

18. R. F. Weinland und Karl Binder: Über die bei der Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins in alkalischer Lösung auftretende Rotfärbung¹⁾. I.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 5. Januar 1912.)

Eine durch Eisenchlorid grün gefärbte, wäßrige Lösung von Brenzcatechin wird nach Hlasiwetz und Barth²⁾ durch Natriumcarbonat violettrot, nach Ebstein und Müller³⁾ durch sehr wenig Ammoniak violett, nach W. Wislicenus⁴⁾ durch Natriumacetat rein violett, nach I. Traube⁵⁾ durch Alkalien dunkelrot gefärbt. Wir fanden, daß nicht bloß Alkalien, sondern auch Natriumcarbonat und Ammoniak⁶⁾, sowie Natriumbicarbonat eine tiefrote (und keineswegs eine violette oder violettrote) Färbung hervorrufen, nur Natriumacetat färbt violett.

Worauf diese Färbungen beruhen, war bisher nicht bekannt. Es ist uns möglich gewesen, die Verbindung zu isolieren, welcher jene tiefrote Farbe zukommt, und damit diese Phenol-Eisenchlorid-Reaktion in ihrem Wesen zu klären.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Brenzcatechin in viel konzentrierter Kalilauge mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung von Eisenchlorid (1 Mol. des letzteren auf 3—4 Mol. Brenzcatechin), so wird die Lösung, ohne daß Ferrihydroxyd gefällt wird, tief dunkelrot, und bald beginnt die Abscheidung eines krystallinischen Körpers, der, mit Alkohol gewaschen, braunschwarz glänzend ist, aber mit Chlorkalium verunreinigt ist. Wir suchten ihn hiervon zu befreien, indem wir ihn in möglichst wenig Wasser lösten und die filtrierte Lösung mit Alkohol versetzten. Hierbei schied er sich wieder aus, aber auch durch mehrfache Wiederholung dieser Umfällung vermochten

¹⁾ Als ich im Verein mit E. Gußmann die Ursache der Eisenchlorid-Reaktion der Essigsäure in der Bildung einer Base von der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{.COO})_6](\text{OH})_2$ mit ziemlich beständigem komplexen Kation erkannt hatte (B. 42, 3881 [1909]; Z. a. Ch. 66, 157 [1910]), sprach Hr. Geheimrat Adolf von Baeyer in einem Briefe vom 16. November 1909 die Ansicht aus, den Phenol-Eisenchlorid-Färbungen könnten gleichfalls komplexe Salze zugrunde liegen. Wir konnten diese Annahme vorerst einmal für die Eisenchloridreaktion des Brenzcatechins in alkalischer Lösung als zutreffend erweisen, nur daß es sich hierbei um eine komplexe Säure handelt. W.

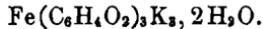
²⁾ A. 130, 353 [1864]. ³⁾ Fr. 15, 465 [1876].

⁴⁾ A. 291, 173 [1896]. ⁵⁾ B. 31, 1569 [1898].

⁶⁾ Nachträglich fanden wir, daß beim Ammoniak dies schon Eissfeld (A. 92, 101 [1854]) beobachtet hat.

wir das Chlorkalium nicht vollständig zu beseitigen. Wir giogen daher zur Darstellung des Körpers vom Ferriacetat¹⁾ aus, weil das dann entstehende Kaliumacetat in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol löslich ist. Auf diese Weise erhielten wir den Körper vollständig rein.

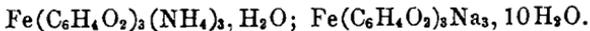
Die Verbindung bildet ein glänzendes, braunschwarzes, krystallinisches Pulver. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Die wäßrige Lösung ist tiefrot. Versetzt man sie mit überschüssiger Säure, so wird sie entfärbt, und Äther entzieht der Lösung Brenzcatechin. Außerdem enthält der Körper Eisen und Kalium. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



Er enthält auf 1 Atom Eisen 3 Mol. Brenzcatechin und 3 Atome Kalium. Das Eisen ist darin sehr fest gebunden, wenn die Lösung alkalisch ist: Man kann mit Kalilauge beliebig lange kochen, ohne daß Ferrihydroxyd gefällt wird; ebenso wird die Lösung bei Gegenwart von Kalilauge mit Schwefelammonium auch beim Kochen nicht verändert und fast nicht beim Kochen mit Cyankalium. Dagegen wird die wäßrige Lösung des Körpers beim Kochen mit Schwefelnatrium unter Abscheidung von Schwefeleisen zersetzt, und beim Kochen mit Cyankalium bildet sich allmählich Ferrocyankalium, wobei die tiefrote Lösung hellbraun wird. Schwefelammonium in ammoniakalischer Lösung fällt gleichfalls beim Kochen Schwefeleisen.

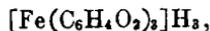
Das Eisen ist 3-wertig in der Verbindung enthalten, die saure Lösung gibt mit Ferrocyankalium sogleich Berlinerblau; allerdings gibt auch Ferricyankalium bald eine blaue Fällung, aber wir haben konstatiert, daß Ferrisalze von Brenzcatechin ziemlich rasch reduziert werden. In der grünen Lösung, die durch Versetzen von Brenzcatechin mit Eisenchlorid entsteht, ist das Eisen teilweise zweiwertig, s. auch unten S. 151.

Ein diesem Kaliumsalz entsprechendes Ammonium- sowie Natriumsalz erhält man aus Brenzcatechin, Ferriacetat und starkem Ammoniak bezw. Natronlauge. Die Formeln dieser Salze sind:



Ihre Eigenschaften sind dieselben, wie diejenigen des Kaliumsalzes.

Man hat es in diesen Verbindungen mit den Alkalisalzen einer Brenzcatechin-ferrisäure zu tun:



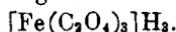
deren Anion in der Lösung ihrer Alkalisalze tief rot gefärbt ist.

¹⁾ Weinland und Gußmann, Z. a. Ch. 67, 250 [1910].

Dieser aus 1 Eisenatom und 3 Brenzcatechinresten bestehende Komplex ist dem Ferricyan- bzw. Ferrirhodanato-Komplex¹⁾ an die Seite zu stellen, die 6 Cyan- oder Rhodanreste sind durch 3 Brenzcatechinreste ersetzt:



Hierher gehört auch die grüne Ferrioxalatosäure:



Der Brenzcatechinferrri-Komplex steht in bezug auf Beständigkeit dem Ferricyan-Komplex etwas nach, wie aus dem oben beschriebenen Verhalten der Salze gegen Schwefelalkalien hervorgeht, aber er ist der Ferrioxalsäure überlegen, insofern diese schon durch viel Kalilauge unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt wird. Säuren und Alkalien gegenüber verhält er sich umgekehrt wie das Ferrirhodanid, da dieses von Alkalien zersetzt wird, aber in saurer Lösung beständig ist.

Das sonst in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft oxydable Brenzcatechin bleibt in diesem Verband auch beim Kochen mit überschüssigem Alkali unverändert, und ebenso wird das dreiwertige Eisen, das in neutraler und saurer Lösung von Brenzcatechin reduziert wird, in diesem Anion nicht reduziert.

Das Bestreben des Brenzcatechins und des dreiwertigen Eisens, in alkalischer Lösung diese Säure zu bilden, ist so groß, daß wenn man zu einer Eisenchloridlösung überschüssiges Alkali oder Ammoniak hinzusetzt und zu dieser Fällung von Ferrihydroxyd Brenzcatechin hinzufügt, daß dann sogleich das Ferrihydroxyd sich löst unter Bildung des tiefroten Alkalisalzes der Brenzcatechinferrisäure.

Auch auf Zusatz von Alkalien zu der grünlich gefärbten Lösung von Ferrosulfat und Brenzcatechin entsteht sogleich die tiefrote Färbung der Brenzcatechinferrisäure. Der hierbei zur Oxydation des zweiwertigen Eisens nötige Sauerstoff wird mit großer Geschwindigkeit aus der Luft aufgenommen. Wenn man nämlich diesen Versuch unter vollständigem Luftabschluß lediglich in einer Atmosphäre von Wasserstoff macht, so tritt beim Eintritt der Kalilauge in die Lösung nur eine ganz blaßrote Färbung auf. Bringt man diese Flüssigkeit an die Luft, so tritt von oben her ziemlich rasch Rotfärbung ein bis zu großer Intensität. Wir erhielten, wie nachträglich bemerkt sei, das Kaliumsalz zum ersten Mal rein aus Ferrosulfat, Brenzcatechin und Kalilauge; s. im experimentellen Teil S. 152.

Nach alledem gehört die Brenzcatechinferrisäure zu den bevorzugten Formen der komplexen Säuren, die sich vom dreiwertigen Eisen ableiten.

¹⁾ A. Rosenheim und R. Cohn, Z. a. Ch. **27**, 295 [1901].

Die wäßrige Lösung der Alkalisalze reagiert alkalisch, die Salze sind hydrolytisch gespalten. Was die Farbe dieser Lösungen betrifft, so bleibt die intensive Rotfärbung auch bei ziemlich starker Verdünnung bestehen, aber bei sehr starker Verdünnung werden die Lösungen über rotviolett schließlich violett.

Über Salze der Säure mit anderen Metallen, als den Alkalimetallen, sowie mit einigen organischen Basen haben wir bis jetzt das Folgende beobachtet: Kalkwasser, Barytwasser¹⁾, sowie aufgeschlämmtes Magnesiumhydroxyd geben mit Eisenchlorid und Brenzcatechin sogleich tiefrote Lösungen der betreffenden Salze der Säure. Das Bleisalz ist sehr schwer löslich: Versetzt man die wäßrige Lösung eines der Alkalisalze mit Bleiacetat, so fällt sogleich ein schmutzig violetter Niederschlag aus unter Entfärbung der Flüssigkeit; die Fällung ist quantitativ. (Das Bleisalz des Brenzcatechins ist auch schwer löslich.) Die Einwirkung anderer Schwermetallsalze auf die Alkalisalze der Säure haben wir noch nicht untersucht. Chininhydrochlorid und Brucin-nitrat erzeugen sogleich amorphe Fällungen; mit Morphinhydrochlorid bekommt man unter bestimmten Umständen ein sehr schön krystallisiertes Morphin-Salz, ebenso mit Strychninnitrat ein Strychnin-Salz.

Es war zu erwarten, daß das Brenzcatechin nicht nur mit dem 3-wertigen Eisen einen gegen Alkali beständigen Komplex bilden würde, sondern auch mit anderen Metallen. Wir fanden dies bis jetzt bei den Aluminium-, Cupri-, Nickel-, Kobalt- und Manganosalzen. Chromsalze werden durch Brenzcatechin eigentümlicherweise gegen Ammoniak nicht maskiert.

Andererseits konstatierten wir, daß von den bekannteren Phenolen, bezw. Phenolcarbonsäuren, Pyrogallol, Gallussäure, Salicylsäure und Protocatechusäure²⁾ mit Eisen in alkalischer Lösung tiefrot gefärbte³⁾ Komplexe bilden.

Andere Eisenchlorid-Phenol-Färbungen, wie diejenige des Phenols und des Resorcins, sind gegen Alkali unbeständig, es wird Ferrihydroxyd gefällt.

Wir erwähnen schließlich noch, daß Eisenchlorid mit Brenzcatechin in konzentrierter Lösung ohne Zusatz von Alkali, wie Eis-

¹⁾ Beim Schütteln von Ferrichlorid mit Baryumcarbonat und Brenzcatechin entsteht eine tief violette Lösung.

²⁾ Dies wurde bei dieser Säure schon von Hlasiwetz und Barth (A. 130, 348 [1864]) beobachtet.

³⁾ Nach Bernthsen, Lehrb. d. organ. Chem., 10. Aufl., 1909, S. 422, werden *o*-Dioxyverbindungen durch Eisenchlorid und Ammoniak violett.

feldt¹⁾ zuerst beobachtet hat, pulverförmige, in Wasser schwer lösliche, violett-blauschwarze Körper gibt. Hierbei wird aber das dreiwertige Eisen teilweise zu zweiwertigem reduziert, und die sich abscheidenden eisenhaltigen Körper können daher ein Oxydationsprodukt des Brenzcatechins enthalten. Wir haben bis jetzt einen in Alkali blau löslichen und einen in Säuren mit violetter Farbe löslichen Körper isoliert.

Experimenteller Teil.

1. Kaliumsalz der Brenzcatechin-ferrisäure, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{K}_3, 2\text{H}_2\text{O}$.

a) Aus Ferriacetat.

Man löst 11.7 g Brenzcatechin in 20 g Wasser, fügt hierzu eine Lösung von 21 g festem Ätzkali in 100 g Wasser und hierauf eine Lösung von 6.6 g Ferriacetat²⁾ in 20 g Wasser. Das Salz scheidet sich ziemlich schnell aus. Nach dem Waschen mit Alkohol ist es rein. Die Mutterlauge liefert mit Alkohol versetzt noch eine reichliche Ausbeute von reinem Salz. Man trocknet es über Schwefelsäure.

Es bildet ein krystallinisches, glänzendes Pulver, und zwar, wenn die Krystalle größer sind, von braunschwarzer Farbe, wenn sie klein sind, von dunkel bronzeroter Farbe. Unter dem Mikroskop beobachtet man violettrote, sehr gut ausgebildete Prismen vom Querschnitt eines gleichschenkligen, stumpfwinkligen Dreiecks, von dem jede Basiskante und zuweilen auch die Spitzenkante kurz abgeschnitten ist.

b) Aus Ferrosulfat.

Wir lösten 22 g Brenzcatechin und 28 g Ferrosulfat in 125 g Wasser und fügten eine Lösung von 67 g festem Ätzkali in 75 g Wasser hinzu, worauf bald eine Abscheidung von farblosem Kaliumsulfat und braunschwarzen, prismatischen Krystallen stattfand. Wir filtrierten hiervon ab und versetzten das Filtrat mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol. Hierdurch entstand eine sich allmählich vermehrende, reichliche Ausscheidung braunroter Nadeln, von denen wir aber mit dem Mikroskop bemerkten, daß sie mit einem amorphen, flockigen Körper³⁾ vermischt waren. Wir wuschen den Körper mit Alkohol, nahmen ihn zur Beseitigung der amorphen Beimengung und von Kaliumsulfat in einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser auf, filtrierten und versetzten das Filtrat mit Alkohol. Der so erhaltene Körper war das Kaliumsalz der Brenzcatechinferrisäure in reinem Zustande.

a) 0.6754 g Stbst.: 0.1010 g Fe_2O_3 ⁴⁾, 0.3354 g K_2SO_4 . — 0.2002 g Stbst.: 0.2996 g CO_2 , 0.0613 g H_2O .

¹⁾ A. 92, 101; J. B. 1854, 431.

²⁾ Dargestellt nach Weinland u. Gußmann, Z. a. Ch. 67, 250 [1910].

³⁾ Vermutlich Ferro-ferri-hydroxyd, da die Menge des Brenzcatechins nicht ausreichte, alles Eisen in die komplexe Säure überzuführen.

⁴⁾ Wir veraschten vorsichtig, lösten den Rückstand in Salzsäure usw.

b) 0.3796 g Sbst.: 0.0570 g Fe_2O_3 , 0.1886 g K_2SO_4 . — 0.2128 g Sbst.: 0.3186 g CO_2 , 0.0616 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{K}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ (533.4). Ber. Fe 10.48, K 22.02, C 40.49, H 3.02.
 Gef. a) » 10.46, » 22.30, » 40.81, » 3.42.
 » b) » 10.50, » 22.31, » 40.83, » 3.24.

Durch Ausschütteln der schwefelsauren Lösung einer Probe des Salzes b erhielten wir aus 0.3200 g nach dem Verdampfen des Äthers 0.2016 g krystallinischen Rückstand, der die Reaktionen des Brenzcatechins gab. Die gefundene Menge entsprach 63.0% des Salzes, während 61.9% Brenzcatechin berechnet sind.

2. Ammoniumsalz, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2](\text{NH}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$.

Man löst 3.9 g Brenzcatechin in 15 ccm 25-prozentigem Ammoniak und fügt hierzu eine Lösung von 2.2 g Ferriacetat in 7 ccm Wasser. Das Ammoniumsalz der Brenzcatechinferrisäure scheidet sich bald in reichlicher Menge aus. Man wäscht es mit Alkohol, bis dieser violett abfließt, und trocknet über Schwefelsäure.

Braunschwarzes Pulver, unter dem Mikroskop violettrote, flache, häufig parallel aggregierte Nadeln. Das Salz ist in Wasser leicht löslich mit tiefroter Farbe, ziemlich löslich in Alkohol und Aceton mit violetter Farbe.

0.3154 g Sbst.: 0.0564 g Fe_2O_3 . — 0.3826 g Sbst.: 12.53 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
 — 0.3454 g Sbst.: 0.0614 g Fe_2O_3 . — 0.3336 g Sbst.: 10.48 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
 — 0.1515 g Sbst.: 0.2633 g CO_2 , 0.0842 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ (452.1).

Ber. Fe 12.36, NH_4 11.97, C 47.78, H 5.80.
 Gef. » 12.51, 12.44, » 11.82, 11.33, » 47.40, » 6.22.

3. Natriumsalz, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{Na}_3, 10\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 7.8 g Brenzcatechin in 20 g Wasser, fügt eine Lösung von 9.6 g festem Ätznatron in 12 g Wasser hinzu und hierauf eine Lösung von 4.4 g Ferriacetat in 12 g Wasser. Aus dieser Lösung krystallisiert nach einiger Zeit das Natriumsalz der Brenzcatechinferrisäure. Man wäscht es mit Alkohol. Es bildet ein glänzendes, braunschwarzes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop sechsseitige Säulen vom Querschnitt eines symmetrischen, flachen Sechsecks; die Säulen sind von Pyramiden mit abgeschnittenen Spitzen begrenzt. Einzelne Kryställchen sind unter dem Mikroskop blaßrot, in

¹⁾ Es ist möglich, daß das Ammoniumsalz wie das Kaliumsalz 2 Mol. Wasser enthält, nur daß die analysierte Probe etwas verwittert war.

dickerer Schicht sind sie tiefrot. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, aber nicht hygroskopisch; ebenso ist es in Alkohol löslich.

0.3606 g Sbst.: 0.0468 g Fe_2O_3 , 0.1238 g Na_2SO_4 . — 0.2007 g Sbst.: 0.2564 g CO_2 , 0.0971 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Na}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ (629.3). Ber. Fe 8.88, Na 10.99, C 34.32, H 5.12.
Gef. » 9.08, » 11.13, » 34.84, » 5.41.

Tübingen, 4. Januar 1912.

19. K. Fries und W. Pfaffendorf: Cumarandion, das Sauerstoff-Isologe des Isatins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 6. Januar 1912.)

Vor einiger Zeit haben wir des Cumarandions (I) Erwähnung getan¹⁾, das aus 2-Oxy-benzoyl-ameisensäure durch Abspaltung von Wasser mittels Phosphorpentoxyd entsteht²⁾.

Es zeigte sich später, daß die Umwandlung der Säure in ihr Lacton auch bei der Destillation im Vakuum erfolgt. Cumarandion läßt sich so bequem in größeren Mengen bereiten.

Erhitzt man die Diketoverbindung bei gewöhnlichem Druck auf etwa 220°, dann wird sie glatt in Kohlenoxyd und Salicylid gespalten, das sofort Polymerisation erleidet:



Bereits beim Lagern des Lactons an der Luft findet unter Wasseraufnahme Rückbildung der 2-Oxy-benzoyl-ameisensäure (57°) oder ihres Monohydrats (43°) statt. In ähnlicher Weise entsteht beim Kochen mit Äthylalkohol der 2-Oxy-benzoyl-ameisensäure-äthylester.

Die Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Cumarandion führt nicht zum Cumarophenazin³⁾, unter Wasseraufnahme und Ring-

¹⁾ B. 43, 218 [1910], Anmerkung. Wir haben damals angedeutet, daß die Eigenschaften des von uns erhaltenen Cumarandions sich mit denen der von R. Stoermer (B. 42, 199 [1909]) unter dem gleichen Namen beschriebenen Verbindung nicht deckten. Diese Unstimmigkeit hat inzwischen ihre Erklärung gefunden (vergl. die nachfolgende Mitteilung von R. Stoermer).

²⁾ Methylhomologe sind auf ähnliche Weise bereits früher dargestellt worden. K. Fries, B. 42, 235 [1909].