

Fügte man zu dieser Lösung nun die auf die Natronlauge eingestellte Menge Salzsäure (n_{10}) ganz hinzu, so reagierte die Lösung stark sauer, und die Substanz ließ sich nicht mehr ausäthern oder durch Eindampfen unter vermindertem Druck isolieren. Sie war demnach durch die kurze Einwirkung der Natronlauge verändert; da sich in der Lösung keine Schwefelsäure nachweisen ließ, muß die Schwefelsäure halbseitig verseift sein.

Die Drehung des *d*-Glucose-5.6-dichlorhydrin-2.3-sulfats wurde in wäßriger Lösung bestimmt. Die Substanz zeigt langsame Mutarotation, die aber von einer tieferen Zersetzung begleitet ist, da schließlich deutliche Reaktion auf Schwefelsäure eintritt.

$[\alpha]_D^{17} = (-3.15^\circ \times 3.1619) / (0.1480 \times 1.0181) = -66.10^\circ$ (ca. $\frac{1}{4}$ Stde. nach dem Auflösen.)

Nach 75 Stdn. $[\alpha]_D^{17} = -45.47^\circ$, nach 242 Stdn. $= -11.54^\circ$, nach 292 Stdn. 11.09° . Die Messung wurde dann nicht weiter verfolgt.

Andere Bestimmungen der Anfangswerte ergaben:

$$[\alpha]_D^{20} = -67.96^\circ \text{ und } [\alpha]_D^{19} = -62.29^\circ.$$

171. Arthur Rosenheim und Iwan Baruttschisky: Über Wismut-brenzcatechinate.

(Eingegangen am 4. April 1925.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten unseres Laboratoriums über Komplexsalze des Wismuts von A. Rosenheim und W. Vogelsang¹⁾, sowie von Marta Ehrlich²⁾, in deren ersterer unter anderem zum ersten Male die neuerdings pharmazeutisch so viel verwendeten Tribismutyltartrate erhalten wurden, wurde das Studium innerkomplexer Salze des Wismuts vor längerer Zeit wieder aufgenommen. Hierbei ergab sich, daß alkalische Brenzcatechin-Lösungen Wismuthydroxyd und sogar Wismutcarbonat in außerordentlich großen Mengen mit tiefgelber Farbe — ein Zeichen der Komplexbindung des Wismuts — lösen, und daß aus diesen Laugen Komplexsalze von außerordentlicher Beständigkeit leicht zu erhalten sind, die in die Reihe der zuerst von Weinland und seinen Mitarbeitern vielfach dargestellten Brenzcatechinosäuren gehören.

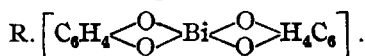
Die von uns bei der Untersuchung dieser Verbindungen gemachten vielfältigen Beobachtungen sollen ausführlich später im Zusammenhang mit der gesamten Untersuchung veröffentlicht werden; Beobachtungen von F. Feigl³⁾, der in zwei interessanten Arbeiten die Anwendung von Pyrogallol und Brenzcatechin zur analytischen Bestimmung des Antimons, sowie von Pyrogallol zur Bestimmung des Wismuts beschreibt, nötigen uns, schon jetzt auf den Stand unserer Untersuchungen hinzuweisen. Feigl findet, daß, während Pyrogallol mit dreiwertigem Antimon und dreiwertigem Wismut in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche krystallinische Niederschläge liefert, die zur quantitativen Bestimmung beider Metalle sehr geeignet sind, zwar auch das Antimon eine entsprechende Brenzcatechin-Verbindung bildet, vom Wismut aber nur wasserlösliche Alkalisalze einer Wismut-brenzcatechinosäure zu erhalten sind. Die weitere Untersuchung dieser Alkalisalze stellt er in Aussicht.

¹⁾ Z. a. Ch. 48, 205 [1906]. ²⁾ Dissertat., Berlin 1919.

³⁾ Fr. 64, 41 [1924], 65, 448 [1925].

Unsere Erfahrungen stimmen mit diesen Angaben vollständig überein, und es ist uns schon vor länger als $\frac{1}{2}$ Jahre gelungen, diese Wismut-brenzcatechinate in reiner Form darzustellen. Man erhält sie am besten, wenn man in alkalische Brenzcatechin-Lösungen, die man vor der Lufteinwirkung und der durch die Oxydation bewirkten Dunkelfärbung durch Einleiten von reinem Stickstoff schützt, unter dauerndem Sieden allmählich bis zur Sättigung Wismuthydroxyd oder Wismutcarbonat einträgt. Die erhaltenen tiefgelben Lösungen lassen nach der Filtration und evtl. nach Einengen die Alkalisalze in sehr charakteristischen Formen auskrystallisieren. Daß in diesen Verbindungen das Wismut stark komplex gebunden ist, wird, außer durch die Gelbfärbung, durch die Wasserlöslichkeit der Salze erwiesen. Sie lassen sich demgemäß unzersetzt umkrystallisieren und man kann aus ihren Lösungen durch doppelte Umsetzung zahlreiche Metallsalze erhalten. Die wäßrigen Lösungen sind verhältnismäßig lange haltbar; der Luft ausgesetzt, tritt aber allmählich eine Oxydation des Brenzcatechins ein, und es scheiden sich dunkel gefärbte, wismut-haltige Niederschläge ab.

Die sämtlichen erhaltenen Verbindungen sind Salze einer Wismut-dibrenzcatechinsäure und entsprechen mithin der Formel:



Manche der Verbindungen enthalten außer Krystallwasser noch Krystall-Brenzcatechin angelagert, wie es ja in zahlreichen ähnlichen Fällen nachgewiesen ist.

Bei der Analyse dieser Verbindungen wurde das Wismut durch Schwefelwasserstoff als Sulfid zur Abscheidung gebracht und gewogen, und Kohlenstoff und Wasserstoff durch Elementaranalyse oder der Kohlenstoff allein durch Oxydation mit Chromschwefelsäure bestimmt. Beschrieben seien vorläufig die folgenden Verbindungen:

Ammoniumsalze: Aus einer mit Wismutcarbonat abgesättigten ammoniakalischen Brenzcatechin-Lösung krystallisiert das Salz in eigelben, langen Prismen der Zusammensetzung: $(NH_4)[Bi(C_6H_4O_2)_2]$, $C_6H_4(OH)_2 + H_2O$.

$C_{18}H_{20}O_7NBi$. Ber. Bi 36.6, C 37.83, N 2.5. Gef. Bi 36.2, 36.3, C 37.97, N 2.91, 3.02.

Aus einer Lösung von Ammonium-brenzcatechinat, die lange Zeit mit einem Überschuß von Wismutcarbonat stark gekocht war, wurde das Ammoniumsalz $(NH_4)[Bi(C_6H_4O_2)_2]$ in hellgelben Nadeln, frei von Krystall-Brenzcatechin erhalten.

$C_{18}H_{11}O_4NBi$. Ber. Bi 47.18, C 32.51, N 3.16. Gef. Bi 47.3, C 32.82, 32.84, N 3.4.

Kaliumsalz, $K[Bi(C_6H_4O_2)_2]$, $C_6H_4(OH)_2$: Aus einer Lösung von Brenzcatechin und Kaliumcarbonat durch Absättigung mit Wismutcarbonat in feinen, hellgelben Kryställchen.

$C_{18}H_{14}O_6KBi$. Ber. Bi 36.41, K 6.81, C 37.63, H 2.46.
Gef. „ 36.29, „ 7.1, „ 37.5, 37.3, „ 2.23, 2.7.

Natriumsalz, $Na[Bi(C_6H_4O_2)_2] + H_2O$: In hellgelben, mikroskopischen Kryställchen.

$C_{12}H_{10}O_5NaBi$. Ber. Bi 44.85, Na 4.94, C 30.9.
Gef. „ 45.02, 45.13, „ 5.2, 5.36, „ 30.64, 30.51.

Bariumsalz, $Ba[Bi(C_6H_4O_2)_2]_2 + 2H_2O$: Erhalten durch doppelte Umsetzung der Lösungen der Alkalisalze mit Bariumchlorid als schweres, gelbes Krystallpulver.

$C_{24}H_{20}O_{10}BaBi_2$. Ber. Bi 40.86, Ba 13.43, C 28.35,
Gef. „ 41.08, 40.60, „ 13.5, 13.83, „ 28.3, 27.8.

Pyridiniumsalz, $C_5H_9N[Bi(C_6H_4O_2)_2]$: Durch Umsetzung mit Pyridiniumchlorid in feinen, hellgelben Krystallnadeln.

$C_{17}H_{14}O_4NBi$. Ber. Bi 41.38, C 40.40, N 2.77. Gef. Bi 41.7, 41.5, C 39.88, 39.79, N 2.31.

Ebenso wie das Brenzcatechin verhalten sich mehrere andere Derivate desselben in alkalischer Lösung gegen Wismutsalze, und es entstehen auch hier gut krystallisierte Verbindungen, über deren Eigenschaften später berichtet werden soll.

Wie zu erwarten war, bilden die anderen dreiwertigen, dem Wismut nahestehenden Metalle, nämlich das Antimon und das Arsen, ganz ähnliche Brenzcatechinate, die in ihrer Beständigkeit noch besonderes Interesse haben, da Weinland und seine Mitarbeiter⁴⁾ schon vor längerer Zeit ebenfalls sehr beständige Brenzcatechinosäuren des fünfwertigen Antimons und Arsens beschrieben haben.

Während in saurer Lösung bei Einwirkung von Antimonsalzen auf Brenzcatechin das von Feigl beschriebene basische Antimonyl-brenzcatechinat ($C_6H_4O_2$)SbOH sich bildet, werden aus alkalischen Lösungen von Brenzcatechin durch Einwirkung von Sb_2O_3 sehr beständige Salze einer Antimon-dibrenzcatechinsäure erhalten. Hr. Walter Bulgrin hat zahlreiche derartige Verbindungen hergestellt, die in weißen, klar in Wasser löslichen Krystallen sich abscheiden. Angeführt sei vorläufig nur das Ammoniumsalz, $NH_4[Sb(C_6H_4O_2)_2]$.

$C_{12}H_{12}O_4NSb$. Ber. Sb 34.2, (NH_4) 5.1, C 40.4, H 3.4.
Gef. „ 33.9, „ 5.30, „ 40.26, „ 3.7.

Die anderen hier erhaltenen Verbindungen sollen später an anderer Stelle beschrieben werden.

Das dreiwertige Arsen bildet, wie Hr. Willi Plato gefunden hat, zum Unterschied vom dreiwertigen Antimon in wäßriger Lösung mit Brenzcatechin eine außerordentlich beständige Arsen-dibrenzcatechinsäure der Formel: $H[As(C_6H_4O_2)_2] + 4H_2O$, deren Wasserstoff-ionen-Konzentration gemessen werden konnte, und die sich als viel stärker erwies als arsenige Säure. Für die Entstehung dieser Verbindung sprach schon die außerordentliche Löslichkeitszunahme von Arsentrioxyd in wäßrigen Brenzcatechin-Lösungen. Es ließen sich durch Behandlung dieser Säure mit Basen und Metallcarbonaten zahlreiche gut krystallisierte Salze derselben darstellen, über deren Eigenschaften ebenfalls später berichtet werden soll.

Berlin N., Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

⁴⁾ B. 52, 1316 [1919], 53, 1358 [1920]