

stallisiert — besonders rasch beim Dichlorhydrat — die berechnete Menge Isatin aus der Flüssigkeit. Versetzt man verdünnte, auf solche Art gespaltene Lösungen von 2-Anil mit einem Überschuß von Bicarbonat, so scheiden sich allmählich aus der Flüssigkeit violettrote Prismen von *p*-Dimethylamido-3-anil aus. In Benzol ist die Substanz ziemlich schwer löslich; eine zuerst aus Amylalkohol, dann aus Alkohol, der ziemlich leicht löst, unkrystallisierte Probe bildete dreikantige Prismen vom Schmp. 221—222°.

0.1324 g Subst.: 0.3495 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.1563 g Subst.: 0.4146 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.1550 g Subst.: 23.1 ccm N (23°, 712 mm).

C₁₆H₁₅ON₃. Ber. C 72.39, H 5.69, N 15.88.
Gef. » 71.99, 72.34, » 5.56, 5.51, » 16.10.

Säuren spalten auch diese Verbindung spielend leicht in Isatin und *p*-Amido-dimethylanilin. Bisulfit liefert mit diesem wie den beiden anderen Dimethylamidoanilen ein farbloses Additionsprodukt. Das der 3-Verbindung wird von Bicarbonatlösung nicht sofort zersetzt, sondern geht farblos in Lösung; erst beim Stehen oder Erwärmen scheidet sich das Anil wieder ab.

619. L. Moeser und H. Borck: Über Verbindungen, die Eisensuperoxyd, FeO₂, enthalten.

[Mitteilung aus dem Universitätslaborat. des Prof. Naumann zu Gießen.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1909.)

Bei der Darstellung von Strontiumferrat und dessen Analyse fanden W. Eidmann und L. Moeser¹⁾, daß es bei schwachem Erhitzen unter Sauerstoffabgabe zerfällt und in eine braune Masse übergeht, die sich bei stärkerem Erhitzen an der Luft unter Wiederaufnahme von Sauerstoff in eine schwarze Verbindung verwandelt. Letztere wird durch Wasser langsam, durch Säuren rasch, unter Sauerstoff-Entwicklung und Bildung der betreffenden Strontium- und Ferriverbindungen zersetzt. Die beiden genannten Verfasser vermuteten, daß es sich um ein höheres Oxyd des Eisens, vielleicht FeO₂, handle. Dieselbe schwarze Verbindung wurde erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Fe(OH)₃ und Sr(OH)₂ an der Luft oder im Sauerstoffstrom. Aus den Analysen der so erhaltenen Verbindungen ließen sich jedoch keine sicheren Schlüsse auf die Zusammensetzung ziehen, da die Präparate durch Fe₂O₃, SrO, SrCO₃ und H₂O stark verun-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 2290 [1903].

reinhalt waren. In entsprechender Weise wurde durch die analoge Bariumverbindung ebenfalls als schwarzes, durch Wasser und Säuren zersetzliches Pulver erhalten.

Diese Versuche wurden fortgesetzt, und es wurde der Nachweis geführt, daß es sich in diesen Verbindungen tatsächlich um die Oxydationsstufe FeO_2 handelt¹⁾.

Eisensuperoxyd-Strontiumoxyd, $\text{FeO}_2 \cdot \text{SrO}$. Zur Darstellung von Eisensuperoxyd-Strontiumoxyd geht man am besten von den Nitraten aus. Man dampft eine Mischung von konzentrierten Lösungen von Ferrinitrat und Strontiumnitrat, auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ etwa 1—2 Mol. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, unter Umrühren zur Trockne. Den fein zerriebenen Rückstand füllt man in Porzellanschiffchen und glüht in einem Rohr im Verbrennungssofen unter Durchleiten von Sauerstoff, bis keine Sticckoxyde mehr entweichen. Man achte darauf, daß die Temperatur nicht zu hoch wird, jedenfalls 600° nicht überschreitet. Die so erhaltenen Präparate enthalten als Verunreinigungen freies SrO und Fe_2O_3 . Das freie Fe_2O_3 läßt sich jedoch annähernd bestimmen, da es unlöslich in verdünnter HNO_3 ist, während die Superoxydverbindung und SrO darin leicht löslich sind. Die Analyse einer Reihe von Präparaten sei hier mitgeteilt.

Angewandt auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ etwa 1 Mol. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$:

	I.	II.
O (aktiv)	3.11	2.95 %
Fe_2O_3 (höher oxydiert) .	30.67	33.66 »
SrO	56.32	56.10 »
Fe_2O_3 (frei)	9.77	7.54 »
	<u>99.87</u>	<u>100.25 %</u>

Angewandt auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ etwa 1.5 Mol. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$:

	III.	IV.
O (aktiv)	2.48	2.37 %
Fe_2O_3 (höher oxydiert) .	26.03	25.14 »
SrO	67.30	67.85 »
Fe_2O_3 (frei)	3.98	4.33 »
	<u>99.79</u>	<u>99.69 %</u>

Angewandt auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ etwa 2 Mol. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$:

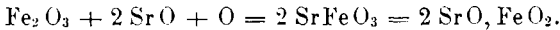
	V.	VI.
O (aktiv)	2.23	2.28 %
Fe_2O_3 (höher oxydiert) .	24.19	24.83 »
SrO	71.95	72.01 »
Fe_2O_3 (frei)	1.39	0.71 »
	<u>99.76</u>	<u>99.83 %</u>

¹⁾ Borek, Dissertation. Gießen 1908.

Berechnet man aus den Zahlen für Sauerstoff und für das höher oxydierte Eisenoxyd die Anzahl der Sauerstoffatome auf ein Atom Eisen, so erhält man für:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\text{Fe}_1\text{O}_{2.01}$	$\text{Fe}_1\text{O}_{1.94}$	$\text{Fe}_1\text{O}_{1.98}$	$\text{Fe}_1\text{O}_{1.97}$	$\text{Fe}_1\text{O}_{1.96}$	$\text{Fe}_1\text{O}_{1.96}$

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, daß das in der schwarzen Substanz enthaltene Oxyd des Eisens Eisensuperoxyd von der Formel FeO_2 ist. Die Abweichungen in den Analysenzahlen erklären sich durch die Unsicherheit der Bestimmung des freien Eisenoxys. Das FeO_2 ist in diesen Verbindungen nicht frei enthalten, sondern an SrO gebunden. Daß hier keine Verbindung des bekannten SrO_2 mit Fe_2O_3 vorliegt, geht aus folgenden Gründen hervor: SrO nimmt beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom keinen Sauerstoff unter SrO_2 -Bildung auf. Nimmt man an, daß dies bei Gegenwart von Fe_2O_3 der Fall wäre, so müßte die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gehen: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{SrO} + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3, 2 \text{SrO}_2$. In diesem Falle kämen auf 1 Molekül Fe_2O_3 2 Atome aktiver Sauerstoff. Wie die Analyse zeigt, wird aber das Verhältnis 1 Atom aktiver Sauerstoff zu 1 Molekül Eisenoxyd = 2 Atome Sauerstoff zu 1 Atom Eisen nicht überschritten. Die Reaktion verläuft immer nach der Gleichung:



Eisensuperoxyd-Bariumoxyd. Man erhält Eisensuperoxyd-Bariumoxyd am besten durch Erhitzen eines Gemenges von Ba(OH)_2 und Fe(OH)_3 im Sauerstoffstrom auf 400° . Die Analyse zeigte z. B. folgende Zusammensetzung von 2 Präparaten:

	I.	II.
O (aktiv)	1.32	1.41 %
Fe_2O_3	16.24	18.93 »
BaO	74.59	72.46 »
CO_2	3.12	3.51 »
H_2O	5.02	3.92 »
	100.29	100.23 %

Daraus ergibt sich für:



Die Bariumverbindung läßt sich immer nur schwieriger erhalten als die Strontiumverbindung. Auch konnte die Bestimmung des nicht höher oxydierten Eisenoxys nicht ausgeführt werden, weil das beim Behandeln mit verdünnter Säure zurückbleibende Eisenoxyd nicht schwer löslich genug war. Die gute Übereinstimmung der Eigenschaften dieser Verbindung mit denen von SrO, FeO_2 zeigt indessen,

daß es sich zweifellos um die entsprechende Verbindung **BaO.FeO₂** handelt.

Die Verbindungen des FeO₂ mit SrO und BaO sind leicht zerreibliche, lockere, tiefschwarze Substanzen ohne erkennbare Krystallform. Beim Erhitzen bis auf etwa 650° bleiben sie unzersetzt. Bei löherer Temperatur zerfallen sie allmählich in Fe₂O₃, SrO bzw. BaO und O, den sie jedoch beim Erhitzen auf 300—400° teilweise wieder aufnehmen unter Rückbildung der Verbindungen. Wasser wirkt in der Kälte sehr langsam, in der Siedehitze etwas schneller unter Sauerstoff-Entwicklung zersetzend ein. Die Zersetzung hört jedoch bald auf, wenn das Wasser durch gelöstes Sr(OH)₂ oder Ba(OH)₂ stark alkalisch geworden ist. Eine etwa 2-prozentige Lösung von Sr(OH)₂ wirkt bei 100° nicht mehr merklich zersetzend auf SrO, FeO₂ ein. Mit Wasserstoffsuperoxyd wird heftig Sauerstoff entwickelt. Säuren zersetzen die Verbindungen unter Sauerstoff-Entwicklung und Bildung der betreffenden Ferri- und Sr- bzw. Ba-Salze. Salzsäure entwickelt Chlor und Sauerstoff neben einander, Oxalsäure Sauerstoff und Kohlendioxyd. Trocknes Kohlendioxyd wirkt erst in der Glühhitze ein, feuchtes schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine sehr eigentümliche Eigenschaft dieser beiden Verbindungen ist ihre Sauerstoff übertragende Wirkung. Gemische von Luft mit Alkoholdämpfen oder anderen brennbaren Dämpfen werden, über die erhitzten Verbindungen geleitet, zu H₂O und CO₂ verbrannt. Die Verbrennung geht, einmal eingeleitet, unter Glühen der Substanz, die man am besten zu dem Zweck auf etwas Asbest verteilt, durch die katalytische Wirkung des SrO, FeO₂ oder BaO, FeO₂ ruhig weiter.

Eine Verbindung von Li₂O mit FeO₂ ist wahrscheinlich als schwarzer, unlöslicher Niederschlag erhalten worden beim Oxydieren eines zu einem dünnen Brei angerührten Gemenges von Fe(OH)₃ und Li(OH) mit Brom.

Verbindungen des FeO₂ mit anderen Basen darzustellen, ist nicht gelungen.

Das FeO₂ spielt in diesen Verbindungen die Rolle eines Säureanhydrids, analog den Dioxyden der beiden verwandten Elemente der achten Gruppe des periodischen Systems, des Ni und Co. Diese bilden nach Dufau¹⁾ mit Basen die Kobaltite und Nickelite, MeO:Co^{IV}O₂ und MeO:Ni^{IV}O₂. Sehr wahrscheinlich hat man auch das Eisen in den oben beschriebenen Verbindungen als vierwertig anzunehmen. Ob diese Verbindungen des FeO₂ dem kürzlich von G. Pellini und D. Meneghini²⁾ dargestellten freien FeO₂ entsprechen, läßt sich bei der Unzugänglichkeit der Substanzen vorläufig nicht entscheiden.

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] **12**, 257.

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **62**, 203.

A n h a n g.

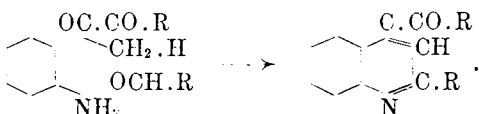
Über eine Verbindung von Strontiumoxyd mit Eisen-
oxyd (von H. Borck).

Suspendiert man in einer konzentrierten Strontiumhydroxyd-
lösung frisch gefälltes Eisenhydroxyd und erwärmt einige Zeit auf
dem Wasserbade, so fällt ein weiß bis schwach gelblichbraun gefärbter
Niederschlag aus. Dieser besteht aus einer wasserhaltigen Verbind-
ung von wechselnder Zusammensetzung, 1—2 SrO auf 1 Fe₂O₃.
Gegen reines Wasser ist diese Verbindung ziemlich beständig, kohlen-
säurehaltiges Wasser sowie Säuren zersetzen sie sofort unter Bildung
von Strontiumsalzen, Eisenhydroxyd bezw. Ferrisalzen. Beim Er-
hitzen tritt Zersetzung ein unter Wasserabgabe und Braunfärbung.
Bei Temperaturen über 300° wird dann weiterhin unter Sauerstoff-
aufnahme Eisensuperoxyd-Strontiumoxyd, SrO, FeO₂, gebildet.

620. W. Borsche und J. Camper Titsingh:
Über die Kondensation von *o*-Diketonen mit Aldehyden und
primären aromatischen Aminen.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 29. Oktober 1909.)

Die Studien über die Döbnersche Cinchoninsäure-Synthese, von
denen der eine von uns in dieser Zeitschrift wiederholt¹⁾ berichtet
hat, waren, wie gelegentlich erwähnt wurde, dadurch veranlaßt, daß
es uns nicht gelang, *o*-Diketone der allgemeinen Formel R.CO.CO.CH₂
durch Kombination mit Aldehyden und primären aromatischen Aminen
folgendermaßen in α -substituierte Cinchoninsäure-Ketone zu verwandeln:



Wir hofften nämlich, so die Ursache unseres Mißerfolges aufzufindig
machen zu können und dann vielleicht doch noch durch entsprechende Ab-
änderung der Versuchsbedingungen zum Ziele zu kommen. Ersteres ist
uns auch bis zu einem gewissen Grade gelungen. Wir haben ermittelt, daß
die Cinchoninsäure-Synthese nur bei der Brenztraubensäure selbst einiger-
maßen glatt verläuft, dagegen bei ihren Monosubstitutionsprodukten in
vielen Fällen ausbleibt. Wenn aber schon der Ersatz eines für den
Mechanismus der Synthese scheinbar unwesentlichen Wasserstoffatoms

¹⁾ Vergl. diese Berichte **42**, 4072 [1909].