

Eine größere Zahl neuer Versuche mit vielfach variierten Neutralsalzsäuren sowie den verschiedensten Mischungsverhältnissen von Kohlensäure und Natronlauge ließ keine Beschleunigung, sondern im Gegenteil eine mäßige Verlangsamung der Reaktion erkennen. Der Grund des Widerspruches ist noch unaufgeklärt. In Anbetracht der großen Zahl neuer Versuche ist bei den früheren ein störender Einfluß unbekannter Art anzunehmen. Eingehendere Mitteilung wird gemacht werden, wenn die Ergebnisse der genaueren Untersuchung der ganzen Reaktion vorliegen werden.

Auch die Abhängigkeit der Reaktion von der Art des Lösungsmittels wird untersucht; namentlich alkoholische Lösungen werden berücksichtigt werden. Wegen der erheblichen Löslichkeit des Kohlendioxyds in Alkoholen und anderen organischen Lösungsmitteln liegen hier die Verhältnisse recht günstig.

Meiner Assistentin, Frl. E. Möller, danke ich für ihre eifrige Hilfe bei den vorstehenden Versuchen.

Marburg a. L.

**104. R. F. Weinland und Karl Binder: Über Eisen-Verbindungen der Phenole. IV.  
Über einige komplizierter zusammengesetzte Eisen-Brenzcatechin-Verbindungen.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. März 1913.)

I. In der zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> über violette Eisen-Brenzcatechin-Verbindungen hatten wir nebenbei erwähnt<sup>2)</sup>, daß aus Ferriacetat und Brenzcatechin ein Körper erhalten werden kann, der sich in Wasser mit grüner Farbe löst, und welchem wir auf Grund der Bestimmung des Eisens und des Kohlenstoffs vorläufig die Formel  $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_4(\text{OH}) + 7\text{H}_2\text{O}$  zuerteilen.

Er bildet ein dunkelblaues, äußerst feines Pulver, unter dem Mikroskop läßt sich keine Krystallform erkennen. Wir haben diese Verbindung genauer untersucht und hierbei fürs erste festgestellt, daß sie außer Brenzcatechin auch Essigsäure enthält. Diese verflüchtigt sich schon beim schwachen Erhitzen der Verbindung und verrät sich durch ihren Geruch. Sodann gibt der Körper die Kakodyl-Reaktion. Die quantitative Bestimmung der Essigsäure neben dem

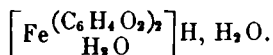
<sup>1)</sup> B. 45, 1113 [1912].

<sup>2)</sup> l. c. S. 1117.

Brenzcatechin läßt sich durch Destillation im Wasserdampfstrom aus schwefelsaurer Lösung ausführen, da hierbei, wie wir uns durch blinde Versuche überzeugten, nur sehr wenig Brenzcatechin mit übergeht. Andererseits läßt sich das Brenzcatechin in der Verbindung auf Grund der Tatsache bestimmen, daß wo immer dreiwertiges Eisen, Brenzcatechin und überschüssige Kalilauge zusammentreffen, Salze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure<sup>1)</sup>,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$ , gebildet werden.

Sind demgemäß in der zu analysierenden Substanz weniger als 3 Mol. Brenzcatechin auf 1 Atom Eisen vorhanden, so wird bei der Behandlung mit überschüssiger Kalilauge so viel Eisen gelöst werden, als das vorhandene Brenzcatechin in Tribrenzcatechin-ferrisäure überzuführen vermag. Aus der Menge des ungelöst bleibenden Eisenhydroxydes im Vergleich zum Gesamteisen läßt sich das Brenzcatechin berechnen. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß in dem sich grün lösenden Körper Eisen, Brenzcatechin und Essigsäure sich verhalten wie 1:1:1. Über die Konstitution dieser Verbindung läßt sich auf Grund folgender Überlegungen eine Vorstellung gewinnen.

Die Verbindung entsteht bei der Einwirkung einer nicht zu großen Menge Brenzcatechin auf Ferriacetat; nimmt man jedoch wenigstens 4-mal so viel Brenzcatechin auf dieselbe Menge Ferriacetat, so erhält man die in der 2. Mitteilung beschriebene violette Dibrenzcatechin-ferrisäure,

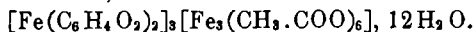


Hieraus geht hervor, daß Brenzcatechin auf Ferriacetat so einwirkt, daß diese violette Säure entsteht. Man wird sie daher auch in der fraglichen Verbindung anzunehmen haben. Andererseits bildet das Eisen mit Essigsäure eine komplexe Base der Zusammensetzung  $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{OH})_3$ , die Hexaacetato-triferri-Base<sup>2)</sup>, und zwar stellen die krystallisierten Ferriacetate Acetate dieser Base vor. Wenn daher Brenzcatechin bei der Einwirkung auf Ferriacetat einen Teil dieses Komplexes zersetzt hat unter Bildung der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure, so kann der unzersetzte Teil mit eben dieser Säure ein Salz bilden, und wenn ein solches unter den bestehenden Verhältnissen schwer löslich ist, so scheidet es sich aus. Wir möchten daher annehmen, daß in dem sich grün lösenden Körper die Essigsäure als Hexaacetato-triferri-Base vorhanden ist. Man hat also als Komponenten des Körpers einerseits Dibrenzcatechin-

<sup>1)</sup> B. 45, 148 [1912].

<sup>2)</sup> B. 42, 3881 [1909]; Z. a. Ch. 66, 157; 67, 250 [1910].

ferrisäure und andererseits Hexaacetato-triferri-Base, und es ist das einfachste, ihn als Salz dieser beiden Komplexe anzusehen. Da nicht weniger als 1 Mol. Hexaacetato-triferri-Base und entsprechend nicht weniger als 6 Essigsäure-Reste in der Verbindung enthalten sein können, müssen darin, insofern auf 1 Atom Eisen 1 Brenzcatechin- und 1 Essigsäure-Rest kommen (s. o. S. 875), auch 6 Eisen-Atome und 6 Brenzcatechin-Reste vorhanden sein. Hiernach ist der Körper ein Salz von 1 Mol. Hexaacetato-triferri-Base mit 3 Mol. Dibrenzcatechin-ferrisäure,



Er ist das neutrale Salz dieser dreisäurigen Base. Dafür, daß diese Verbindung so konstituiert ist, spricht auch, daß die violette Lösung eines Alkalisalzes der Dibrenzcatechin-ferrisäure auf Zusatz einer roten Ferriacetat-Lösung grün wird. Des weiteren erhält man eine grüne Lösung auf Zusatz von wenig Brenzcatechin zu einer Ferriacetat-Lösung; setzt man mehr Brenzcatechin hinzu, so wird die Lösung violett. Dies erklärt sich am einfachsten so, daß wenig Brenzcatechin nur einen Teil des Ferriacetats unter Bildung der violetten Säure zersetzt, so daß diese mit dem noch vorhandenen Ferriacetat sich zu dem grünlöslichen Körper verbinden kann. Mehr Brenzcatechin zersetzt dagegen das gesamte Ferriacetat unter ausschließlicher Bildung der violetten Säure. Fügt man ferner zur grünen Lösung der Verbindung Natriumacetat, so wird sie violett. Auch hieraus geht hervor, daß die violette Säure in ihr enthalten ist, da sowohl jene selbst als auch ihre Alkalisalze violett sind. Die grüne Lösung wird sogar schon auf Zusatz des Tübinger Leitungswassers violett, indem sich infolge des Calciumbicarbonat-Gehaltes desselben das Calciumsalz der violetten Säure bildet<sup>1)</sup>.

Die grüne Farbe kommt hiernach dadurch zustande, daß die violette Säure sich mit einem Ferrikomplex basischer Natur verbunden hat. Man kann hieraus schließen, daß auch die gewöhnliche grüne Brenzcatechin-Eisenchlorid-Reaktion auf der Bildung eines Salzes der violetten Säure mit einem Eisen-chloro-Komplex, wie er in den Eisenchlorid-Lösungen enthalten ist<sup>2)</sup>, beruht, und daß überhaupt

<sup>1)</sup> Desgleichen bekommt man, wenn man bei der Anstellung der gewöhnlichen Brenzcatechin-Eisenchlorid-Reaktion statt destillierten Wassers ein Calciumbicarbonat haltiges Wasser, wie es das Tübinger Leitungswasser ist, benützt, statt der grünen Färbung eine Violett färbung, und nur an den Stellen, wo das Eisenchlorid zunächst in höherer Konzentration ist, tritt vorübergehend Grünfärbung auf. Nach Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid entsteht bleibende Grünfärbung.

<sup>2)</sup> z. B.  $\left[ \text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ 5 \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] -$  oder  $\left[ \text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ 4 \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] -$

die durch Ferrisalze in Brenzcatechin-Lösungen erzeugte Grünfärbung auf die Bildung von Salzen der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure mit Ferrikomplexen, die Basen vorstellen, zurückzuführen ist. Allerdings ist es uns trotz vieler Versuche nicht gelungen, aus den grünen Brenzcatechin-Ferrichlorid-Lösungen eine derartige Verbindung zu isolieren. Dies rührt daher, daß 1. keine dieser Verbindungen schwer löslich ist und daß 2. aus konzentrierten Lösungen unter teilweiser Reduktion des Eisenchlorids die Abscheidung blauschwarzer, pulverförmiger Körper<sup>1)</sup> stattfindet, die in Wasser unlöslich sind und sich in Kalilauge nicht mehr mit roter Farbe lösen. Dies tun aber alle bis jetzt von uns beobachteten Körper, welche Brenzcatechin und Eisen enthalten.

Die grüne Farbe, welche diesen Salzen der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure mit gelbroten Ferri-Komplexen zukommt, scheint keine Mischfarbe der Komponenten zu sein, denn die in planparallelen Trögen hintereinander geschalteten Lösungen der violetten Säure und des gelbroten Ferriacetates in wechselnder Konzentration zeigen bei der Durchsicht keine grüne Farbe. Das Zustandekommen einer neuen Farbe bei einer Salzbildung zwischen Komplexen findet man z. B. auch beim Berlinerblau.

Es muß indessen zugegeben werden, daß der im Wasser sich grün lösende Körper schon beim Lösungsvorgang eine Zersetzung erleiden könnte, so daß die Grünfärbung durch die Bildung anderer, bis jetzt unbekannter Komplexe zustande kommt. Wir haben uns bei der Erklärung dieser Grünfärbung im Vorstehenden an die bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesenen Komplexe gehalten.

II. In der 2. Mitteilung<sup>2)</sup> hatten wir angegeben, daß man die violette Dibrenzcatechin-ferrisäure durch Einwirkung von Brenzcatechin auf Ferriacetat unter Zusatz von Natriumacetat ( $\text{Fe}:\text{Brenzcatechin}:\text{CH}_3\cdot\text{COONa}, 3\text{H}_2\text{O} = 1:3.5:1$ ) erhält. Wie oben S. 875 schon erwähnt, bekommt man diese Säure auch ohne den Zusatz des Natriumacetats bei der Einwirkung von Brenzcatechin auf Ferriacetat, wenn man so viel Brenzcatechin nimmt, daß alles Ferriacetat zersetzt wird und der grün sich lösende Körper sich nicht mehr bilden kann. Hierfür genügen 4 Mol. Brenzcatechin auf 1 Atom Eisen (siehe im experimentellen Teil).

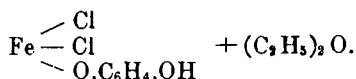
III. In der Absicht, andere Komplexe zwischen Eisen und Brenzcatechin als die bisher beobachteten aufzufinden oder vielleicht auch einen zweiten Repräsentanten vom Typus des oben beschriebenen, sich grün lösenden Körpers zu erhalten, haben wir

<sup>1)</sup> B. 45, 151 [1912] unten.    <sup>2)</sup> B. 45, 1115 [1912].

sodann nicht wie bisher in wäßriger Lösung, sondern in organischen Lösungsmitteln gearbeitet. Dies läßt sich ausführen, da Eisenchlorid in zahlreichen organischen Flüssigkeiten löslich ist. Wir haben auf diese Weise drei Verbindungen erhalten.

a) Die erste entsteht aus wasserfreiem Eisenchlorid und Brenzcatechin in ätherischer Lösung. Unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen scheidet sich aus der roten ätherischen Lösung ein krystallisierter, braunschwarzer Körper ab, der abgenutscht, mit absolutem Äther gewaschen und hierauf ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht werden muß, da er an der Luft durch deren Feuchtigkeit mit größter Geschwindigkeit zersetzt wird.

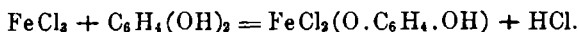
Unter dem Mikroskop erscheint er in Form von rot durchscheinenden Blättchen von rhombischem Umriss, die fast stets aggregiert sind. Die Verbindung enthält auf 1 Atom Eisen 2 Atome Chlor, 1 Brenzcatechin-Rest und 1 Mol. Äther. Man formuliert sie am einfachsten als eine Dichloro-brenzcatechin-ferrisäure,



Die Verbindung stellt hiernach eine Säure vor. Sie ist dem in der 3. Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebenen Dichloro-guajacol-ferri-Körper  $\text{FeCl}_2(\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3)$

an die Seite zu stellen, der ebenfalls aus ätherischer Lösung erhalten wird.

Ihre Bildung aus wasserfreiem Eisenchlorid und Brenzcatechin verläuft nach folgender Gleichung:

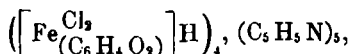


Diese Säure ist das erste Einwirkungsprodukt von Brenzcatechin auf Eisenchlorid. Ob der Äther mit der Säure ein Oxoniumsalz bildet, oder ob er in der Koordinationssphäre an das Eisen gebunden ist, läßt sich nicht entscheiden. Wie oben schon erwähnt, ist der Körper gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlich; beim Liegen an der Luft wird er rasch bläulich, gibt Salzsäuregas und Äther ab und wird allmählich feucht. Nach einiger Zeit hört die Salzsäure-Abspaltung auf, die Substanz wird wieder trocken, und zuletzt erhält man ein Gemenge eines schwarzen, pulverförmigen Körpers mit farblosen, glänzenden Krystallen von Brenzcatechin.

b) Nimmt man als Lösungsmittel statt Äther Acetophenon, so erhält man aus wasserfreiem Eisenchlorid und Brenzcatechin

<sup>1)</sup> B. 43, 2500 [1912].

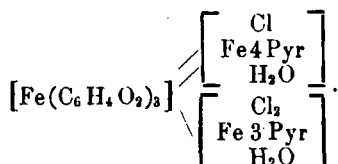
allein keinen Körper, fügt man aber Pyridin hinzu, so scheidet sich bei bestimmten Mengenverhältnissen (s. im experimentellen Teil) ein dunkel-schwarzblauer, krystallisierter Körper ab, welcher Eisen, Chlor, Brenzcatechin und Pyridin enthält, und zwar im Verhältnis 4:8:4:5. Über seine Konstitution vermögen wir bis jetzt nichts weiter auszusagen, als daß eine der einfachsten Annahmen darüber die ist, daß er das anomale Pyridinsalz der unter a) (S. 878) beschriebenen Dichloro-brenzcatechin-ferrisäure vorstellt:



da Eisen, Chlor und Brenzcatechin in der Verbindung im selben Verhältnis stehen wie in jener Säure.

c) Die dritte Verbindung erhielten wir aus Lösungen von wasserfreiem Eisenchlorid und Brenzcatechin in Pyridin.

Sie bildet ein dunkelschwarzblaues, glänzendes Krystallpulver. Eisen, Chlor, Brenzcatechin und Pyridin stehen darin im Verhältnis von 3:3:3:7. Dieser Körper ist vielleicht so konstituiert, daß als Anion die rote Tribrenzcatechin-ferrisäure fungiert, im Kation dagegen komplexe Chloro-aquo-pyridin-ferri-Basen sich befinden, wie es durch folgende Formel veranschaulicht wird:



Derartige, Chloro-Pyridin-Eisen-Basen bilden sich, wie wir gefunden haben, bei der Einwirkung von Pyridin auf Eisenchlorid in nicht wäßriger Lösung. Wir werden hierüber später berichten.

Wie man sieht, haben diese Versuche in organischen Lösungsmitteln zwar zur Auffindung einer neuen Säure, der Dichloro-brenzcatechin-ferrisäure, geführt, aber zur Klärung der Ursache der grünen Farbe, welche Eisenchlorid mit Brenzcatechin gibt, nichts beigetragen.

IV. Wir möchten an dieser Stelle noch einen Nachtrag über das Verhalten des Wassers einiger Alkalisalze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure und der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure bringen.

Das Kaliumsalz der violetten Säure enthält 1 Mol. Wasser. Dieses entweicht nicht, wie wir schon in der zweiten Abhandlung<sup>1)</sup> mitteilten, im Vakuum über Schwefelsäure im Laufe von vier Wochen.

<sup>1)</sup> B. 45, 1121 [1912].

Wir haben diesen Versuch nunmehr 6 Monate lang fortgesetzt und auch in dieser Zeit keinen Wasserverlust konstatieren können. Das Wasser sitzt hiernach sehr fest in diesem Salze.

Über das Verhalten des Wassers in den Salzen der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure hatten wir früher keine Versuche gemacht. Nunmehr haben wir das Kaliumsalz mit  $2\text{H}_2\text{O}$  und das Natriumsalz mit  $9\text{H}_2\text{O}$  6 Monate lang im Vakuum über Schwefelsäure liegen lassen und hierbei konstatiert, daß das erstere fast kein Wasser abgibt, das letztere dagegen 8 Moleküle.

Die roten Salze verlieren demnach unter diesen Umständen nicht das gesamte Wasser, sondern es bleibt, wie bei den violetten, wenigstens 1 Mol. Wasser zurück. Bei den violetten Salzen hatten wir dieses Wasser als einen Bestandteil des komplexen Anions betrachtet, und man müßte dementsprechend auch dem Anion der roten Säure 1 Mol. Wasser zuschreiben. Indessen werden erst weitere Untersuchungen zu zeigen haben, ob das Wasser in der Tat dem Anion zuzurechnen ist.

#### Experimenteller Teil.

1. Salz der Hexaacetato-triferri-Base mit der Dibrenzcatechin-ferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]_3 [\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]_2, 12\text{H}_2\text{O}$ .

Wir erhielten dieses Salz aus Lösungen, welche Brenzcatechin und Ferriacetat in den Verhältnissen Brenzcatechin : Eisen = 0.5 : 1, 0.75 : 1 und 1 : 1 enthielten.

a) Brenzcatechin : Eisen = 0.5 : 1. Man löst 22 g Ferriacetat<sup>1)</sup> in 70 ccm Wasser<sup>2)</sup>, filtriert und fügt eine Lösung von 5.5 g Brenzcatechin in 12 ccm Wasser hinzu.

b) Brenzcatechin : Eisen = 0.75 : 1. Man löst 11 g Ferriacetat in 35 ccm Wasser, filtriert und fügt eine Lösung von 4.1 g Brenzcatechin in 9 ccm Wasser hinzu.

c) Brenzcatechin : Eisen = 1 : 1. Man löst 8.8 g Ferriacetat in 28 g Wasser, filtriert und fügt eine Lösung von 4.4 g Brenzcatechin in 10 ccm Wasser hinzu.

Bei allen Darstellungen scheidet sich das Salz sogleich als pulveriger Niederschlag ab. Man saugt es ab, wäscht mit Alkohol, preßt auf Ton ab, läßt an der Luft trocknen und legt es 10 Minuten über Schwefelsäure.

Dunkelblaues Pulver, ohne erkennbare Krystallform unter dem Mikroskop. Das Salz gibt bei vorsichtigem Erhitzen Essigsäure ab.

<sup>1)</sup>  $\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1325); s. Z. a. Ch. 67, 250 [1910].

<sup>2)</sup> Das Ferriacetat muß bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden, was, da es in kaltem Wasser nur langsam löslich ist, einige Tage erfordert.

Es ist in Wasser wenig löslich mit tiefgrüner Farbe. In Natriumacetatlösung löst es sich violett (vergl. oben S. 876). Mit derselben Farbe löst es sich in Alkohol.

a) 0.3420 g Sbst.: 0.1048 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1532 g Sbst.: 0.2060 g  $\text{CO}_2$ , 0.0513 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.9764 g Sbst.: 20.5 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH (mit Korrektur)<sup>1)</sup>. — 0.4076 g Sbst.: 0.0860 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (indirekte Brenzcatechin-Bestimmung)<sup>2)</sup>. — 0.3730 g Sbst.: 0.1235 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1611 g Sbst.: 0.2242 g  $\text{CO}_2$ , 0.0638 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

b) 0.1772 g Sbst.: 0.0518 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1655 g Sbst.: 0.2181 g  $\text{CO}_2$ , 0.0669 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Die Essigsäure wurde mittels Wasserdampfstroms aus schwefelsaurer Lösung herausdestilliert und mit  $\frac{1}{5}$ -n. Lauge titriert (s. Z. a. Ch. 75, 331 [1912]). Hierbei mußte eine Korrektur angebracht werden, da auch Brenzcatechin unter diesen Umständen in geringer Menge flüchtig ist. Zur Ermittlung des Wertes dieser Korrektur wurden 0.6045 g der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure unter denselben Bedingungen und ebenso lange der Wasserdampfdestillation unterworfen und hierbei zur Neutralisation des Destillates 1.09 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge verbraucht (Indicator: 10 Tropfen Phenolphthalein-Lösung). Hiernach verbraucht 1 Mol der Säure (309.0) 557 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Lauge und 1 Mol des obigen Salzes, welches 3 Mol der violetten Säure enthält 1671 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge. Somit beträgt im obigen Falle die Korrektur 1.05 ccm.

<sup>2)</sup> Wie oben S. 875 ausgeführt wurde, kann man das Brenzcatechin in dieser Verbindung sowie in der violetten Säure und deren Salzen (s. unten S. 882 unter 2.) annähernd so bestimmen, daß man die Menge des Eisenshydroxyds ermittelt, welche bei der Behandlung der Verbindung mit Kalilauge abgeschieden wird. Man übergießt die feingepulverte Substanz mit 15 ccm 15-prozentiger Kalilauge, läßt bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen, verdünnt mit etwa 100 ccm Wasser, filtriert die tiefrote Lösung ab, wäscht das abgeschiedene Hydroxyd, welches häufig durch geringe Mengen eines schwarzen Körpers verunreinigt ist, mit heißem Wasser aus, löst es in heißer verdünnter Salzsäure auf dem Filter und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser nach. Die so erhaltene Lösung erhitzt man mit etwas Salpetersäure, fällt sodann mit Ammoniak usw. Zieht man das so erhaltene Eisen vom Gesamteisen ab, so erhält man diejenige Menge Eisen, welche mit dem vorhandenen Brenzcatechin die rote Säure gebildet hat; 1 Atom dieses Eisens entspricht 3 Molekülen Brenzcatechin. Eine auf diese Weise ausgeführte Bestimmung des Brenzcatechins im neutralen Kaliumsalz der violetten Säure zeigte, daß das Verfahren, obgleich es nur annähernde Werte gibt, für den vorliegenden Zweck genügt:

0.4902 g Sbst. lieferten 0.0428 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 6.11\%$  Fe. Gesamteisen sind 16.98% vorhanden. Hiernach haben  $16.98 - 6.11 = 10.87\%$  Fe mit dem Brenzcatechin reagiert, was 63.0%  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  entspricht. Berechnet sind 65.6%  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ .



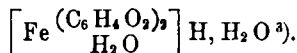
c) 0.2880 g Sbst.: 0.0890 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.4988 g Sbst.: 0.1562 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 1.0048 g Sbst.: 19.3 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH (mit Korrektur). — 0.3890 g Sbst.: 0.0854 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.7512 g Sbst.: 0.2312 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.8842 g Sbst.: 16.7 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH (mit Korrektur). — 0.3668 g Sbst.: 0.1200 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1662 g Sbst.: 0.2350 g  $\text{CO}_2$ , 0.0578 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Fe}_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_6(\text{CH}_3.\text{COO})_6, 12 \text{ H}_2\text{O}$  (1553.8).

Ber. Fe 21.58, C 37.07, H 4.28,  $\text{CH}_3.\text{COO}$  22.79,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  41.72.

Gef. a)	» 21.44,	» 36.67,	» 3.75,	» 24.8,	» 38.7,
	» 23.16 <sup>1)</sup> ,	» 37.95,	» 4.43,	» —	» —
» b)	» 20.45 <sup>2)</sup> ,	» 35.94,	» 4.52,	» —	» —
» c)	» 21.62,	» —	» —	» —	» —
»	» 21.91,	» —	» —	» 22.7,	» 38.0.
»	» 21.53,	» —	» —	» 22.3,	» —
»	» 22.89 <sup>1)</sup> ,	» 38.56,	» 3.89,	» —	» —

## 2. Violette Dibrenzcatechin-ferrisäure,



Man löst 11 g Brenzcatechin in 25 ccm Wasser und fügt hierzu eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von 5.5 g Ferriacetat in 20 ccm Wasser (Brenzcatechin : Fe = 4 : 1). Die Abscheidung der Säure beginnt sogleich. Nach 2 Tagen filtriert man ab, wäscht mit Alkohol solange, bis dieser farblos abläuft und trocknet über Schwefelsäure.

Die Säure bildet so dargestellt ein violett-schwarzes Pulver, unter dem Mikroskop kleine zu dichten Büscheln aggregierte Stäbchen.

0.2928 g Sbst.: 0.0750 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1664 g Sbst.: 0.2780 g  $\text{CO}_2$ , 0.0583 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.5033 g Sbst.: 0.1272 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.3100 g Sbst.: 0.0790 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1638 g Sbst.: 0.2702 g  $\text{CO}_2$ , 0.0638 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.5106 g Sbst.: 0.0482 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (indirekte Brenzcatechin-Bestimmung)<sup>4)</sup>. — 0.4140 g Sbst.: 0.1078 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.6013 g Sbst.: 0.1527 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.0990 g Sbst.: 0.1654 g  $\text{CO}_2$ , 0.0390 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{H}, 2 \text{ H}_2\text{O}$  (309.0).

Ber. Fe	18.08,	C	46.60,	H	4.24,	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	69.9.
Gef. »	17.92, 17.68, 17.83,	»	45.56, 45.0,	»	3.92, 4.36,	»	65.1.
»	» 18.22, 17.77,	»	45.57,	»	4.41,	»	—

<sup>1)</sup> Die höheren Werte dieser Analysen stammen von einem etwas verwitterten Salz.

<sup>2)</sup> Dieses Salz war nicht wie die anderen mit Alkohol, sondern mit Aceton gewaschen worden; es enthielt noch etwas Feuchtigkeit.

<sup>3)</sup> Vergl. oben S. 877, sowie B. 45, 1118 [1912].

<sup>4)</sup> Siehe oben unter 1, S. 881, Anm. 2.

### 3. Dichloro-brenzcatechin-ferrisäure, $\text{FeCl}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

Man löst 12.2 g wasserfreies Eisenchlorid in 100 ccm Äther und fügt eine Lösung von 2.75 g Brenzcatechin in 10 ccm Äther hinzu ( $\text{FeCl}_3$  : Brenzcatechin = 3:1). Die Abscheidung der Säure beginnt sogleich. Nach etwa 1 Stunde saugt man die Krystalle rasch ab, wäscht sie kurz mit absolutem Äther und bringt sie sogleich ins Vakuum über Schwefelsäure. Die Säure soll bei ihrer Trennung von der roten Mutterlauge möglichst wenig mit der Luft in Berührung kommen, da sie durch den Wasserdampf derselben sehr rasch zersetzt wird (s. oben S. 878 und 879).

Aussehen und Krystallform s. oben S. 878. Die Säure löst sich in Alkohol reichlich mit blauer Farbe, in Äther ist sie schwer löslich, dagegen wird sie von brenzcatechinhaltigem Äther mit violetter Farbe gelöst.

0.4288 g Sbst.: 0.1172 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  <sup>1)</sup>. — 0.2352 g Sbst.: 0.2172 g  $\text{AgCl}$  <sup>2)</sup>.  
 — 0.2568 g Sbst.: 0.0691 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.3348 g Sbst.: 0.3118 g  $\text{AgCl}$ . —  
 0.1508 g Sbst.: 0.2004 g  $\text{CO}_2$ , 0.0609 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4378 g Sbst.: 0.1141 g  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.3107 g Sbst.: 0.2966 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1490 g Sbst.: 0.1854 g  $\text{CO}_2$ ,  
 0.0578 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1376 g Sbst.: 0.1716 g  $\text{CO}_2$ , 0.0653 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1470 g  
 Sbst.: 0.1973 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{FeCl}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (309.9).

Ber. Fe 18.03, Cl 22.88,  
 Gef. » 19.12, 18.82, 18.23, » 22.83, 23.03, 23.60,  
 Ber. C 38.72, H 4.88.  
 Gef. » 36.2 <sup>3)</sup>, 33.9, 34.0, 36.6, » 4.52, 4.34, 5.3.

### 4. Anomales Pyridinsalz der Dichloro-brenzcatechin- ferrisäure, $\left( \left[ \text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2) \end{smallmatrix} \right] \text{H} \right)_2, (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ .

Man löst 3.2 g wasserfreies Eisenchlorid in 14 ccm Acetophenon unter Erwärmen, fügt eine Lösung von 8.8 g Brenzcatechin in 10 ccm Acetophenon hinzu und sodann 6 ccm Pyridin (Eisen : Brenzcatechin :

<sup>1)</sup> Zur Bestimmung des Eisens in diesem und den folgenden Körpern verdampft man in einer Platinschale mit 30—40 Tropfen Schwefelsäure von 25 % zunächst auf dem Wasserbade und sodann vorsichtig auf freiem Feuer, glüht den Rückstand, löst ihn in konzentrierter Salzsäure auf, fällt mit Ammoniak usw.

<sup>2)</sup> Die Chlorbestimmungen in diesen Körpern wurden ausgeführt, wie es B. 45, 2502 [1912] Anm. 3 beschrieben ist.

<sup>3)</sup> Dieser und die folgenden Werte für C sind wesentlich kleiner als der berechnete, da der Körper sich unter Verlust von Äther überaus rasch zersetzt.

Pyridin = 1 : 4 : 4). Die Abscheidung des Körpers beginnt sogleich. Dieser muß, da bei längerem Stehen noch ein anderer Körper auskrystallisiert, nach kurzer Zeit von der violetten Mutterlauge getrennt werden. Man wäscht ihn mit Äther und trocknet ihn über Schwefelsäure.

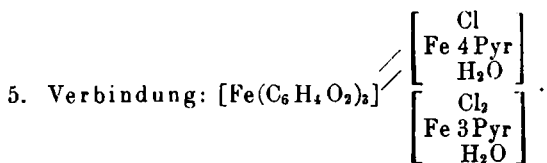
Er bildet ein schwachglänzendes, dunkelschwarzblaues Pulver, zerrieben ist er tiefdunkelblau. Unter dem Mikroskop erscheint er in der Form von sehr kleinen, ovalen, zugespitzten Blättchen, von welchen die dünneren blau durchscheinend sind. Er löst sich teilweise in Wasser mit grüner Farbe, jedenfalls unter Zersetzung. In Alkohol löst er sich wenig mit schmutzig-blauer Farbe.

0.5400 g Sbst.: 0.1256 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.3570 g Sbst.: 0.3038 g AgCl. — 0.1292 g Sbst.: 5.9 ccm N (17.5°, 717 mm). — 0.6154 g Sbst.: 0.1460 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.3906 g Sbst.: 0.3256 g AgCl. — 0.1570 g Sbst.: 0.2538 g  $\text{CO}_2$ , 0.0512 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1300 g Sbst.: 6.5 ccm N (24°, 711 mm). — 0.8474 g Sbst.: 0.1996 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1502 g Sbst.: 0.2422 g  $\text{CO}_2$ , 0.0536 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1233 g Sbst.: 5.1 ccm N (17°, 719 mm). — 0.2380 g Sbst.: 0.0390 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (indirekte Brenzcatechin-Bestimmung)<sup>1)</sup>.

$\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH})_4, (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5$  (1338.5).

Ber. Fe 16.70, Cl 21.19, C 43.93, H 3.39, N 5.23,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  32.28.

Gef. » 16.27, » 21.04, » — » 5.06, » —  
 » » 16.60, » 20.61, » 44.09, » 3.65, » 5.38, » —  
 » » 16.48, » — » 43.98, » 3.99, » 4.61, » 29.1.



Man löst 4.4 g Brenzcatechin in 4 ccm Pyridin und gießt diese Lösung in eine solche von 3.2 g wasserfreiem Eisenchlorid<sup>2)</sup> in 15 ccm Pyridin ( $\text{FeCl}_3$ :Brenzcatechin=1:2). Sogleich scheidet sich der Körper in reichlicher Menge aus. Man filtriert ihn ohne Verzug von der violetten Mutterlauge ab, wäscht mit Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

Die Verbindung bildet ein dunkelschwarzblaues, glänzendes Pulver. Unter dem Mikroskop violett durchscheinende, eiförmige bis 6seitige Blättchen. Sie ist in Alkohol wenig löslich mit violetter Farbe. In Aceton ist sie unlöslich.

<sup>1)</sup> s. S. 881, Anm. 2.

<sup>2)</sup> Aus der Lösung des Eisenchlorids in Pyridin scheiden sich häufig gelbrote Krystalle aus. Von diesen muß abfiltriert werden, ehe man die Brenzcatechin-Lösung zusetzt.

0.3676 g Sbst.: 0.0734 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.3963 g Sbst.: 0.1480 g  $\text{AgCl}$ . — 0.4714 g Sbst.: 0.0958 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.3808 g Sbst.: 0.1382 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1338 g Sbst.: 0.2618 g  $\text{CO}_2$ , 0.0520 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1282 g Sbst.: 9.9 ccm N (23°, 713 mm). — 0.7224 g Sbst.: 0.1452 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1524 g Sbst.: 0.3005 g  $\text{CO}_2$ , 0.0644 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1109 g Sbst.: 7.9 ccm N (17°, 715 mm).

$\text{Fe}_3\text{Cl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3, (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_7, (\text{H}_2\text{O})_2$  (1187.5).

Ber. Fe 14.12, Cl 8.96, C 53.56, H 4.33, N 8.26.  
Gef. » 13.97, 14.22, 14.06, » 9.23, 8.97, » 53.36, 53.78, » 4.35, 4.73, » 8.36, 7.89.

6. Bestimmung des Wasser-Verlustes einiger Salze der roten und violetten Säure im Vakuum über Schwefelsäure.

Proben der fein zerriebenen Salze wurden 6 Monate lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und dann analysiert.

a) Kaliumsalz der roten Säure,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{K}_3, 2\text{H}_2\text{O}^?)$ .

0.5460 g Sbst.: 0.0834 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.2730 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 10.69 % Fe und 22.45 % K.

Da 10.48 % Fe und 22.02 % K für das Salz mit  $2\text{H}_2\text{O}$  berechnet sind, hat somit, wenn überhaupt, so nur ein ganz unbedeutender Wasserverlust stattgefunden.

b) Natriumsalz der roten Säure,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{Na}_3, 9\text{H}_2\text{O}^?)$ .

0.4769 g Sbst.: 0.0806 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.2162 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 11.82 % Fe und 14.70 % Na.

Hiernach hat das Salz von den 9 Molekülen Wasser 8 verloren, denn für das Salz mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Mol.-Gew. 467.1) berechnen sich 11.96 % Fe und 14.80 % Na.

c) Kaliumsalz der violetten Säure,  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]_2\text{K}^?)$ .

Wir hatten dieses Salz schon früher einmal ins Vakuum über Schwefelsäure gelegt und hierbei keine Gewichtsabnahme konstatieren können<sup>4)</sup>. Dasselbe Resultat ergab ein neuerer Versuch, welcher auf 6 Monate ausgedehnt wurde.

0.6137 g Sbst.: 0.1478 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.1626 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$

= 16.85 % Fe und 11.90 % K.

Berechnet sind: 16.98 % Fe und 11.90 % K.

Tübingen, 28. Februar 1913.

<sup>1)</sup> B. 43, 152, 1120 Anm. 1 [1912].

<sup>2)</sup> B. 45, 153, 1119 Anm. 2 [1912].

<sup>3)</sup> B. 45, 1120 [1912].

<sup>4)</sup> l. c. S. 1121.