

397. R. F. Weinland und Wilhelm Denzel:
Über Brenzcatechin-Verbindungen des Aluminiums und des
Magnesiums, sowie über eine Pyrogallol-Eisen-Verbindung.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

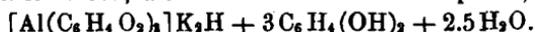
(Eingegangen am 5. Oktober 1914.)

I. Über eine essigsäure-haltige Aluminium-Brenzcatechin-
Alkali-Verbindung.

In der ersten Mitteilung¹⁾ über Aluminium-Brenzcatechin-Verbindungen hatten wir Alkalisalze der Tri- und Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure beschrieben, z. B.:

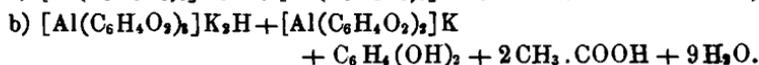


Außerdem hatten wir einige Salze beobachtet, welche an Brenzcatechin reicher waren, als der ersteren Säure entspricht, z. B.:



Wir hatten bei diesen angenommen, daß die überschüssigen Brenzcatechin-Moleküle an das Alkalimetallatom, wie Wassermoleküle in den Aquoverbindungen, gekettet seien. Später fanden wir dann, daß das Brenzcatechin sich auch mit Alkalisalzen von Carbonsäuren verbindet²⁾.

Wir haben nun aus einer Lösung von Aluminiumacetat, Brenzcatechin und Kaliumacetat eine Aluminium-Brenzcatechin-Kalium-Verbindung erhalten, welche außer Aluminium, Brenzcatechin und Kalium eigentümlicherweise auch Essigsäure enthält. Es verhalten sich in ihr 2Al : 6 Brenzcatechin : 3K : 2 Essigsäure. Es handelt sich demgemäß um eine Doppelverbindung von zwei Molekülen Brenzcatechin-Aluminiumsäure, und zwar entweder (a) von zwei Molekülen Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure oder (b) von je einem Molekül Tri- und Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure; im letzteren Falle ist ein Molekül Brenzcatechin an das Alkalimetall-Atom wie in den oben erwähnten Brenzcatechin-Verbindungen gebunden. Die Essigsäure-Moleküle müssen auch mit dem Alkalimetall-Atom vereinigt sein wie in den sauren Acetaten:



Da das Salz aus essigsaurer Lösung sich ausscheidet und in dieser, wie frühere Versuche zeigten³⁾, die Tribrenzcatechin-Aluminium-

¹⁾ B. 47, 737 [1914].

²⁾ B. 47, 2244 [1914].

³⁾ B. 47, 740 [1914].

säure zum Teil in Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure übergeht, halten wir die zweite Formel für die wahrscheinlichere. Daß die Alkalimetall-Atome, welche das Kation dieser komplexen Metallsäure bilden, sich mit Essigsäure zu vereinigen vermögen, ist bemerkenswert. Dies war bis jetzt nur von den Alkalimetall-Atomen in den sauren Acetaten bekannt, sowie vom Calcium und Magnesium in ihren Chloriden¹⁾:



II. Über Magnesium-Brenzcatechin-Verbindungen.

Da das Aluminium mit Brenzcatechin in alkalischer Lösung sehr beständige komplexe Anionen bildet (s. oben), hielten wir es für möglich, daß auch sein linker Nachbar im periodischen System, das Magnesium, hierzu befähigt wäre. Komplexe Anionen bildet das Magnesium z. B. mit Oxalsäure: $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Bei einer diesbezüglichen Untersuchung konnten wir in der Tat ein Ammoniumsalz mit komplexem Magnesium-Brenzcatechin-Anion isolieren. Man erhält es aus einer Lösung von Magnesiumchlorid, Brenzcatechin und Ammoniak in bestimmtem Verhältnis, siehe im experimentellen Teil. Das Salz repräsentiert das Ammoniumsalz einer Magnesium-Dibrenzcatechinsäure: $[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}_2, 1.5\text{NH}_3$. Ein neutrales Salz der Säure haben wir nicht beobachtet. Das Salz ist frisch bereitet farblos, färbt sich aber wie manche Salze der Aluminium-Brenzcatechinsäuren²⁾ an der Luft rasch grün. Das Salz löst sich in Wasser ohne Abscheidung von Magnesiumhydroxyd. Beim Kochen tritt Trübung ein. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch, sie wird durch Natriumphosphat und Ammoniak beim Erwärmen gefällt. Ein derartiges Salz mit Alkalimetall im Kation darzustellen, gelang nicht. Zwar maskiert Brenzcatechin Magnesium gegen Kaliumhydroxyd, aber die so erhaltenen alkalischen Lösungen färben sich an der Luft bald tief dunkelgrün bis schwarz und liefern keinen krystallisierten Körper. Zur Maskierung des Magnesiums gegen Kaliumhydroxyd genügen zwei Moleküle Brenzcatechin auf ein Molekül Magnesiumchlorid; nimmt man weniger Brenzcatechin, so scheidet sich vorübergehend Magnesiumhydroxyd aus. Fügt man zu den mehr als zwei Moleküle Brenzcatechin auf ein Molekül Magnesiumchlorid enthaltenden Lösungen viel Natron- oder Kaliumhydroxyd, so scheidet sich, wie oben schon ausgeführt, nichts aus. Setzt man dagegen weniger Lauge hinzu und zwar auf ein Molekül Magnesiumchlorid etwa 0.5 bis 3 Moleküle Kalium- oder Natriumhydroxyd oder auch Ammoniak³⁾, so beobachtet

¹⁾ Mönchutkin, Z. a. Ch. 54, 94 [1907]. ²⁾ l. c. S. 738.

³⁾ Das oben beschriebene Magnesium-Brenzcatechin-Ammoniumsalz erhält man nur aus ammoniak-reicheren Lösungen (s. u. S. 2757).

man die Abscheidung eines farblosen, schweren, sandigen Niederschlages, der lediglich aus Magnesium und Brenzcatechin besteht, und der das saure Magnesiumsalz des Brenzcatechins oder vielleicht die dem obigen komplexen Ammoniumsalz zu Grunde liegende Säure vorstellt:



Ein diesem analoges, gleichfalls schwerlösliches Calciumsalz hat früher C. Böttinger¹⁾ dargestellt.

III. Ammoniumsalz einer Pyrogallol-Ferrisäure.

Daß das Pyrogallol dreiwertige Eisen gegen Alkalien maskiert, hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit K. Binder schon früher festgestellt²⁾. Wir (Weinland und Denzel) haben nun aus einer wäßrigen Lösung von Ferriacetat, Pyrogallol und Ammoniak einen sehr gut krystallisierten, braunschwarzen Körper erhalten, der das Ammoniumsalz einer Pyrogallol-Ferrisäure vorstellt. Allerdings ist die Zusammensetzung dieser Säure nicht so einfach, wie diejenige der beiden Brenzcatechin-Ferrisäuren²⁾. Die Formel des Salzes ist: $[Fe_2(C_6H_3O_3)_5]H_6, (NH_3)_3 + 6H_2O$. Unter dem Mikroskop bildet es rotviolett durchscheinende Blättchen von rhombischem Umriß. Die wäßrige Lösung ist rotviolett; sie wird durch Ammoniak rot, durch Säuren gelbbraun gefärbt. Über die Konstitution des komplexen Anions läßt sich vorläufig nichts sagen. Außer diesem violetten Komplex existiert noch ein tief roter, sowie ein blauer, welche beide aus Ferrisalz, Pyrogallol und Alkali je nach deren Mengenverhältnissen entstehen. Aus der (noch festzustellenden) Zusammensetzung von diesen werden sich wohl Schlüsse über den Bau des violetten Komplexes ziehen lassen.

Experimenteller Teil.

1. Essigsäure-haltiges Aluminium-Brenzcatechin-Kaliumsalz.

Man bekommt dieses Salz aus wäßrigen Lösungen von Aluminiumacetat, Brenzcatechin und Kaliumacetat, welche auf 1 Atom Aluminium 3 Mol. Brenzcatechin und 6 bis 20 Mol. Kaliumacetat enthalten. Die Salze, welche mit den untersten und obersten Kaliumacetat-Mengen erhalten werden, können im Kalium- und Brenzcatechin-Gehalt etwas von den Werten abweichen, die für die aufgestellte Formel berechnet sind. 9—12 Mol. sind die geeignetste Menge.

¹⁾ Ch. Z. 19, 23 [1895].

²⁾ B. 45, 151, 1113 [1912].

Man löst 2.8 g Aluminiumacetat¹⁾, 3.3 g Brenzcatechin und 9 g Kaliumacetat (1 Al : 3 Brenzcatechin : 9 Kaliumacetat) in 40 ccm Wasser in einem langhalsigen Kolben durch vierstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade, filtriert die grünlich gefärbte Lösung und läßt im Vakuum über Schwefelsäure einige Tage stehen. In dieser Zeit scheidet sich das Salz in Form von halbkugeligen Drusen aus. Die einzelnen Kryställchen sind langplattig. Man wäscht mit eiskaltem Wasser und trocknet über Schwefelsäure. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer.

I. Salz aus Lösungen der Komponenten im Verhältnis

1 Al : 3 C₆H₄(OH)₂ : 9 CH₃.COOK.

0.5514 g Sbst.: 0.0544 g Al₂O₃, 0.1476 g K₂SO₄, 0.3700 g C₆H₄(OH)₂²⁾,
— 0.9890 g Sbst.: 18.05 ccm ¹/₁₀-n. NaOH³⁾. — 0.1384 g Sbst.: 0.2460 g CO₂,
0.0510 g H₂O. — 0.5652 g Sbst.: 0.0558 g Al₂O₃, 0.1474 g K₂SO₄, 0.3808 g
C₆H₄(OH)₂. — 0.9914 g Sbst.: 17.9 ccm ¹/₁₀-n. NaOH.

II. Salz aus Lösungen 1 : 3 : 6.

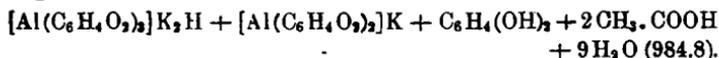
0.5162 g Sbst.: 0.0548 g Al₂O₃, 0.1340 g K₂SO₄, 0.3608 g C₆H₄(OH)₂.

III. Salz aus Lösungen 1 : 3 : 12.

0.7212 g Sbst.: 0.0740 g Al₂O₃, 0.2024 g K₂SO₄, 0.4700 g C₆H₄(OH)₂.
— 0.9800 g Sbst.: 18.56 ccm ¹/₁₀-n. NaOH.

IV. Salz aus Lösungen 1 : 3 : 20.

0.6250 g Sbst.: 0.0652 g Al₂O₃, 0.1754 g K₂SO₄, 0.4092 g C₆H₄(OH)₂.
0.7802 g Sbst.: 15.55 ccm ¹/₁₀-n. NaOH. — 0.1320 g Sbst.: 0.2314 g CO₂,
0.0490 g H₂O.



Ber. Al 5.50, K 11.91, C 48.74, C₆H₄O₂ 65.82, CH₃.COO 11.98.

Gef. » 5.23, » 12.01, » 48.48, » 65.9, » 10.8.

» 5.24, » 11.70, » —, » 66.1, » 10.7.

» 5.63, » 11.65, » —, » 68.6, » —

» 5.44, » 12.53, » —, » 64.0, » 11.2.

» 5.53, » 12.60, » 47.8, » 64.3, » 11.8.

¹⁾ Zur Darstellung des Aluminiumacetats lösten wir zuerst 40.8 g CH₃.COONa + 3H₂O in etwa 120 ccm Wasser und in dieser Lösung 24.1 g AlCl₃ + 6H₂O (auf 1 Mol. Aluminiumchlorid 3 Mol. Natriumacetat). Im Laufe eines Tages scheidet sich eine reichliche Menge eines krystallisierten, basischen Aluminiumacetats aus. Wir wuschen es mit eiskaltem Wasser und trockneten es über Schwefelsäure. 0.9650 g Sbst.: 0.1770 g Al₂O₃ = 9.73 % Al.

²⁾ Siehe über die Bestimmung des Brenzcatechins durch Ausäthern aus schwefelsaurer Lösung, B. 47, 743 [1914], Anmerk. 2. Die vom Brenzcatechin befreite saure Lösung liefert in bekannter Weise Aluminium und Alkali.

³⁾ Bestimmung der Essigsäure nach B. 46, 881 [1913], Anm. 1.

2. Ammoniumsalz der Magnesium-Brenzcatechinsäure.

Man löst 4 g $MgCl_2 + 6H_2O$ und 4.8 g Brenzcatechin in 40 ccm Wasser und fügt 7.4 bis 14.8 ccm 26-proz. Ammoniaklösung hinzu (1 Mg : 2.2 Brenzcatechin : 5—10 NH_3). Rührt man in der Lösung mit dem Glasstab, so scheidet sich bald das Salz als weißes, krystallinisches Pulver aus, welches unter dem Mikroskop ungleich dachförmig begrenzte Tafeln bildet. Stellt man dagegen die Lösung ohne besondere Erschütterung über Natronkalk, so scheidet sich das Salz in kugeligen Drusen aus. Man wäscht mit eiskaltem Wasser und legt nicht zu lange über Natronkalk. Die Verbindung gibt ununterbrochen kleine Mengen Ammoniak ab und färbt sich grün. Das Verhalten der wäßrigen Lösung des Salzes s. o. S. 2754.

Nimmt man weniger Ammoniak als oben angegeben, nämlich auf 1 Mol. Magnesiumchlorid nur 4 oder 3 Mol., so erhält man Salze, welche nur noch wenig Ammoniak enthalten und im wesentlichen das sogleich zu beschreibende saure Magnesiumsalz des Brenzcatechins vorstellen.

I. Salz aus Lösungen von 1 Mg Cl_2 : 2.2 $C_6H_4(OH)_2$: 5 NH_3 .

0.3610 g Sbst.: 0.0460 g MgO. — 0.6606 g Sbst.: 27.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl¹⁾.
— 0.3190 g Sbst.: 0.0400 g MgO. — 0.9828 g Sbst.: 39.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl¹⁾.

II. Salz aus Lösungen 1 : 2.2 : 8.

0.5816 g Sbst.: 0.0716 g MgO. — 0.9466 g Sbst.: 39.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl¹⁾.

III. Salz aus Lösungen 1 : 2.2 : 10.

0.5196 g Sbst.: 0.0622 g MgO. — 1.0626 g Sbst.: 43.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl¹⁾.
— 0.5622 g Sbst.: 0.0710 g MgO. — 1.0716 g Sbst.: 46.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.
— 0.4238 g Sbst.: 0.0514 g MgO. — 0.7394 g Sbst.: 0.5274 g $C_6H_4(OH)_2$ ²⁾.

$[Mg(C_6H_4O_2)_2]H_2 \cdot 1.5NH_3 + 6H_2O$ (644.05).

Ber. Mg 7.55.

Gef. > 7.68, 7.56, 7.43, 7.22, 7.62, 7.32.

Ber. NH_3 7.93,

$C_6H_4O_2$ 67.09.

Gef. > 7.05, 6.9, 7.15, 6.95, 7.33, > 70.0.

3. Saures Magnesiumsalz des Brenzcatechins.

Dieses Salz scheidet sich aus, wenn man zu Lösungen von Magnesiumchlorid und Brenzcatechin Alkalihydroxyd oder Ammoniak

¹⁾ Da die Verbindung ununterbrochen NH_3 abgibt, sind die Werte derselben durchweg zu niedrig.

²⁾ Diese Bestimmung des Brenzcatechins durch Ansäthern (S. 2756 Anm. 2) ist zu hoch, da das grün gewordene Salz außer dem Brenzcatechin färbende Substanz an den Äther abgibt.

in nicht zu großer Menge hinzufügt. Man kann auf 1 Mol. Magnesiumchlorid 2—3 Mol. Brenzcatechin nehmen und 1—3 Mol. Alkali-hydroxyd bezw. Ammoniak. Beim Natriumhydroxyd kann man auch 4 Mol. Brenzcatechin zusetzen. Man löst z. B. zuerst 6.0 g $MgCl_2 + 6H_2O$ und 13.2 g Brenzcatechin in 50 ccm Wasser und in dieser Lösung 3.6 g festes Natriumhydroxyd auf (1 Mg : 4 Brenzcatechin : 3 NaOH). Die Abscheidung des Körpers beginnt bald. Man wäscht ihn mit Eiswasser und trocknet ihn über Schwefelsäure.

Man kann auch 2 g $MgCl_2 + 6H_2O$ und 2.4 g Brenzcatechin in 10 ccm Wasser lösen und 7.8 g 25-proz. Kalilauge hinzufügen (1 Mg : 2.2 Brenzcatechin : 3.5 KOH). Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz über Schwefelsäure allmählich aus.

Farbloses, sandiges Pulver, unter dem Mikroskop kugelige Aggregate von Nadelchen. Das Salz ist in Wasser schwer löslich.

I. Salz¹⁾ aus Lösungen 1 : 4 : 3 (NaOH).

0.6200 g Stbst.: 0.0868 g MgO. — 0.3432 g Stbst.: 0.2678 g $C_6H_4(OH)_2$.
— 0.1180 g Stbst.: 0.2162 g CO_2 , 0.0546 g H_2O . — 0.5960 g Stbst.: 0.0842 g MgO.

II. Salz aus Lösungen 1 : 2.2 : 3.5 (KOH).

0.1952 g Stbst.: 0.0760 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.4636 g Stbst.: 0.0682 g MgO.

III. Salz aus Lösungen 1 : 2.2 : 3 (NH_3).

0.3846 g Stbst.: 0.0556 g MgO.

$(C_6H_4O_2H)_2Mg + 2.5H_2O$ (287.4).

Ber. Mg 8.46, C 50.10, H 5.26, $C_6H_4O_2$ 75.18.

Gef. » 8.44, 8.52, 8.51, 8.87, 8.72, » 49.97, » 5.18, » 76.6.

4. Ammoniumsalz einer violetten Pyrogallol-Ferrisäure.

Man löst einerseits 4.4 g Ferriacetat²⁾ in 12 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, andererseits 7.4 g Pyrogallol in 10 ccm Wasser und gießt die letztere Lösung zusammen mit 8.4 g 10-proz. Ammoniak in die Ferriacetat-Lösung (1 Fe : 3 Pyrogallol : 2.5 NH_3). Aus der tief violettroten Lösung scheidet sich im Laufe eines Tages das Salz aus. Man wäscht es mit eiskaltem Wasser und trocknet es über Schwefelsäure. Die Eigenschaften desselben s. o. S. 2755.

0.5800 g Stbst.: 0.1460 g Fe_2O_3 ³⁾. — 1.5730 g Stbst.: 48.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.6110 g Stbst.: 0.1532 g Fe_2O_3 . — 1.3436 g Stbst.: 41.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.1832 g Stbst.: 0.2524 g CO_2 , 0.0752 g H_2O . — 0.5216 g Stbst.:

¹⁾ Es ist zu bemerken, daß die Salze etwas Alkali (rd. 0.6 % Na, 0.8 % NH_3) enthalten.

²⁾ $Fe_6(CH_3COO)_{15}(OH)_3 + 3H_2O$ (1325); s. Z. a. Ch. 67, 250 [1910].

³⁾ Durch Glühen bestimmt.

0.1304 g Fe_2O_3 . — 1.0740 g Sbst.: 33.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl . — 0.5100 g Sbst.:
 0.1256 g Fe_2O_3 . — 0.9202 g Sbst.: 29.03 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl .

$[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2]\text{H}_6, (\text{NH}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (947.9).

Ber. Fe 17.67, C 37.98, H 4.47, NH_3 5.39,

Gef. » 17.60, 17.54, 17.49, 17.23, » 37.57, » 4.59, » 5.22, 5.23, 5.37.

Tübingen, Chem. Laborat. der Universität, Juli 1914.

398. L. Rügheimer: Über die bei der Einwirkung primärer Amine auf 1,3-Diketone sich bildenden Körper.

(Eingegangen am 8. Oktober 1914.)

Vor einiger Zeit berichteten Rügheimer und G. Ritter¹⁾ über einen bei der Einwirkung von Benzylamin auf Acetyl-aceton sich bildenden, [β -Benzylimino-propyl]-methyl-keton genannten Körper. In Betreff der Frage des Vorliegens der Keto-, $\text{CH}_2\text{C}(\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, oder Enolform, $\text{CH}_2.\text{C}(\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}:\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_3$, wurde auf Grund eingehender Untersuchungen geschlossen, daß beim Gleichgewichtszustand letztere jedenfalls zum Teil, ja vermutlich zum großen Teil vorhanden ist, wiewohl dem Körper acide Natur abgeht. Da es nach den bis dahin vorliegenden Arbeiten zweifelhaft sein mußte, ob den analog unter Verwendung von rein aliphatischen Aminen entstehenden Körpern eine entsprechende Konstitution zu erteilen war, so habe ich zunächst die Untersuchung nach dieser Richtung hin weitergeführt. Es wurden zwei Körper in deren Kreis gezogen, die bereits vor längerer Zeit von A. und C. Combes durch Einwirkung von Äthylamin²⁾, bzw. Äthylendiamin³⁾ auf Acetyl-aceton erhalten wurden. 1 Mol. Äthylamin bildet mit 1 Mol. Acetylaceton, ganz wie das Benzylamin, einen Körper unter Austritt von 1 Mol. Wasser, das Äthylendiamin mit 2 Mol. des Ketons einen solchen unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser.

Wir haben aus unseren Untersuchungen für den Körper aus Benzylamin auf die oben gegebene Iminformel geschlossen; die Entdecker jener Körper bevorzugen für diese die Aminformel, also z. B. für das Produkt aus Äthylamin das Schema $\text{CH}_2.\text{C}(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5):\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$. Auf diesen Punkt sei zunächst näher eingegangen. Als Stütze dient die Tatsache, daß auch Diäthylamin, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, auf

¹⁾ B. 45, 1932 [1912].

²⁾ Bl. [3], 7, 778.

³⁾ C. r. 108, I, 1252 [1889]; Bl. [3], 7, 788 [1892].