

0.1460 g Sbst.: 5.2 ccm N (15.5°, 722 mm). — 0.2921 g Sbst.: 0.3113 g AgBr.

Ber. Br 45.58, N 3.99.

Gef. » 45.35, » 3.93.

Erwärmt man die *allo*-Nitrosäure 1 Stunde lang auf dem Wasserbad mit konzentrierter Schwefelsäure und gießt dann die tiefgelbe Lösung in Wasser, so scheidet sich sofort ein tiefgelber Niederschlag aus, der in wäßriger Soda unlöslich ist, also wohl aus Nitro-dibrom-indon besteht. Die normale Nitro-dibrom-zimtsäure zeigt diese Reaktion nicht; sie wird aus der heißen Schwefelsäurelösung unverändert zurückerhalten.

4. *allo-p*-Nitro-zimtsäure-methylester,  
 $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CBr}\cdot\text{CBr}\cdot\text{COOCH}_3$ .

Wird genau so wie der Methylester der normalen *p*-Nitro-dibrom-zimtsäure dargestellt. Er bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, feine, schwach gelbstichige Nadeln, die bei 107—108° schmelzen. Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

Die Mischprobe des Methylesters der *allo*-Säure (Schmp. 107—108°) und des Methylesters der normalen Säure (Schmp. 92—92.5°) zeigt starke Depression: sie schmilzt bei 71—75°; die beiden Ester sind also sicher verschiedenen von einander.

0.1356 g Sbst.: 0.1387 g AgBr.

Ber. Br 43.83. Gef. Br 43.52.

Zürich, Chemisches Universitätsinstitut, im April 1914.

253. Ad. Paira: Über Ferriverbindungen einiger Oxyssäuren der Fettreihe. I.

(Eingegangen am 22. Mai 1914.)

Prof. Weinland hat im Anschluß an seine interessanten Arbeiten über komplexe Ferri- und Chromisalze Ende vorigen Jahres Eisenverbindungen der Salicylsäure beschrieben<sup>1)</sup> und gezeigt, daß sich von dieser Säure zwei Reihen von Verbindungen ableiten, nämlich die Salze der Disalicylato-ferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{<C(=O)OO})_2]\text{H}$  und der Trisalicylato-ferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{<C(=O)OO})_3]\text{H}_3$ .

<sup>1)</sup> A. 400, 219.

Die Resultate oben genannten Forschers veranlassen mich, auf Eisenverbindungen von Oxysäuren der Fettreihe hinzuweisen, welche schon vor längerer Zeit dargestellt wurden und deren Zusammensetzung derjenigen der Salicylato-ferrisäuren analog ist.

Fügt man zu 20 ccm Eisenchlorid-Lösung  $\frac{1}{1}$  Mol. 40 ccm Kaliumglykolat-Lösung  $\frac{2}{1}$  Mol., so erhält man eine braune Lösung, die auf Zusatz von Alkohol einen apfelgrünen Niederschlag ausfallen läßt. Wird das Gesamtvolumen auf 250 ccm eingestellt und ein Teil der abfiltrierten Lösung mit Natronlauge titriert, so ergibt sich, daß genau die Hälfte des angewandten Glykolats als freie Glykolsäure sich in Lösung befindet (100 ccm Lösung = 16.5 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH). Derselbe grüne Niederschlag bildet sich auch bei Verwendung stark konzentrierter Eisenchlorid- und Glykolat-Lösung ohne Alkoholzusatz. Die apfelgrüne Farbe der Verbindung deutet darauf hin, daß wir es hier nicht mit einem gewöhnlichen Ferrisalz, sondern mit einer Komplexverbindung zu tun haben, und in der Tat hat sie sich als das Kaliumsalz der Diglykolato-ferrisäure erwiesen, dem die Formel  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{O}.\text{COO})_2]_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$  zuzuschreiben ist.

0.6343 g Sbst.: 0.1944 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.2130 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.4624 g Sbst.: 0.3106 g  $\text{CO}_2$ , 0.1004 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3371 g Sbst. [nach Simonis und Thies<sup>1)</sup>]: 0.2274 g  $\text{CO}_2$ .

$(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Fe})\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Fe 21.45, K 14.94, C 18.39, H 2.30.  
Gef. » 21.45, » 15.05, » 18.32, 18.40, » 2.41.

Das Kaliumsalz der Diglykolato-ferrisäure ist in Wasser verhältnismäßig langsam löslich, beim Erwärmen tritt Dissoziation unter Braunfärbung der Lösung ein. Ammoniak fällt in der Kälte erst nach längerem Stehen, in der Wärme dagegen sofort  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aus. Beim Trocknen bei 135—140° verliert das Produkt 3.68% Wasser (0.9456 g = 0.9138 g bei 140°), also  $\frac{1}{2}$  Molekül  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei höherer Temperatur, 170—180°, tritt Zersetzung unter äußerst starkem Aufblähen, ähnlich dem des Quecksilberrhodanats, ein.

Das Natriumsalz ist der Kaliumverbindung ganz analog und entspricht der Formel  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{O}.\text{COO})_2]_2\text{Na} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

0.6160 g Sbst.: 0.1938 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.1754 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.5204 g Sbst.: 0.3576 g  $\text{CO}_2$ .

$(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Fe})\text{Na} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Fe 22.04, Na 9.05, C 18.89.  
Gef. » 22.02, » 9.22, » 18.78.

Bei 135—140° verliert das Produkt 1 Molekül Wasser (1.0066 g = 0.9748 g trocken), höher erhitzt tritt wie beim Kaliumsalz Zersetzung ein.

<sup>1)</sup> Ch. Z. 1912, 17.

Bei der Einwirkung von Glykolsäure auf Eisenhydroxyd-Paste in der Wärme erhält man gelbe bis gelbgrüne Produkte, in denen das Verhältnis  $\text{Fe} : \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$  zwischen 1:1.7 bis 1:1.95 schwankt. Läßt man dagegen ein Gemisch von 1 Mol.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und 6 Mol.  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$  längere Zeit bei Lichtabschluß in der Kälte stehen, so erhält man ein mikrokristallinisches, grünes Pulver, welches mit Alkohol gewaschen die freie Diglykolato-ferrisäure darstellt,  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COO})_2]\text{H}$ .

0.4024 g Sbst.: 0.1574 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.4666 g Sbst.: 0.3992 g  $\text{CO}_2$ .

$(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Fe})\text{H}$ . Ber. Fe 27.31, C 23.41.

Gef. » 27.38, » 23.33.

Die Diglykolato-ferrisäure wird durch Wasser, besonders in der Wärme, zersetzt; in Ammoniak ist sie in der Kälte löslich und setzt aus Carbonaten und Bicarbonaten  $\text{CO}_2$  in Freiheit.

Analog der Glykolsäure gibt auch die Weinsäure mit Eisen komplexe Verbindungen. Versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Eisenchlorid mit 1 Mol. neutralem Natriumtartrat und fügt der braunen Flüssigkeit  $\frac{1}{2}$  Mol. Natriumcarbonat zu, so tritt  $\text{CO}_2$ -Entwicklung ein und es fällt ein schön gelber, schwer löslicher Niederschlag aus. Dieser löst sich aber bei weiterem Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung wieder auf. Derselbe gelbe Niederschlag bildet sich auch beim Versetzen einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung mit 2 Molekülen Tartrat, hält sich aber nicht lange, sondern geht, besonders bei schwachem Erwärmen, in Lösung. Auf Grund dieser Beobachtung lag es nahe anzunehmen, daß der gelbe Niederschlag eine Tartrato-ferrisäure sei, die mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Na-Salz in Lösung geht, ebenso mit Tartrat, indem sie Weinsäure in Freiheit setzt. Diese Annahme hat sich bestätigt, das gelbe Produkt ist die Tartrato-ferrisäure,  $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Fe})\text{H}$ .

0.4597 g Sbst. (bei 100—105° getrocknet): 0.1810 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.3174 g Sbst.: 0.2756 g  $\text{CO}_2$ .

$(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Fe})\text{H}$ . Ber. Fe 27.58, C 23.63.

Gef. » 27.56, » 23.68.

Die Tartrato-ferrisäure ist ein gelbes, kristallinisches Pulver, sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkalien. Ammoniak, auch in großem Überschuß, fällt aus der Verbindung kein  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aus, Ätzalkalien erst nach längerem Sieden. Sehr leicht erhält man auch die Säure aus  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , wobei sie sich aus der zunächst sich bildenden braunen Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade abscheidet.

Die Alkalisalze<sup>1)</sup> der Tartrato-ferrisäure sind in Wasser sehr leicht lösliche Verbindungen, die entweder aus der freien Säure und

<sup>1)</sup> s. auch Beilstein I, 794.

Alkali oder aus Eisenchlorid (-nitrat, -acetat) und Tartraten dargestellt werden können. In Alkohol sind sie unlöslich, werden daher aus ihren wäßrigen Lösungen durch Alkohol gefällt; aus verdünntem Alkohol lassen sie sich umkrystallisieren.

Das Natriumsalz entspricht der Formel  $(C_4H_2O_6Fe)Na + 5H_2O$ .

0.5024 g Sbst.: 0.1278 g  $Fe_2O_3$ , 0.1170 g  $Na_2SO_4$ . — 0.3070 g Sbst.: 0.1707 g  $CO_2$ .

$(C_4H_2O_6Fe)Na + 5H_2O$ . Ber. Fe 17.78, Na 7.30, C 15.24.

Gef. » 17.81, « 7.54, » 15.16.

Bei 100—105° verliert es 20.11% Wasser (1.0828 g = 0.8651 g bei 100—105°), 3½ Mol.  $H_2O$  entsprechend, höher erhitzt tritt Zersetzung unter Ferrosalzbildung ein.

Das bei 100—105° getrocknete Kaliumsalz entspricht der Formel:  $(C_4H_2O_6Fe)K + \frac{1}{2}H_2O$ .

0.5702 g Sbst.: 0.1820 g  $Fe_2O_3$ , 0.1986 g  $K_2SO_4$ . — 0.4370 g Sbst.: 0.3054 g  $CO_2$ .

$(C_4H_2O_6Fe)K + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. Fe 22.40, K 15.60, C 19.20.

Gef. » 22.39, » 15.62, » 19.06.

Bemerkt sei noch, daß die konzentrierten Lösungen der Alkalisalze der Tartrato-ferrisäure beim Eintrocknen auf Glasplatten schöne, große, braungelb gefärbte Lamellen liefern.

Über weitere Eisenverbindungen der Glykol- und Weinsäure, sowie über Derivate der Milchsäure, Äpfelsäure und Citronensäure soll in einer weiteren Abhandlung berichtet werden<sup>1)</sup>.

Laboratorium der Adm. der Minen, Buchsweiler, Unt.-Els.

## 254. L. Vanino und A. Schinner: Zur Bildung von Thioform.

[Mittteilung aus dem Chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. München.]

(Eingegangen am 18. Mai 1914.)

Thioform<sup>2)</sup> entsteht bekanntlich aus Natriumthiosulfat und Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Formaldehyd. Da die Polythionsäuren nahe verwandt sind mit der Thioschwefelsäure, so schien es nicht uninteressant, Salzsäure auch auf polythionsaure Salze bei Gegenwart von Formaldehyd einwirken zu lassen. Dabei ergab sich, daß aus der

<sup>1)</sup> Vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Hrn. Prof. Weinland-Tübingen, in dessen Arbeitsgebiet sie gehört, veröffentlicht worden. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle genanntem Forscher meinen Dank auszusprechen.

<sup>2)</sup> L. Vanino, B. **35**, 3251 [1902]; L. Vanino, J. pr. [2] **77**, 367 [1908].