

$C_7H_6O_2.NK$. Ber. CO₂ 25.12, Anilin 53.14, K 22.32.
Gef. » 24.97, 24.80, » 52.64, » 22.38.

Das phenyl-carbaminsaure Kalium löst sich außerordentlich leicht in etwa dem gleichen Gewichte Wasser; nach kurzer Zeit erfolgt Trübung unter Abscheidung von Anilin. Beim Kochen mit Jodäthyl tritt die beim Natriumsalz bereits beschriebene Zersetzung ein. Auch beim Erhitzen im offenen Rohr unter Überleiten von trockenem Kohlendioxyd verhält es sich ähnlich dem Natriumsalz, jedoch konnten in dem hauptsächlich aus Kaliumcarbonat bestehenden Destillationsrückstände neben einer noch nicht näher untersuchten Substanz Spuren von Amino-benzoesäure nachgewiesen werden. Die Menge der letzteren war so gering, daß eine Isolierung nicht gelang, doch konnte deren Vorhandensein durch Diazotierung und nachfolgendes Kuppeln mit R-Salz sichergestellt werden. Die blaue Fluorescenz der ätherischen Lösung deutete auf Anthranilsäure. In Anbetracht der geringen Menge der erhaltenen Amino-benzoesäure kann man ihre Bildung nicht als einen vollgültigen Beweis einer stattgefundenen Umlagerung ansehen. Es ergibt sich vielmehr zusammenfassend, daß, analog dem von Houben untersuchten Jodmagnesiumsalze der Phenylcarbaminsäure auch deren Alkalisalze beim Erhitzen keine Umlagerung, sondern Zersetzung erleiden.

425. R. F. Weinland und Wilhelm Denzel: Über Verbindungen des Brenzcatechins und des Phenols mit Alkali- bzw. Erdalkali-Metallsalzen verschiedener Säuren.

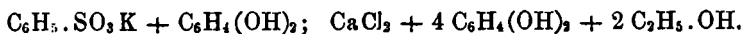
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. November 1914.)

Im 11. Heft der »Berichte« d. J.¹⁾ hatten wir die Beobachtung mitgeteilt, daß das Brenzcatechin sich mit Alkalisalzen von Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Salicylsäure) zu verbinden vermag. Die Zahl der gebundenen Brenzcatechin-Moleküle betrug auf 1 Mol. Formiat, Acetat usw. 1—4 Mol. Nach unserer Annahme, daß die Brenzcatechin-Moleküle an die Metallatome der betreffenden Salze, wie das Wasser in den Aquosalzen, gekettet sind, mußten auch Salze anderer als der Carbonsäuren sich mit Brenzcatechin verbinden können. Dies ist auch der Fall; wir

¹⁾ S. 2244.

fanden, daß das Brenzcatechin sich mit benzol-sulfonsaurem Kalium, sowie mit Calciumchlorid (in alkoholischer Lösung) vereinigt, und zwar bindet 1 Mol. benzolsulfonsaures Kalium 1 Mol. Brenzcatechin und 1 Mol. Calciumchlorid 4 Mol. Brenzcatechin und 2 Mol. Äthylalkohol:

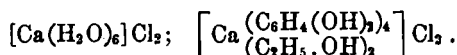


Vom Calciumchlorid existieren auch noch Verbindungen mit weniger Brenzcatechin, wir haben sie aber nicht genauer untersucht.

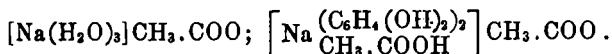
Dagegen haben wir nachträglich noch eine Verbindung des Brenzcatechins mit einem Salz einer Carbonsäure, nämlich mit Natriumacetat, beobachtet, das noch dadurch ausgezeichnet ist, daß es gleichzeitig ein saures Acetat¹⁾ ist:



Wir fassen auch diese Verbindungen, wie wir schon früher²⁾ aus-einandersetzen, als Aquosalze auf, deren Wassermoleküle durch Brenzcatechin und außerdem in den neueren Fällen durch Alkohol bzw. Essigsäure ersetzt sind. Hiernach ist die Chlorcalcium-Brenzcatechin-Alkohol-Verbindung Hexaaquo-calciumchlorid, in welchem die 6 Wassermoleküle durch 4 Mol. Brenzcatechin und 2 Mol. Alkohol ersetzt sind:



Das gewöhnliche Natriumacetat krystallisiert mit 3 Mol. Wasser; in der Natriumacetat-Brenzcatechin-Essigsäure-Verbindung sind diese 3 Mol. Wasser durch 2 Mol. Brenzcatechin und 1 Mol. Essigsäure vertreten:



Das Brenzcatechin besetzt in diesen Verbindungen nur eine Koordinationsstelle und demgemäß vielleicht auch in einigen der früher beschriebenen²⁾.

Daß außer dem Brenzcatechin auch das Hydrochinon und das Pyrogallol sich mit Neutralsalzen (Kaliumacetat) zu verbinden vermögen, haben wir schon in der letzten Arbeit mitgeteilt³⁾. Aber auch die einwertigen Phenole sind hierzu befähigt, denn wir

¹⁾ Eine solche Verbindung von Brenzcatechin und zugleich von Essigsäure mit einem Neutralsalz hatten wir früher bei einem Kaliumsalz der Brenzcatechin-aluminiumsäure beobachtet (B. 47, 2753 [1914]).

²⁾ B. 47, 2246 [1914]. ³⁾ l. c. S. 2247.

haben neuerdings eine Verbindung des gewöhnlichen Phenols mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung dargestellt:



Hieraus darf man wohl schließen, daß die Phenole ganz allgemein das Wasser in den Aquosalzen ersetzen können.

Experimenteller Teil.

1. Benzol-sulfonsaures Kalium + 1 Brenzcatechin.

Aus den Lösungen der Komponenten erhält man, auch wenn das Brenzcatechin in ziemlichem Überschuß vorhanden ist (1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_3\text{K}$: 1—4 Brenzcatechin), immer dieselbe Verbindung von 1 Mol. benzol-sulfonsaurem Kalium mit 1 Mol. Brenzcatechin.

Man löst 3.92 g benzolsulfonsaures Kalium und 2.2 g Brenzcatechin (1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_3\text{K}$: 1 Brenzcatechin) in 30 ccm Wasser bei mäßiger Wärme auf. In kurzer Zeit scheidet sich aus dieser Lösung die Verbindung in reichlicher Menge in sechsseitigen, dünnen, glänzenden Blättchen aus. Man streicht sie auf Ton und trocknet sie über Schwefelsäure.

I. Verbindung aus Lösungen 1:1.

0.5894 g Subst.: 0.1644 g K_2SO_4 , 0.1978 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ¹⁾. — 0.1314 g Subst.: 0.2256 g CO_2 , 0.0476 g H_2O . — 0.4798 g Subst.: 0.1348 g K_2SO_4 , 0.1610 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

II. Verbindung aus Lösungen 1:2.

0.4612 g Subst.: 0.1284 g K_2SO_4 , 0.1564 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

III. Verbindung aus Lösungen 1:4.

0.5452 g Subst.: 0.1438 g K_2SO_4 , 0.2010 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_3\text{K} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (306.2).

Ber. K 12.77, C 47.03, H 3.62, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 35.9.

Gef. » 12.52, » 46.82, » 4.00, » 33.6.

» » 12.61, » —, » —, » 33.6.

» » 12.49, » —, » —, » 33.9.

» » 11.8, » —, » —, » 36.9.

2. Calciumchlorid + 4 Brenzcatechin + 2 Äthylalkohol.

Man löst 3.3 g wasserfreies Calciumchlorid und 13.2 g Brenzcatechin (1 CaCl_2 : 4 Brenzcatechin) in 30 ccm absolutem Alkohol in der Wärme auf und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure. Im Laufe mehrerer Tage scheidet sich das Salz aus. Es wird mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

¹⁾ Bestimmung des Brenzcatechins durch Ausäthern in neutraler Lösung, B. 47, 743 [1914].

Man erhält es auch aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Calciumchlorid nur 3 Mol. Brenzcatechin enthalten.

Farblose, plattige, vielflächige, sehr gut ausgebildete Krystalle.

I. Salz aus Lösung 1:4.

0.7514 g Sbst.: 0.0654 g CaO, 0.5016 g C₆H₄(OH)₂. — 0.1700 g Sbst.: 0.3212 g CO₂, 0.0872 g H₂O. — 0.5448 g Sbst.: 0.2424 g AgCl.

II. Salz aus Lösung 1:3.

0.6502 g Sbst.: 0.0564 g CaO, 0.4298 g C₆H₄(OH)₂. — 1.0016 g Sbst.: 0.0892 g CaO, 0.6736 g C₆H₄(OH)₂.

CaCl₂ + 4 C₆H₄(OH)₂ + 2 C₂H₅.OH (643.3).

Ber. Ca 6.23, C 52.23, H 5.64, Cl 11.02, C₆H₄(OH)₂ 68.40.

Gef. » 6.22, » 51.5, » 5.74, » 11.01, » 66.8.

» » 6.20, » —, » —, » —, » 66.1.

» » 6.36, » —, » —, » —, » 67.2.

3. Natriumacetat + 2 Brenzcatechin + 1 Essigsäure.

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Lösung von 2.8 g CH₃.COONa + 3 H₂O und 4.4 g Brenzcatechin in 10 ccm ²/₁-n. Essigsäure (1 CH₃.COONa : 2 Brenzcatechin : 1 CH₃.COOH) über Schwefelsäure aus.

Große, farblose, sechsseitige, dicke, sehr gut ausgebildete, längliche Platten. Verwittert nicht über Schwefelsäure. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

0.4322 g Sbst.: 0.0868 g Na₂SO₄, 0.2638 g C₆H₄(OH)₂. — 0.8658 g verbrauchen 24.6 ccm ¹/₁₀-n. NaOH¹⁾.

CH₃.COONa + 2 C₆H₄(OH)₂ + CH₃.COOH (362.1).

Ber. Na 6.35, C₆H₄(OH)₂ 60.78, CH₃.COOH 16.58.

Gef. » 6.50, » 61.0, » 17.05.

4. Kaliumacetat + 2 Phenol.

Diese Verbindung krystallisiert aus Lösungen der Komponenten in absolutem Alkohol, welche auf 1 Mol. Kaliumacetat 1—5 Mol. Phenol enthalten. Man löst 3.8 g Phenol und 2 g Kaliumacetat (1 CH₃.COOK : 2 Phenol) in 20 ccm absolutem Alkohol in mäßiger Wärme und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure. Man befreit das Salz durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge und legt es, da es hygroskopisch ist, sogleich über Schwefelsäure.

¹⁾ Die Essigsäure wurde direkt in der wäßrigen Lösung der Verbindung titriert unter Anbringung einer Korrektur für die vom Brenzcatechin verbrauchte Menge Lauge auf Grund eines blinden Versuches.

Farblose, gleichmäßig und ungleichmäßig dachförmig begrenzte, große Tafeln. Beim Übergießen des Salzes mit wenig Wasser scheidet sich das Phenol ölarartig ab.

I. Salz aus Lösungen 1 : 2.

0.4636 g Sbst.: 0.1400 g K_2SO_4 . — 0.6642 g Sbst.: 0.2002 g K_2SO_4 . — 0.1334 g Sbst.: 0.2826 g CO_2 , 0.0660 g H_2O .

II. Salz aus Lösungen 1 : 1.

0.6506 g Sbst.: 0.2068 g K_2SO_4 .

III. Salz aus Lösungen 1 : 5.

0.5364 g Sbst.: 0.1538 g K_2SO_4 .

$CH_3 \cdot COOK + 2 C_6H_5(OH)$ (286.2).

Ber. K 13.66,

C 58.70, H 5.28.

Gef. > 13.55, 13.53, 14.3, 12.9, > 57.8¹⁾, > 5.54.

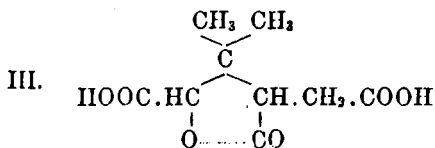
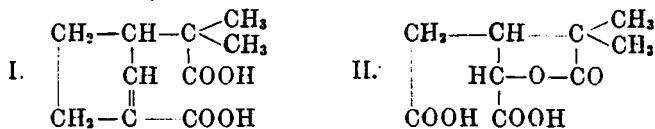
Tübingen, Chem. Laborat. der Universität, Oktober 1914.

426. P. Lipp: Synthese zweier α -Oxy-isocamphoronsäure-lactone und ihre Beziehung zur Dehydro-camphensäure.

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1914.)

Jüngst schrieb ich der Lacton-dicarbonssäure, $C_9H_{12}O_6$, Schmp. 256°, die O. Aschan aus Dehydro-camphensäure (I) durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten hatte²⁾, entgegen der Annahme Aschans (III) Formel II zu³⁾.



Gleichzeitig und unabhängig von mir war S. V. Hintikka zur gleichen Anschauung über die Konstitution dieser Säure gelangt⁴⁾.

¹⁾ Dieser zu niedrige Wert rührt von der großen Hygroskopizität der Verbindung her.

²⁾ A. 375, 369 [1910]. ³⁾ B. 47, 872 [1914].

⁴⁾ Annal. Acad. scient. Fennicae. Ser. A, tom. V, Nr 3 [1914].