

auf 190—200° erhitzt. Die zusammengeschmolzene Masse wird mit Äther extrahiert, filtriert und die ätherische Lösung wiederholt mit 3-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleibt das Trifett als sehr zähflüssiges, nicht erstarrendes, gelb gefärbtes chlorfreies Öl zurück. Leicht löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Ligroin. Bei 105° bis zur Konstanz getrocknet.

0.1731 g Sbst.: 0.4672 g CO₂, 0.1667 g H₂O. — 0.3585 g Sbst.: 11.7 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. KOH.

C₅₇H₉₃O₉ Ber. C 73.86, H 10.6, Verseifungszahl 181.4.
Gef. » 73.62, » 10.70, » 182.7.

Wird die Oxygruppe in der Ricinstearylssäure durch Halogen (mittels Phosphorpentachlorid) ersetzt, so gelangt man zu einer Monochlor-stearolsäure, C₁₈H₃₁O₂Cl.

Monochlor-stearolsäure, CH₃-(CH₂)₅.CHCl.CH₂.C≡C.(CH₂)₇.CO₂H.

4 g Ricinstearylssäure werden unter Eiskühlung mit 6.5 g Phosphorpentachlorid versetzt. Die unter starker Salzsäureentwicklung eintretende Reaktion wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und das Ganze in Eiswasser gegossen, um das entstandene Monochlor-stearolsäurechlorid in die entsprechende Säure überzuführen. Man nimmt mit wenig Äther auf, schüttelt gut mit Wasser aus, filtriert und trocknet die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt die Monochlor-stearolsäure als schwach gelb gefärbtes, zähes, nicht erstarrendes Öl zurück. Löslich in den meisten gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Säure destilliert, auch im Vakuum, nur unter Zersetzung.

0.1764 g Sbst.: 0.4425 g CO₂, 0.1588 g H₂O. — 0.2484 g Sbst.: 0.1202 g AgCl.

C₁₈H₃₁O₂Cl. Ber. C 68.57, H 9.84, Cl 11.38.
Gef. » 68.42, » 10.01, » 11.86.

Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

267. A. Gutbier: Über die Alkali-Hexabromo-osmeate.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 20. Juni 1913.)

Um im Anschluß an meine früheren Arbeiten¹⁾ auch die Hexabromosalze des Osmiums kennen zu lernen und einer systematischen Untersuchung unterziehen zu können, habe ich durch die Hrn. N. Pfanner²⁾, O. Edelhäuser³⁾ und L. Mehler eingehende

¹⁾ B. 42, 4239 [1909]; 43, 3234 [1910]; 44, 308 [1911].

²⁾ Dissert., Erlangen 1912.

³⁾ Dissert., Erlangen 1912.

Versuche auf diesem Gebiete anstellen lassen, über deren ersten abgeschlossenen Teil ich im Folgenden ganz kurz berichten möchte¹⁾.

Zunächst ergab sich, daß wir die Beobachtungen, die Hermann Moraht und Carl Wischin²⁾ mitgeteilt haben, durchaus bestätigt fanden insofern, als es auch meinen Mitarbeitern nicht gelang, fein verteiltes Osmium — allein oder im Gemenge mit Natrium- oder Kaliumbromid — durch Erhitzen im trocknen, mit Bromdämpfen beladenen Kohlendioxyd-Strome mit Brom in Reaktion zu bringen, obwohl die Versuchsbedingungen nach verschiedenen Richtungen hin erheblich variiert wurden. Ein zweites Verfahren, das mir zur Bereitung bisher unbekannter Bromosalze anderer Platinmetalle treffliche Dienste geleistet hat, und das darin besteht, daß die gereinigten oder auch die rohen Chlorosalze mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gekocht, und die entstandenen Lösungen dann während des Erkaltens vorsichtig der Einwirkung von Brom ausgesetzt werden, indem man dessen Dämpfe über die Oberfläche der Lösungen streichen läßt, versagte, wie ich schon vor einigen Jahren mit Hrn. P. Walbinger konstatierte, auch bei den Osmiumverbindungen nicht vollständig. Indessen waren die Ergebnisse doch nicht ganz so gut, als wir es nach den früheren Untersuchungen erwartet hätten. Die Produkte, die wir auf solche Weise erhielten, waren nicht immer ganz einheitlich und lieferten infolgedessen vielfach stark abweichende Analysenresultate. Wir erkannten, daß bei den Osmiumverbindungen genau derselbe Fall eintritt, wie ich ihn mit Hrn. M. Rieß³⁾ bereits bei den entsprechenden Derivaten des Iridiums beobachtet habe: das Hexahalogeno-Salz wird beim Kochen mit der konzentrierten Bromwasserstoffsäure teilweise, in manchen Fällen sogar recht weitgehend reduziert. Und nun vollzieht sich infolge der relativ großen Schwerlöslichkeit der Verbindungen in kalter konzentrierter Bromwasserstoffsäure und infolge der Notwendigkeit, die Einwirkung der Bromdämpfe sehr vorsichtig vor sich geben zu lassen, die Anlagerung von Brom sehr oft mit geringerer Geschwindigkeit, als die Krystallisation der Verbindungen aus der erkaltenden Lösung. Die Folge davon ist, daß man vielfach Gemenge von Hexabromosalzen mit niederen Bromverbindungen erhält. Die größte Schwierigkeit bei den Osmiumverbindungen trat dadurch ein, daß merkwürdigerweise schon die Umwandlung des Natrium-hexachloro-osmeats in die entsprechende Hexabromo-Verbindung nicht ganz vollständig bewirkt werden konnte. So führte

¹⁾ Betreffs aller Einzelheiten verweise ich auf die Dissertationen meiner Mitarbeiter.

²⁾ Z. a. Ch. 3, 153 [1893].

³⁾ B. 42, 3905, 4770 [1909].

denn auch dieses Verfahren nur bei dem Ammonium- und bei dem Kaliumsalze, die beide sich noch einigermaßen leicht durch Umkristallisieren aus Bromwasserstoffsäure und erneute vorsichtige Behandlung mit Brom reinigen lassen, zu befriedigenden Resultaten.

Wir mußten daher nach einem anderen Verfahren suchen, das uns die Anlagerungsverbindungen in dem für unsere Zwecke nötigen Reinheitsgrade liefern würde.

In ihrer, für die Kenntnis des Osmiums hochwichtigen Abhandlung haben Arthur Rosenheim und Eduard A. Sasserath¹⁾ eine Verbindung $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{OsO}_3 \cdot 4\text{SO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, das sogen. »schweflig-osmiumsaure Natrium« beschrieben, eine Verbindung, die sich als äußerst reaktionsfähig erwies, und mit deren Hilfe Rosenheim und Sasserath als erste das Ammonium-, Natrium- und Kalium-hexabromosmeat bereiten konnten. Das schweflig-osmiumsaure Natrium, das meine Mitarbeiter nach den Angaben von Rosenheim und Sasserath in großen Mengen dargestellt haben, hat denn auch uns die weiter unten beschriebenen Alkali-hexabromosmeate und eine große Anzahl anderer Hexabromosalze des Osmiums, über die ich nach Vollendung der diesbezüglichen Untersuchungen demnächst berichten werde, geliefert.

Die Präparate, die durch Umsetzung einer Bromwasserstoff enthaltenden Lösung von aus schweflig-osmiumsaurem Natrium bereiteten Natrium-hexabromosmeat mit den entsprechenden Alkalibromiden gewonnen wurden, sind leicht direkt rein zu erhalten, wenn man nur die Komponenten in nicht zu konzentrierten Lösungen auf einander wirken läßt. Die Anlagerungsverbindungen scheiden sich in sehr feinkristallinem Zustande aus, und alle Versuche, größere und meßbare Krystalle zu züchten, waren im allgemeinen erfolglos, da die Reaktionsprodukte in Bromwasserstoffsäure, dem einzigen Mittel, aus dem sie ohne Zersetzung zu erleiden umkristallisiert werden können, sehr schwer löslich sind. So ergab denn die krystallographische Untersuchung, die ich wiederum der Güte des Hrn. Prof. Dr. H. Lenk in Erlangen verdanke, nicht viel mehr, als daß das Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalz in Form regulärer Oktaeder erhalten worden sind.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von N. Pfanner und O. Edelhäuser.)

a) Ausgangsmaterial. Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines Osmium, das wir nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren²⁾ aus dem von den früheren Untersuchungen herrührenden, ursprünglich von W. C. Heraeus

¹⁾ Z. a. Ch. 21, 122 [1899].

²⁾ Ch. Z. 1913.

in Hanau uns gütigst zur Verfügung gestellten Osmiumpräparate bereiteten und in bekannter Weise in Osmiumtetroxyd überführten.

b) Schweflig-osmiumsaures Natrium. Diese Verbindung wurde nach den von Rosenheim und Sasserath gemachten Angaben, auf die wir verweisen, dargestellt. Erhalten wurden hellbraune, manchmal auch dunkler braune Nadeln, die von warmem Wasser ziemlich leicht zu rotbraunen Flüssigkeiten aufgenommen wurden. In Übereinstimmung mit Rosenheim und Sasserath beobachteten auch wir, daß die Verbindung sich nicht umkristallisieren läßt, denn schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit tritt unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags, der, wie wir verschiedentlich konstatierten, manchmal die Neigung zeigt, ziemlich lange im kolloiden Zustande zu verharren, Zersetzung der Flüssigkeit ein.

Ein besonders rein erscheinendes Präparat — es stellte kleine hellbraune, das Licht mit gelber Farbe durchlassende Nadeln dar — wurde von Hrn. N. Pfanner mit den folgenden Ergebnissen analysiert:

0.2122 g Sbst.: 0.0541 g Os, 0.1290 g Na_2SO_4 .

$3\text{Na}_2\text{O}, \text{OsO}_3, 4\text{SO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Os 24.75, Na 17.89.

Gef. » 25.49, » 19.68.

Es erscheint nicht uninteressant, wenn wir darauf aufmerksam machen, daß diese Verbindung sich recht lange aufbewahren läßt, ohne irgendwelche Zersetzungsscheinungen aufzuweisen. Ich habe kürzlich mit Hrn. L. Mehler ein Präparat von schweflig-osmiumsaurem Natrium verarbeitet, das von Hrn. N. Pfanner vor mehr als Jahresfrist dargestellt worden war und beim Aufbewahren im Exsiccator nichts an seiner Reaktionsfähigkeit eingebüßt hatte.

c) Natrium-hexabromo-osmeat. Die Lösung des für die meisten Versuche als Umsetzungsmaterial dienenden Natrium-hexabromo-osmeats wurde durch Zersetzung des schweflig-osmiumsauren Natriums mit siedender konzentrierter Bromwasserstoffsäure (D. 1.45) bereitet. Die Flüssigkeit ist tief purpurrot.

d) Analytische Methoden. Die lufttrockne Substanz wurde in tarierte Filtrierröhrchen eingewogen und in diesen durch heißen Wasserstoff zersetzt, worauf man das Gemenge von feinverteiltem Osmium und Alkalibromid im Röhrchen mit sehr verdünnter Salzsäure, schließlich auch mit Wasser behandelte. Das auf der Filtrierschicht verbleibende Osmium wurde im Wasserstoffstrom getrocknet und im Filtrate das Alkali wie üblich als Sulfat bestimmt.

I. Ammonium-hexabromo-osmeat, $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$.

Die konzentrierte Lösung des Natrium-hexabromo-osmeats scheidet auf Zusatz von Ammoniumbromid-Lösung sogleich ein tiefschwarzes, krystallinisches Pulver aus, das die gewünschte Ammoniumverbindung darstellt. Aus verdünnteren Lösungen der Komponenten krystallisieren schwarzbraune reguläre Oktaeder, die sich ebenso wie das Krystallpulver in Wasser und in verdünnter Bromwasserstoffsäure mit rotstichig brauner Farbe lösen.

0.1850 g Sbst.: 0.0497 g Os.

$N_2H_8OsBr_6$. Ber. Os 27.02. Gef. Os 26.86.

Die gleiche Verbindung wurde aus dem entsprechenden gereinigten Chlorosalze durch mehrmaliges Umkristallisieren aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure unter vorsichtiger Behandlung der erkaltenden Filtrate mit Bromdampf in Form des schwarzen mikrokristallinischen Pulvers gewonnen.

0.1323 g Sbst.; 0.0354 g Os.

$N_2H_8OsBr_6$. Ber. Os 27.02. Gef. Os 26.76.

II. Kalium-hexabromo-osmeat, K_2OsBr_6 .

Die mäßig verdünnte Lösung des Natriumbromosalzes liefert auf Zusatz von Kaliumbromid-Lösung ziemlich schnell ein schwarzes Krystallpulver, das sich unter dem Mikroskop als aus gut ausgebildeten Oktaedern bestehend erweist. Die Anlagerungsverbindung ist in Wasser und in verdünnter Bromwasserstoffsäure ziemlich schwer löslich, läßt sich aber aus dem letztgenannten Lösungsmittel doch noch umkristallisieren und erscheint immer wieder in Form des kristallinischen Pulvers.

0.1597 g Sbst.: 0.0395 g Os, 0.0402 g K_2SO_4 .

K_2OsBr_6 . Ber. Os 25.50, K 10.44.

Gef. » 24.73, » 11.29.

Die Löslichkeit des Bromosalzes in Bromwasserstoffsäure ist gerade noch so groß, daß es aus dem entsprechenden gereinigten Chlorosalze durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Einwirkung von Brom bereitet werden kann. Auch unter diesen Bedingungen wird nur ein mikrokristallinisches Pulver erhalten.

0.1805 g Sbst.: 0.0446 g Os.

K_2OsBr_6 . Ber. Os 25.50. Gef. Os 24.71.

III. Rubidium-hexabromo-osmeat, Rb_2OsBr_6 .

Bei der Vereinigung der Komponenten scheidet sich die Anlagerungsverbindung in Form eines rotbraunen, äußerst feinkristallinischen Pulvers aus. Die Fällung des Reaktionsprodukts ist auch bei Siedehitze fast quantitativ, denn die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist kaum mehr farbig. So ist denn das Rubidiumsalz auch in Wasser und in verdünnter Bromwasserstoffsäure so schwer löslich, daß an eine Reinigung durch Umkristallisieren nicht gedacht werden kann.

0.1792 g Sbst.: 0.0402 g Os, 0.0595 g Rb_2SO_4 . — 0.0963 g Sbst.: 0.0218 g Os, 0.0320 g Rb_2SO_4 .

Rb_2OsBr_6 . Ber. Os 22.69, Rb 20.31.

Gef. » 22.43, 22.64, » 21.25, 21.27.

IV. Caesium-hexabromo-osmeat, Cs_2OsBr_6 .

Auch diese Anlagerungsverbindung ist so schwer löslich, daß bei ihrer Bildung fast quantitative Fällung eintritt. Das Reaktionsprodukt, das sich sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei Siedehitze sogleich ausscheidet, bildet ein dunkel rotbraunes, in Wasser wie in verdünnter Bromwasserstoffsäure so gut wie unlösliches, mikrokristallinisches Pulver.

0.1527 g Sbst.: 0.0311 g Os. — 0.1058 g Sbst.: 0.0415 g Cs_2SO_4 . — 0.1007 g Sbst.: 0.0201 g Os, 0.0384 g Cs_2SO_4 .

Cs_2OsBr_6 . Ber. Os 20.39, Cs 28.37.
Gef. • 20.37, 19.96, » 28.79, 27.99.

Die Untersuchung, bei der, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung standen, wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Stuttgart, am 15. Juni 1913.

268. Erich Benary: Über Thio-tetronsäure und Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Mai 1913.)

Im Folgenden soll als Thio-tetronsäure, $\text{C}(\text{OH}): \text{CH} \text{CH}_2\text{S.CO}$, das Schwefel-Isologe der Tetronsäure bezeichnet werden. Abkömmlinge der Thiotetronsäure sind schon früher von mir beschrieben worden¹⁾; sie wurden bei der Umsetzung des Chloracetyl-cyanessigesters mit Kaliumsulfhydrat erhalten, es gelang jedoch damals nicht, auf diesem Wege die Grundsubstanz des Ringsystems, die Thiotetronsäure selbst zu gewinnen. Es wurde daher angestrebt, die Verbindung nach einer anderen Methode zu synthetisieren. Aussicht auf Erfolg bot die Untersuchung der zwischen Natrium-malonester und Acetyl-thioglykoylchlorid verlaufenden Reaktion, nachdem R. Anschütz und W. Bertram²⁾ gefunden hatten, daß bei der Einwirkung acetylierter Oxsäurechloride auf Malonester, Derivate der Tetronsäure, sowie diese selbst sich herstellen lassen.

Die bisher nicht beschriebene Acetyl-thioglykolsäure läßt sich leicht durch Acetylieren von Thioglykolsäure bereiten, auch durch

¹⁾ B. 43, 1943 [1910].

²⁾ B. 36, 468 [1903].