

Im trocknen Zustande zeigt das Salz die Farbe grob gepulverten Kupfersulfats und behält diese Farbe, auch wenn es tagelang der Luft ausgesetzt bleibt.

Es ist deutlich krystallinisch, doch sind die einzelnen Krystalle meist nur schlecht ausgebildet.

Um die Verbindung möglichst rein — ohne Beimischung von Hydrazinsulfat — zu gewinnen, wendet man von diesem letzteren zur Fällung des Chromosulfates etwas weniger an, als dem Verhältnis gleicher Molekulargewichte der beiden Salze entspricht.

0.3172 g Sbst.: 0.0786 g Cr_2O_3 . — 0.3300 g Sbst.: 0.5060 g BaSO_4 . — 0.1163 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 759 mm).

$\text{CrSO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. Cr 16.76, S 20.65, N 18.06.

Gef. » 16.95, » 21.07, » 18.63.

0.4547 g Sbst. absorbierten ferner 7.9 ccm O (19°, 769 mm) = 0.0106 g O.

Daraus berechnet sich eine Sauerstoffabsorption von 2.35%, während sie der Theorie nach 2.58% betragen müßte.

Das Doppelsulfat ist in Wasser etwas löslich und zwar mit der für viele Chromoverbindungen charakteristischen blauen Farbe. In Säuren löst es sich viel weniger leicht als die oben beschriebenen Salze aus Chromohalogeniden und freiem Hydrazin.

Bringt man das Doppelsulfat zu unter Ligroin befindlicher Ammoniak-Flüssigkeit, so erhält man eine Lösung von der Farbe der Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung. An der Luft wird diese dunkelblaue Lösung unter Sauerstoffaufnahme rasch trübe und mißfarbig.

Die weitere Untersuchung der Chromohydrizin-Salze und -Doppel-salze möchten wir uns vorbehalten.

188. Bruno Emmert und Wilhelm Eller:
Über metallorganische Esterverbindungen. II. Über
Jod-zink-ester-Verbindungen¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. April 1913.)

Schon mehrfach²⁾ wurden Aldehyde oder Ketone mit dem Essigesterrest zu β -Oxysäuren kondensiert, indem man sie mit Zink und Halogenessigester behandelte. Es liegt nahe, hierbei die Entstehung einer Zinkverbindung von der Zusammensetzung $\text{Hal} \cdot \text{Zn} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$

¹⁾ Über Jod-zinn-ester-Verbindungen B. 44, 2328 [1911].

²⁾ Reformatsky, B. 20, 1210 [1887]; B. 28, 2842 [1895]; Dain, C. 1897, II, 348; C. 1898, I, 884; Barbier und Bouveault, C. r. 122, 393 [1896]; Wallach, A. 314, 147 [1901]; A. 343, 51 [1905] und andere.

als Zwischenprodukt zu vermuten. Eine derartige Verbindung ist aber noch nicht bekannt. In der Hoffnung sie zu isolieren, ließen wir Jod-essigester auf Zink einwirken und erhielten auch ein krystallisiertes Produkt, welches jedoch nach der Analyse die Zusammensetzung $J_3Zn_2(-CH_2.COOC_2H_5)_3$ hat und also zwei Moleküle des erwarteten Körpers mit einem Molekül Jodessigester verbunden enthält.

Dieselbe Jod-zink-essigester-Verbindung scheidet sich krystallinisch ab, wenn man den Jodessigester mit Lösungsmitteln, wie Ligroin oder Essigester verdünnt. Wird dagegen Äther als Verdünnungsmittel angewendet, so tritt zwar starke Reaktion, aber keine Krystallabscheidung ein. Wird der Äther nach beendeter Reaktion abgedunstet, so hinterbleibt eine sirupöse Masse, welche den Rest des Äthers nur bei lange andauerndem Evakuieren abgibt, wobei sich dann ebenfalls die krystallinische Jod-zink-ester-Verbindung bildet. Letztere geht mit Äther sogar bei tagelangem Stehen nur teilweise wieder in Lösung. Sie hat also mit den Halogen-magnesium-alkyl-Verbindungen die Eigenschaft gemeinsam, Äther-Additions-Verbindungen zu bilden. Während aber von den Halogen-magnesium-alkyl-Verbindungen Äther nur schwer und bei höherer Temperatur abgegeben und leicht wieder aufgenommen wird, verliert die Jod-zink-ester-Verbindung ihren Krystalläther leicht und nimmt ihn nur schwer und unvollkommen wieder auf.

Leicht addiert die Jod-zink-ester-Verbindung zwei Moleküle Alkohol, wobei eine wohlkrystallisierte Verbindung entsteht. Aber auch hier ist die Bindung des Alkohols nur eine lose, so daß er im Vakuum wieder verloren geht.

Blaise und Marcilly¹⁾ erhielten bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse aus Zink, α -Brom-isobuttersäureester und Trioxymethylen unerwarteterweise als Nebenprodukt Tetramethyl-acetessigester, an dessen Aufbau das Trioxymethylen sicher keinen Anteil genommen hatte. Zeltner²⁾, Stollé³⁾, Alexandrow⁴⁾ fanden, daß bei der Zersetzung einer Lösung von Magnesium in Äther und Halogenessigester mit Wasser Acetessigester entsteht. Die gleiche merkwürdige Reaktion gibt die feste Jod-zink-ester-Verbindung, wenn sie mit Wasser oder verdünnten Säuren in Berührung kommt. Auch hier tritt Bildung von Acetessigester ein.

Verbindungen des Zinks mit β -Jod-propionsäure-äthylester und mit α -Jod-benzoesäure-äthylester wurden durch Erhitzen

¹⁾ Bl. [3] 31, 110 [1904].

²⁾ B. 41, 589 [1908]; J. pr. [2] 78, 97 [1908].

³⁾ B. 41, 954 [1908].

⁴⁾ B. 46, 1021 [1913].

der Komponenten zwar erhalten; wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit wurde aber auf ihre nähere Untersuchung verzichtet.

Experimentelles.

Jod-zink-essigester, $\text{J}_3\text{Zn}_2(-\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$.

Werden 6 g geraspeltes Zink und 20 g Jodessigester nach Zugabe einer geringen Menge Jod unter Feuchtigkeitsabschluß in einem Wasserbad von 40° mehrere Stunden erwärmt, so erstarrt die Flüssigkeit großenteils zu großen, flachen, kaum gefärbten Krystallen. Das Reaktionsgemenge wird mit trocknem Äther verrührt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und durch Evakuieren getrocknet. Um das unveränderte Zink zu entfernen, wird das Produkt durch ein engmaschiges Sieb geschüttelt. Ausbeute 6 g. Zur völligen Reinigung kann die Substanz in Jodäthyl gelöst und nach Eindunsten dieser Lösung im Vakuum auf ein kleines Volumen, mit Äther gefällt werden.

In ätherischer Lösung gestaltet sich die Darstellung folgendermaßen: 10 g Jodessigester, 6 g geraspeltes Zink und 30 g absoluter Äther werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß zusammengegeben. Es tritt von selbst oder bei kurzem Eintauchen in warmes Wasser starke Reaktion ein. Wenn sich diese mäßigt, wird sie durch gelindes Erwärmen unterstützt, bis kein Geruch nach Jodessigester mehr wahrnehmbar ist. Die filtrierte Lösung wird in einem Wasserbad von 50° eingeengt. Die dabei resultierende, gelbe, zähflüssige Masse wird durch wochenlanges Evakuieren bei öfterem Zerkleinern von dem addierten Äther völlig befreit.

Alle diese Operationen sind möglichst bei Ausschluß von Feuchtigkeit vorzunehmen.

Die nach diesen Methoden erhaltene Verbindung zersetzt sich bei schnellem Erhitzen zwischen 133° und 140° . Zur Analyse wurden Substanzen verschiedener Darstellungsweise verwendet.

0.1864 g Sbst.: 0.1281 g CO_2 , 0.0404 g H_2O . — 0.2248 g Sbst.: 0.1577 g CO_2 , 0.0518 g H_2O . — 0.5087 g Sbst.: 0.3347 g CO_2 , 0.1144 g H_2O . — 0.3979 g Sbst.: 0.3515 g AgJ. — 0.3568 g Sbst.: 0.3337 g AgJ. — 0.3494 g Sbst.: 0.0724 g ZnO . — 0.5168 g Sbst.: 0.1130 g ZnO . — 0.8396 g Sbst.: 0.1862 g ZnO .

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{J}_3\text{Zn}_2$.	Ber. C 18.64,	H 2.74,
	Gef. » 18.74, 19.13, 18.12,	» 2.48, 2.58, 2.54,
•Ber. J 49.28,	Zn 16.92.	
	Gef. » 47.75, 50.55,	» 16.65, 17.57, 17.82.

Die Jod-zink-ester-Verbindung ist in Ligroin unlöslich, ziemlich schwer löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, etwas leichter löslich in Essigester, leicht löslich in heißem Alkohol

und in Halogenalkylen, wie Äthyljodid und Propylbromid. Durch Wasser und schon durch Luftfeuchtigkeit wird sie schnell zersetzt. Hierbei tritt stets, namentlich aber dann, wenn man die Zersetzung mit wenig Feuchtigkeit in einem geschlossenen Gefäß vor sich gehen lässt, der Geruch nach Acetessigester auf. Auch durch Ferri-chloridlösung lässt sich der Acetessigester nachweisen. Wird die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure und Äther geschüttelt, so hinterlässt der Äther nach dem Verdunsten eine Flüssigkeit, welche zugleich nach Acetessigester und Jodessigester riecht. Wird diese mit 60-proz. Schwefelsäure erwärmt, so zersetzt sich der Acetessigester unter Kohlensäureentwicklung, und es hinterbleibt dem Geruche nach Jodessigester.

Werden mehrere Gramm der Jod-zink-ester-Verbindung in einer kleinen Retorte stark erhitzt, so gehen wenige Tropfen einer jodfreien, metallorganischen Flüssigkeit über, welche beim Erhitzen im Reagensglas bei etwa 180° zu sieden beginnt, sich dabei schwarz färbt und im nächsten Augenblick explodiert. Möglicherweise liegt hier der Zink-di-essigester vor. Versuche, diese Substanz in besserer Ausbeute zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

Alkohol-Additionsprodukt der Jod-zink-essigester-Verbindung,
 $\text{J}_3\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Wird die Jod-zink-ester-Verbindung in der siebenfachen Menge siedenden, wasserfreien Alkohols gelöst, so krystallisieren beim Erkalten feine Nadelchen aus. Sie wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton gepreßt. Im Vakuum über Schwefelsäure wird der gesamte addierte Alkohol abgegeben, und nach zwei Tagen trat Gewichtskonstanz ein.

0.3882 g Sbst.: 0.0432 g Gewichtsverlust.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{J}_3\text{Zn}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ber. $\text{C}_9\text{H}_5\text{OH}$ 10.65. Gef. $\text{C}_9\text{H}_5\text{OH}$ 11.13.

184. J. v. Braun, H. Deutsch und O. Koscielski: Synthesen in der fettaromatischen Reihe X: Derivate der Diaryl-paraffine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. April 1913.)

So einfach sich, Versuchen zufolge, die wir kürzlich publiziert haben¹⁾), die Synthese der Diaryl-paraffine gestaltet, um so schwieriger erweist sich ihre Umwandlung in chemisch interessantere Derivate, d. h. vor allem die Einführung von Substituenten in die Benzolkerne;

¹⁾ B. 45, 2171 [1912].