

die Arbeit »Zur Kenntnis der Oxy-azoverbindungen und der Nitroso-arylhydroxylamine«<sup>1)</sup> angegliedert, jedoch mußte die Arbeit auf Wunsch der »Berichte«-Redaktion stark verkürzt werden, weshalb ich diese Zusammenhänge hier ganz weg ließ und eine Arbeit »Zur Theorie der Farblacke« in die »Zeitschrift für angewandte Chemie«<sup>2)</sup> einsandte. In dieser Publikation habe ich dargelegt, daß auf Grund der experimentellen Ergebnisse über den Einfluß von Hydroxylgruppen auf die innerkomplexbildende Nitroso-hydroxylamin-Gruppe es nicht ausgeschlossen ist, daß auch bei den Farbstoffen der Anthrachinonreihe das salzbildende, *meta*-ständige Hydroxyl auf die innerkomplexbildenden Gruppen noch einen besonderen, die komplexbildende Kraft verstärkenden Einfluß ausübt und darin die Erklärung zu suchen ist, warum die Nachbarstellung der beiden Hydroxylgruppen so bedeutungsvoll für die Lackbildung ist. Beim Alizarin nehmen Roland Scholl und A. Zinke<sup>3)</sup> ebenfalls eine Nebenvalenzbindung der *meta*-ständigen Hydroxylgruppe an den inneren Komplexring an, wodurch abermals ein derartiger Ring entsteht. Diese Annahme wurde aber von mir schon viel früher auf Grund der erwähnten Arbeiten über Nitroso-arylhydroxylamine gemacht, und ich suchte darin auch die Erklärung, warum das Alizarin ein so bevorzugter Beizenfarbstoff ist. Roland Scholl und A. Zinke werden meine Arbeit »Zur Theorie der Farblacke« nicht gekannt haben, sonst hätten sie sie bei ihren Ausführungen nicht ganz übergehen können.

Hamburg, Strahlenforschungsinstitut am Eppendorfer Krankenhaus.

**18. R. F. Weinland und Gustav Bärlocher:  
Über Verbindungen von Phenolen, Phenol-äthern und Salicyl-  
aldehyd mit Neutralsalzen.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

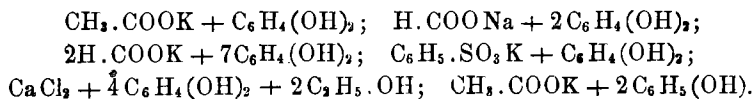
(Eingegangen am 25. September 1918.)

Im Verein mit W. Denzel hatte der Eine von uns früher beobachtet<sup>4)</sup>, daß das Brenzcatechin sich mit Alkalisalzen von Carbonensäuren, mit benzol-sulfonsaurem Kalium und mit Calciumchlorid zu Verbindungen vereinigt, welche den Aquosalzen an die Seite zu stellen sind, d. h. so konstituiert sind, daß das Brenzcatechin an das Metallatom durch eine Nebenvalenz eines Hydroxyl-Sauerstoffatoms ge-

<sup>1)</sup> B. 50, 335 [1917].    <sup>2)</sup> l. c.    <sup>3)</sup> B. 51, 1419 [1918].

<sup>4)</sup> B. 47, 2244, 2990 [1914].

bunden ist. Außerdem wurde damals noch festgestellt, daß auch das gewöhnliche Phenol<sup>1)</sup> sich mit Kaliumacetat vereinigt. Einige dieser Verbindungen sind:

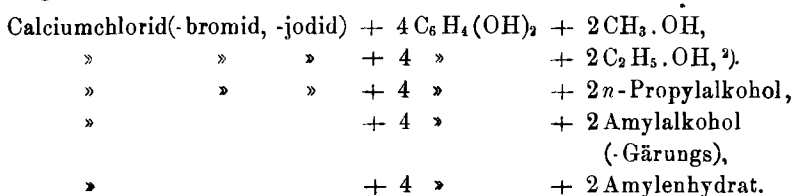


Wir (Weinland und Bärlocher) haben dieses Anlagerungsvermögen der Phenole weiter untersucht und hierbei fürs erste gefunden, daß die oben angeführte Calciumchlorid-Brenzcatechin-Äthylalkohol-Verbindung (1:4:2) einen Typus vorstellt, der bei anderen Calciumhalogeniden und anderen Alkoholen ebenfalls besteht. Ferner stellten wir fest, daß auch das Hydrochinon, das Pyrogallol und das Phloroglucin sich mit den Kaliumsalzen der niedrigen Fettsäuren zu solchen Verbindungen zu vereinigen vermögen.

Des weiteren fanden wir, daß die Phenol-äther Guajacol, Eugenol und Vanillin gleichfalls hierzu befähigt sind.

Endlich wurden noch ausgezeichnet krystallisierte Verbindungen des Salicylaldehyds mit den genannten Salzen beobachtet.

In der folgenden Liste sind die von uns erhaltenen Verbindungen der Calciumhalogenide mit Brenzcatechin und Alkoholen aufgeführt:



Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, bilden die Verbindungen eine homologe Reihe. Es ist wahrscheinlich, daß man diese mit den höheren Alkoholen fortsetzen könnte.

<sup>1)</sup> Im D. R. P. 100418 (Chem. Zentr. 1899, I 764) beschreiben die Chemischen Werke vorm. Dr. H. Byk in Berlin ein Verfahren zur Isolierung und Trennung von Phenolen, welches darauf beruht, daß manche von diesen mit anorganischen Salzen, wie Calcium- und Lithiumchlorid, und mit Salzen organischer Säuren Verbindungen gaben, welche den Hydraten an die Seite zu stellen sind. Unter den Phenolen werden Kresol, Carvacrol, -Chlorphenol, Guajacol und Eugenol genannt. Die Zusammensetzung der Verbindungen ist nicht angegeben.

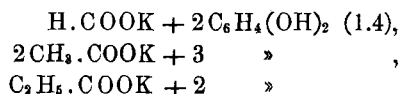
<sup>2)</sup> Der Vollständigkeit der Liste wegen nochmals hierhergesetzt.

Man erhält die Verbindungen aus Lösungen von Brenzcatechin und dem wasserfreien Calciumhalogenid in dem betreffenden Alkohol. Sämtliche Verbindungen bilden frisch dargestellt farblose Kystalle, In Wasser sind alle leicht löslich, aus welcher Lösung sie natürlich nicht wieder erhalten werden können. Über Schwefelsäure sind sie beständig und verwittern nicht, dagegen färben sich einige im Röhrchen allmählich dunkel, andere verschmieren.

In allen diesen Salzen zeigt das Calcium wie auch sonst häufig die Koordinationszahl sechs, wobei die vier Brenzcatechin-Moleküle je eine Koordinationsstelle besetzen.

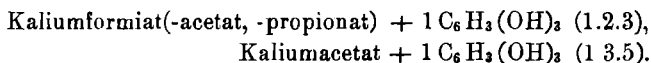
Versuche darüber, ob die beiden Isomeren des Brenzcatechins, das Hydrochinon und das Resorcin, zur Bildung von Anlagerungs-Verbindungen an Neutralsalze befähigt sind, ergaben, daß das Hydrochinon hierzu, allerdings in viel geringerem Maße als das Brenzcatechin, imstande ist, während die mit Resorcin angestellten Parallelversuche zu keinem Ergebnis führten. Es scheint hiernach, daß die benachbarte Stellung der Hydroxylgruppen die Bildung derartiger Verbindungen begünstigt, wie auch das Brenzcatechin in der Fähigkeit, mit Metallen komplexe Anionen zu bilden, weit voransteht.

Wir beobachteten die Anlagerung von Hydrochinon an die Kaliumsalze der Ameisensäure, der Essigsäure und der Propionsäure. Aus alkoholischen Lösungen der Komponenten erhielten wir die folgenden Verbindungen<sup>1)</sup>:



Die Salze bilden sehr schöne, durchsichtige, farblose Krystalle, die sich jedoch bald infolge von Oxydation braun färben.

Was sodann die dreiwertigen Phenole betrifft, so haben wir vom Pyrogallol je eine Verbindung mit Kaliumformiat, Kaliumacetat und mit Kaliumpropionat, vom Phloroglucin<sup>2)</sup> eine solche mit Kaliumacetat erhalten:



Auch diese Verbindungen scheiden sich aus alkoholischen Lösungen der Komponenten aus. Die Pyrogallol-Verbindungen krystallisieren

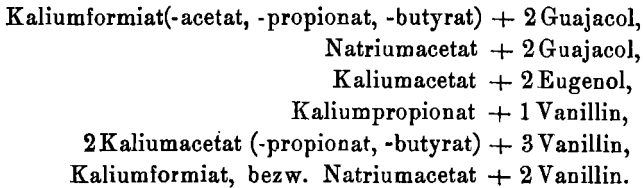
<sup>1)</sup> Eine von Fr. Wöhler (A. 69, 299 [1849]) aufgefundene Verbindung von 1 Mol. Bleiacetat mit 1 Mol. Hydrochinon und 1.5 Mol. Wasser gehört wohl auch zu dieser Klasse von Verbindungen.

<sup>2)</sup> Mit Oxyhydrochinon haben wir keine Versuche gemacht.

beim Erkalten der heiß bereiteten, ziemlich konzentrierten Lösungen aus und bilden sämtlich glänzende, dünne, glimmerartige Blättchen, die sich beim Aufbewahren ziemlich rasch gelbbraun färben.

Der Phloroglucin-Körper bildet körnige, durch Oxydationsprodukte rötlich gefärbte Krystalle.

Bei Versuchen mit Phenol-äthern zeigte sich des weiteren, daß vor allem diejenigen, die sich vom Brenzcatechin ableiten, solche Anlagerungskörper bilden können. Wir stellten dies beim Guajacol, Eugenol und Vanillin fest. Die wiederum aus alkoholischen Lösungen erhaltenen Verbindungen sind folgende:



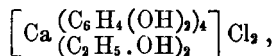
Wie ersichtlich, enthalten die Guajacol-Körper durchweg zwei Moleküle Guajacol auf ein Molekül fettsaures Salz, ebenso der Eugenol-Körper. Dagegen kommt beim Vanillin außerdem auch das Verhältnis 2:3 und 1:1 vor. Alle diese Phenoläther-Verbindungen krystallisieren ausgezeichnet; sie sind farblos und luftbeständig.

Im Anschluß an den Aldehyd-phenoläther Vanillin untersuchten wir als reines Aldehyd-phenol den Salicylaldehyd. Es zeigte sich, daß er in hohem Maße befähigt ist, Additionsverbindungen zu geben. Wir erhielten (aus alkoholischer Lösung) folgende Verbindungen:

Kaliumacetat(-propionat, -butyrat) + 2Salicylaldehyd,  
in Form von blaßgelben, nadelförmigen, luftbeständigen Krystallen.

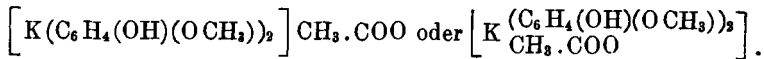
An den Verbindungen der Phenole etc. mit den Kaliumsalzen der Fettsäuren etc. ist bemerkenswert, daß hier das Kalium zur Äußerung von Nebenvalenzen sich als sehr befähigt erweist, wozu es sonst (dem Wasser, dem Ammoniak und ähnlichen Stoffen gegenüber) bekanntlich wenig Neigung zeigt. Dem Fluorwasserstoff gegenüber besitzt es auch diese Eigenschaft, insofern dieser sich an die verschiedensten Kaliumsalze anlagert<sup>1)</sup>.

Während die Calciumhalogenid - Brenzcatechin - Verbindungen zweifellos Einlagerungsverbindungen sind:



<sup>1)</sup> A. 328, 149 [1903].

können die Kaliumsalz-Verbindungen der Phenole sowohl Einlagerungs-, als Anlagerungsverbindungen sein, z. B. der Guajacol-Körper:



Demgemäß läßt sich über die Koordinationszahl des Kaliums in diesen Fällen nichts aussagen. Dazu kommt, daß 1 Mol. Brenzcatechin, Guajacol etc. sowohl eine, als zwei Koordinationsstellen besetzen kann. Unter der Voraussetzung, daß es sich um Einlagerungsverbindungen handelt, könnte man auf Grund der in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen zum Schluß kommen, daß das Kaliumatom durchweg die Koordinationszahl zwei besitzt. Dem steht aber die oben (S. 148) erwähnte Verbindung von 2 Mol. Kaliumformiat mit 7 Mol. Brenzcatechin entgegen, in welcher ein Kaliumatom die Koordinationszahl vier haben muß, da ein Mol. Brenzcatechin nicht weniger als eine Koordinationsstelle besetzen kann. Andererseits befinden sich unter den Verbindungen solche, in denen das Kalium zweifellos nur zwei Nebenvalenzen äußert. Es ist dies bei den Pyrogallol-Verbindungen und der Phloroglucin-Verbindung der Fall, welche sämtlich auf ein Atom Kalium nur ein Mol. Pyrogallol, bezw. Phloroglucin enthalten. Das Pyrogallol kann aber nur zwei Stellen einnehmen, da die Besetzung von drei Stellen durch ein und dasselbe Molekül nicht vorkommt.

Im ganzen herrscht in der Zusammensetzung der einzelnen Serien große Gleichmäßigkeit.

### *Versuche.*

#### **I. Verbindungen von Calcumbalogeniden mit Brenzcatechin und Alkoholen.**

##### **1. Verbindung des Calciumchlorids mit Brenzcatechin und Methylalkohol.**

Man löst 3.3 g wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  und 13.2 g Brenzcatechin (1 Mol. des ersteren zu 4 Mol. des letzteren) in der hinreichenden Menge möglichst wasserfreien Methylalkohols in der Hitze und läßt im Exsiccator verdunsten. Das Salz scheidet sich bald in Krystallkörnern von unbestimmter Begrenzung ab. Man wäscht es mit Methylalkohol und trocknet über Schwefelsäure. Bei zu scharfem Trocknen verwittert das Salz.

0.1942 g Sbst.: 0.0436 g  $\text{CaSO}_4$ <sup>1)</sup>. — 0.1484 g Sbst.: 0.2742 g  $\text{CO}_2$ .  
 $\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3.\text{OH}$  (615.3). Ber. Ca 6.51, C 50.71.  
 Gef. » 6.60, » 50.39.

## 2. Verbindung des Calciumbromids mit Brenzcatechin und Methylalkohol.

Man löst Calciumbromid und Brenzcatechin im molekularen Verhältnis 1:2 oder 1:4 heiß in Methylalkohol und stellt über Schwefelsäure. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in dicken Täfelchen von quadratischem oder rhombischem Umriß aus. Es wird mit Methylalkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.4272 g Sbst.: 0.0822 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.1342 g Sbst.: 0.2178 g  $\text{CO}_2$ .  
 $\text{CaBr}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3.\text{OH}$  (704.3). Ber. Ca 5.69, C 44.70.  
 Gef. » 5.66, » 44.26.

## 3. Verbindung des Calciumjodids mit Brenzcatechin und Methylalkohol.

Aus Lösungen von Calciumjodid (1 Mol.) und Brenzcatechin (2 Mol.) in Methylalkohol krystallisiert diese Verbindung in kurzen, ziemlich dicken Säulchen oder dicken Blättchen aus. Man wäscht mit Methylalkohol und trocknet über Schwefelsäure. Das Salz färbt sich allmählich gelb und verwittert.

0.3086 g Sbst.: 0.0520 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.2206 g Sbst.: 0.3132 g  $\text{CO}_2$ .  
 $\text{CaJ}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3.\text{OH}$  (798.1). Ber. Ca 5.02, C 39.09.  
 Gef. » 4.96, » 38.72.

## 4. Verbindung des Calciumbromids mit Brenzcatechin und Äthylalkohol.

Diese Verbindung scheidet sich aus in der Wärme bereiteten Lösungen von Calciumbromid (1 Mol.) und Brenzcatechin (2 Mol.) in Äthylalkohol über Schwefelsäure in Form von kurzen, dicken Nadeln oder rechtwinklig abgeschnittenen Säulchen aus.

0.2946 g Sbst.: 0.0536 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.3710 g Sbst.: 0.6320 g  $\text{CO}_2$ .  
 $\text{CaBr}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$  (732.6). Ber. Ca 5.47, C 45.86.  
 Gef. » 5.35, » 46.46.

## 5. Verbindung des Calciumjodids mit Brenzcatechin und Äthylalkohol.

Aus alkoholischer Lösung von 3.0 g Calciumjodid und 2.5 g Brenzcatechin (etwa 1 Mol.: 2 Mol.) erhält man nach einiger Zeit dicke, vierseitige, scharf begrenzte und teils schief, teils rechtwinklig

<sup>1)</sup> Bei allen Bestimmungen des Metalls wurde zuerst vorsichtig verascht und dann Sulfat hergestellt.

abgeschnittene Säulen, bezw. lange, recht- oder schiefwinklige Platten aus. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und wie immer getrocknet. Nach einiger Zeit macht sich Zersetzung und Grünfärbung durch Oxydation des Brenzcatechins bemerkbar.

0.4404 g Sbst.: 0.0746 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.5344 g Sbst.: 0.0902 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.2338 g Sbst.: 0.4200 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{CaJ}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$  (826.3). Ber. Ca 4.85, C 40.66.  
Gef. » 4.99, 4.97, » 40.36.

#### 6. Verbindung des Calciumchlorids mit Brenzcatechin und *n*-Propylalkohol.

3 g Calciumchlorid und 13 g Brenzcatechin (1:4) werden in etwa 30 ccm *n*-Propylalkohol gelöst. Beim langsamen Verdunsten bei 40—50° scheidet sich das Salz als weiße Krystallmasse aus. Es sind Säulen und Prismenformen erkennbar. Das Salz wird mit Äthylalkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.6850 g Sbst.: 0.1422 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.1530 g Sbst.: 0.2392 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{C}_3\text{H}_7.\text{OH}$  (671.5). Ber. Ca 5.97, C 42.90.  
Gef. » 6.11, » 42.64.

#### 7. Verbindung des Calciumbromids mit Brenzcatechin und *n*-Propylalkohol.

Man löst 2 g Calciumbromid und 4.4 g Brenzcatechin (1:4) in 25 ccm Propylalkohol. Beim Verdunsten in der Wärme scheidet sich ein undeutlich krystallinisches, weißes Pulver ab. Das Salz wird auf Ton gestrichen und mit absolutem Alkohol gewaschen.

0.8904 g Sbst.: 0.1532 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.1080 g Sbst.: 0.1672 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{CaBr}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{C}_3\text{H}_7.\text{OH}$  (760.5). Ber. Ca 5.26, C 42.57.  
Gef. » 5.06, » 42.22.

#### 8. Verbindung des Calciumjodids mit Brenzcatechin und *n*-Propylalkohol.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man wie bei den anderen Propylalkohol-Verbindungen. Dünne, glänzende Blättchen.

0.5592 g Sbst.: 0.0932 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.7184 g Sbst.: 0.1040 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.7014 g Sbst.: 0.1106 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.1456 g Sbst.: 0.2244 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{CaJ}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{C}_3\text{H}_7.\text{OH}$  (854.2).

Ber. Ca 4.69, C 42.14.

Gef. » 4.90, 4.2, 4.64, » 42.03.

#### 9. Verbindung des Calciumchlorids mit Brenzcatechin und Gährungsamylalkohol.

Aus einer Lösung von Calciumchlorid (1 Mol.) und Brenzcatechin (4 Mol.) in Gährungsamylalkohol scheidet sich das Salz über Schwefel-

säure zuerst in durchsichtigen Nadeln und Prismen, dann als weißes, krystallinisches Pulver ab. Man wäscht mit Äthylalkohol und trocknet über Schwefelsäure.

0.7510 g Sbst.: 0.1426 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.1836 g Sbst.: 0.2992 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$  (727.5). Ber. Ca 5.52, C 56.08.  
Gef. » 5.60, » 55.95.

#### 10. Verbindung des Calciumchlorids mit Brenzcatechin und Amylenhydrat.

Aus heiß bereiteten Lösungen von Calciumchlorid und Brenzcatechin (im molekularen Verhältnis 1 : 4) in Amylenhydrat scheiden sich nach langem Stehen über Schwefelsäure große, glasige, lange, dünne und kurze, breitere Platten aus, die mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden.

0.6386 g Sbst.: 0.1246 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.1222 g Sbst.: 0.2504 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$  (727.5). Ber. Ca 5.52, C 56.08.  
Gef. » 5.74, » 55.79.

## II. Verbindungen der Kaliumsalze niederer Fettsäuren mit Hydrochinon, Pyrogallol und Phloroglucin.

Um die Oxydation des Hydrochinons und des Pyrogallols in den durch Hydrolyse schwach alkalischen Lösungen der Salze hintan zu halten, wurden zu den Lösungen jeweils einige Tropfen der betreffenden Fettsäure hinzugesetzt, und außerdem durch Evakuieren des Exsiccators und Hineinstellen einer alkalischen Pyrogallollösung der Sauerstoff möglichst ausgeschlossen.

#### 1. Verbindung des Kaliumformiat mit Hydrochinon.

Das Salz scheidet sich aus Lösungen, die die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 2 enthalten, in großen, glasklaren, schief abgeschnittenen Nadeln oder sechsseitigen Säulen aus. Das in Alkohol schwer lösliche Kaliumformiat wird mit Alkohol überschichtet und in der Hitze tropfenweise Wasser hinzugefügt, bis es sich gelöst hat und eine anfänglich gebildete schwerere Schicht verschwunden ist. In diese Lösung wird das Hydrochinon eingetragen.

Das Salz wird mit wenig Alkohol gewaschen. In Wasser ist es nicht allzu leicht löslich.

0.6262 g Sbst.: 0.1758 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.1676 g Sbst.: 0.3114 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{H}\cdot\text{COOK} + 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  (304.3). Ber. K 12.85, C 51.26.  
Gef. » 12.60, » 50.67.



## 2. Verbindung des Kaliumacetats mit Hydrochinon.

Aus Lösungen von 1 Mol. Kaliumacetat und 1.5 Mol. Hydrochinon in Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit wohlausgebildete, schiefwinklige Täfelchen aus. Die Mutterlauge ist braun gefärbt. Man wäscht mit Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

0.6404 g Sbst.: 0.2082 g  $K_2SO_4$ . — 0.1282 g Sbst.: 0.2348 g  $CO_2$ .

$2CH_3.COOK + 3C_6H_4(OH)_2$  (526.7). Ber. K 14.84, C 50.12.

Gef. » 14.59, » 49.95.

## 3. Verbindung des Kaliumpropionats mit Hydrochinon.

Aus alkoholischen Lösungen von Kaliumpropionat und Hydrochinon (1 : 2 oder 1 : 3) erhält man teils kleine, gerade abgeschnittene Blättchen, teils größere, aggregierte Blätter. Das Salz färbt sich an der Luft bald braun. Außerdem werden die zuerst durchsichtigen Krystalle in kurzer Zeit weißlich trübe. Dies ist vermutlich auf Krystallspaltung zurückzuführen, da eine Verwitterung bei dem wasser- und alkoholfreien Salz nicht in Frage kommt.

0.5584 g Sbst.: 0.1466 g  $K_2SO_4$ . — 0.5884 g Sbst.: 0.1580 g  $K_2SO_4$ . — 0.2034 g Sbst.: 0.4028 g  $CO_2$ .

$C_2H_5.COOH + 2C_6H_4(OH)_2$  (332.4). Ber. K 11.70, C 54.15.

Gef. » 11.78, 12.05, » 54.01.

## 4. Verbindung des Kaliumformiats mit Pyrogallol.

Aus heiß gesättigter, alkoholischer Lösung der Komponenten im molekularen Verhältnis von etwa 1 : 2 krystallisieren bald glänzend weiße, dünne Blättchen von glimmerartigem Aussehen aus. Das Salz wird mit Alkohol gewaschen. Beim Erhitzen bläht sich die Masse unter Verkohlen stark auf, und es entstehen knollige Gebilde von feinsporiger, elastischer Kohle.

0.6588 g Sbst.: 0.2770 g  $K_2SO_4$ . — 0.1394 g Sbst.: 0.2060 g  $CO_2$ .

$H.COOK + C_6H_3(OH)_3$  (210.2). Ber. K 18.62, C 39.96.

Gef. » 18.87, » 40.30.

## 5. Verbindung des Kaliumacetats mit Pyrogallol.

Aus heißen, alkoholischen Lösungen von 2 g Kaliumacetat und 2.1 g Pyrogallol (1 Mol. : 2 Mol.) scheiden sich beim Erkalten dünne, blätterförmige Krystalle aus, die sich nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen langsam infolge Oxydation bräunen.

0.4086 g Sbst.: 0.1580 g  $K_2SO_4$ . — 0.2654 g Sbst.: 0.4198 g  $CO_2$ .

$CH_3.COOK + C_6H_3(OH)_3$  (224.3). Ber. K 17.46, C 43.14.

Gef. • 17.35, • 43.14.

### 6. Verbindung des Kaliumpropionats mit Pyrogallol.

Aus heißen, alkoholischen Lösungen von Kaliumpropionat und Pyrogallol (1 Mol. zu 2—3 Mol.) krystallisiert beim Erkalten das Salz in dünnen, fettglänzenden Blättern von unbestimmter, z. T. rhombischer Begrenzung aus. In ganz reinem Zustand ist das Salz weiß, meist jedoch etwas bräunlich gefärbt.

0.4946 g Sbst.: 0.1804 g  $K_2SO_4$ . — 0.1274 g Sbst.: 0.2114 g  $CO_2$ .

$C_2H_5.COOK + C_6H_3(OH)_3$  (238.3). Ber. K 16.43, C 45.32.

Gef. » 16.36, » 45.25.

### 7. Verbindung des Kaliumacetats mit Phloroglucin.

Krystallisiert aus alkoholischer Lösung der Komponenten im molekularen Verhältnis 1:2 oder 1:1 in kleinen, rötlich gefärbten Krystallkörnern aus.

0.4528 g Sbst.: 0.1780 g  $K_2SO_4$ . — 0.1522 g Sbst.: 0.2402 g  $CO_2$ .

$CH_3.COOK + C_6H_3(OH)_3$  (224.3). Ber. K 17.46, C 43.14.

Gef. » 17.64, » 43.04.

## III. Verbindungen der Kalium-(Natrium-)salze der niedrigen Fettsäuren mit Guajacol und Eugenol.

### 1. Verbindung des Kaliumformiats mit Guajacol.

Aus alkoholisch-wässrigen Lösungen (s. oben S. 154 unter II. 1.), die auf 1 Mol. Kaliumformiat 2—5 Mol. Guajacol enthalten und möglichst gesättigt sind, erhält man die Verbindung in weißen, glänzenden, langgestreckten Tafeln. Man wäscht sie mit Alkohol.

0.7082 g Sbst.: 0.2002 g  $K_2SO_4$ . — 0.5862 g Sbst.: 0.1528 g  $K_2SO_4$ . — 0.0940 g Sbst.: 0.1874 g  $CO_2$ .

$H.COOK + 2C_6H_4(OH)(OCH_3)$  (332.3). Ber. K 11.76, C 54.17.

Gef. » 12.68, 11.70, » 54.37.

### 2. Verbindung des Kaliumacetats mit Guajacol.

Aus einer Mischung von gleichen Volumen heiß gesättigter, alkoholischer Lösungen von Kaliumacetat und Guajacol scheiden sich beim Erkalten feine, glänzende, weiße Nadelchen der Verbindung aus.

0.7270 g Sbst.: 0.1790 g  $K_2SO_4$ . — 0.1314 g Sbst.: 0.2620 g  $CO_2$ .

$CH_3.COOK + 2C_6H_4(OH)(OCH_3)$  (346.4). Ber. K 11.28, C 55.42.

Gef. » 11.05, » 54.38.

### 3. Verbindung des Kaliumpropionats mit Guajacol.

Die Verbindung krystallisiert aus einer alkoholischen Lösung der Komponenten (1 Mol. des ersteren, 2 Mol. des letzteren) in großen,

gut ausgebildeten, schief abgeschnittenen Säulen von rechteckigem Querschnitt.

0.5294 g Sbst.: 0.1252 g  $K_2SO_4$ . — 0.1704 g Sbst.: 0.3518 g  $CO_2$ .  
 $C_9H_5.COOK + 2C_6H_4(OH)(OCH_3)$  (360.4). Ber. K 10.85, C 56.60.  
 Gef. » 10.61, » 56.31.

#### 4. Verbindung des Kaliumbutyrats mit Guajacol.

Aus alkoholischer Lösung von buttersaurem Kalium und Guajacol im molekularen Verhältnis 1 zu 2—3 krystallisiert das Salz in weißen, glänzenden Nadeln aus.

0.7820 g Sbst.: 0.1816 g  $K_2SO_4$ . — 0.1120 g Sbst.: 0.2364 g  $CO_2$ .  
 $C_8H_7.COOK + 2C_6H_4(OH)(OCH_3)$  (374.4). Ber. K 10.44, C 57.69.  
 Gef. » 10.42, » 57.57.

#### 5. Verbindung des Natriumacetats mit Guajacol.

Natriumacetat und Guajacol werden im molekularen Verhältnis 1:2 in absolutem Alkohol gelöst. Beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure scheiden sich deutlich begrenzte, glasklare, vierseitige, rechtwinklige Platten aus.

0.5206 g Sbst.: 0.1106 g  $Na_2SO_4$ . — 0.1322 g Sbst.: 0.2802 g  $CO_2$ .  
 $CH_3.COO Na + 2C_6H_4(OH)(OCH_3)$  (330.2). Ber. Na 6.96, C 58.15.  
 Gef. » 6.88, » 57.81.

#### 6. Verbindung des Kaliumacetats mit Eugenol.

Aus alkoholischen Lösungen von 1 Mol. Kaliumacetat und 3—6 Mol. Eugenol scheidet sich ein fein krystallinisches Pulver aus, das zuerst braun gefärbt ist, durch längeres Waschen mit Alkohol aber weiß wird.

0.5822 g Sbst.: 0.1184 g  $K_2SO_4$ . — 0.1626 g Sbst.: 0.3666 g  $CO_2$ .  
 $CH_3.COOK + 2C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OH)$  (426.4). Ber. K 9.17, C 61.91.  
 Gef. » 9.12, » 61.49.

### IV. Verbindungen der Kalium-(Natrium)-salze der niedrigen Fettsäuren mit Vanillin und Salicylaldehyd.

#### 1. Verbindung des Kaliumformiats mit Vanillin.

Diese Verbindung erhält man aus einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Kaliumformiat und 2 Mol. Vanillin in weißen, seiden-glänzenden, verfilzten Nadelchen, die stark nach Vanillin riechen. Man wäscht mit Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

0.6512 g Sbst.: 0.1520 g  $K_2SO_4$ . — 0.2926 g Sbst.: 0.0650 g  $K_2SO_4$ . —  
0.0962 g Sbst.: 0.1826 g  $CO_2$ .

$H.COOK + 2 C_6H_5(CHO)(OCH_3)(OH)$  (388.3). Ber. K 10.07, C 52.25.  
Gef. » 10.47, 9.97, » 51.77.

## 2. Verbindung des Kaliumacetats mit Vanillin.

Aus alkoholischen Lösungen von Kaliumacetat (1 Mol.) und Vanillin (2—3 Mol.) erhält man bei langsamer Verdunstung diese Verbindung in Form von kleinen, stark lichtbrechenden Krystallen von rhomboedrischem Habitus, die zu einer harten Kruste vereinigt sind.

0.7178 g Sbst.: 0.1976 g  $K_2SO_4$ . — 0.5828 g Sbst.: 0.1482 g  $K_2SO_4$ . —  
0.3610 g Sbst.: 0.0950 g  $K_2SO_4$ . — 0.6346 g Sbst.: 0.1694 g  $K_2SO_4$ . —  
0.1584 g Sbst.: 0.2978 g  $CO_2$ .

$2 CH_3.COOK + 3 C_6H_5(CHO)(OCH_3)(OH)$  (652.7).

Ber. K 11.98,

C 51.47.

Gef. » 12.35, 11.41, 11.80, 11.98, » 51.27.

## 3. Verbindung des Natriumacetats mit Vanillin.

Diese Verbindung scheidet sich aus alkoholischen Lösungen von Natriumacetat (1 Mol.) und Vanillin (2 Mol.) in feinen, zu strahligen Krystallkugeln aggregierten Nadelchen aus.

0.5490 g Sbst.: 0.0948 g  $Na_2SO_4$ . — 0.2130 g Sbst.: 0.4350 g  $CO_2$ .  
 $CH_3.COO Na + 2 C_6H_5(CHO)(OCH_3)(OH)$  (386.2). Ber. Na 5.97, C 55.93.  
Gef. » 5.59, » 55.70.

## 4. Verbindungen des Kaliumpropionats mit Vanillin.

a)  $C_2H_5.COOK + 1 C_6H_5(CHO)(OCH_3)(OH)$  (264.3).

Diese Verbindung krystallisiert aus einer konzentrierten, heißen, alkoholischen Lösung von 1 Mol. Kaliumpropionat und 2 Mol. Vanillin in dünnen, weißen, glänzenden Blättchen aus.

0.5722 g Sbst.: 0.1794 g  $K_2SO_4$ . — 0.5682 g Sbst.: 0.1866 g  $K_2SO_4$ . —  
0.5604 g Sbst.: 0.1848 g  $K_2SO_4$ .

Ber. K 14.80. Gef. K 14.1, 14.73, 14.80.

b)  $2 C_2H_5.COOK + 3 C_6H_5(CHO)(OCH_3)(OH)$  (680.7).

Diese Verbindung erhält man aus alkoholischen, nicht zu konzentrierten Lösungen von Kaliumpropionat und überschüssigem Vanillin (auf 1 Mol. des ersteren 4 Mol. des letzteren) beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in Form von hellgelben, körnigen Krystallen vom Aussehen des entsprechenden Kaliumacetat-Körpers (Nr. 2 s. o.). Aus der überstehenden Mutterlauge krystallisieren dann schnell und reichlich die weißen Blätter der vorigen Verbindung aus. Diese

Blätter sind spezifisch leichter als die körnige Verbindung und werden mit Alkohol abgeschwemmt.

0.5678 g Sbst.: 0.1392 g  $K_2SO_4$ . — 0.1122 g Sbst.: 0.2166 g  $CO_2$ .

Ber. K 11.49, C 52.90.

Gef. » 11.0, » 52.65.

#### 5. Verbindung von Kaliumbutyrat mit Vanillin.

Aus Lösungen von Kaliumbutyrat (1 Mol.) und Vanillin (2 Mol.) scheiden sich über Schwefelsäure gut ausgebildete, glänzende, stark lichtbrechende Prismen von rhombischem Querschnitt aus.

0.5178 g Sbst.: 0.1242 g  $K_2SO_4$ . — 0.1562 g Sbst.: 0.3084 g  $CO_2$ .

$2 C_3H_7.COOK + 3 C_6H_3(CHO)(OCH_3)(OH)$  (708.7). Ber. K 11.03, C 54.18

Gef. » 10.77, » 53.85.

#### 6. Verbindung des Kaliumacetats mit Salicylaldehyd.

Man versetzt eine heiße, gesättigte Lösung von Kaliumacetat in Alkohol mit Salicylaldehyd im Überschuß, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbt. Beim Erkalten scheiden sich feine, hellgelbe, glänzende Nadelchen in Menge ab. Man wäscht mit Alkohol.

0.6946 g Sbst.: 0.1962 g  $K_2SO_4$ . — 0.7810 g Sbst.: 0.2028 g  $K_2SO_4$ . —  
0.1364 g Sbst.: 0.2802 g  $CO_2$ .

$CH_3.COOK + 2 C_6H_4(CHO)(OH)$  (342.5). Ber. K 11.68, C 56.06.

Gef. » 12.68, 11.65, » 56.02.

#### 7. Verbindung des Kaliumpropionats mit Salicylaldehyd.

Man verfährt wie beim vorigen Salz. Hellgelbe Nadeln.

0.5222 g Sbst.: 0.1414 g  $K_2SO_4$ . — 0.5020 g Sbst.: 0.1218 g  $K_2SO_4$ . —  
0.3018 g Sbst.: 0.6312 g  $CO_2$ .

$C_2H_5.COOK + 2 C_6H_4(CHO)(OH)$  (356.5). Ber. K 10.97, C 57.22.

Gef. » 12.15, 10.89, » 57.04.

#### 8. Verbindung von Kaliumbutyrat mit Salicylaldehyd.

Man verfährt wie beim Acetat. Hellgelbe, seidenglänzende Nadelchen.

0.6834 g Sbst.: 0.1606 g  $K_2SO_4$ .

$C_3H_7.COOK + 2 C_6H_4(CHO)(OH)$  (370.6). Ber. K 10.55. Gef. K 10.55.

Tübingen, 20. September 1918.