

sowie, daß man einer solchen Kette dauernd Strom entnehmen darf.

Um ein solches Element praktisch einführen zu können, muß aber die Kohlen-Elektrode noch verbessert werden. Denn während der Stromentnahme steigt ihr gegenwirkendes Sauerstoffpotential vom Anfangswert = 0.13 Volt langsam bis nahe an 0.45 Volt, wodurch die Betriebsspannung sinkt. Der Sauerstoff wird also bei der jetzt vorliegenden Anordnung nicht rasch genug von der Kohle verzehrt. Gelingt es diesen Mißstand zu beseitigen, dann wird an Stelle der teuren Hypochloritlösung eine mit elementarem Sauerstoff gespeiste Elektrode dienen können, um das Sauerstoff-Kohleelement betriebsfähig zu halten.

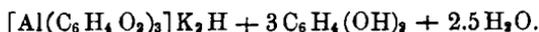
Wir sind mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

**316. R. F. Weinland und Wilhelm Denzel:
Über Verbindungen des Brenzcatechins mit Alkalisalzen
von Carbonsäuren.**

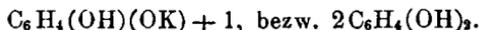
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 29. Juni 1914.)

Wir hatten früher beobachtet, daß die Alkalisalze der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure die Fähigkeit besitzen¹⁾, Brenzcatechin anzulagern. So addiert das sekundäre Kaliumsalz dieser Säure 3 Moleküle Brenzcatechin:



Außerdem fanden wir, daß das Brenzcatechin auch an seine eigenen Alkalisalze sich anzulagern vermag unter Bildung sogenannter saurer Salze. Das primäre Kaliumsalz des Brenzcatechins ist imstande, sich mit ein und zwei Molekülen Brenzcatechin zu verbinden:



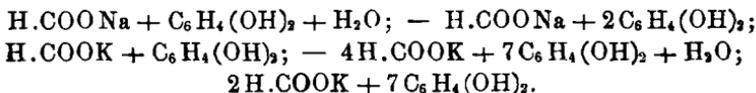
Hieraus schlossen wir, daß das Brenzcatechin auch mit Alkalisalzen anderer Säuren derartige Verbindungen bilden könnte und untersuchten in dieser Hinsicht zunächst die Alkalisalze organischer Säuren. Wir fanden, daß das Brenzcatechin in der Tat ausgezeichnet befähigt ist, sich mit Salzen ein- und mehrbasischer Carbonsäuren zu vereinigen. Auch die Alkalisalze substituierter Säuren zeigen diese Eigenschaft, wie wir bei der Salicylsäure feststellten.

¹⁾ B. 47, 737 [1914].

Die Säuren, von deren Alkalisalzen wir bis jetzt Verbindungen mit Brenzcatechin beobachteten, sind die Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Salicylsäure.

Die erhaltenen, zum Teil sehr gut kristallisierten Verbindungen sind die folgenden:

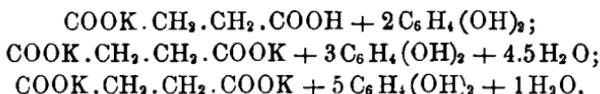
Formiate:



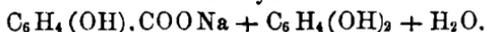
Acetate:



Succinate:



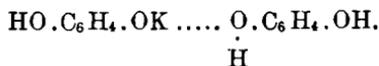
Salicylat:



Man erhält die Verbindungen direkt aus den wäßrigen, bezw. alkoholischen Lösungen der Komponenten in bestimmter Menge, siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil.

Die wäßrige Lösung dieser Verbindungen des Brenzcatechins zeigt gegen Lackmus die Reaktion des zugrunde liegenden Alkalisalzes. Wie die Alkaliformiate und -acetate in konzentrierter wäßriger Lösung schwach alkalisch reagieren, so verhalten sich auch ihre Brenzcatechin-Verbindungen; verdünnt man die Lösungen, so reagieren sie gegen Lackmus nur noch äußerst schwach alkalisch und sind annähernd neutral. Ähnlich ist es bei den Brenzcatechin-Verbindungen der normalen Succinate. Die Verbindung des Brenzcatechins mit dem primären Kaliumsuccinat reagiert natürlich stark sauer. Die Natrium-salicylat-Verbindung reagiert ganz schwach sauer oder neutral.

Bei den sauren Alkalisalzen¹⁾ des Brenzcatechins hatten wir angenommen, daß die Brenzcatechin-Moleküle durch Nebervalenzen des Hydroxyl-Sauerstoffatoms an das Metallatom gebunden sind:

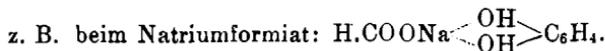


Das Brenzcatechin entspricht hiernach dem Wasser in den Aquo-Metallverbindungen, z. B. demjenigen im Hexaaquochromchlorid:

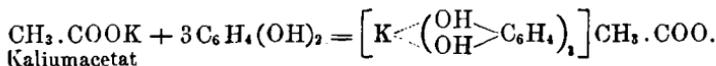
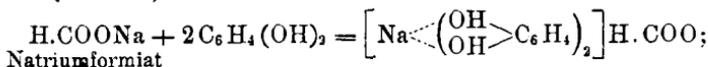


¹⁾ B. 47, 742 [1914].

Diese Konstitutionsauffassung läßt sich auch auf die Verbindungen des Brenzcatechins mit den Alkalisalzen der Carbonsäuren übertragen. Diese erscheinen dann als Aquosalze, deren Wasser durch Brenzcatechin ersetzt ist:

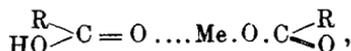


Diejenigen, welche an ein Metallatom zwei oder drei Moleküle Brenzcatechin gebunden enthalten, würden dem Tetraaquo- oder Hexa-aquo-Typus zuzurechnen sein, unter der Annahme, daß ein Molekül Brenzcatechin in diesen Verbindungen zwei Molekülen Wasser entspricht (s. unten):

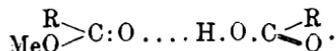


In der Verbindung von 2 Mol. Kaliumformiat mit 7 Mol. Brenzcatechin müssen dieser Anschauung gemäß an dem einen der beiden Kaliumatome 4 Mol. Brenzcatechin haften; wenn das Kalium die Koordinationszahl 6 hat, können von den 4 Mol. Brenzcatechin 2 nur je eine Koordinationsstelle besetzen.

P. Pfeiffer¹⁾ hat im 8. Heft der Berichte dieses Jahres in einer Abhandlung über die sauren Alkalisalze von Carbonsäuren die Ansicht geäußert, daß es entweder das doppelt an den Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom der Carboxylgruppe ist, welches das Metallatom durch Nebenvalenzen an sich kettet:



oder daß das Carbonyl-Sauerstoffatom das Hydroxyl-Wasserstoffatom des Säuremoleküls mit einer Nebenvalenz bindet:



Die erstere Auffassung kommt für die Brenzcatechin-Verbindungen nicht in Frage, da das Brenzcatechin keine Carbonylgruppe enthält. Die zweite ist wenig wahrscheinlich, da erstens das vorhandene einzige Carbonyl-Sauerstoffatom nicht mehr als ein Molekül Brenzcatechin an sich ketten könnte, wir aber Additionsverbindungen mit drei oder vier Molekülen beobachtet haben. Zweitens würden die sauren Alkalisalze des Brenzcatechins sich nicht auf diese Weise erklären lassen, da das Brenzcatechin keine Carbonylgruppe enthält.

¹⁾ B. 47, 1580 [1914].

Wir möchten aber zwischen den sauren Salzen des Brenzcatechins und seinen Verbindungen mit Salzen von Carbonsäuren keinen so prinzipiellen Unterschied machen. Endlich haben wir eigens konstatiert, daß das Brenzcatechin mit den freien Säuren, deren Alkalisalze es zu binden vermögen, keine Verbindungen bildet (nämlich mit Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Salicylsäure). Hiernach ist anzunehmen, daß das Alkalimetall-Atom für die Bindung der Brenzcatechin-Moleküle wesentlich ist. Nach alledem scheint uns für diese Verbindungen des Brenzcatechins unsere Annahme, daß diesem dieselbe Rolle zukommt, welche das Wasser in den Aquo-Verbindungen spielt, die wahrscheinlichere. Die Verbindungen stellen hiernach Einlagerungsverbindungen im Sinne A. Werners vor. Die Frage, ob man diese Auffassung der Brenzcatechin-Verbindungen auf die sauren Salze der Carbonsäuren übertragen darf und diese demgemäß als Aquo-Verbindungen ansehen, bei denen das Säuremolekül das Wasser vertritt, möchten wir nicht erörtern.

Wir haben schließlich noch konstatiert, daß außer dem Brenzcatechin auch das Hydrochinon und das Pyrogallol zur Anlageung an Kaliumacetat befähigt sind, und daß ferner das Brenzcatechin sich auch an benzolsulfonsaures Kalium zu addieren vermag. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen sind wir noch beschäftigt.

Experimenteller Teil.

I. Alkaliformiate und Brenzcatechin.

1. Natriumformiat + 1 Brenzcatechin.

Man löst 8.8 g Brenzcatechin und 5.5 g Natriumformiat ($\text{H.COO}\text{Na} : \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1:1$) in 15 ccm Wasser in der Wärme und stellt über Schwefelsäure. Man trocknet das Salz über Schwefelsäure.

Farblose, nadelförmige Krystalle, u. d. M. lange, gerade abgeschnittene Tafeln. Die konzentrierte wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, die verdünnte annähernd neutral.

0.6820 g Sbst.: 0.2436 g Na_2SO_4 ¹⁾, 0.3814 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ²⁾. — 0.1344 g Sbst.: 0.2112 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 0.4206 g Sbst.: 0.1520 g Na_2SO_4 , 0.2346 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

$\text{H.COO}\text{Na} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (196.05).

Ber. Na 11.73, C 42.85, H 4.63, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 56.13.

Gef. » 11.56, 11.70, » 42.86, » 4.88, » 55.90, 55.80.

¹⁾ Die Alkalibestimmungen wurden, wie B. 47, 748 [1914] angegeben ist, ausgeführt.

²⁾ Siehe über diese Bestimmung des Brenzcatechins B. 47, 743 [1914].

2. Natriumformiat + 2 Brenzcatechin.

Man löst 5.8 g Brenzcatechin und 2.1 g Natriumformiat (H.COONa : $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1:1.75$) in 10 ccm Wasser unter Erwärmen und stellt über Schwefelsäure. Man trocknet über Schwefelsäure.

Farbloses, nadeliges Salz, u. d. M. vierseitige, rechtwinklig abgeschnittene, parallel aggregierte Säulen. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus wie diejenige des ersten Salzes.

0.5030 g Sbst.: 0.1216 g Na_2SO_4 . — 0.0908 g Sbst.: 0.1820 g CO_2 , 0.0424 g H_2O . — 0.5030 g Sbst.: 0.1232 g Na_2SO_4 , 0.3732 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

$\text{H.COONa} + 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (288.1).

Ber. Na 7.98, C 54.15, H 4.54, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 76.41.

Gef. » 7.82, 7.93, » 54.67, » 5.22, » 74.20.

3. Kaliumformiat + 1 Brenzcatechin.

Man löst 2.5 g Kaliumformiat und 1.65 g Brenzcatechin (H.COOK : $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 2:1$) in 10 ccm Wasser und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure.

Farblose, dicke, rechtwinklige Tafeln, welche bis 2 cm lang und $\frac{1}{2}$ cm breit sind. Das Salz ist etwas hygroskopisch. Die Reaktion der wäßrigen Lösung ist dieselbe, wie bei den vorübergehenden Salzen.

0.6146 g Sbst.: 0.2762 g K_2SO_4 , 0.3362 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. — 0.7122 g Sbst.: 0.3258 g K_2SO_4 , 0.3846 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

$\text{H.COOK} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (194.1). Ber. K 20.14, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 56.6.

Gef. » 20.16, 20.50, » 54.7, 54.0.

4. 4 Kaliumformiat + 7 Brenzcatechin.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung von 2.5 g Kaliumformiat und 3.3 g Brenzcatechin ($\text{H.COOK}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1:1$) im Vakuum über Schwefelsäure aus.

Sehr schmale, lange, meist schlecht begrenzte, zuweilen schräg abgeschnittene Tafeln. Die wäßrige Lösung reagiert neutral.

0.5914 g Sbst.: 0.1792 g K_2SO_4 , 0.4058 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. — 0.1680 g Sbst.: 0.3010 g CO_2 , 0.0652 g H_2O . — 0.5918 g Sbst.: 0.1858 g K_2SO_4 , 0.4056 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. — 0.4948 g Sbst.: 0.3390 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

$4\text{H.COOK} + 7\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1124.7).

Ber. K 13.90, C 49.08, H 4.30, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 68.49.

Gef. » 13.60, 14.09, » 48.86, » 4.34, » 68.62, 68.54, 68.51.

5. 2 Kaliumformiat + 7 Brenzcatechin.

Aus Lösungen der Komponenten im molekularen Verhältnis von 1:3 erhält man zuerst eine Ausscheidung eines uneinheitlichen, trüben Salzes und hierauf die glashellen Krystalle der Verbindung. Dagegen

krystallisiert das Salz aus Lösungen der Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 2.75 sogleich rein aus.

Man löst 2.5 g Kaliumformiat und 9.06 bzw. 9.9 g Brenzcatechin ($\text{H.COOK} : \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ wie 1 : 2.75 bzw. 1 : 3) in 15 ccm Wasser und stellt die Lösung über Schwefelsäure ins Vakuum.

Glashelle, sehr gut ausgebildete, dicktafelige, vielflächige, bis 2 cm große Krystalle.

I. Verbindung aus Lösungen 1 : 2.75.

0.7584 g Sbst.: 0.1410 g K_2SO_4 . — 0.1828 g Sbst.: 0.3738 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .

II. Verbindung aus Lösungen 1 : 3.

0.6742 g Sbst.: 0.1260 g K_2SO_4 , 0.5404 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. — 0.1834 g Sbst.: 0.3742 g CO_2 , 0.0806 g H_2O . — 0.6150 g Sbst.: 0.1134 g K_2SO_4 , 0.4962 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

2 $\text{H.COOK} + 7 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (938.5).

Ber. K 8.33, C 56.26, H 4.73, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 82.08.

Gef. I. » 8.34, » 55.80, » 4.89, » 80.2.

» II. » 8.38, 8.27, » 55.65, » 4.92, » 80.7.

II. Alkaliacetate + Brenzcatechin.

1. Kalium-acetat + 1 Brenzcatechin.

Dieses Salz erhält man am besten aus einer in mäßiger Wärme bereiteten Lösung von 4.4 g Brenzcatechin und 4.0 g Kaliumacetat ($\text{CH}_3.\text{COOK} : \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1 : 1$) in 15 ccm 96-prozentigem Alkohol. Man trocknet die Verbindung über Schwefelsäure. Aus der wäßrigen Lösung der Komponenten in demselben molekularen Verhältnis (4.4 g Brenzcatechin und 4.0 g Kaliumacetat und 10 ccm Wasser) erhält man zunächst eine oder mehrere Krystallisationen eines saueren Kalium-brenzcatechinates und dann erst das obige Salz. Das erstere reagiert auch in verdünnter, wäßriger Lösung alkalisch¹⁾ zum Unterschied von der Brenzcatechin-Kaliumacetat-Verbindung.

Farblose Krystalle, u. d. M. sehr lange, schmale, rechtwinklig abgeschnittene Tafeln. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus wie diejenige der Formiat-Verbindungen (s. oben).

I. Verbindung aus alkoholischer Lösung. 0.5976 g Sbst.: 0.2466 g K_2SO_4 , 0.3130 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. — 0.1272 g Sbst.: 0.2152 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.5236 g Sbst.: 0.2174 g K_2SO_4 , 0.2714 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

II. Verbindung aus wäßriger Lösung. a) Aus einer Lösung von $\text{CH}_3.\text{COOK} : \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1 : 1$. — 0.3374 g Sbst.: 0.1396 g K_2SO_4 , 0.1806 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. — b) $\text{CH}_3.\text{COOK} : \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 2 : 1$. — 0.5330 g Sbst.: 0.2254 g K_2SO_4 , 0.2780 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

¹⁾ B. 47, 742 [1914].



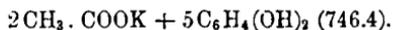
Ber.	K 18.78,	C 46.12, H 4.36, C ₆ H ₄ (OH) ₂ 52.86.
Gef. I.	» 18.52, 18.63, » 46.14, » 4.64, »	52.4, 51.8.
	» IIa) » 18.57, » — » — »	52.5.
	» b) » 18.98, » — » — »	51.2.

2. 2 Kalium-acetat + 5 Brenzcatechin.

Man löst 5–6 g Brenzcatechin und 2 g Kaliumacetat (CH₃.COOK : C₆H₄(OH)₂ = 1 : 2.25–2.75) in 8 ccm 96-prozentigem Alkohol in der Wärme und stellt über Schwefelsäure. Aus der Lösung scheiden sich neben den charakteristischen oktaedrischen Krystallen des Salzes noch einzelne feine Nadeln aus, von welchen es leicht mechanisch getrennt werden kann.

Farblose, oktaedrische Krystalle. Die Reaktion der wäßrigen Lösung gegen Lackmus ist dieselbe wie die der anderen Formiate und Acetate.

0.6628 g Sbst.: 0.1562 g K₂SO₄, 0.4866 g C₆H₄(OH)₂. — 0.5860 g Sbst.: 0.1334 g K₂SO₄, 0.4380 g C₆H₄(OH)₂. — 0.1500 g Sbst.: 0.3010 g CO₂, 0.0706 g H₂O.



Ber.	K 10.48,	C 54.66, H 4.87, C ₆ H ₄ (OH) ₂ 73.71.
Gef.	» 10.57, 10.22, » 54.73. » 5.27, »	73.4, 74.7.

III. Kalium-succinate + Brenzcatechin.

1. Monokalium-succinat + 2 Brenzcatechin.

Diese Verbindung erhält man aus Lösungen von Bernsteinsäure, Kaliumhydroxyd und Brenzcatechin in mehreren molekularen Verhältnissen, nämlich 1 : 1 : 1; 1 : 1 : 2; 1 : 1 : 3 und 1 : 1.5 : 2.

Man löst 1.2 g Bernsteinsäure und 2.2 g Brenzcatechin in 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. KOH (Bernsteinsäure : KOH : C₆H₄(OH)₂ = 1 : 1 : 2) unter gelindem Erwärmen auf und läßt über Schwefelsäure krystallisieren.

Dieses Salz besitzt ausgezeichnete Krystallisationskraft. Aus der Lösung 1 : 1 : 2 und 1 : 1 : 3 ausgeschieden bildet es lange, dicke, beiderseits ungleichseitig dachförmig begrenzte Tafeln; aus der Lösung 1 : 1 : 1 scheidet es sich in dicken, gestreiften, schlecht begrenzten Säulen aus; aus der Lösung 1 : 1.5 : 2 krystallisiert es in sehr schönen, teils spitzrhombsischen Tafeln, teils, indem die spitzen Ecken der Rhomben abgeschnitten sind, in sechsseitigen Tafeln.

Die wäßrige Lösung dieses Salzes reagiert stark sauer.

a) Verbindung aus Lösungen 1 : 1 : 1. 0.5996 g Sbst.: 0.1374 g K₂SO₄, 0.3472 g C₆H₄(OH)₂.

b) Verbindung aus 1 : 1 : 2. 0.5574 g Sbst.: 0.1274 g K₂SO₄. — 0.1678 g Sbst.: 0.3124 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

c) Verbindung aus 1 : 1 : 3. 0.5844 g Sbst.: 0.1318 g K₂SO₄, 0.3490 g C₆H₄(OH)₂.

d) Verbindung aus 1:1.5:2. 0.5086 g Sbst.: 0.1172 g K_2SO_4 , 0.2926 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0.1456 g Sbst.: 0.2690 g CO_2 , 0.0616 g H_2O . — 0.4138 g Sbst.: 0.0966 g K_2SO_4 , 0.2424 g $C_6H_4(OH)_2$.

$COOK.(CH_2)_2.COOH + 2 C_6H_4(OH)_2$ (376.2).

Ber.	K 10.39,	C 51.03,	H 4.55,	$C_6H_4(OH)_2$ 58.50,	
Gef. a)	» 10.29,	» —	» —	» 57.9.	
b)	» 10.26,	» 50.78,	» 4.71.	» —	
c)	» 10.12,	» —	» —	» 59.7.	
d)	» 10.34,	10.47,	» 50.39,	» 4.73,	» 57.5, 58.6.

2. Dikalium-succinat + 3 Brenzcatechin.

Dieses Salz erhält man aus Lösungen von Bernsteinsäure, Kaliumhydroxyd und Brenzcatechin in den molekularen Verhältnissen 1:2:1 bis 1:2:3. Man löst 1.2 g Bernsteinsäure und 3.3 g Brenzcatechin in 20 ccm $\frac{1}{1}$ -n. KOH (Bernsteinsäure: KOH: $C_6H_4(OH)_2$ = 1:2:3) unter gelindem Erwärmen auf und läßt über Schwefelsäure krystallisieren. Man trocknet über Schwefelsäure.

Dieses Salz bildet teils gut, teils schlecht begrenzte, flache Säulen; aus der Lösung 1:2:1 scheidet es sich in rhombischen Tafeln aus. Die konzentrierte, wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, die verdünnte annähernd neutral.

a) Verbindung aus Lösungen 1:2:1. 0.4998 g Sbst.: 0.1480 g K_2SO_4 , 0.2710 g $C_6H_4(OH)_2$.

b) Verbindung aus 1:2:2. 0.6834 g Sbst.: 0.1946 g K_2SO_4 , 0.3610 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0.5646 g Sbst.: 0.1580 g K_2SO_4 , 0.2994 g $C_6H_4(OH)_2$.

c) Verbindung aus 1:2:3. 0.5914 g Sbst.: 0.1664 g K_2SO_4 , 0.3146 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0.1562 g Sbst.: 0.2516 g CO_2 , 0.0778 g H_2O .

$COOK.(CH_2)_2.COOK + 3 C_6H_4(OH)_2 + 4.5 H_2O$ (605.4).

Ber.	K 12.91,	C 43.61,	H 5.16,	$C_6H_4(OH)_2$ 54.53.	
Gef. a)	» 13.29,	» —,	» —,	» 54.2.	
b)	» 12.78,	12.56,	» —,	» —,	» 52.8, 53.0.
c)	» 12.63,	» 43.93,	» 5.57,	» 53.2.	

3. Dikalium-succinat + 5 Brenzcatechin.

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen von Bernsteinsäure, Kaliumhydroxyd und Brenzcatechin in den molekularen Verhältnissen 1:2:4 und 1:2:5 aus. Man löst 1.2 g Bernsteinsäure und 5.5 g Brenzcatechin in 20 ccm $\frac{1}{1}$ -n. KOH unter Erwärmen auf (Bernsteinsäure: KOH: $C_6H_4(OH)_2$ = 1:2:5). Das Salz wird über Schwefelsäure getrocknet.

Ungleich sechsstellige, sehr gut begrenzte Säulen. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus, wie diejenige des vorhergehenden Salzes.

a) Verbindung aus Lösungen 1:2:4. 0.6166 g Sbst.: 0.1400 g K_2SO_4 , 0.4306 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0.6338 g Sbst.: 0.1454 g K_2SO_4 , 0.4404 g $C_6H_4(OH)_2$.

b) Verbindung aus 1:2:5. 0.5334 g Sbst.: 0.1202 g K_2SO_4 , 0.3786 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0.1442 g Sbst.: 0.2846 g CO_2 , 0.0668 g H_2O .

COOK. $(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOK} + 5 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (762.4).

.Ber. K 10.26, C 53.51, H 4.76, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 72.16.

Gef. a) » 10.19, 10.29, » —, » —, » 69.8, 69.5.

» b) » 10.11, » 53.82, » 5.18, » 71.0.

4. Natrium-salicylat + Brenzcatechin.

Man löst 5.5 g Brenzcatechin und 8.0 g Natriumsalicylat (Natriumsalicylat: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1:1$) in 30 ccm Wasser und läßt im Vakuum über Schwefelsäure krystallisieren.

Man streicht das farblose, äußerst feinnadelige Salz auf Ton und läßt es über Schwefelsäure trocknen. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus ganz schwach sauer.

0.2000 g Sbst.: 0.0486 g Na_2SO_4 . — 0.6070 g Sbst.: 0.1492 g Na_2SO_4 ,
0.2256 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. — 0.1410 g Sbst.: 0.2800 g CO_2 , 0.0560 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{COONa} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (288.1).

Ber. Na 7.98, C 54.14, H 4.55, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 38.20.

Gef. » 7.87, 7.96, » 54.16, » 4.44, » 37.2.

Tübingen, 27. Juni 1914.

317. F. W. Semmler und W. Jakubowicz: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle (Einwirkung hoher Temperaturen auf die Sesquiterpene, Abspaltung von Terpinen, künstliche Darstellung der in vielen ätherischen Ölen enthaltenen blauen Verbindung).

(Eingegangen am 29. Juni 1914.)

In der gemeinschaftlich veröffentlichten früheren Arbeit über die Gurjunene¹⁾ wurde schon die Vermutung ausgesprochen, daß diese Sesquiterpene in naher Beziehung zu den Terpenen stehen, und daß ferner die von dem einen von uns²⁾ vertretene Ansicht über die Konstitution der Sesquiterpene in den Gurjunenen eine neue Bestätigung gefunden hat. Daß sich ferner durch Synthese Sesquiterpene resp. Diterpene synthetisieren lassen, wurde von dem einen von uns gemeinschaftlich mit mehreren Schülern³⁾ ebenfalls nachgewiesen.

Immerhin fehlte aber noch der bündige Beweis für die Ansicht, daß die Terpene zu den Sesquiterpenen in naher Beziehung stehen,

¹⁾ F. W. Semmler und W. Jakubowicz, B. 47, 1141 [1914].

²⁾ F. W. Semmler, »Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole«, Breslau 1910 (unveröffentlichte Arbeit).

³⁾ F. W. Semmler und Irene Rosenberg, B. 46, 768 [1913]; F. W. Semmler und K. Jonas, B. 47, 1566 [1914].