

Sauerstoff auszutreiben. Nach einigem Abkühlen wurden 0.72 g Kupferoxydul (0.005 Mol. Cu_2O) in die Lösung geschüttet und dann wieder zum Kochen erhitzt. Beim Umschwenken wurde das Kupferoxydul schnell gelöst. Die farblose Flüssigkeit wurde durch ein Faltenfilter gegossen und in einem bedeckten Becherglase erkalten gelassen. Sie fing bald an, farblose prismatische Krystalle abzusetzen. Nach und nach wurde die Lösung schwach blaugrün durch die oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffs. Am folgenden Tage wurden die Krystalle abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 4.49 g = 93% der auf Kupferoxydul berechneten.

0.6074 g Sbst.: 0.0996 g CuO. — 0.7726 g Sbst.: 0.1010 g Cu. —
0.1241 g Sbst.: 0.2379 g BaSO_4 .

$\text{CuH.C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$ (483.0). Ber. Cu 13.16, S 26.56.
Gef. » 13.10, 13.07, » 26.34.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich; auch in der Siedehitze ist ihre Löslichkeit sehr klein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

107. R. F. Weinland und Wilhelm Denzel:
Über Brenzcatechin-Verbindungen des Aluminiums, sowie über
einige Alkalisalze des Brenzcatechins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 17. Februar 1914.)

I. Aluminium-Brenzcatechin-Alkaliverbindungen.

Vom dreiwertigen Eisen hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit K. Binder¹⁾ beobachtet, daß es durch Brenzcatechin gegen Alkali maskiert wird, und daß in den so entstehenden tiefroten Lösungen Alkalisalze einer roten Tribrenzcatechin-ferrisäure, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$, enthalten sind.

Außerdem wurden dann noch Salze einer violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure²⁾, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}$, aufgefunden.

Ebenso wie Eisen wird auch Aluminium durch Brenzcatechin gegen Ammoniak maskiert, und die Vermutung, daß es sich hierbei um eine Brenzcatechin-aluminiumsäure handelt, hat sich bestätigt. Wir konnten aus den betreffenden Lösungen Alkalisalze einer dreibasischen, der obigen Tribrenzcatechin-ferrisäure

¹⁾ B. 45, 148 [1912].

²⁾ B. 45, 1113 [1912].

analogen Tribrenzcatechin-aluminiumsäure, $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$, isolieren.

Es sind die folgenden:

Natriumsalz, $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{Na}_3$, 7 bzw. 10 H_2O ;

Kaliumsalz, $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{K}_3$, 1,5 H_2O ;

Ammoniumsalz, $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3](\text{NH}_4)_3$, 1,5 H_2O .

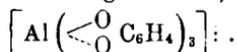
Man erhält die Salze aus wäßrigen Lösungen von Aluminiumchlorid, Brenzcatechin und Alkali in bestimmtem Verhältnis, siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil S. 742 ff.

Die Salze kristallisieren sehr gut. Sie sind frisch dargestellt farblos, färben sich aber allmählich bräunlich bzw. grünlich. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Auch diejenige des Ammoniumsalzes kann mit und ohne Zusatz von Ammoniak beliebig lange gekocht werden ohne Abscheidung von Aluminiumhydroxyd. Natriumphosphat erzeugt in der Lösung keine Fällung. Das komplexe Anion ist somit in wäßriger, alkalischer Lösung sehr beständig. Dagegen wird es selbst durch verdünnte Säuren sogleich vollständig zersetzt, man kann dann das Brenzcatechin der Lösung mit Äther entziehen. Aber auch in alkalischer Lösung läßt sich der Komplex zersetzen, nämlich durch Eisenchlorid: Nach dessen Zusatz tritt bald die rote Farbe der Tribrenzcatechin-ferrisäure auf, welche durch Erwärmen sehr verstärkt wird:



Über die Konstitution des Anions kann kein Zweifel bestehen, es ist demjenigen der Tribrenzcatechin-ferrisäure analog gebaut und gehört wie dieses in die Gruppe der komplexen Anionen, welche dreiwertige Elemente mit zweibasischen Säuren bilden, wie z. B. das grüne Trioxalato-ferrri-Anion, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$, eines ist.

Das Aluminium besitzt in diesem Anion die Koordinationszahl 6, jeder der drei Brenzcatechinreste ist mit einer Haupt- und einer Nebenvaleanz an das Aluminium gebunden¹⁾:



Das Wasser, das die Salze enthalten, muß wie bei allen zu dieser Klasse gehörenden Verbindungen zum Kation gerechnet werden.

Während die Salze dieser Reihe sich stets bilden, wenn Aluminiumsalze mit Brenzcatechin und überschüssigem Alkali (der Überschuß kann beliebig groß sein: auf 1 Mol. Aluminiumchlorid 4 Mol. Brenzcatechin und 10—18 Mol. Alkali) zusammengebracht werden, treten Salze einer neuen Säure auf, wenn die Menge des

¹⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., 1913, S. 139.

Alkalis stark vermindert wird (Aluminiumchlorid:Brenzcatechin:Alkali = 1:2.2:4.5). Diese zweite Säure ist die einbasische Dibrenzcatechin-aluminiumsäure, welche völlig der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}$ (s. oben S. 737) entspricht.

Wir haben die folgenden Salze dieser Säure dargestellt:

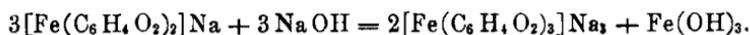
Natriumsalz, $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{Na}$, $4\text{H}_2\text{O}$;

Kaliumsalz, $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{K}$, $5\text{H}_2\text{O}$;

Ammoniumsalz, $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{NH}_4$, $5\text{H}_2\text{O}$.

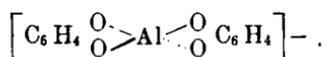
Auch diese Salze krystallisieren sehr gut, und sie sind, wie diejenigen der ersten Säure, farblos. Mit der Zeit färben sie sich aber auch mehr oder weniger schmutzigrün bis schwarzgrün. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, nicht gegen Phenolphthalein und Curcuma.

Aus den dieser Reihe entsprechenden Salzen der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure wurde durch Alkalien $\frac{1}{3}$ des Eisens gefällt, während andererseits Salze der ersten Tribrenzcatechin-ferrisäure entstanden¹⁾:



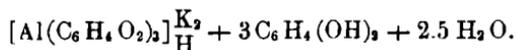
In den Lösungen der Salze der Dibrenzcatechin-aluminiumsäure bringt dagegen Ammoniak keine Fällung von Aluminiumhydroxyd hervor, auch nicht in der Hitze. Ebenso wenig erzeugt Natriumphosphat einen Niederschlag.

Im komplexen Anion dieser Säure zeigt das Aluminium die Koordinationszahl 4, ein Brenzcatechinrest ist mit beiden Hauptvalenzen, der andere mit einer Haupt- und einer Nebervalenz an das Aluminium gebunden:



Das Wasser, das die Salze enthalten, muß zum Metallatom des Kations gehören.

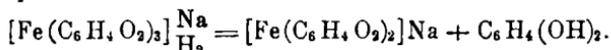
Außer den Salzen dieser zweiten Säure beobachteten wir bei Verminderung des Alkalis (AlCl_3 :Brenzcatechin:KOH = 1:4:6) noch ein eigentümlich zusammengesetztes Kaliumsalz, welches auf 1 Atom Aluminium 6 Mol. Brenzcatechin und 2 Atome Kalium enthält:



Dieses Salz enthält 3 Mol. Brenzcatechin mehr, als einem Salz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure (s. oben S. 738) entspricht. Ein derartiges Salz, dessen Brenzcatechin-Gehalt denjenigen dieser Säure überschreitet, erhielten wir ferner, als wir das Natriumsalz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure mit Essigsäure in bestimmter Menge be-

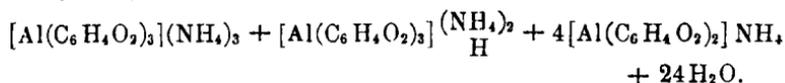
¹⁾ B. 45, 1117 [1912].

handelten. Auf diese Weise war es früher möglich gewesen, aus den Salzen der Tribrenzcatechin-ferrisäure einmal primäre und sekundäre Salze derselben und sodann Salze der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure darzustellen¹⁾. Im letzteren Falle wandert 1 Mol. Brenzcatechin aus dem primären Salz der Tribrenzcatechin-ferrisäure aus:



Beim Natriumsalz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure bekamen wir auf diese Weise ein Salz, welches auf 4 Atome Aluminium 6 Atome Natrium und 15 Mol. Brenzcatechin enthält. Auch bei diesem Salz übersteigt der Brenzcatechin-Gehalt denjenigen eines Salzes der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure. Ferner beobachteten wir bei der Einwirkung von Essigsäure auf das Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure je nach der Menge der Essigsäure zwei verschiedene Salze, welche auf 6 Atome Aluminium 9 Mol. Ammonium und 14 bezw. 16 Mol. Brenzcatechin enthalten.

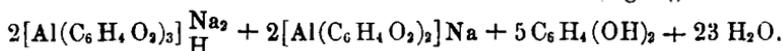
Von diesen vier scheinbar verwickelt zusammengesetzten Salzen ist das dritte, nämlich das Ammoniumsalz 6:14:9, aufzufassen als eine Verbindung von 1 Mol. tertiärem Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure mit 1 Mol. sekundärem Ammoniumsalz derselben Säure und mit 4 Mol. Ammoniumsalz der Dibrenzcatechin-aluminiumsäure:



Bemerkenswerterweise war früher ein bis auf das Wasser ganz gleich zusammengesetztes Ammoniumsalz der beiden Brenzcatechin-ferrisäuren beobachtet worden²⁾.

Das 1. Salz, nämlich das Kaliumsalz 1:6:2, sehen wir als das sekundäre Kaliumsalz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure an, an welches sich 3 Mol. Brenzcatechin angelagert haben (siehe hierüber weiter unten S. 741 ff.), s. oben S. 739 die Formel.

In analoger Weise betrachten wir das 2. Salz, nämlich das Natriumsalz 4:15:6, als eine Verbindung von 2 Mol. sekundärem Natriumsalz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure mit 2 Mol. des Natriumsalzes der Dibrenzcatechin-aluminiumsäure, an welche beiden Salze sich außerdem noch zusammen 5 Mol. Brenzcatechin angelagert haben:



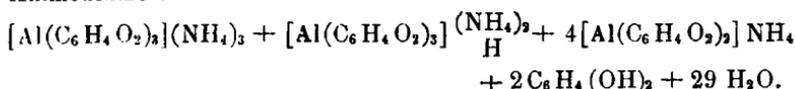
Man könnte dieses Salz auch als eine Verbindung von 1 Mol. tertiärem Natriumsalz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure mit 3 Mol. Natriumsalz der Dibrenzcatechin-aluminiumsäure und 6 Mol. Brenz-

¹⁾ B. 45, 1115 [1912].

²⁾ B. 45, 1116 [1912].

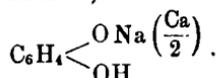
catechin ansehen, aber es widerstrebt uns, in der essigsäuren Lösung noch das Vorhandensein des tertiären Salzes der ersteren Säure anzunehmen. Auch das obige Kaliumsalz mit angelagertem Brenzcatechin ist sekundär.

Das letzte Salz, das Ammoniumsalz 6:16:9, scheidet sich aus Lösungen aus, welche mehr Essigsäure enthalten, als diejenigen, welche das Ammoniumsalz 6:14:9 liefern. Trotzdem ist sein Gehalt an Brenzcatechin größer, als bei diesem, so daß es scheint, als sei in ihm mehr der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure vorhanden, als in jenem. Dies erscheint uns unwahrscheinlich, wir sind daher geneigt, es als eine Anlagerungsverbindung von 2 Mol. Brenzcatechin an das erste Ammoniumsalz aufzufassen:



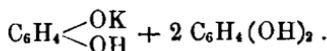
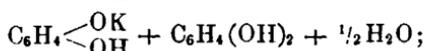
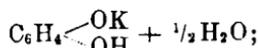
II. Alkalisalze des Brenzcatechins.

Die Fähigkeit des Brenzcatechins, sich an Salze anzulagern, haben wir zur Stütze unserer Anschauung über die Konstitution der im vorhergehenden beschriebenen, komplizierter zusammengesetzten Verbindungen noch eigens konstatiert, sie tritt in ausgezeichneter Weise bei den Alkalisalzen des Brenzcatechins selbst auf. Von diesen waren bisher nur primäre Salze beschrieben worden, nämlich ein Natrium-¹⁾ und ein Calciumsalz²⁾:



Das Brenzcatechin bildet aber auch sehr leicht übersaure Salze, und diese repräsentieren derartige Anlagerungsverbindungen des Brenzcatechins an seine eigenen Alkalisalze. Wir haben solche übersauren Salze beim Kalium, Ammonium und Natrium beobachtet. Man bekommt sie aus wäßrigen bezw. alkoholischen Brenzcatechinelösungen und dem betreffenden Alkali in bestimmter Menge, siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil.

Vom Kalium erhielten wir aus wäßriger Lösung zwei übersaure Salze und aus alkoholischer außerdem noch das primäre Salz:

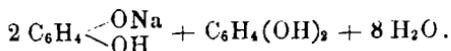


¹⁾ Forcrand, A. ch. [6] 30, 66 [1893].

²⁾ C. Böttinger, Ch. Z. 19, 23 [1895].

Das Ammonium bildet ein dem ersten übersauren Kaliumsalz analoges und mit diesem isomorphes Salz.

Vom Natrium beobachteten wir nur ein übersaures Salz folgender Zusammensetzung:



Sämtliche Salze sind farblos¹⁾. Die wäßrige Lösung auch der sehr sauren reagiert alkalisch. Diese Salze sind wohl den sauren Acetaten oder den übersauren Oxalaten, wie dem Kaliumtetraoxalat, oder, da das Brenzcatechin eine sehr schwache Säure ist, etwa den sehr sauren Boraten vom Typus des Borax an die Seite zu stellen. Wir halten es für möglich, daß die Brenzcatechin-Moleküle in diesen Verbindungen durch Nebenvalenzen der Hydroxylsauerstoffatome an die Alkalimetallatome der Salze gebunden sind, da bei den Anlagerungsverbindungen des Brenzcatechins an die Alkalisalze der Brenzcatechin-aluminiumsäuren (s. oben S. 739 ff.) eine Bindung der Brenzcatechin-Moleküle an das komplexe Anion nicht wohl möglich ist.

Experimenteller Teil.

I. Aluminium-Brenzcatechin-Alkali-Verbindungen.

1. Natriumsalz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure, [Al(C₆H₄O₂)₃]Na₃, 7 bzw. 10 H₂O.

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man Aluminiumchlorid (AlCl₃, 6H₂O), Brenzcatechin und Natriumhydroxyd im molekularen Verhältnis 1 : 4 : 10 in wäßriger Lösung zusammen. Um das Hydrat mit 7 H₂O zu bekommen, löst man 7.2 g AlCl₃, 6H₂O und 13.2 g Brenzcatechin in 30 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf und trägt in diese Lösung auf einmal 12 g festes Natriumhydroxyd ein. Dieses löst sich unter so starker Erhitzung, daß die Lösung ins Sieden gerät. Hierbei scheidet sich das Salz mit 7 H₂O in reichlicher Menge aus, wobei sich die Flüssigkeit zunächst blaß rötlich und dann dunkelgrün färbt. Man saugt das Salz noch ganz heiß ab und streicht es zu möglichster Befreiung von der Mutterlauge auf Ton auf. Läßt man es bis zum Erkalten der Mutterlauge in dieser, so verwandelt es sich in das andere Hydrat, ebenso wenn man es auf der Nutsche mit Wasser wäscht. In trockenem Zustande verwandelt es sich dagegen nicht in das andere Hydrat, aber es behält seine weiße Farbe nur ganz kurze Zeit und färbt sich sehr rasch bräunlich.

¹⁾ Das primäre Kaliumsalz (aus alkoholischer Lösung) wird an der Luft sehr rasch dunkelgrün.

Zur Bereitung des Salzes mit 10 H₂O verfährt man ebenso, fügt aber, wenn sich das Salz in der Hitze ausgeschieden hat, langsam etwa 25 ccm oder so viel Wasser hinzu, bis wieder völlige Lösung eingetreten ist. Aus dieser krystallisiert im Vakuum über Schwefelsäure das Salz mit 10 H₂O. Man wäscht es auf der Nutsche mit kleinen Mengen eiskalten Wassers. So wurden alle in dieser Abhandlung beschriebenen Salze gewaschen.

Das Salz mit 7 H₂O zeigt langprismatische Krystallform, dasjenige mit 10 H₂O oktaedrischen Habitus. Die Krystalle des letzteren können einen Durchmesser von 1 cm erreichen. Auch diese färben sich an der Luft ziemlich schnell hellbraun. Sie verwittern nicht an der Luft, wohl aber über Schwefelsäure. Auch das Salz mit 7 H₂O verwittert im Vakuum über Schwefelsäure. In Wasser sind beide Salze sehr leicht löslich, die Lösung reagiert alkalisch. Über ihr Verhalten gegen Reagenzien siehe oben S. 738.

a) Salz mit 10 H₂O.

0.6646 g Sbst.: 0.0560 g Al₂O₃, 0.2312 g Na₂SO₄¹⁾ — 0.1265 g Sbst.: 0.1680 g CO₂. — 0.6148 g Sbst.: 0.0514 g Al₂O₃, 0.2126 g Na₂SO₄. — 0.1320 g Sbst.: 0.1746 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.5780 g Sbst.: 0.3156 g C₆H₄(OH)₂²⁾. — 0.7948 g Sbst.: 0.0670 g Al₂O₃. — 0.7802 g Sbst.: 0.2736 g Na₂SO₄. — 0.8362 g Sbst.: 0.0724 g Al₂O₃, 0.2900 g Na₂SO₄.

[Al(C₆H₄O₂)₃]Na₃, 10H₂O (600.4).

Ber.	Al	4.51,	Na	11.49,	C ₆ H ₄ O ₂	53.98,	H	5.37.
Gef.	»	4.47,	»	11.26,	»	54.3,	»	—.
	»	4.43,	»	11.20,	»	54.12,	53.6,	» 5.9.
	»	4.47,	»	11.35,	»	—,	»	—.
	»	4.59,	»	11.23,	»	—,	»	—.

b) Salz mit 7 H₂O.

Da dieses Salz nicht gewaschen werden kann, ist es durch etwas anhängende Mutterlauge, die sehr alkalireich ist, verunreinigt. Es wurden auf 1 Atom Al im Mittel 3.4 Atome Na gefunden; wir haben daher eine Verunreinigung von 0.4 Mol. NaOH auf 1 Mol. des Salzes angenommen.

¹⁾ Die Salze wurden vorsichtig verascht, der Rückstand in Salzsäure aufgenommen usw.

²⁾ Bei dieser Bestimmung des Brenzcatechins lösten wir die Salze in etwa 15 ccm Wasser, fügten 5 ccm 20-prozentige Schwefelsäure hinzu, schüttelten viermal mit je 20 ccm Äther aus, verdampften die vereinigten Ätherauszüge in einem tarierten Kölbchen bei mäßiger Wärme und trockneten den Rückstand 24 Stunden lang im Vakuum über Schwefelsäure. Wie wir durch Versuche mit reinem Brenzcatechin feststellten, liefert diese Methode Werte, welche bis 2% Brenzcatechin zu klein sein können.

0.5668 g Sbst.: 0.0518 g Al_2O_3 , 0.2436 g Na_2SO_4 . — 0.1294 g Sbst.:
0.1764 g CO_2 , 0.0549 g H_2O . — 0.5490 g Sbst.: 0.3620 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. —
0.5764 g Sbst.: 0.0470 g Al_2O_3 , 0.2374 g Na_2SO_4 .

$[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{Na}_3, 7\text{H}_2\text{O} + 0.4\text{NaOH}$ (562.3).

Ber. Al 4.82, Na 13.91, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 57.63, H 4.73.

Gef. » 4.85, 4.3, » 13.93, 13.3, » 55.8, 55.8, » 4.75.

2. Kaliumsalz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure.

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen aus, welche $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$, Brenzcatechin und Kaliumhydroxyd im molekularen Verhältnis 1 : 4 : 10 bis 18 enthalten. Man löst 2.4 g $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ und 4.4 g Brenzcatechin in 10 ccm Wasser und setzt 5.6—10.1 g festes Kaliumhydroxyd hinzu. Unter starker Erhitzung der Flüssigkeit scheidet sich ein weißes Salz aus. Man fügt langsam soviel Wasser hinzu, bis dieses eben wieder gelöst ist (etwa 20 ccm) und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure.

Schlecht ausgebildete, prismatische Krystalle, die sich sehr bald bräunlich färben. Verwittern nicht über Schwefelsäure, sind leicht in Wasser löslich.

Salz aus Lösungen im molekularen Verhältnis der Komponenten 1 : 4 : 10.

0.6012 g Sbst.: 0.0634 g Al_2O_3 , 0.3130 g K_2SO_4 .

Salz aus Lösungen 1 : 4 : 12.

0.6032 g Sbst.: 0.0634 g Al_2O_3 , 0.3122 g K_2SO_4 .

Salz aus Lösungen 1 : 4 : 18.

0.5742 g Sbst.: 0.0598 g Al_2O_3 , 0.2970 g K_2SO_4 . — 0.1250 g Sbst.:
0.2005 g CO_2 , 0.0350 g H_2O . — 0.5132 g Sbst.: 0.3338 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

$[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{K}_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$ (495.5).

Ber. Al 5.47, K 23.67, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 65.41, H 3.05.

Gef. » 5.59, » 23.4, » —, » —

» » 5.57, » 23.2, » —, » —

» » 5.52, » 23.2, » 65.64, 63.8, » 3.13.

3. Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure.

Man löst 14.4 g $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ und 26.4 g Brenzcatechin in 240 g Wasser und fügt 43.2 ccm 26-prozentige Ammoniaklösung hinzu (Al : Brenzcatechin : $\text{NH}_3 = 1 : 4 : 10$). Die Abscheidung des Salzes beginnt sogleich, man kann bald absaugen und mit eiskaltem Wasser waschen.

Farblose Krystalle, u. d. M. lange, flache Prismen. Dieses Salz färbt sich, wenn es scharf über Schwefelsäure getrocknet ist, nur langsam graugrünlich.

0.5424 g Sbst.: 0.0636 g Al_2O_3 ¹⁾. — 0.6082 g Sbst.: 43.0 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$.

HCl. — 0.1279 g Sbst.: 0.2328 g CO_2 , 0.0690 g H_2O . — 0.5050 g Sbst.:

0.0616 g Al_2O_3 . — 0.9944 g Sbst.: 69.04 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. HCl. — 0.3846 g Sbst.:

0.2934 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. — 0.6638 g Sbst.: 0.0788 g Al_2O_3 . — 0.6904 g Sbst.:

0.0810 g Al_2O_3 .

¹⁾ Das Aluminium wurde in den Ammoniumsalzen durch vorsichtiges Glühen bestimmt.

$[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2](\text{NH}_4)_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$ (432.2).

Ber. Al	6.27,	NH ₃	11.82,	C ₆ H ₄ O ₂	74.98,	H	6.29.			
Gef. >	6.22,	>	12.03,	>	74.48,	>	6.04.			
>	>	6.46,	6.29,	6.22,	>	11.82,	>	74.89,	>	—

4. Natriumsalz der Dibrenzcatechin-aluminiumsäure.

Man löst 4.8 g $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ und 4.8 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser und fügt 3.4 g festes Natriumhydroxyd hinzu (Al: Brenzcatechin: NaOH = 1:2.2:4.15). Die Abscheidung des Salzes beginnt sogleich.

Weißes, krystallinisches Pulver, u. d. M. flache, lange Prismen. Färbt sich allmählich schmutzigrün. Dieses Salz und die anderen der Dibrenzcatechinaluminiumsäure sind in Wasser schwerer löslich als die der Tribrenzcatechinaluminiumsäure. Ihre wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch.

Das sonstige Verhalten siehe oben S. 739.

0.5530 g Stbst.: 0.0854 g Al_2O_3 , 0.1164 g Na_2SO_4 . — 0.1209 g Stbst.: 0.1894 g CO_2 . — 0.5862 g Stbst.: 0.0910 g Al_2O_3 , 0.1338 g Na_2SO_4 .

$[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{Na}, 4\text{H}_2\text{O}$ (388.2).

Ber. Al	8.01,	Na	6.80,	C ₆ H ₄ O ₂	63.89.		
Gef. >	8.19,	8.23,	>	6.82,	7.4,	>	64.10.

5. Kaliumsalz der Dibrenzcatechin-aluminiumsäure.

Man löst 4.8 g $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ und 4.8 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser auf und fügt 5.1 g festes Kaliumhydroxyd hinzu (Al: Brenzcatechin: KOH = 1:2.2:4.5). Das Salz scheidet sich sofort aus.

Weißes, krystallinisches Pulver, u. d. M. schlecht begrenzte, zum Teil spitzige Prismen, welche kugelig aggregiert sind oder Durchkreuzungszwillinge bilden. Färbt sich allmählich schmutzigrün bis schwarzgrün.

0.5412 g Stbst.: 0.0774 g Al_2O_3 , 0.1270 g K_2SO_4 . — 0.1189 g Stbst.: 0.1704 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.7766 g Stbst.: 0.1118 g Al_2O_3 , 0.1696 g K_2SO_4 .

$[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{K}, 5\text{H}_2\text{O}$ (372.3).

Ber. Al	7.28,	K	10.50,	C ₆ H ₄ O ₂	58.03,	H	4.87.		
Gef. >	7.58,	7.63,	>	10.53,	9.8,	>	58.65,	>	4.97.

6. Ammoniumsalz der Dibrenzcatechin-aluminiumsäure.

Man löst 4.8 g $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ und 4.8 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser und fügt 14.7–15.4 ccm 10-prozentiger Ammoniaklösung hinzu (Al: Brenzcatechin: NH_3 = 1:2.2:4.15–4.3).

Isomorph mit dem vorhergehenden Kaliumsalz (Nr. 5).

Salz aus einer Lösung mit 4.15 Mol. NH_3 .

0.7286 g Stbst.: 0.1006 g Al_2O_3 . — 1.3940 g Stbst.: 37.33 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.1316 g Stbst.: 0.1991 g CO_2 , 0.0742 g H_2O .

Salz aus einer Lösung mit 4.3 Mol. NH_3 .

0.5784 g Sbst.: 0.0828 g Al_2O_3 . — 1.1790 g Sbst.: 31.79 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl .
 — 0.4004 g Sbst.: 0.2498 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

$[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{NH}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ (351.3).

Ber. Al 7.71, NH_3 4.85, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 61.50, H 6.31.

Gef. » 7.3, » 4.6, » 61.9, » 6.31.

» » 7.6, » 5.1, » 61.2, » —

7. Kaliumsalz 1 : 6 : 2. (Vergl. oben S. 739.)

Diese Verbindung mit angelagertem Brenzcatechin scheidet sich aus einer Lösung von 4.8 g $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ und 8.8 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser auf Zusatz von 6.7 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 10 ccm Wasser, im Vakuum über Schwefelsäure aus ($\text{Al} : \text{Brenzcatechin} : \text{KOH} = 1 : 4 : 6$).

Farblose Krystalle, u. d. M. gestreifte Säulen, meist schlecht begrenzt, zuweilen gerade abgeschnitten oder dachförmig beendigt. Die wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch gegen Lackmus, nicht gegen Curcuma und Phenolphthalein.

0.5896 g Sbst.: 0.0372 g Al_2O_3 , 0.1240 g K_2SO_4 . — 0.1349 g Sbst.: 0.2643 g CO_2 , 0.0544 g H_2O . — 0.3228 g Sbst.: 0.2638 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. — 0.8070 g Sbst.: 0.0554 g Al_2O_3 , 0.1810 g K_2SO_4 . — 0.1136 g Sbst.: 0.2205 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.8950 g Sbst.: 0.0630 g Al_2O_3 , 0.2040 g K_2SO_4 .

$[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{K}_2\text{H} + 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2.5\text{H}_2\text{O}$ (805.5).

Ber. Al 3.36, K 9.71, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 80.46, H 4.50.

Gef. » 3.35, » 9.4, » 80.17, 80.23, » 4.51.

» » 3.64, 3.73, » 10.1, 10.2, » 79.4, » 4.55.

8. Natriumsalz, 4 : 15 : 6. (Vergl. oben S. 740.)

Man löst 6.0 g des tertiären Natriumsalzes der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure mit 10 H_2O (Nr. 1) in 20 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure ($\text{Al} : \text{CH}_3.\text{COOH} = 1 : 2$) bei gewöhnlicher Temperatur und stellt ins Vakuum.

Farblose Krystalle, u. d. M. dicke, schiefwinklige, gut begrenzte, auf einander liegende, rissige Platten. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus äußerst schwach alkalisch.

0.4664 g Sbst.: 0.0412 g Al_2O_3 , 0.0890 g Na_2SO_4 . — 0.1265 g Sbst.: 0.2182 g CO_2 , 0.0587 g H_2O . — 0.7246 g Sbst.: 0.0636 g Al_2O_3 , 0.1306 g Na_2SO_4 . — 0.1295 g Sbst.: 0.2218 g CO_2 , 0.0629 g H_2O . — 0.1419 g Sbst.: 0.2467 g CO_2 . — 0.5602 g Sbst.: 0.0496 g Al_2O_3 , 0.1006 g Na_2SO_4 .

$2[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{Na}_2\text{H} + 2[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{Na} + 5\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 23\text{H}_2\text{O}$ (2293.2).

Ber. Al 4.73, Na 6.02, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 70.66, H 5.14.

Gef. » 4.68, » 6.18, » 70.58, » 5.19.

» » 4.65, 4.69, » 5.83, 5.81, » 70.1, 71.1, » 5.43.

9. Ammoniumsalz 6 : 14 : 9. (Vergl. oben S. 740.)

Man löst 8.6 g des tertiären Ammoniumsalzes der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure (Nr. 3) in 40 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure ($\text{Al} : \text{CH}_3.\text{COOH} = 1 : 2$) durch sehr mäßiges Erwärmen, filtriert und läßt an der Luft verdunsten.

Farblose, meist durch eine Verunreinigung blaßrote Krystalle, u. d. M. sehr gut begrenzte Platten von rhombischem Umriß. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus äußerst schwach alkalisch.

0.5602 g Sbst.: 0.0756 g Al_2O_3 . — 1.1470 g Sbst.: 45.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.1411 g Sbst.: 0.2299 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.5806 g Sbst.: 0.0794 g Al_2O_3 . — 1.0836 g Sbst.: 43.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl — 0.4486 g Sbst.: 0.0592 g Al_2O_3 . — 0.1344 g Sbst.: 0.2190 g CO_2 .

$[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3](\text{NH}_4)_3 + [\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3](\text{NH}_4)_2\text{H} + 4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{NH}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$
(2270.8).

Ber. Al 7.16, NH_3 6.75, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 66.60, H 5.72.
Gef. » 7.16, 7.25, 7.00, » 6.72, 6.87, » 66.67, 66.68, » 5.77.

10. Ammoniumsalz 6 : 16 : 9. (Vergl. oben S. 741.)

Dieses Salz erhält man aus einer in mäßiger Wärme bereiteten Lösung von 8.6 g des tertiären Ammoniumsalzes der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure (Nr. 3) in 40 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Essigsäure ($\text{Al} : \text{CH}_3.\text{COOH} = 1 : 4$) im Vakuum über Schwefelsäure.

Farblose, durch eine Verunreinigung meist grün gefärbte, sehr schöne Krystalle, nämlich dicke, anscheinend quadratische Platten mit aufgesetzter flacher Pyramide. Verwittert über Schwefelsäure. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus äußerst schwach alkalisch.

0.5642 g Sbst.: 0.0674 g Al_2O_3 . — 1.2950 g Sbst.: 46.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.1356 g Sbst.: 0.2221 g CO_2 , 0.0639 g H_2O . — 0.6914 g Sbst.: 0.0834 g Al_2O_3 . — 1.1746 g Sbst.: 42.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.9274 g Sbst.: 0.1106 g Al_2O_3 . — 0.1237 g Sbst.: 0.2064 g CO_2 , 0.0670 g H_2O .

$[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3](\text{NH}_4)_3 + [\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2](\text{NH}_4)_2\text{H} + 4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{NH}_4$
 $+ 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 29\text{H}_2\text{O}$ (2880.9).

Ber. Al 6.30, NH_3 5.94, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 66.97, H 5.90.
Gef. » 6.33, 6.40, 6.32, » 6.15, 6.13, » 67.02, 68.3, » 6.06.

II. Alkalisalze des Brenzcatechins. (Vergl. oben S. 741.)

1. Primäres Kaliumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{OK}), \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung von Brenzcatechin in soviel einer etwa 15-prozentigen alkoholischen Kalilauge, daß auf 1 Mol. Brenzcatechin 1.2 Mol. Kaliumhydroxyd kommen, aus.

Farbloses, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop dicke, kurze Säulen und rechtwinklige Platten, häufig Durchkreuzungszwillinge.

Das Salz färbt sich rasch dunkelgrün. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

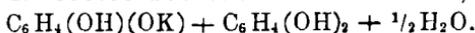
0.5388 g Sbst.: 0.3060 g K_2SO_4 ¹⁾, 0.3744 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0.1456 g Sbst.:
0.2443 g CO_2 , 0.0512 g H_2O . — 0.5654 g Sbst.: 0.3214 g K_2SO_4 , 0.3988 g
 $C_6H_4(OH)_2$.

$C_6H_4(OK)(OH) + \frac{1}{2}H_2O$ (157.1).

Ber. K 24.89, $C_6H_4O_2$ 68.76, H 3.85.

Gef. » 25.48²⁾, 25.50²⁾, » 68.22, 68.66, 69.25, » 3.93.

2. Erstes übersaures Kaliumsalz,



Dieses Salz erhält man aus wäßrigen Lösungen von Brenzcatechin und Kaliumhydroxyd in für die Formel berechneten Mengen. Es scheidet sich aber auch aus Lösungen aus, welche etwas weniger oder etwas mehr Kaliumhydroxyd enthalten, nämlich auf 4 Mol. Brenzcatechin 1.5 oder 3 Mol. Kaliumhydroxyd. Zur Darstellung löst man 8.8 g Brenzcatechin in 40 ccm Wasser und fügt eine Lösung von 2.4 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser hinzu. Man läßt die Lösung an der Luft verdunsten. Dasselbe Salz erhält man aus einer Lösung von Brenzcatechin in alkoholischer Kalilauge, wenn auf 4 Mol. des ersteren 1—2 Mol. Kaliumhydroxyd kommen. Zur Darstellung löst man das Brenzcatechin in etwa der vierfachen Menge Alkohol und fügt die berechnete Menge einer ungefähr 15-prozentigen alkoholischen Kalilauge hinzu. Das Salz scheidet sich sofort aus. Farblose Blättchen, u. d. M. teils große Platten von rhombischem Umriß, teils symmetrisch sechsseitige Platten. Färbt sich allmählich grünlich.

Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

a) Salz aus wäßrigen Lösungen von Brenzcatechin und KOH im molekularen Verhältnis von 2 : 1.

0.6252 g Sbst.: 0.2012 g K_2SO_4 , 0.5192 g $C_6H_4(OH)_2$ — 0.1224 g Sbst.:
0.2354 g CO_2 , 0.0560 g H_2O .

b) Wie a), aber Brenzcatechin : KOH = 4 : 3.

0.7150 g Sbst.: 0.2296 g K_2SO_4 , 0.5852 g $C_6H_4(OH)_2$.

c) Wie a), aber Brenzcatechin : KOH = 4 : 1.5.

0.4990 g Sbst.: 0.1608 g K_2SO_4 , 0.4060 g $C_6H_4(OH)_2$.

¹⁾ Da die Veraschung dieser Salze leicht mit Verlusten von Alkali verknüpft ist, haben wir das Brenzcatechin durch Ausäthern aus schwefelsaurer Lösung beseitigt, worauf diese beim Eindampfen usw. das Alkali ohne Schwierigkeiten lieferte.

²⁾ Die mangelhafte Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten rührt daher, daß das Salz an der Luft unter Grünfärbung Zersetzung erleidet.

d) Aus alkoholischer Lösung, Brenzcatechin : KOH = 2 : 1.

0.4430 g Sbst.: 0.1418 g K_2SO_4 . — 0.2660 g Sbst.: 0.2170 g $C_6H_4(OH)_2$. —
0.5160 g Sbst.: 0.1676 g K_2SO_4 , 0.4136 g $C_6H_4(OH)_2$.

e) Wie d), aber Brenzcatechin : KOH = 4 : 1.

0.6562 g Sbst.: 0.2114 g K_2SO_4 , 0.5442 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0.2800 g Sbst.:
0.0894 g K_2SO_4 .

$C_6H_4(OH)(OK) + C_6H_4(OH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (267.2).

Ber. K 14.63.

Gef. » a) 14.44, b) 14.41, c) 14.46, d) 14.36, 14.58, e) 14.46, 14.33.

Ber. $C_6H_4O_2$ 80.86.

Gef. » a) 78.7, b) 80.35, c) 79.9, d) 80.1, 78.7, e) 81.4.

3. Zweites übersaures Kaliumsalz,

$C_6H_4(OH)(OK) + 2C_6H_4(OH)_2$. (Vergl. oben S. 741.)

Lösungen, welche auf 4 Mol. Brenzcatechin 0.5—1 Mol. Kaliumhydroxyd enthalten, liefern dieses Salz. Man löst 8.8 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser, fügt eine Lösung von 0.6 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser hinzu und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure.

Farblose, große, langprismatische Krystalle, die dauernd farblos bleiben. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

a) Salz aus Lösungen im Verhältnis 4 : 0.5.

0.7044 g Sbst.: 0.1646 g K_2SO_4 , 0.6218 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0.8146 g Sbst.:
0.1884 g K_2SO_4 . — 0.1257 g Sbst.: 0.2729 g CO_2 , 0.0574 g H_2O .

b) Salz aus Lösungen 4 : 1.

0.6774 g Sbst.: 0.1586 g K_2SO_4 , 0.6014 g $C_6H_4(OH)_2$.

$C_6H_4(OH)(OK) + 2C_6H_4(OH)_2$ (368.2).

Ber. K 10.62,

$C_6H_4O_2$ 88.02,

H 4.65.

Gef. » 10.48, 10.1, 10.51, » 86.7, 88.8, 87.1, » 5.10.

4. Übersaures Ammoniumsalz.

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen aus, welche auf 4 Mol. Brenzcatechin 1—3 Mol. Ammoniak enthalten. Zur Darstellung löst man 8.8 g Brenzcatechin in 40 ccm Wasser, fügt 6.8 g 10-prozentiges Ammoniak hinzu und stellt über Natronkalk. Farblose Krystalle von der Form des entsprechenden Kaliumsalzes Nr. 2. Das Salz gibt langsam Ammoniak ab.

a) Salz aus Lösungen 4 : 1.

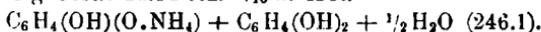
0.6282 g Sbst.: 25.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.4160 g Sbst.: 0.3704 g $C_6H_4(OH)_2$.

b) Salz aus Lösungen 4 : 2.

0.9130 g Sbst. 34.81 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

c) Salz aus Lösungen 4:3.

0.7926 g Sbst.: 31.64 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.3956 g Sbst.: 0.3570 g $C_6H_4(OH)_2$.
 — 0.5806 g Sbst.: 22.54 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.



Ber. NH_3 6.92,

$C_6H_4O_2$ 87.80.

Gef. » 6.98, 6.5, 6.80, 6.6, » 87.4, 88.6.

5. Übersaures Natriumsalz.

Dieses Salz krystallisiert aus wäßrigen Lösungen der Komponenten in berechneter Menge; man erhält es aber auch aus Lösungen von Brenzcatechin und Natriumhydroxyd in den molekularen Verhältnissen 3:0.75, 3:1.5 und 3:2.25. Zur Darstellung löst man 6.6 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser, fügt eine Lösung von 1.6 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser hinzu und läßt über Schwefelsäure krystallisieren. Teils sehr langgestreckte Rhomboide, teils unregelmäßig achtseitige Tafeln von ovalem Umriß. Das farblose Salz ist luftbeständig.

a) Salz aus Lösungen 3:0.75.

0.6494 g Sbst.: 0.1776 g Na_2SO_4 , 0.4158 g $C_6H_4(OH)_2$.

b) Salz aus Lösungen 3:1.5.

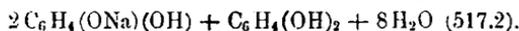
0.6832 g Sbst.: 0.1886 g Na_2SO_4 , 0.4362 g $C_6H_4(OH)_2$.

c) Salz aus Lösungen 3:2.

0.4462 g Sbst.: 0.1236 g Na_2SO_4 , 0.2874 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0.7404 g Sbst.:
 0.2008 g Na_2SO_4 . — 0.1626 g Sbst.: 0.2513 g CO_2 , 0.0870 g H_2O .

d) Salz aus Lösungen 3:2.25.

0.6750 g Sbst.: 0.1870 g Na_2SO_4 , 0.4188 g $C_6H_4(OH)_2$.



Ber. Na 8.89.

$C_6H_4O_2$ 62.66,

H 6.24.

Gef. » 8.85,

» 62.86,

» 6.35.

» » 8.94,

» 62.68,

» » 8.97, 8.78, 8.97,

» 63.23, 63.25, 62.05.

Bei der vorliegenden Untersuchung erfreute ich mich der Unterstützung durch ein Stipendium aus dem allgemeinen Fonds zur Förderung chemischer Forschungen (Leo-Gans-Stiftung) der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. W.

Tübingen, 15. Februar 1914.