid, $\text{CoCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Diese Verbindung entstand auch, wie zu erwarten war, direkt aus dem Triglykolkobaltochlorid-monohydrat durch Erwärmen über den Schmelzpunkt.

Die maximale Gewichtsabnahme dieses Salzes betrug nach sechsstündigem Erwärmen auf 100° 23.68%; für die Abspaltung von $1\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ berechnet sich 23.97%.

Die so erhaltene Diglykolverbindung bildet *dunkellila*farbene Kriställchen von außerordentlicher Hygroskopizität, die sich an der Luft infolge der Wasseraufnahme in wenigen Sekunden blau färben, nach einigen Minuten aber rot werden. Sie lösen sich in wasserfreien Solvenzien (Alkoholen, Aceton) mit blauer, in anderen mit roter Farbe. Schmp. 68°.

Von analytischen Bestimmungen wurde nur die entscheidende Verbrennung ausgeführt. Sie zeigt, daß sich die Substanz schon zum Teil hydratisiert hatte.

0.1184 g Sbst.: 0.0788 g CO_2 , 0.0580 g H_2O .

$\text{CoC}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2$. Ber. C 18.89, H 4.76.

Gef. » 18.15, » 5.44.

Tri-Glykol-Kobaltonitrat, $[\text{Co}3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$,

wird aus dem Bromid der Reihe durch Umsetzung mit Silbernitrat erhalten oder direkt aus krystallisiertem Kobaltnitrat und Äthylenglykol in gleicher Weise wie das Bromid dargestellt. Die Lösung, ein klarer, bordeauxroter Sirup, wird über konzentrierter Schwefelsäure, dann im Vakuumexsiccator bei 0° krystallisieren gelassen. Man saugt von der sehr zähflüssigen Mutterlauge möglichst scharf ab, wäscht mit eiskaltem Chloroform und trocknet wieder bei 0° über Schwefelsäure.

Man erhält so schöne Krystalldrüsen, in der Form dem Chlorid ähnlich, aber *tieftrot* gefärbt. Die Substanz ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft; die Löslichkeit ist dieselbe wie bei den anderen Salzen der Reihe, der Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 52° .

Die Verbindung zeigt auch in alkoholischer Lösung die Co^{++} -Reaktionen unverdeckt.

0.1866 g Sbst.: 0.0784 g CoSO_4 . — 0.1689 g Sbst.: 11.6 ccm N (22° , 726 mm), — 0.1004 g Sbst.: 0.0712 g CO_2 , 0.0448 g H_2O .

$\text{CoC}_6\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{N}_2$. Ber. Co 15.98, N 7.60, C 19.49, H 4.91.

Gef. » 15.99, » 7.39, » 19.34, » 4.96.

Tri-Glykol-Nickelonitrat, $[\text{Ni}3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$.

Die hydratisierten Nickelsalze lösen sich in kaltem Äthylenglykol fast ebenso leicht wie die entsprechenden Kobaltsalze, so daß zur Darstellung von Komplexverbindungen in der gleichen Weise, wie bei der Kobaltreihe verfahren werden konnte. Aus 7 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und 5 g Glykol wurde so das Additionsprodukt in Form schöner Krystalle von *grasgrüner* Farbe erhalten, die scharf bei 78° schmelzen und in den gleichen Medien wie die analoge Kobaltverbindung löslich sind.

0.1184 g Sbst.: 0.0493 g NiSO_4 . — 0.1970 g Sbst.: 14.0 ccm N (21° , 728 mm). — 0.1146 g Sbst.: 0.0796 g CO_2 , 0.0593 g H_2O .

$\text{NiC}_6\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{N}_2$. Ber. Ni 15.91, N 7.61, C 19.51, H 4.92.

Gef. » 15.80, » 7.70, » 18.94, » 5.75.

Tri-Glykol-Nickelosulfat, $[\text{Ni}3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Man löst 8 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 10 g Glykol, filtriert heiß, entwässert mittels Phosphorpentoxyds und läßt, nach Verdünnen der gelatinösen Masse mit etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens abs. Alkohol, über Schwefelsäure krystallisieren, wobei man die Abscheidung noch durch Zusatz von abs. Äther beschleunigen kann.

Die Substanz ist *hellgrün*, kleinkristallinisch, sehr hygroskopisch, nur in Wasser und Äthylalkohol leichter, in Methylalkohol schwer löslich.

0.2080 g Sbst.: 0.0436 g NiO. — 0.2080 g Sbst.: 0.1357 g BaSO₄. — 0.1530 g Sbst.: 0.1113 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

NiC₆H₂₀O₁₁S. Ber. Ni 16.35, SO₄ 26.76, C 20.06, H 5.62.

Gef. • 16.47, • 26.84, • 19.84, • 5.74.

Beim Erhitzen auf 100° zeigten Präparate verschiedener Darstellung abweichendes Verhalten.

Die aus Alkohol kristallisierte Substanz gibt nur 1 Molekül Glykol ab (Gewichtsverlust: ber. 17.29 %, gef. 17.44 %), die aus alkoholisch-ätherischer Lösung abgeschiedene hingegen auch das extraradikale Wassermolekül (für Austritt von C₂H₆O₂ + H₂O: Gewichtsverlust ber. 22.31 %, gef. 22.90 %).

Es bildet sich Diglykol-Nickelsulfat, bzw. das Hydrat dieser Verbindung, was die sehr gut übereinstimmenden Analysen bestätigen.

[NiSO₄ + 2C₂H₄(OH)₂ + H₂O]. 0.1738 g Sbst.: 0.0907 g NiSO₄. — 0.1434 g Sbst.: 0.0845 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

NiC₄H₁₄O₈S. Ber. Ni 19.77, C 16.17, H 5.43.

Gef. • 19.80, • 16.07, • 4.89.

[NiSO₄ + 2C₂H₄(OH)₂]. 0.2033 g Sbst.: 0.1124 g NiSO₄. — 0.1253 g Sbst.: 0.0778 g CO₂, 0.0478 g H₂O.

NiC₄H₁₂O₈S. Ber. Ni 21.05, C 17.21, H 4.34.

Gef. • 20.98, • 16.93, • 4.24.

Beide Salze sind *opfelgrüne* Krystallmehle von größter Hygroskopizität, in Alkoholen sehr schwer, in anderen organischen Solvenzien unlöslich. Alle drei Sulfate haben keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich beim stärkeren Erhitzen in die Komponenten.

Wie die anderen 1,2-Glykole zeigt auch Glycerin- α -monochlorhydrin ein großes Lösungsvermögen für viele Salze. Die dabei entstehenden Tri- α -Chlorhydrin-Metallsalze kristallisieren nicht; sie wurden deshalb in der Weise isoliert, daß die durch Auflösung der Salzhydrate in Chlorhydrin und darauf folgende Entfernung des verdrängten Hydratwassers erhaltenen Reaktionsprodukte bis zum Verschwinden der letzten Spuren von überschüssigem Chlorhydrin mit absolutem Äther extrahiert und die Verbindungen darauf noch oftmals aus alkoholischer Lösung mit Äther umgefällt wurden.

Tri- α -Chlorhydrin-Nickelochlorid, [Ni 3 CH₂Cl.C₃H₅(OH)₂]₂Cl₂, ist eine zähflüssige, klare, *grüne* Gelatine, die erst nach fast einjährigem Lagern im zugeschmolzenen Glase zu einem Krystallbrei er-

startet; sie löst sich leicht in Alkoholen, in Aceton nur unter Zersetzung¹⁾).

0.2588 g Sbst.: 0.0860 g NiSO₄. — 0.6290 g Sbst.: 0.3930 g AgCl. — 0.1142 g Sbst.: 0.0985 g CO₂, 0.0473 g H₂O.

Ni C₉H₂₁O₆Cl₃. Ber. Ni 12.73, 2 Cl 15.38, C 23.42, H 4.59.

Gef. » 12.61, » 15.45, » 23.52, » 4.60.

Tri- α -Chlorhydrin-Chromchlorid,
 $[\text{Cr } 3 \text{ CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2]\text{Cl}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$,

wurde in analoger Weise aus den beiden isomeren Chromchlorid-Hexahydraten erhalten. Aus dem grünen Salz, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, entsteht die Verbindung direkt als syrupöse Flüssigkeit, die im auffallenden Licht fast schwarz, im durchscheinenden rein moosgrün gefärbt erscheint (A). Aus dem graublauen Isomeren $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ erhält man primär ein blaviolett Komplexsalz, das sich in wenigen Tagen in die grüne Verbindung umwandelt (Analysen B). Wiederholungen des Versuches ergaben immer das gleiche Resultat.

Zur Reinigung wird wiederholt aus amylalkoholischer Lösung mit Amyl-äther gefällt, dann über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, wobei die Wassermoleküle nicht abgespalten werden.

A. 0.6433 g Sbst.: 0.0865 g Cr₂O₃. — 0.1483 g Sbst.: 0.0198 g Cr₂O₃. — 0.5077 g Sbst.: 28.2 ccm n_{D}^{20} -AgNO₃.

B. 0.3879 g Sbst.: 0.0546 g Cr₂O₃. — 0.4004 g Sbst.: 0.3223 g AgCl. — 0.1602 g Sbst.: 0.1264 g AgCl. — 0.1540 g Sbst.: 0.1134 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

¹⁾ Wir stellten einige Versuche an um zu erproben, ob sich Glycerin- α -chlorhydrin in gleicher Weise wie Glycerin selbst, durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure im Zeiselschen Apparat leicht in Isopropyljodid überführen und so quantitativ bestimmen läßt.

3.2520 g Sbst., auf 50 ccm verdünnt. Je 5 ccm dieser Lösung gaben:

I. mit 10 ccm JH-Säure (1.96) 2 1/2 Stunden erhitzt: 0.5330 g AgJ.

II. » 20 » » 3 » » 0.6025 g »

III. » 20 » » 6 » » 0.6529 g »

Gef. % Chlorhydrin: I. 77.15, II. 87.21, III. 94.50.

Die Reaktion: $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}(\text{OH})_2 + 5 \text{ JH} = 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ J}_2 + \text{HCl} + \text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, d. h. jedenfalls die Phase der Substitution von Chlor durch Jod, verläuft demnach so träge, daß die Reaktion analytisch unbrauchbar ist. In gewissem Widerspruch steht die Beobachtung, daß α, α -Dichlorhydrin selbst mit geringerem Überschuß von JH viel schneller nach: $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2(\text{OH}) + 5 \text{ JH} = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ J}_2 + 2 \text{ HCl} + \text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ reagiert.

I. 0.5943 g Sbst. mit 10 ccm JH-Säure 4 Stunden erhitzt: 1.0625 g AgJ.

II. 0.6897 g » » 10 » » 4 » » 1.2380 g »

Gef. I. 98.19, II. 98.58%.



Ber. Cr 9.58, 3 Cl 19.55, C 19.85, H 5.01.

Gef. > 9.21, 9.14, 9.99, > 19.74, 19.90, 19.48, > 20.08, > 5.52.

1,2-Propylenglykol verhält sich gegen Metallsalze wie Äthylenglykol: es löst die Hydrate, nicht aber die wasserfreien Verbindungen. Es wurden zahlreiche Versuche, unter den verschiedensten Bedingungen angestellt, um krystallisierte Präparate zu erhalten. Nachdem dies aber nicht gelang, haben wir einige Produkte in der gleichen Weise wie die Chlorhydrin-Derivate durch erschöpfende Extraktion mit Äther und häufiges Umfällen gereinigt, um die Konstanz und Regelmäßigkeit in der Zusammensetzung zu zeigen.

Tri-Propylenglykol-Kobaltochlorid, $[\text{Co} 3\text{CH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$, ist glänzend *tieftblau*, wird an der Luft rot; aus Aceton mit Äther fällbar, nicht aus alkoholischer Lösung. Alkoholisches Ammoniak fällt sofort $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

0.1806 g Sbst.: 0.0780 g CoSO_4 . — 0.2160 g Sbst.: 0.1752 g AgCl. — 0.1465 g Sbst.: 0.1620 g CO_2 , 0.0910 g H_2O .

$\text{CoC}_9\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Cl}_2$. Ber. Co 16.48, Cl 19.80, C 30.17, H 6.76.

Gef. > 16.43, > 20.05, > 30.15, > 6.90.

Tri-Propylenglykol-Kobaltonitrat, $[\text{Co} 3\text{CH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$.

Rubinrote Flocken, aus Aceton oder Holzgeist mittelst Äther quantitativ fällbar, durch Alkohol nur teilweise.

0.1092 g Sbst.: 0.0410 g CoSO_4 . — 0.2660 g Sbst.: 17.2 ccm N (22°, 726 mm). — 0.1077 g Sbst.: 0.1022 g CO_2 , 0.0583 g H_2O .

$\text{CoC}_9\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$. Ber. Co 14.35, N 6.83, C 26.26, H 5.88.

Gef. > 14.29, > 6.96, > 25.88, > 6.02.

Auch das in gleicher Weise dargestellte Sulfat krystallisiert nicht. Um die Verbindung in das Rhodanid überzuführen, haben wir sie in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Rhodanammoniumlösung versetzt und vom quantitativ abgeschiedenen Ammoniumsulfat abfiltriert. Aus dem eingeeengten Filtrat krystallisierte aber nur Kobalterhodanid.

Tri-Propylenglykol-Nickelosulfat, $[\text{Ni} 3\text{CH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2]\text{SO}_4$.

Grasgrüne, glasige Substanz von gleicher Löslichkeit wie die anderen Verbindungen der ganzen Gruppe.

0.4058 g Sbst.: 0.1644 g NiSO_4 . — 0.3499 g Sbst.: 0.2120 g BaSO_4 . — 0.1022 g Sbst.: 0.1046 g CO_2 , 0.0581 g H_2O .

$\text{NiC}_9\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{S}$. Ber. Ni 15.33, SO₄ 25.08, C 28.20, H 6.30.

Gef. > 15.37, > 24.93, > 27.91, > 6.33.

Ebenso leicht wie das Propylenglykol reagiert Trimethyläthylenglykol mit Metallsalzen. Diese Verbindung wurde nach Wagner¹⁾ durch Oxydation von Trimethyläthylen mit 3-prozentiger Kaliumpermanganatlösung dargestellt und nach zweimaliger fraktionierter Destillation in einer Ausbeute von nur 16 % erhalten.

Farbloses, dickflüssiges Öl, Sdp.₇₂₃ = 174°.

0.1106 g Sbst.: 0.2330 g CO₂, 0.1196 g H₂O.

C₃H₁₂O₂. Ber. C 57.64, H 11.62.

Gef. » 57.45, » 12.01.

Im Gegensatz zum einfach methylierten Glykol gibt das Trimethylderivat krystallisierte Additionsverbindungen, so mit Kobaltnitrat, -chlorid und -sulfat; es löst auch Kobaltbromid spielend leicht, Nickel- und Chromchlorid, wie noch verschiedene andere Salze bezw. Hydrate derselben. Zu quantitativen Untersuchungen reichte das Material nicht aus. Hingegen wurden einige wohldefinierte Additionsprodukte des nächst höheren Homologen, des Pinakons, mit Kobaltsalzen isoliert.

Tri-Pinakon-Kobaltnitrat, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} 3 & (\text{CH}_3)_2\text{C.OH} \\ & (\text{CH}_3)_2\text{C.OH} \end{smallmatrix} \right] (\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Konzentrierte Lösungen von je 3 g Co(NO₃)₂·6H₂O und 4 g Pinakon in Alkohol wurden vermengt; beim Stehen über Nacht schieden sich große, rote Krystalldrusen ab, die von weißen Pinakon-Krystallen durchsetzt waren. Nachdem die letzteren durch Waschen mit Äther entfernt waren, wurde das Reaktionsprodukt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, mit Äther gewaschen und schnell getrocknet.

Die Verbindung erscheint in *rotvioioletten*, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen, die 2 Moleküle Wasser enthalten, von denen nur eines über konzentrierter Schwefelsäure abgegeben wird. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkoholen und Aceton, schwer in Chloroform und schmilzt bei 130°.

0.1154 g Sbst.: 0.0312 g CoSO₄. — 0.0944 g Sbst.: 0.1302 g CO₂, 0.0690 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 5.2 ccm N (22°, 722 mm).

Co C₁₈H₄₂O₁₂ N₂ + 2H₂O. Ber. Co 10.29, N 4.89, C 37.66, H 8.09.

Gef. » 10.29, » 4.99, » 37.62, » 8.12.

Das Monohydrat ist *rosafarben*, sonst gleicht es völlig dem oben beschriebenen Dihydrat.

0.0992 g Sbst.: 0.0277 g CoSO₄.

Co C₁₈H₄₂O₁₂ N₂ + H₂O. Ber. H₂O 10.62. Gef. H₂O 10.62.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1235 [1888].

Tri-Pinakon-Kobaltobromid, $\left[\text{Co} 3 \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \text{C} \cdot \text{OH} \\ (\text{CH}_3)_2 \text{C} \cdot \text{OH} \end{array} \right] \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$,

wurde in ähnlicher Weise wie das Nitrat der Reihe erhalten. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen der Komponenten fällt eine tiefblaue, später als inhomogen erkannte Krystallmasse aus, deren blaues Filtrat auf Zusatz von nicht-getrocknetem Äther rot wird und im Vakuum himbeerrote Krystalle abscheidet. Diese erwiesen sich als die gesuchte Substanz. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sie sich mit blauer Farbe löste, aber wieder rot abschied.

Der Körper bildet *himbeerrote* Krystallplatten, die bei 136° schmelzen. Sie verwitern — im Gegensatz zum Nitrat — nicht an der Luft und geben das Wasser selbst bei mehrtägigem Verweilen in einem hohen Vakuum über Phosphorpentoxyd nicht ab. Beim Erhitzen über 100° werden nicht nur die beiden Wassermoleküle abgespalten, auch wenn die Temperatur (maximal 125°) erheblich unter dem Siedepunkt des Pinakons (172°) bleibt; es bleibt wasserfreies, grünes Kobaltobromid zurück, das sich auf diesem Wege am bequemsten vollkommen rein darstellen läßt.

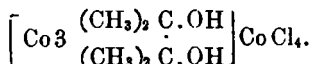
0.1100 g Sbst.: 0.0280 g CoSO_4 . — 0.2232 g Sbst.: 0.1380 g AgBr. — 0.1004 g Sbst.: 0.1303 g CO_2 , 0.0680 g H_2O . — 0.3570 g Sbst. nach 20 Stdn. bei schließlich 125° : 0.2285 g Gewichtsabnahme.

$\text{Co C}_{18} \text{H}_{42} \text{O}_6 \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Co 9.68, Br 26.25, C 35.45, H 7.61, $3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2) + 2 \text{H}_2\text{O}$ 64.07.

» » 9.68, » 26.31, » 35.39, » 7.53, » 64.01.

Tri-Pinakon-Kobalto-tetrachlorokobaltoat,



10 g Pinakonhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, wurden mit einer höchstkonzentrierten Lösung von 5 g kryst. Kobaltchlorid versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ -stündelangem Eindampfen auf dem Wasserbad erstarrte die Lösung schon beim Umrühren in der Wärme zu einem Brei tiefblauer Krystalle, die abgesaugt, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und mit eiskaltem Alkohol gewaschen wurden. Aus den Mutterlaugen krystallisierten Kobaltchlorür und Pinakon nebeneinander aus.

Die Substanz, die an der Luft schnell zu hellblauen Krystallen verwiterte, ergab bei der Analyse Werte, die nicht auf das erwartete Tripinakonkobaltochlorid stimmten, weshalb der Versuch unter Anwendung größerer Pinakon-Überschüsse mehrmals wiederholt wurde, wobei aber immer die gleichen Resultate erhalten wurden. Es zeigte sich dann, daß Pinakon und CoCl_2 im molekularen Verhältnis 3:2 reagieren, somit jedenfalls das Kobaltchloriddoppelsalz des Tripinakonchlorids gebildet wird, womit sowohl die Analysen wie

das Verhalten der Verbindung stimmen. Die Substanz ist frisch dargestellt *tiefblau* nach einstündigem Liegen an der Luft oder nach 10 Minuten über Schwefelsäure im Vakuum hell — fast *himmelblau* welche Verwandlung auf der Abgabe von »Krystallalkohol« zu beruhen scheint. Sie löst sich leicht in Wasser und Mineralsäuren mit roter Farbe (Spaltung), in wasserfreien Solvenzien (Alkoholen, Aceton, Chloroform) blau. Die Beständigkeit gegen wasserfreie Säuren ist groß. Eine Probe, mit rauchender alkoholischer Salzsäure verrieben und nach dreitägigem Stehen filtriert, erwies sich als fast unverändert (0.1027 g Sbst.: 0.0512 g CoSO_4 ; Co ber. 19.21, gef. 18.97 vergl. Anal. unten).

Zur Analyse wurde die verwitterte und noch über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz verwendet.

I. 0.1586 g Sbst.: 0.0797 g CoSO_4 . — 0.1872 g Sbst.: 0.1724 g AgCl.
— 0.1338 g Sbst.: 0.1712 g CO_2 , 0.0822 g H_2O .

II. 0.1516 g Sbst.: 0.0764 g CoSO_4 . — 0.2306 g Sbst.: 0.2132 g AgCl.

$\text{Co}_2\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{Cl}_4$. Ber. Co 19.21, Cl 23.09, C 35.17, H 6.89.

Gef. I » 19.15, » 22.77, » 34.89, » 6.83.

» II » 19.18, » 22.95.

Während es noch gelang, analog konstituierte Komplexsalze mit andern aliphatischen 1,2-Glykolen, wie Weinsäureestern, darzustellen, versagten alle dahin zielenden Versuche, die mit Brenzcatechin angestellt wurden. Die phenolischen Hydroxylgruppen besitzen anscheinend überhaupt nicht die Fähigkeit, sich durch Nebenvalenzen an Metallatome zu binden. Ley und Erler haben auch schon gefunden, daß die Cuprisalze von Phenolsäuren — im Gegensatz zu denen der aliphatischen Oxyssäuren — normale Dissoziation zeigen, und haben dies damit erklärt, daß nur bei den aliphatischen Verbindungen eine koordinative Absättigung der Hydroxylgruppen am Metallatom unter Bildung cyclischer Komplexsalze (innerer Hydrate) erfolgt¹⁾.

Eine gleiche Beeinflussung durch den aromatischen Kern zeigt sich auch bei Aminen, indem die aromatischen *o*-Diamine — wie *o*-Phenyl- und 1,2-Naphthylendiamin — die Fähigkeit der aliphatischen 1,2-Diamine zur Komplexbildung nicht teilen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chemie 56, 401 [1908].