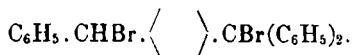


Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff wurden im *p*-Benzhydrylbenzhydrol wie bei der *meta*-Verbindung beide Hydroxylgruppen durch Brom ersetzt.

p-[α -Brom-benzyl]-triphenyl-brom-methan,



Man läßt das Glykol mehrere Tage vor Licht geschützt mit Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung unter zeitweisem Schütteln stehen, saugt das ausgeschiedene Bromid auf einem Platinkonus ab und krystallisiert aus Petroläther um. Schmp. 142°. Die kleinen farblosen Nadeln sind in Äther, Aceton und Alkohol löslich, in Eisessig schwer löslich.

0.1591 g Sbst.: 0.1214 g AgBr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Br}_2$. Ber. Br 32.25. Gef. Br 32.47.

Unser Interesse an dieser Verbindung konzentrierte sich hauptsächlich darauf, entsprechend dem Befunde von Thiele¹⁾ bei dem Tetraphenyl-dibrom-*p*-xylole die beiden Bromatome zu eliminieren und so den chinoiden Kohlenwasserstoff $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$



herzustellen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange, aber noch nicht abgeschlossen.

Berlin, Organ. Labor. der Königl. Techn. Hochschule.

29. O. Hauser und A. Levite:

Über das Verhalten von Phenolen, Naphtholen und deren Carbonsäuren gegen vierwertiges Titan.

[II. Mitteilung²⁾.]

(Eingegangen am 30. Januar 1915.)

Titan-Phenol- und -Naphthol-carbonsäuren (Schluß).

Um die Richtigkeit der von uns aufgestellten Konstitution der Oxydititan-hexasalicylsäure³⁾ endgültig beweisen zu können, bedurfte es noch einer Molekulargewichtsbestimmung. Dabei stießen wir auf Schwierig-

¹⁾ B. 37, 1463 [1904]; vergl. auch B. 46, 660 [1913].

²⁾ B. 45, 2480 [1912].

³⁾ Auch kurzweg Dititan-salicylsäure von uns genannt.

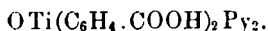
keiten, da sich für die von uns dargestellten Alkalisalze kein geeignetes Lösungsmittel finden ließ. Wasser und Alkohol kamen als ionenbildende Medien nicht in Betracht. Wir versuchten deshalb, Salze der Ditan-salicylsäure mit organischen Basen darzustellen, da sich solche Salze häufig im Überschuß der Base lösen. Wir konnten ein ausgezeichnet kristallisierendes Pyridinsalz erhalten, welches im überschüssigen Pyridin und außerdem in Nitrobenzol genügend löslich war.

Die kryoskopischen Bestimmungen mit Nitrobenzol schlugen sämtlich fehl, da die Löslichkeit des Pyridinsalzes darin bei niedriger Temperatur nicht ausreichend war. Auch mit den ebullioskopischen Bestimmungen in Nitrobenzol hatten wir wenig Erfolg, da bei dem hohen Siedepunkte dieses Lösungsmittels das Pyridin aus dem Salze ausgetrieben wurde und Zersetzung eintrat. Dagegen führten die ebullioskopischen Bestimmungen in Pyridin zu dem gewünschten Resultat. Es wurde zu diesem Zwecke reinstes Pyridin (»Kahlbaum«) verwendet, nachdem es vorher noch einmal destilliert worden war. Die Bestimmungen wurden im Beckmannschen Apparat mit direkter Heizung ausgeführt und ergaben die Werte:

1284, bzw. 1250,6

für 1301 O:Ti₂(O.C₆H₄.COOH)₆Py₄;

diese Zusammensetzung stimmt vollkommen auch mit den Analyseergebnissen überein. Es wäre somit der endgültige Beweis dafür erbracht, daß das von uns isolierte Pyridinsalz, ebenso wie die Alkalisalze, von der Oxy-ditan-hexasalicylsäure abgeleitet werden muß, und daß es ferner mit dem von Rosenheim und Schnabel¹⁾ beschriebenen Pyridin-titansalicylat nicht identisch ist. Diese Forscher erhielten nämlich durch Einwirkung von Pyridin auf die Verbindung ClTi(O.C₆H₄.COOH)₃HCl ein Salz von der Zusammensetzung

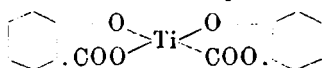


Der genetische Zusammenhang zwischen dieser Pyridinverbindung und der Ausgangssubstanz ist nicht recht erklärbar; vor allem ist neben der Abspaltung von 1 Mol. Salicylsäure der Eintritt von einem Atom Sauerstoff unverständlich, da die Autoren in absolut-alkoholischer Lösung, also unter Ausschluß von Wasser, arbeiteten. Rosenheim und Schnabel leiten ihr Pyridinsalz von dem bereits erwähnten²⁾, von Levy erhaltenen Titansalicylat ab; dabei ist den Verfassern insofern ein Irrtum unterlaufen, als sie die Zusammensetzung

¹⁾ B. 38, 2777 [1905]; vergl. auch vorige Mitteilung.

²⁾ A. ch. [6] 25, 433.

$O:Ti(O.C_6H_4.COOH)_2$ angeben, während Levy $TiO_2(C_6H_4.CO.O)_2$ angibt, also vermutlich ein inneres Komplexsalz von der Konstitution



annimmt.

Die Rosenheimsche Pyridinverbindung läßt sich also nicht wohl auf das Levysche Titansalicylat zurückführen. Auf die nahe Beziehung unserer Titansalicylsäure zur Rosenheim'schen Halogen-titansalicylsäure haben wir bereits in unserer ersten Mitteilung hingewiesen. Wir zeigten außerdem, daß es sich um einen allgemeinen Verbindungstyp handelt, welcher außer der Salicylsäure auch ihre Homologen umfaßt. Inzwischen gelang es uns, eine neue Verbindung zu isolieren, welche an Stelle der Phenol-carbonsäure eine Naphthol-carbonsäure enthält, und zwar die der Salicylsäure analog gebaute, β -Oxy-naphthoesäure (Schmp. 216°); die neue Verbindung ist gleichfalls ein Pyridinsalz und hat die Zusammensetzung $O:Ti_2(O.C_{10}H_6.COOH)_6Py_4$; auch in Bezug auf seine Eigenschaften ist dieses Salz ein vollkommenes Analogon des entsprechenden Salicylats. Es ist dies ein weiterer Beweis für die Allgemeinheit dieses Verbindungstypus, welcher sich demnach auch auf die kondensierten Ringsysteme erstreckt.

Phenol-titansäuren.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung haben ergeben, daß Titan auch mit Phenolen, die keine Carboxylgruppe enthalten, die also keine ausgesprochenen Säuren sind, komplexe Anionen von großer Beständigkeit zu bilden vermag; sie sind die Träger ihrer roten Färbung. In der Literatur¹⁾ finden sich mehrere Angaben über rote Verbindungen von einwertigen Phenolen mit Titansäure. In allen diesen Fällen handelt es sich um recht unbeständige Substanzen, die sich bei den geringsten Spuren von Feuchtigkeit zersetzen. Die Analyseergebnisse sind infolgedessen sehr ungenau und oft bei verschiedenen Forschern trotz gleicher Arbeitsweise wenig übereinstimmend. Die Resultate lassen sich jedoch dahin zusammenfassen, daß in allen Fällen esterartige Verbindungen der vollhydratischen Titansäure mit Phenolen vorliegen, denen höchstwahrscheinlich der Typus $(C_6H_5O)_4Ti$ zugrunde liegt.

Im Gegensatz zu den unbeständigen Verbindungen von einwertigen Phenolen bzw. Naphtholen mit Titansäure, welche in wäßrigen Lösungen nur bei sehr starken Konzentrationen und bei Gegenwart

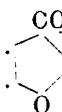
¹⁾ Demarçay, C. r. **80**, 51 [1875]; Schumann, B. **21**, 1079 [1888]; Levy, l. c.

ständigkeit und Acidität den Phenol-titansäuren, die aus zwei sehr schwachen Säuren zusammengesetzt sind, ganz erheblich nachstehen.

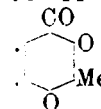
Phenol-titansäuren als Farblacke.

Die Eigenschaft der Titansäure, mit gewissen Verbindungen lebhaft Färbungen zu erzeugen, lenkte auf sie die Aufmerksamkeit einiger Forscher, welche die Titansäure in die Beizfärberei einzuführen versuchten. Sämtliche Untersuchungen dieser Art verfolgten rein technische Ziele, ohne irgend welche theoretische Erklärung des Färbvorgangs geliefert zu haben. Unsere Vorversuche¹⁾ haben bereits ergeben, daß für das Zustandekommen einer beständigen und intensiven Färbung die Anwesenheit von mindestens zwei Hydroxylgruppen in *ortho*-Stellung erforderlich ist.

Bei näherer Betrachtung wird nun ohne weiteres die Zugehörigkeit der Phenol-titanate, bezw. der freien Säuren, welche die eigentlichen Farbträger sind, zur Klasse der sogenannten Farblacke klar; insbesondere decken sich die Eigenschaften der Phenol-titansäuren vollkommen mit der Liebermannschen Definition der Beizenfarbstoffe und Farblacke. Die bekannte Regel von Liebermann und Kostanecki²⁾ hat in neuerer Zeit eine bedeutende Erweiterung³⁾ erfahren, indem Liebermann sie allgemein auf die *ortho*-dihydroxylierten Verbindungen bezog. Diese neuen Anschauungen⁴⁾ Liebermanns lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: »Die *ortho*-Hydroxyl-Verbindungen sind sehr kräftige und gegen alle (metallischen) Beizen äußerst wirksame Beizenfarbstoffe und können als die eigentlichen Beizenfarbstoffe gelten. Andere Hydroxyl-Stellungen geben nur sehr schwache Farbstoffe«. Die in der Beizfärberei entstehenden Farblacke faßt Liebermann als eigentümlich konstituierte Salze auf, welche 5- oder 6-gliedrige Atomringsysteme enthalten, etwa nach dem

Schema  Me oder, falls andere negative Gruppen an Stelle

der einen Oxygruppe fungieren (was seltener vorkommt), auch nach

dem Schema  . Durch diese ringartige Bindung erklärt Lie-

bermann die oft auffallende Beständigkeit der Farblacke, sowie das Wegbleiben der charakteristischen Ionenreaktionen des betreffenden

¹⁾ Vergl. vorige Mitteilung.

²⁾ B. 18, 2145 [1885].

³⁾ B. 20. 3146 [1887]; 22, 1348 [1889].

⁴⁾ B. 35, 1490 [1902].

Metalls. Die nahe Beziehung unserer Phenol-titansäuren zu den Farblacken (im Sinne Liebermanns) ist ohne weiteres festzustellen: vor allem zeigen sie deutlich den Einfluß der *ortho*-ständigen Hydroxyle auf die Beständigkeit des Komplexes; die ringartige Struktur entspricht vollständig dem Liebermannschen Schema; endlich fehlen auch die charakteristischen Reaktionen des Titanions. Dagegen finden wir bei den Verbindungen vom Typus der Oxy-dititan-hexasalicylsäure alle diese Eigenschaften nicht wieder: die Beständigkeit der Verbindungen ist infolge ihrer nicht ringartigen Struktur relativ gering; auch die Ionenreaktionen des Titans werden nicht verbindet.

In der neuesten Zeit wurde von R. F. Weinland und K. Binder¹⁾ eine Reihe von Untersuchungen über komplexe Eisen-Phenol-Verbindungen veröffentlicht. Gelegentlich dieser Untersuchungen prüften die Verfasser das Verhalten von 3-wertigem Eisen gegen verschiedene Phenole; sie konstatierten, daß von den bekannteren Phenolen bezw. deren Carbonsäuren neben Brenzcatechin, mit dem sich die Verfasser besonders eingehend beschäftigten, auch Pyrogallol, Gallussäure und Protocatechusäure mit Eisen in alkalischer Lösung tiefrot gefärbte Komplexe bilden. »Andere Eisen-Phenol-Färbungen, wie diejenigen des Phenols und Resorcins sind gegen Alkali unbeständig, es wird Ferrihydroxyd gefällt«. Durch diese losen Beobachtungen haben Weinland und Binder neue Beweise für die Richtigkeit der Anschauung, daß die *ortho*-dihydroxylierten Verbindungen zur Bildung von komplexen, lackartigen Verbindungen mit Metallen besonders befähigt sind, erbracht. Die Autoren konnten auch ein ganz analoges Verhalten von Aluminium-, Cupri-, Nickel-, Kobalt- und Mangano-salzen gegen Brenzcatechin in alkalischer Lösung feststellen. Weinland und Binder konnten auch in reiner Form Salze der Brenzcatechin-ferrisäure isolieren, der sie die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$ zuschreiben. Obwohl die salzbildenden Wasserstoff-Atome mittels Nebervalenzen an den Komplex gebunden zu sein scheinen, so ist jedoch beim Eisen ringartige Bindung anzunehmen. Auch die Eigenschaften der Brenzcatechin-ferrate lassen annehmen, daß das Eisen in dem Komplex ähnlich dem Titan in den Phenol-titansäuren gebunden ist. Die Brenzcatechin-ferrisäuren und ihre Salze konnten nämlich sämtlich aus wäßrigen Lösungen dargestellt werden: sie sind also gegen Wasser beständig. Dagegen konnte eine von den Verfassern dargestellte Eisen-Guajacol-Verbindung nur aus absolut-alkoholischer oder -ätherischer Lösung erhalten werden; diese Verbindung ist sowohl gegen Wasser, wie auch gegen Alkali unbeständig. Auch

¹⁾ B. 45, 148, 1113, 2498 [1912].

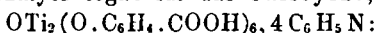
hier tritt die Bedeutung der *ortho*-ständigen Hydroxylgruppen für die Bildung von beständigen Metall-Phenol-Verbindungen klarzutage. Somit finden unsere Ansichten über das Zustandekommen von inneren Komplexsalzen der Phenole in den Beobachtungen von Weinland und Binder eine Bestätigung.

Darstellung von Salzen der Oxy-dititan-hexasalicyl-
bezw. β -Oxy-naphthoesäure.

In der vorigen Mitteilung beschrieben wir die Alkalisalze der Oxy-dititan-hexasalicylsäure, sowie diejenigen der entsprechenden *o*-Kresotinsäure. Es treten hierzu:

Die Pyridinsalze der Oxy-dititan-hexasalicylsäure und der Oxy-dititan-hexa- β -oxy-naphthoesäure (Schmp. 216°).

Man löst eine bekannte Menge der betreffenden Oxysäure ($3\frac{1}{2}$ Mol.) in überschüssigem Pyridin und fällt die filtrierte Lösung direkt mit einer ebenfalls bekannten Menge Titansäurelösung (1 Mol.). Den Überschuß von Pyridin berechnet man so, daß er zum Binden der in der Titansäurelösung enthaltenen Mineralsäure ausreicht. Ein allzugroßer Überschuß der Base ist zu vermeiden, da er auf das entstandene Salz wieder lösend wirkt (event. abstumpfen mit Essigsäure). Das Salicylat fällt als hellgelber, das β -Oxy-naphthoat als etwas dunklerer, dicker Niederschlag aus. Man läßt die Fällungen über Nacht absetzen, wobei sie dichter und gröber werden. Sie zeigen mikrokristallinische Beschaffenheit, enthalten jedoch reichlich größere, gut ausgebildete Prismen. Nach dem Absaugen wäscht man erst mit verdünnter Lösung von etwas Oxysäure in Pyridin, zuletzt mit Alkohol und Äther; schließlich werden die Salze über Chlorcalcium getrocknet. Die Darstellung nach der in der vorigen Mitteilung angewandten Methode liefert schönere Krystallisation, jedoch geringere Ausbeute. Die Analyse ergab für das Salicylat,



Ber. Ti 7.7, N 4.5¹⁾,

Gef. » 7.6, » 4.6;

für das β -Oxy-naphthoat, $\text{OTi}_2(\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{COOH})_6, 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:$

Ber. Ti 6.2, N 3.6,

Gef. » 6.3, » 3.5.

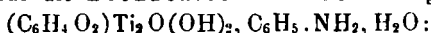
Darstellung der Phenol-titanate.

Anilinsalze der Brenzcatechin- und Pyrogallol-titansäure.

2 Mol. Titansäure, in verdünnter Salzsäure gelöst, werden mit $3\frac{1}{2}$ Mol. Brenzcatechin bezw. 2 Mol. Pyrogallol (theoretisch 2 : 2 und

¹⁾ Werte für C und H sind in der vorigen Mitteilung angegeben worden.

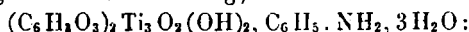
3 : 2 Mol. versetzt, zum Sieden erhitzt und mit überschüssiger Lösung von Anilin in verdünnter Essigsäure gefällt. Es wird heiß abgesaugt, erst mit heißer, verdünnter Anilinacetatlösung, später mit Alkohol-Äther und Äther gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Analyse ergab für die Brenzcatechin-Verbindung,



Ber. C 45.6, H 4.0, N 2.9, Ti 20.3,

Gef. » 45.6, » 4.2, » 2.9, » 20.3:

für die Pyrogallol-Verbindung,



Ber. C 35.8, H 3.6, N 2.3, Ti 23.9.

Gef. » 36.1, » 3.7, » 2.4, » 23.9.

Die Salze lösen sich in Anilin und in heißem Alkohol, aus welchem man größere Krystalle erhalten kann. In Wasser sind beide Salze unlöslich.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin, Technologisches Institut der Universität.

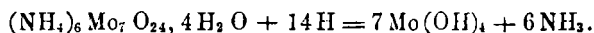
30. C. Paal und Hans Büttner:

Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platin- gruppe. XI. Die Reduktion der Molybdänsäure.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie
der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Februar 1915.)

In der ersten Mitteilung über die katalytische Reduktion von Schwermetall-Oxyden¹⁾ berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Brünjes u. a. auch über das Verhalten wäßriger Lösungen von Ammonmolybdat gegen durch kolloidales Palladium aktivierten Wasserstoff. Wie die schon vor mehreren Jahren angestellten Versuche ergeben hatten, findet hierbei Reduktion zu Molybdäntetrahydroxyd statt:



Wir haben nun die Versuche mit einem nach dem Verfahren von Paal und Amberger²⁾ dargestellten, besonders wirksamen, kolloidalen Palladiumpräparat wiederholt und konnten feststellen, daß der Reduktionsprozeß relativ rasch bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem

¹⁾ B. 47, 2202 [1914].

²⁾ B. 37, 124 [1904]; 38, 1398 [1905].