Die Nebenvalenz der Hydroxylgruppe. II.

Komplexsalze kernsubstituierter Brenzkatechinderivate.

VON HANS REIHLEN UND ADOLF SAPPER.

Mit 5 Figuren im Text.

In der ersten Mitteilung¹⁾ habe ich auf präparativem Weg bewiesen, daß die Komplexsalze des Brenzkatechins Aquosalze sind, und unter Zuhilfenahme physikochemischer Methoden gezeigt, daß sich alle Brenzkatechinkomplexsalze unabhängig von der Natur des Zentralatoms am besten mit der K.Z.²⁾ 4 formulieren lassen. Schließlich wurde dargelegt, daß eine phenolische Hydroxylgruppe nicht gleichzeitig Träger einer ionogenen und einer Nebenvalenzbindung sein kann.

Voraussetzung für den Beweis des letzten Satzes war aber die Gültigkeit der beiden ersten. Beides, die Abhängigkeit der K.Z. von der Natur des komplex gebundenen negativen Restes und diese eigentümliche Beziehung zwischen ionogener und Nebenvalenzbindung, schien uns sehr interessant. Um so bedauerlicher war es, daß der Beweis für die K.Z. nicht mit derselben Schärfe und namentlich nicht mit derselben Kürze geführt werden konnte, wie der für die Natur dieser Körper als Aquosalze.

Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, ohne Benutzung physikochemischer Methoden auf rein präparativem Weg zu entscheiden, ob ein Diaquo-Diacidokomplex einer zweibasischen Säure bzw. eines 1,2-Dioxybenzolderivats mit der K.Z. 6 wie in Formel I oder mit K.Z. 4 wie in Formel II zu schreiben ist.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 173.

²⁾ K.Z. = Koordinationszahl.

Formel I ist bewiesen, wenn zwei Isomere, die trans- und die cis-Form, welche letztere wiederum in zwei optische Isomere spaltbar ist, aufgefunden werden. Isomere Brenzkatechinkomplexsalze sind aber noch nie beobachtet worden.

So eindeutig aber die Konfigurationsbeweise dieser Art sind, wenn man Isomere findet, so ungern wird man den Umstand, daß ein Isomeres nicht gefunden wurde oder daß ein Spaltungsversuch negativ verlaufen ist, als Beweis für die Formel II gelten lassen.

Während der oktaedrische Aufbau des Moleküls sich in diesen interessanten Isomerieerscheinungen zu erkennen gibt, kann uns keine Umsetzung, die wir mit dem tetraedrisch gebauten Molekül vornehmen (von koordinativer Sättigung durch Aufnahme zweier weiterer koordinativ einwertiger Gruppen abgesehen) diese von der cis-Form eines oktaedrisch gebauten Moleküls unterscheiden.

Die oktaedrische trans-Form allerdings ließe sich von der tetraedrischen Form ebenso unterscheiden, wie nach A. WERNERS klassischer Methode die trans-Form von der cis-Form, nämlich durch Überführung in die zweikernigen Ol-Verbindungen. Bei der cis-Form und bei der tetraedrischen Form sind eine oder zwei Ol-Brücken möglich, bei der trans-Form dagegen nur eine, wie III, IV, V und VI ohne weiteres zeigen.

Wir haben nun den WERNERSchen Grundgedanken für die Ortsbestimmung der Aquogruppen in veränderter Form auf unser Problem übertragen und uns folgendes gesagt:

Ersetzt man in einem Diaqu-odibrenzkatechinokomplex in jedem Brenzkatechinmolekül ein Kernwasserstoffatom durch einen Substituenten, der in der Lage ist, eine starke Nebenvalenz zu äußern, z. B. durch eine Carbonylgruppe, so können sich zwei- oder mehrkernige Verbindungen bilden, indem eine oder beide Aquogruppen des einen Moleküls durch eine oder beide Carbonylgruppen des andern Moleküls ersetzt werden.

Während also bei tetraedrischem Molekülbau die Abspaltung eines oder beider Aquomoleküle gleich gut möglich ist, liegen die Verhältnisse bei einem oktaedrisch aufgebauten Molekül anders. Die Carbonylgruppen stehen hier, weil die Dioxybenzaldehydmoleküle nicht nur mit einer, sondern mit beiden Hydroxylgruppen starr mit dem Zentralatom verbunden sind, sehr weit voneinander ab und können deshalb nicht jede eine K.-Stelle am nächsten Kernatom besetzen, wie VII deutlich zeigt.

VII

Bei oktaedrischem Molekülbau ist somit nur eine Brückenbindung möglich und die so entstehenden Körper enthalten auf zwei Schwermetallatome drei Aquomoleküle.

Erhält man aber derartige Körper, die auf zwei Schwermetallatome nur zwei Aquomoleküle enthalten, so ist damit der tetraedrische Aufbau der einzelnen Kerne bewiesen.

Derartige Körper haben wir auch tatsächlich in drei Fällen erhalten. In anderen Fällen trat eine Komplikation dadurch ein, daß sich nicht zweikernige, sondern fünf- und sechskernige Moleküle bildeten. Daß dies rein geometrisch bei tetraedrischem Molekülbau ebensogut möglich ist, wie die Bildung einer zweikernigen Verbindung, sieht man am besten aus dem Formelbild VIII. Der Dioxybenzaldehydrest ist darin nur schematisch durch das Zeichen $\text{—}\bigcirc\text{—}$ wiedergegeben, wobei der kleine Kreis die Carbonylgruppe bedeutet.

VIII.

Wir kommen auf diese Fälle noch zurück, vorweggenommen sei nur, daß uns bei der Bestimmung der Anzahl der Kerne ein nicht vorherzusehender Umstand zu Hilfe kam, der es erlaubte, diese Zahl ganz einwandfrei zu bestimmen.

Wir haben nun zunächst untersucht, wie die in der ersten Mitteilung beschriebenen Versuche verlaufen, wenn man statt Brenzkatechin Protokatechualdehyd (3,4-Dioxybenzaldehyd) anwendet, und dann noch drei andere Metalle in den Kreis unserer Arbeit einbezogen. Alle so gewonnenen Körper können nur mit der K.Z. 4 formuliert werden und bestätigen durch ihr Verhalten vollständig die eingangs ausgesprochenen Erwartungen.

Sehr erleichtert wurde unsere Untersuchung dadurch, daß diese Körper im Gegensatz zu denen des Brenzkatechins nicht luftempfindlich sind und ein sehr starkes Kristallisationsvermögen zeigen.

Wenn möglich, haben wir die Natriumsalze dargestellt, weil diese im allgemeinen ihr Kristallwasser leichter abgeben als die Kaliumsalze, was für diese Arbeit von entscheidender Bedeutung ist. Ammoniumsalze verlieren zwar ihr Kristallwasser ebenfalls meist leicht, doch besteht hier immer die Gefahr gleichzeitigen Ammoniakverlustes.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Komplexsalzen von Kupfer und Zink mit Protokatechualdehyd. Es sind zweikernige Verbindungen von der Formel:

Beide halten das komplex gebundene Wasser außerordentlich fest, während das zum Kation geschriebene Wasser leicht (bei der Zinkverbindung sogar sehr leicht) flüchtig ist. Damit ist für diese beiden Verbindungen der Konfigurationsbeweis im Sinne obiger Formel bereits geführt.

Die entsprechenden Brenzkatechinverbindungen sind nicht bekannt und nicht ohne weiteres zugänglich. Der Kupferkomplex, weil zweiwertige Kupfersalze Brenzkatechin in alkalischer Lösung oxydieren, der Zinkkomplex, weil das Natriumsalz so leichtlöslich und so luftempfindlich ist, daß wir es nicht darstellen konnten. Ein Zinkbrenzkatechinkaliumsalz habe ich dargestellt, doch gelang es nicht, diesen Körper ohne Zersetzung zu trocknen. Er war also für unsere Zwecke nicht zu gebrauchen.

Beim Nickel, dessen Brenzkatechinnatriumsalz¹⁾ ich in der ersten Mitteilung genau beschrieben habe,

konnten wir mit Protokatechusäure einen ganz analog zusammengesetzten Körper erhalten, der seine zwei Aquomoleküle selbst bei 125° im Vakuum nicht verliert. Das Molekül ist also fraglos einkernig wie das der Brenzkatechinverbindung

Die Carboxylgruppe zeigte sich also in dieser Verbindung weniger befähigt, eine Nebenvalenz zu äußern, als die Carbonylgruppe. Für uns lag natürlich der Gedanke nahe, diese Erscheinung mit der ionogenen Bindung, die die Carboxylgruppe in dieser Verbindung vermittelt, in Zusammenhang zu bringen. Die Richtigkeit dieses Gedankens war erwiesen, wenn die Ester der Protokatechusäure nicht einkernige, sondern mehrkernige Nickelsalze bildeten. Wir stellten deshalb den Protokatechusäureäthylester nach der FISCHERSchen Methode durch fünfstündiges Kochen der freien Säure mit dem zehnfachen Gewicht 5%iger absolut alkoholischer Salzsäure dar. Die Ausbeute war fast quantitativ.

¹⁾ Entdeckt von WEINLAND und A. DOETTINGER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **111** (1920), 172.

Aus dem Ester erhielten wir mit Nickelsalz und überschüssiger Natronlauge einen in prächtig glänzenden hellgrünen Blättchen kristallisierenden, in Wasser mäßig löslichen Körper, der aus Wasser von 60° umkristallisiert werden konnte.

Beim Trocknen verliert das Salz leicht 12½ Moleküle Wasser auf ein Atom Nickel und hält 1 Molekül Wasser fest. Dieses Nickelsalz des Protocatechusäureäthylesters ist somit ganz analog den schon beschriebenen Kupfer- und Zinksalzen des Protocatechualdehyds gebaut und als Natriumsalz des Diaquo-dinickeloats des Protocatechusäureäthylesters

zu formulieren. Das Hauptresultat unserer ersten Mitteilung, die Behinderung der Nebervalenz durch die gleichzeitige Betätigung einer ionogenen Hauptvalenz bei ein und derselben Hydroxylgruppe finden wir hier auch für die Carboxylgruppe bestätigt.

Die bisher beschriebenen Verbindungen sind denkbar einfach gebaut, im folgenden sollen einige weniger einfach zusammengesetzte, mehr als zweikernige Komplexe beschrieben werden, deren Verhalten unsere Theorie völlig bestätigt.

Bei der Untersuchung der aus Nickelsalz, Protocatechualdehyd und überschüssiger Natronlauge leicht zugänglichen, vorzüglich kristallisierenden Nickel-Protocatechualdehydverbindung fanden wir zu unserer Überraschung das Verhältnis Ni:Na nicht wie 1:2, sondern etwa wie 1:2,2. Zunächst dachten wir natürlich an eine Verunreinigung und versuchten durch Herabsetzen der Konzentration der Natronlauge, Darstellung bei anderer Temperatur und schließlich durch Umkristallisieren den reinen Körper mit dem Verhältnis Ni:Na = 1:2,00 zu erhalten. Der Erfolg war aber nur, daß unser so behandelter Körper nunmehr das Molekularverhältnis von genau 1:2,20 zeigte. Von den bisher untersuchten Körpern unterschied er sich ferner dadurch, daß er beim Trocknen fast 98% des in ihm enthaltenen Wassers verlor und zwar, ohne daß dabei eine Druckstufe zu erkennen gewesen wäre. Durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge konnte ferner aus der Lösung dieses Körpers eine neue Verbindung isoliert werden, deren Analyse das Atomverhältnis Ni:Na = 1:2,40, also wie 5:12,0 ergab. Es war somit kein Zweifel mehr möglich, daß der Verbindung ein Komplex mit fünf Nickelatomen und elf bzw. zwölf Natriumatomen

zugrunde liegt. Analyse und Wasserverlustbestimmung passen auf die Formel

die als Koordinationsformel nur folgendermaßen geschrieben werden kann:

Man sieht, daß das endständige Nickelatom rechts zwei Protocatechualdehydreste mit Hauptvalenz und einen Aldehydrest und ein Aquomolekül mit je einer Nebenvalenz gebunden hält.

Eine ganz entsprechend gebaute Brenzcatechinverbindung des zweiwertigen Kobalts

habe ich schon in der ersten Mitteilung beschrieben. Es ist nicht zu verwundern, daß dieselbe Verbindungsform auch beim zweiwertigen Nickel vorkommt.

Für uns aber war ihr Auftreten an dieser Stelle ein glücklicher Zufall, denn durch das eigentümliche Atomverhältnis 5:11 wird die Mindestgröße des Moleküls eindeutig bestimmt. Die Verbindung mit dem Atomverhältnis Ni:Na = 5:12 ist als das entsprechende Hydroxosalz (das von der Brenzcatechincobaltverbindung ebenfalls bekannt und l. c. beschrieben ist), aufzufassen. Beim Trocknen verhält es sich merkwürdigerweise etwas anders, als das Aquosalz. Es erwies sich nämlich nicht nur die dem Aquomolekül entsprechende Hydroxogruppe, sondern noch vier weitere Wassermoleküle als nicht flüchtig.

Ob das Molekül deshalb wie unten mit nur vier statt acht Brückenbindungen zu formulieren ist, lasse ich dahingestellt.

Analog den bisher beschriebenen Körpern haben wir auch eine Cadmium-protocatechualdehyd-natriumverbindung dargestellt. Es ist ein in Wasser leicht löslicher, in glänzenden, fast farblosen Blättchen kristallisierender Körper. Die Analyse, die wegen der körnigen Beschaffenheit des Cadmiumsulfids besonders leicht und genau ausführbar ist, ergab das Verhältnis Cd:Na = 6:13,0. Dieses Zahlenverhältnis liegt dem der Nickelnatriumverbindung mit 5:11 aller-

dings verdächtig nahe, und wir haben ihm zunächst mit großem Mißtrauen gegenübergestanden, doch ergab die weitere Untersuchung einen wesentlichen Unterschied gegenüber dem Nickelkörper. Während letzterer ein Aquomolekül enthält, wie die Analyse und das Hydroxosalz einwandfrei beweisen, verliert der Cadmiumkörper sein gesamtes Wasser beim Trocknen sehr leicht.

Ohne ein Aquomolekül war aber der Körper nicht in der gleichen Weise zu formulieren, wie die anderen Salze, denn die vierundzwanzigste K.-Stelle blieb dann unbesetzt. Es dauerte ziemlich lange, bis wir eine befriedigende Lösung des Rätsels fanden, und zwar in Gestalt der Annahme eines Ringschlusses.

Betrachten wir noch einmal das Bild der sechskernigen Kette auf Seite 278, so erkennen wir, daß eine Vereinigung der beiden Enden zu einem Ringschluß in zweierlei Weise möglich ist. Entweder wir krümmen die Kette aus der Ebene des Papiers heraus, dann können wir die beiden linksstehenden Aquogruppen durch die beiden rechtsstehenden Carbonylgruppen verdrängen, und es entsteht ein sechseckiger Ring mit Knickstellen in den Tetraederkanten 1, 4, 5, 8, 9, 12. Das Gebilde entspricht einem Körper von der Zusammensetzung

Einen derartigen Körper haben wir aber nicht beobachtet. Ein Ringschluß kann aber auch in der Weise zustande kommen, daß wir die Kette in der Ebene des Papiers zusammenkrümmen. In diesem Fall wird nur eine der beiden Aquogruppen durch eine Carbonylgruppe verdrängt werden, die zweite Aquo- und die zweite Carbonylgruppe bleiben frei. Denken wir uns noch das letzte Aquomolekül durch ein Molekül Protocatechualdehyd ersetzt, so entspricht unser Formelbild einem Körper von der Zusammensetzung

wie sie unser Cadmiumkörper tatsächlich zeigt.

Der so entstandene Ring ist aber kein sechs-, sondern ein achteckiger Ring mit Knickstellen an den Tetraederkanten 2, 3, 6, 7, 10, 11 und je einer Ecke der Kanten 1 und 12.

Es ist einleuchtend, daß sich hier (es handelt sich ja nicht um einen Kohlenstoffring) der achteckige Ring leichter bilden wird, als der sechseckige, denn die Winkel eines Polygons werden um so flacher, je mehr Ecken die Figur hat. Ebenso einleuchtend ist, daß bei der

fünfkernigen Nickelverbindung kein Ringschluß zustande kommt, denn hier liegen Anfang- und Endkante der Kette nicht in einer Ebene, sie stehen vielmehr senkrecht aufeinander.

IX.

Der präparative Beweis dafür, daß die Komplexsalze der 1,2-Dioxybenzolderivate unabhängig von der Natur des Zentralatoms mit der K.Z. 4 formuliert werden müssen, ist damit geführt.

Beschreibung der Versuche.

Tetra-natrium-di-aquo-protocatechualdehydo-di-cuproat.¹⁾

Man löst 7,5 g Kupfersulfat in 12 ccm Wasser und 10,4 g Protocatechualdehyd in 45 ccm 4 n-Natronlauge (Cu: Prot.-Ald.: NaOH = 1:2,5:6). Die Lösungen werden warm vereinigt; manchmal fällt dabei zunächst ein breiiger Niederschlag aus, der aber sehr bald wieder verschwindet. Im Laufe eines Tages kristallisiert das Salz in schönen grüngelben Würfeln aus. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man hellere, olivengrüne Kristalle. Ausbeute 11,5 g. Zersetzt man das Salz mit einem mäßigen Überschuß von konzentrierter Salzsäure, so kristallisiert beim Abkühlen der Protocatechualdehyd in sehr

¹⁾ Cuprosalze sind nach A. WERNER Verbindungen des zweiwertigen Kupfers.

reiner Form aus. Er verfärbt sich aber wieder, wenn er längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung bleibt.

1,2596 g	Subst.:	0,2175 g	CuO	und	0,3858 g	Na ₂ SO ₄
0,2502 g	„	0,3329 g	CO ₂	und	0,0818 g	H ₂ O
0,6084 g	„	bei 100°	und 60 mm		0,0869 g	H ₂ O
$C_{28}H_{20}O_{14}Na_4Cu_2 + 7H_2O$ (925,57).						
Ber.:	Cu	13,74;	Na	9,94;	C	36,32; H 3,71; H ₂ O 13,62
Gef.:		13,80;		9,92;		36,30; 3,66; 13,26

Tetra-natrium-di-aquo-tetra-protokatechualdehydo-di-zinkoat.

Man vereinigt die heißen Lösungen von 8,64g Zinksulfat in 15 g Wasser und 10,35g Protocatechualdehyd in 25 ccm Wasser und gibt zu der Mischung 21 ccm 10 n-Natronlauge. Im Exsikkator eingedampft ergibt die Lösung etwa 14 g eines noch stark mit Natriumsulfat verunreinigten Rohproduktes. Durch Umkristallisieren aus 35 g Wasser erhält man 9—10 g prächtig glänzender, schwach gelb gefärbter Blättchen des in Rede stehenden Salzes.

0,5714 g	Subst.:	0,0818 g	ZnO	und	0,1462 g	Na ₂ SO ₄
0,6594 g	„	0,0944 g	ZnO	und	0,1694 g	Na ₂ SO ₄
0,2128 g	„	0,2339 g	CO ₂	und	0,1001 g	H ₂ O
0,4614 g	„	bei 80°	und 60 mm		0,1326 g	H ₂ O.
$C_{28}H_{20}O_{14}Na_4Zn_2 + 18H_2O$ (1127,06)						
Ber.:	Zn	11,60;	Na	8,16;	C	29,80; H 5,51; H ₂ O 28,77
Gef.:		11,60		8,29		29,99 5,26 28,74
		11,50		8,32		

Tetra-natrium-di-aquo-di-protokatechuato-nickeloat.

1,5 g Protocatechusäure werden in 20 ccm 2 n-Natronlauge gelöst und mit 5 ccm 2 n-Nickelchloridlösung versetzt. Die zunächst entstehende schleimige Fällung verschwindet bald fast vollständig. Nach 24 Stunden filtriert man und gibt zu dem Filtrat das gleiche Volumen Alkohol, worauf das Salz in kräftigen hellgrünen Nadeln auskristallisiert. Ausbeute 0,8 g.

Das Salz wurde bei 100° und 60 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 0,2460 g Substanz verloren 0,0976 g H₂O entsprechend 39,65%. Für 18 H₂O sind berechnet 39,80%. Analysiert wurde ausnahmsweise das getrocknete Produkt.

0,2331 g	Subst.:	0,1406 g	NiDim.	und	0,1436 g	Na ₂ SO ₄
0,0879 g	„	0,0525 g	NiDim.	„	0,0544 g	Na ₂ SO ₄
0,1410 g	„	0,1786 g	CO ₂	„	0,0303 g	H ₂ O
$C_{14}H_{10}O_{10}Na_4Ni$ (488,8)						
Ber.:	Ni	12,00;	Na	18,84;	C	34,38; H 2,07
Gef.:		12,24;		19,94;		34,56; 2,42

Der etwa zu hohe Wert für Natrium ist genau wie bei der entsprechenden Brenzcatechinverbindung (l. c.) durch Verunreinigung durch etwas Hydroxosalz zu erklären.

Tetra-natrium-diaquo-tetra-protokatechuato-aetyvester-di-nickeloat.

Man löst 6,1 g Protocatechusäureäthylester bei Zimmertemperatur in 27 ccm 4 n-Natronlauge und gibt dazu eine warme Lösung von 3,6 g Nickelacetat in 17 ccm Wasser (Ni: Ester: Na = 1 : 2,5 : 8). Die Mischung erwärmt sich, und das Salz beginnt alsbald in glänzenden, hellgrünen Blättchen auszukristallisieren. Die Kristalle sind in Wasser mäßig, in verdünntem Alkohol nur sehr wenig löslich. Sie verwittern leicht. Ausbeute 6,7 g.

0,4017 g Subst.:	0,1678 g NiDim. und 0,0794 g Na ₂ SO ₄
0,2103 g „	0,0867 g NiDim.
0,1783 g „	0,1993 g CO ₂ und 0,1002 g H ₂ O
0,5760 g „	in 1 bzw. 5 Stunden bei 80° und 60 mm 0,1830 g H ₂ O
$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_{18}\text{Na}_4\text{Ni}_2 + 25 \text{H}_2\text{O} \quad (1416,22)$	
Ber.:	Ni 8,28; Na 6,50; C 30,52; H 6,18; H ₂ O 31,81
Gef.:	8,49; 6,40; 30,49; 6,29; 31,77
	8,38

Endeca-natrium-aquo-endeca-protokatechualdehydo-penta-nickeloat.

Man löst 5 g Nickelacetat in 32 g Wasser und 8,4 g Protocatechualdehyd in 10 ccm Alkohol und 25 ccm 4 n-Natronlauge (Ni: Prot.-Aldehyd: Na = 1 : 3 : 5). Die Lösungen können heiß oder kalt vereinigt werden. Nach kurzer Zeit kristallisiert das Salz in glänzenden gelben, deutlich grünstichigen Blättchen aus. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwerlöslich in kaltem, aber leichtlöslich in heißem Wasser, läßt sich der Körper leicht aus heißem Wasser umkristallisieren, nur darf man die Lösung nicht zu lange über 80° erhitzen, weil sonst unter Dunkelfärbung Zersetzung eintritt.

Setzt man die Konzentration des Aldehyds herab, so erhält man ein nicht einheitliches Produkt, das sich aber äußerlich nicht von dem reinen Salz unterscheidet. Wendet man in obigem Beispiel nur 7 g statt 8,4 g Aldehyd an, so schwankt der Nickelgehalt des Reaktionsproduktes zwischen 12,5 und 14%; der Natriumgehalt zwischen 9,5 und 10%.

Die Ausbeute auf Aldehyd berechnet, ist also in dem reinen Körper, da er auf 1 Ni nur 2,2 Aldehydmoleküle enthält (gegen 1:3 in der Mutterlauge) naturgemäß ziemlich schlecht; unter den angegebenen Bedingungen rund 60%, auf Nickel berechnet dagegen 87%. Ersetzt man aber in der von der ersten Kristallisation abfiltrierten Mutterlauge Nickelsalz und Aldehyd in dem Maß, wie sie sich in Form des neuen Körpers abgeschieden hatten — in unserem Fall waren dazu 4,36 g Nickelacetat und 5,15 g Protocatechualdehyd notwendig —, indem man die fein gepulverten Substanzen in der heißen Mutterlauge löst und etwas mehr als die berechnete Menge konzentrierter Natronlauge (7 cem 10 n.) zusetzt, so erhält man die gleiche Ausbeute wie beim erstenmal wieder. Wir haben diesen Prozeß noch zweimal wiederholt und so aus 24 g Protocatechualdehyd 40 g unseres Salzes erhalten, was einer fast quantitativen Ausbeute entspricht. Aus der stark angesäuerten Mutterlauge erhielten wir durch Ausäthern noch 2,2 g eines zwischen 130 und 145° schmelzenden unansehnlichen Produktes, mit dem der reine Protocatechualdehyd des Handels offenbar verunreinigt war.

Zersetzt man die konzentrierte heiße wäßrige Lösung unseres Salzes mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure und kühlt rasch ab, so erhält man den Aldehyd in schönen, fast farblosen Kristallen von großer Reinheit zurück. Es ist nur darauf zu achten, daß die Kristalle nicht unnötig lange mit der Mutterlauge in Berührung bleiben, weil sie sich sonst wieder verfärben. Wir haben auf diese Weise mehrere hundert Gramm des billigen technischen Protocatechualdehyds gereinigt und mit diesem Material unsere Versuche fortgesetzt.

Wir führen im folgenden eine größere Anzahl von Analysen auf, die sich jedesmal auf eine unter veränderten Konzentrations- und Temperaturbedingungen vorgenommene Darstellungsmethode beziehen, um zu zeigen, daß das eigentümliche Atomverhältnis $\text{Ni}:\text{Na} = 5:11$ nicht auf einen Beobachtungsfehler zurückgeführt werden kann. Alle Analysen mit Ausnahme von I beziehen sich auf nicht umkristallisierte Körper.

I.	0,5384 g	Subst.:	0,2682 g NiDim. und 0,1454 g Na_2SO_4
	0,3198 g	„	bei 80° im Vakuum 0,0908 g H_2O
	0,1443 g	„	0,1660 g CO_2 und 0,0660 g H_2O
	0,2392 g	„	0,2734 g CO_2 „ 0,1082 g H_2O
II.	0,8084 g	„	0,4040 g NiDim. „ 0,2142 g Na_2SO_4
III.	0,5622 g	„	0,2836 g „ „ 0,1568 g „
IV.	0,5166 g	„	0,2568 g „ „ 0,1422 g „
$\text{C}_{77}\text{H}_{47}\text{O}_{34}\text{Na}_{11}\text{Ni}_5 + 45 \text{H}_2\text{O} \text{ (2872,5)}$			

Ber.	Ni 10,22;	Na 8,81;	C 32,17;	H 4,81;	H ₂ O 28,23;	Ni:Na 1:2,200
Gef. I.	10,12;	8,75;	31,38;	5,12;	28,31;	1:2,206
			31,20;	5,06;		
II.	10,17;	8,60;				1:2,158
III.	10,25;	9,05;				1:2,250
IV.	10,12;	8,92;				1:2,249
Ber. für						
46 H ₂ O	10,15;	8,75;	31,97;	4,88;	28,67;	1:2,200

Alle Analysenwerte stimmen besser auf 46 statt 45 H₂O mit Ausnahme des Wertes für den Wasserverlust beim Trocknen. Eine einwandfreie Entscheidung, ob das Molekül mit 45 oder 46 Wassermolekülen kristallisiert, ist deshalb nicht möglich, doch spielt dies für die Konstitutionsermittlung des Körpers keine Rolle.

Dodeca-natrium-hydroxo-endeca-protokatechualdehydo-nickeloat.

Man löst 1,25 g Nickelacetat in 8 ccm Wasser und 2,1 (I) bzw. 4,2 g (II) Protocatechualdehyd in 10 ccm heißem Alkohol und 10 ccm 4 n-Natronlauge. Wenige Minuten nach dem Vereinigen der heißen Lösungen beginnt das Salz in gelben, grünstichigen Blättchen auszukristallisieren. Ausbeute in beiden Fällen 2,6 g. Beim Umkristallisieren geht der Körper in das entsprechende Aquosalz über.

I.	0,4978 g	Subst.	0,2360 g	NiDim. und	0,1378 g	Na ₂ SO ₄
	0,6142 g	„	0,2916 g	NiDim. „	0,1708 g	Na ₂ SO ₄
	0,2130 g	„	0,2396 g	CO ₂ „	0,0986 g	H ₂ O
	0,1238 g	„	0,1380 g	CO ₂ „	0,0573 g	H ₂ O
	0,3250 g	„	bei 100 bzw. 125° je 4 Stunden ¹⁾	im Vakuum		
			getrocknet verloren	0,0973 g	H ₂ O	
II.	0,3148 g	Subst.	0,1488 g	NiDim. und	0,0874 g	Na ₂ SO ₄
	0,2319 g	„	0,2600 g	CO ₂ „	0,1070 g	H ₂ O
	0,5066 g	„	bei 80° und 60 mm Druck 4 bzw. 8 Stunden			
			getrocknet verloren	0,1508 g	H ₂ O	
			C ₇₇ H ₅₄ O ₃₈ Na ₁₂ Ni ₅ + 50H ₂ O (3056,6)			
Ber.	Ni 9,60;	Na 9,03;	C 30,23;	H 5,08;	H ₂ O 30,18 ²⁾	
Gef. I.	9,63;	8,97;	30,69;	5,18;	29,92	
	9,64;	9,00	30,41;	5,18;		
II.	9,60;	9,00;	30,59;	5,16;	29,76	

Tredeca-natrium-tredeca-protokatechualdehydo-hexa-cadmiaat.

Diesen sehr kompliziert zusammengesetzten Körper erhält man nach unseren Erfahrungen stets, wenn man die aus Cadmiumsalzen, Natronlauge und Protocatechualdehyd in wäßriger oder alkoholischer Lösung erhaltenen Produkte aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkristallisiert.

¹⁾ Gewichtskonstanz war bereits nach dreistündigem Trocknen bei 100° erreicht.

²⁾ H₂O berechnet für 50 H₂O; für 54 H₂O sind berechnet 31,80%.

Das Salz kristallisiert in prächtig glänzenden, fast farblosen Blättchen und verwittert außerordentlich leicht. Zur Analyse wurde das Cadmium in stark schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und im Tiegel in Sulfat übergeführt. Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung macht bei Cadmium enthaltenden Körpern häufig große Schwierigkeiten, wir haben uns deshalb damit abgefunden, daß wir trotz vieler Bemühungen bei der Verbrennung immer etwas zu wenig Kohlenstoff fanden.

Zur Darstellung geben wir zwei Verfahren an, das erste liefert unmittelbar den reinen Körper, das zweite zeigt, daß man auch unter wesentlich veränderten Bedingungen zu dem gleichen, komplizierten Endprodukt kommt.

1. Man löst 2,57 g Cadmiumsulfat in 8 ccm Wasser und 4,14 g Protocatechualdehyd in 20 ccm 4 n-Natronlauge (Cd : Aldehyd : Na = 1 : 3 : 8) und gießt die Cadmiumlösung in die des Aldehyds, worauf nach kurzer Zeit das oben genannte Salz rein, aber meist noch dunkel gefärbt auskristallisiert. Ausbeute 3,8 g.

2. Man löst 2,57 g Cadmiumsulfat wie oben in 8 ccm Wasser und fügt diese Lösung zu einer solchen von 6,2 g Protocatechualdehyd in 20 ccm 4 n-Natronlauge, die man noch mit 8 ccm Wasser verdünnt (Cd : Aldehyd : Na = 1 : 4,5 : 8). Diese Lösung scheidet nach der Vereinigung keine Kristalle aus, setzt man aber reichlich Alkohol zu (etwa 100 ccm), so erhält man 5,1 g eines in glänzenden, hellgelben Blättchen kristallisierenden Produkts, das aber noch ziemlich viel Sulfat enthält. Einmaliges Umkristallisieren aus möglichst wenig Wasser von 50—60° genügt, um den Körper völlig rein zu erhalten. Arbeitet man unter Luftausschluß, so erhält man fast völlig farblose Kriställchen. Die erste Analyse bezieht sich auf ein in dieser Weise dargestelltes Produkt.

0,5016 g Subst.:	0,1686 g CdSO ₄ und 0,1252 g Na ₂ SO ₄
0,5680 g „	0,1918 g CdSO ₄
0,2203 g „	0,2299 g CO ₂ und 0,0929 g H ₂ O
0,4714 g „	bei 80° und 50 mm nach $\frac{1}{2}$ bzw. 8 Std. 0,1236 g H ₂ O
0,4532 g „	bei 80° und 50 mm nach $\frac{1}{2}$ bzw. 8 Std. 0,1200 g H ₂ O
	C ₉₁ H ₅₃ O ₃₉ Na ₁₃ Cd ₆ + 54 H ₂ O (3716,2)
Ber.:	Cd 18,15; Na 8,05; C 29,40; H 4,37; H ₂ O 26,19
	18,13; 8,08; 28,47; 4,72; 26,22
	18,21; 26,48

Greifswald, Chemisches Institut der Universität. 5. Juli 1922.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1922.