

Alle diese Erfahrungen führen zu dem Schlusse, daß Violantin und Alkylderivate von ihm nicht existieren, was übrigens schon von anderer Seite, allerdings ohne Versuchsbelege, vermutet worden war.

Erwähnt seien schließlich Versuche, eine 5-Nitro-5-nitroso barbitursäure durch Einleiten von stickstofftrioxyd-haltigem Gase in eine Lösung von Nitro-barbitursäure in Wasser oder Eisessig oder in ihre Aufschlammung mit Chloroform zu erhalten. In keinem Falle trat Umsetzung ein.

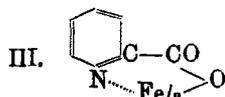
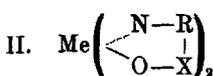
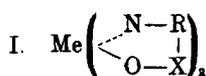
Breslau, Chemisches Institut der Universität.

#### 64. H. Ley, Chr. Schwarte und O. Münnich: Über spezifische Nebenvalenz-Bindungen — Innerkomplexsalze des zweiwertigen Eisens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 2. Januar 1924.)

Wie früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, sind die Eigenschaften der Innerkomplexsalze des dreiwertigen Kobalts I, in höchstem Maße intramolekular gesättigte und indifferente Verbindungen, weitgehend unabhängig von dem speziellen Aufbau der Gruppen (OX.R.N); ausschlaggebend ist hier die gleichartige Bindung durch Haupt- (Me—O) und Nebenvalenzen (Me...N), ein Verhalten, das zweifellos mit dem räumlichen Aufbau des Komplexes zusammenhängt<sup>2)</sup>.



Die Kobaltisalze der Amino-essigsäure und  $\alpha$ -Picolin-säure, zweier chemisch und elektro-chemisch durchaus verschiedener Amino-säuren, sind z. B. in ihrer Beständigkeit gegen Säuren zum Verwechseln ähnlich. Diese Gleichartigkeit zeigt sich auch im absorptiometrischen Verhalten der Komplexe von der Konstitution I<sup>3)</sup>; so sind die Spektren der beiden genannten Kobaltisalze im sichtbaren und langwelligen Ultraviolett wenig voneinander verschieden. Die violetten Formen der Salze besitzen übereinstimmend Absorptionsbanden in der Nähe von 1950 und 2700 ( $1/\lambda$ ), auch die Intensität der Absorption dürfte nicht wesentlich verschieden sein.

In ausgeprägterem Maße macht sich ein spezieller Einfluß des Anions bei den Salzen der zweiwertigen Metalle von der Konstitution II geltend, was sich u. a. in dem optischen Verhalten der Cuprisalze von am Stickstoff substituierten Amino-säuren äußert<sup>4)</sup>. Eine auffällige Abhängigkeit der Farbe von der Konstitution der Säure zeigt sich ferner bei den Salzen des zweiwertigen Eisens:

<sup>1)</sup> s. bes. B. 50, 1127 [1917].

<sup>2)</sup> B. 42, 3894 [1909], 45, 372 [1912], 50, 1123 [1917].

<sup>3)</sup> B. 48, 72 [1915], 50, 1127 [1917]; über analoge Beobachtungen bei gewöhnlichen Komplexen s. Y. Shibata, Journ. College of Science Tokyo 32, 1 [1915]; ferner bes. Lifschitz, Z. wiss. Phot. 19, 198 [1920].

<sup>4)</sup> B. 48, 72 [1915].

Amino-essigsäure und Homologe,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amino-propionsäure, Piperido-essigsäure, ferner aromatische Amino-säuren wie Anthranilsäure geben mit Ferrosalzen keinerlei charakteristische Färbungen, die auf Bildung anomerer Salze schließen lassen<sup>5)</sup>; anders hingegen die Säuren vom Typus C:N.COOH, bei denen die C:N-Gruppe Bestandteil eines cyclischen Systems ist: Es ist gelungen Ferrosalze der Picolin-, Chinaldin- und Chinolinsäure, sowie verschiedener Säuren von Diazinen darzustellen, die als typische Innerkomplexsalze charakterisiert werden konnten und die übereinstimmend den 5-gliedrigen Ring III (bzw. eine Kombination zweier derartiger Ringsysteme) enthalten:

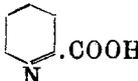
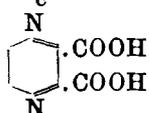
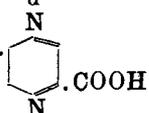
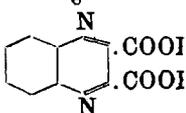
1. Eingehender wurde das Ferrosalz der  $\alpha$ -Picolinsäure untersucht; das dunkelbraune charakteristische Salz löst sich in Wasser mit gelber bis braungelber Farbe, die Lösung ist wenig elektrolytisch dissoziiert; der Vergleich des Ferropicolats mit dem Ferrosulfat<sup>6)</sup> in bezug auf die äquivalente Leitfähigkeit (in rec.  $\Omega$ ) ergab folgendes:

	v = 32	64	100	200	Liter (25°)
Ferrosulfat . . . . .	69.7	83.1			
Ferrosalz der Picolinsäure . . . . .			5.06	6.3	
			4.90 <sup>7)</sup>		

Wegen der Zersetzlichkeit der wäßrigen Lösungen des Ferropicolats machen die Zahlen auf große Genauigkeit keinen Anspruch; sie lassen erkennen, daß die Komplexität des letzten Salzes nicht sehr groß sein kann, wofür auch dessen chemische Reaktionen sprechen (1. Versuchsteil).

Dem Ferrosalz der Picolinsäure ist das der Chinaldinsäure und Chinolinsäure,  $(C_5H_3N(COOH)CO_2)_2Fe$ , analog, ebenso die von den Carbonsäuren des Paradiazins (Pyrazins),  $C_4H_4N_2$ , sich ableitenden sehr charakteristischen, meist schwer löslichen Salze des zweiwertigen Eisens; untersucht wurden in dieser Richtung Diazin-2.3- und 2.5-dicarbonensäure sowie Chinoxalin-dicarbonensäure. Alle diese Salze sind bei Gegenwart von H-Ionen größerer Konzentration nicht beständig; sie gleichen hierin anderen Innerkomplexen zweiwertiger Metalle.

2. Die Farbe der untersuchten Komplexe wechselt von rotgelb bis tiefviolett — für Ferroverbindungen höchst eigenartige Farbenverhältnisse. In folgender Tabelle sind die subjektiv beobachteten Farben der gelösten und festen Salze zusammengestellt zugleich mit denjenigen der Cupriverbindungen:

	a	b	c	d	e
	$H_2N.R.CO_2H$	 .COOH	 .COOH	HOOC.  .COOH	 .COOH
I. Fe <sup>++</sup> - + Na-Salz farblos		gelb-braun	bordeaux-rot	blau-violett	violett
II. Fe <sup>++</sup> -Salz fest		braun	dunkel-rot	grau-violett	schwarz
III. Cu <sup>++</sup> -Salz fest		blau-violett	grün	blau-grün	grünlich

<sup>5)</sup> Der Umfang der Salzbildung mit aliphatischen Amino-säuren wurde allerdings nicht geprüft; möglicherweise ist er sehr gering.

<sup>6)</sup> Aus den von Zimmermann, M. 26, 1283, bestimmten Werten der Mol.-Leitfähigkeit des  $FeSO_4$  berechnet.

<sup>7)</sup> Präparat anderer Darstellung.

Unter a sind Amino-säuren vom Typus des Glycins verstanden, unter I die Reaktionen verzeichnet, die mit Ferrosulfat und den Alkalisalzen der unter b—e genannten Säuren bzw. den freien Säuren in etwa 0.01-mol. wäßriger Lösung auftreten.

Ein interessanter Gegensatz machte sich bei dem Vergleich der Cupri- und Ferrosalze hinsichtlich ihrer Farben bemerkbar. Die gewöhnlichen aliphatischen Amino-säuren (a) geben, wie schon erwähnt, mit Ferro-Ion keine bemerkenswerte Färbung, dagegen durchwegs blau-violette Cuprisalze von ausgesprochen komplexem Charakter, auch das Cuprisalz der Picolinsäure (b) ist noch deutlich komplex, worauf sowohl die Farbe der wäßrigen Lösung (große Extinktionskoeffizienten im langwelligen Teile des Spektrums), als auch des festen Salzes hinweisen.

Es ist nun bemerkenswert, daß die Säuren c—e, die gerade besonders charakteristische Ferrosalze bilden, keine Tendenz zur Erzeugung von Innerkomplexen des zweiwertigen Kupfers bekunden, die Cuprisalze der 2.5- und 2.3-Pyrazin-dicarbon-säure sind blau-grün bzw. grün, das Kupfer(2)-salz der Chinaldin-dicarbon-säure nach unseren Beobachtungen ebenfalls grünlich, Tatsachen, die nicht für Innerkomplexität der Salze sprechen.

Wir sehen hier somit Äußerungen spezifischer Nebervalenz-Wirkungen: Das Kraftfeld des N-Atoms, das durch die Doppelbindung (N:C) in bestimmter Weise verändert wird, steht mit dem Kraftfeld des Ferro-Ions in einer derartigen Beziehung, daß die den Komplexen charakteristische Eigenfrequenz in Blau bzw. Grün hervorgerufen wird.

3. Zur optischen Analyse der Ferrokomplexe wurde zunächst die den farblosen Säuren eigene Lichtabsorption im Ultraviolett festgestellt (s. Fig. 1).  $\alpha$ -Picolinsäure besitzt in Übereinstimmung mit früheren Messungen<sup>8)</sup> ein Band bei 3780 ( $1/\lambda$ ), wenig verschieden davon ist die Absorption der Chinolinsäure (b), deren Band bei etwa 3700 liegt. Der Übergang zu den Säuren der Pyrazin-Reihe äußert sich in dem untersuchten Gebiet wieder in einer Verschiebung nach längeren Wellen, das Maximum liegt bei der 2.3- und 2.5-Säure (c und d) bei etwa 3600; letzte Verbindung zeigt in der Nähe von 3100 noch eine Andeutung selektiver Absorption. Wie zu erwarten, absorbiert die Chinoxalin-dicarbon-säure in dieser Reihe am stärksten; außer dem Bande bei etwa 3000 ist noch ein Maximum im kurzwelligen Gebiete bei etwa 4100 zu beobachten. Diese für das Anion charakteristischen Eigenschwingungen finden sich auch in den innerkomplexen Ferrosalzen wieder, und zwar, soweit die qualitativen Beobachtungen erkennen lassen, ohne wesentliche Änderungen der Frequenz. Im kurzwelligen Teil des Spektrums ist somit eine ausgesprochene Additivität vorhanden; denn die Absorption des Metalls ist, wie die von uns völlig bestätigten Messungen von Byk<sup>9)</sup> zeigten, in dem hier in Betracht kommenden Gebiete sehr gering.

Fig. 2 zeigt weiter die ungefähre Lage der Absorption im optischen Spektrum, die Salze besitzen innerhalb 1800—2000 ( $1/\lambda$ ) ein Band, das allerdings beim Picolat am wenigsten deutlich ausgebildet ist. Die Stärke der Absorption ist hier sehr bedeutend; nach Messungen des Hrn. Massing, über die im anderen Zusammenhang später zu berichten ist, beträgt die Molar-Extinktion  $k = \epsilon/c$  für die wäßrige Lösung des Ferrosalzes der

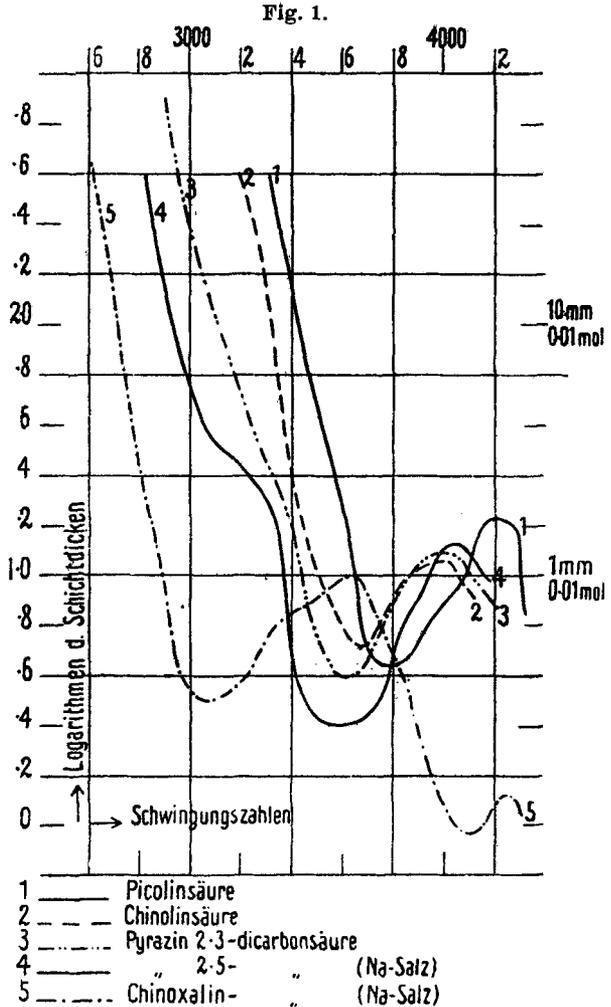
<sup>8)</sup> B. 50, 1131 [1917].    <sup>9)</sup> Byk und Jaffe, Ph. Ch. 68, 323 [1909].

Chinoxalin-dicarbonssäure im Absorptionsmaximum  $\lambda = 513 \mu\mu$ ,  $k$  etwa 340 ( $\epsilon$  definiert nach der bekannten Beziehung  $J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon d}$ ,  $c$  Mole pro Liter,  $d$  in cm). Demgegenüber ist die Absorption des in den Ferrosalzen vorhandenen Aquokomplexes wahrscheinlich  $[\text{Fe}6\text{H}_2\text{O}]^{++}$  sehr gering; nach Messungen von R. A. Houston<sup>10)</sup> besitzt Ferrosulfat ein Maximum im Ultrarot bei etwa  $1.06 \mu$  mit  $k = 1.6$ .

Die bei den untersuchten Innerkomplexen in der Nähe von  $1/\lambda = 2000$  auftretende Eigenschwingung ist somit charakteristisch für die Nebervalenzbindung zwischen

Ferroeisen und Stickstoff (N:C); durch diese ist wahrscheinlich das im Ultrarot liegende Band des zweiwertigen Eisens (Ferro-Ions) nach kürzeren Wellen verschoben in ähnlicher Weise wie beim Kupferaquokomplex,  $[\text{Cu}4\text{H}_2\text{O}]$ , das im äußeren Rot bei etwa  $0.78 \mu$  liegende Band nach Violett zu verschoben wird, falls das Metall stickstoffhaltige Reste aufnimmt, wie im Cuprietetrammin-Komplex und den Cuprisalzen der Aminosäuren<sup>11)</sup>.

4. Die Beschäftigung mit diesen intensiv farbigen Ferroverbindungen hat uns schließlich einem Komplex einfachster Art näher gebracht, dem von Manchot<sup>12)</sup>, Kohlschütter<sup>13)</sup> u. a. eingehend untersuchten kationischen Ferro-Stickoxyd-Komplex, der ebenfalls durch äußerst intensive selektive Absorption ausgezeichnet ist, und in dem ebenfalls eine spezifische Nebervalenz-Bindung  $\text{Fe} \dots \text{NO}$  vorliegt; denn andere zweiwertige



<sup>10)</sup> Proc. R. Soc. Edinburgh 33, (1), 35 [1913].

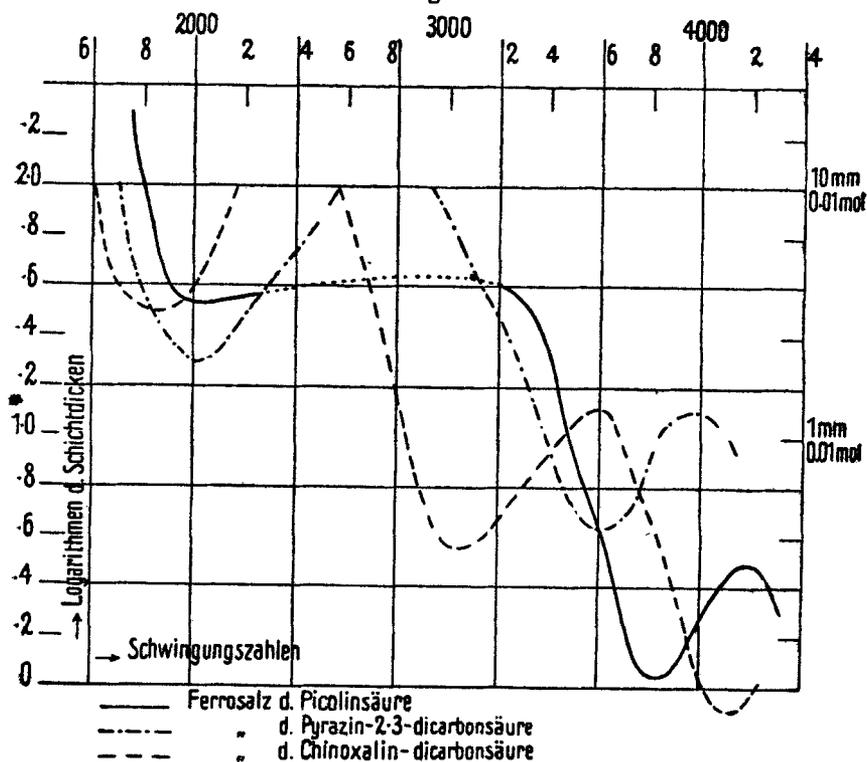
<sup>11)</sup> Messungen, über die demnächst berichtet wird, vergl. B. 50, 1130 [1917].

<sup>12)</sup> B. 47, 160 [1914], daselbst Literatur. <sup>13)</sup> B. 44, 1423 [1911].

Metalle zeigen nach den bisherigen Erfahrungen keine Tendenz, mit Stickoxyd derartige farbige Komplexe zu bilden. Nach später mitzuteilenden Messungen des Hrn. Massing ist dieser kationische, wohl sicher noch wasserhaltige Komplex IV mit unseren Innerkomplexen vergleichbar:



Fig. 2.



### 5. Zur Theorie farbiger Komplexe.

Die Bildung farbiger Ionen hängt nach den Ansichten von Bohr<sup>14)</sup> aufs engste mit dem Atombau des Metalls zusammen; es ist wahrscheinlich, daß die Vorbedingung für das Auftreten farbiger Ionen eine Asymmetrie in der Anordnung der Elektronen gewisser Bahnen ist, wie sie zuerst bei den Elektronen dreiquantiger Bahnen der Elemente der 4. Periode (von der Ordnungszahl 21 ab) auftritt, zu denen auch das Eisen gehört. Von Bohr wird nun nicht berücksichtigt, daß die in Lösung bestehenden farbigen Ionen, z. B. die des zweiwertigen Kupfers eigentlich schon Komplex-Ionen sind und daß die charakteristische Ionenfarbe in der Regel erst durch Addition von Neutralteilen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) zu Stande kommt. Die Frage, wie man sich die Bindung dieser letzteren am Metall vorzustellen hat, ist neuerdings von Fajans<sup>15)</sup> erörtert; danach soll durch Annäherung eines Kations an einen Neutralteil ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) eine Defor-

<sup>14)</sup> Ztschr. f. Physik 9, 1 [1922]; vergl. R. Ladenburg, Z. El. Ch. 26, 262 [1920].

<sup>15)</sup> Naturwissenschaften 11, 165 [1923].

mation der Elektronenhülle des letzteren eintreten; nach dieser Anschauung, die von C. A. Knorr<sup>16)</sup> weiter ausgebildet wurde, ist die Nebenvaleanz-Bindung (Me... OH<sub>2</sub>, Me... NH<sub>3</sub>, u. a.) im Gegensatz zu der ursprünglichen Ansicht von Kossel mehr homöopolarer Natur. Ähnliche Betrachtungen lassen sich auf die Innerkomplex-Verbindungen übertragen; auch scheint es möglich, das Bestehen spezifischer Nebenvaleanz-Bindungen zu erklären. Es wäre denkbar, daß einerseits im stickstoff-haltigen Neutralteil eine bestimmte Lockerung der Elektronen des Stickstoffs (etwa durch die Doppelbindung N:C) vorhanden sein muß, daß andererseits im Zentralatom die Beteiligung gewisser Elektronen, etwa der Elektronen dreiquantiger Bahnen, erforderlich ist, damit die charakteristische, durch eine bestimmte Eigenfrequenz ausgezeichnete homöopolare Bindung (hier Fe... N:C) zustande kommt.

6. Anhangweise möge noch auf zwei Punkte hingewiesen werden, die mit dem Vorhergehenden in Beziehung stehen.

a) Probe von Zd. Skraup: Bekanntlich verdankt man Skraup<sup>17)</sup> eine empfindliche Reaktion auf  $\alpha$ -substituierte Säuren der Pyridin- und Chinolin-Reihe: sie geben zum Unterschied von den Stellungs-isomeren gelbe bis rote Färbungen. Die Reaktion beruht nach obigem somit auf der Bildung innerkomplexer Salze des zweiwertigen Eisens, was schon mit Rücksicht auf die Tatsache wahrscheinlich war, daß die Probe auf  $\alpha$ -substituierte Säuren beschränkt ist, bei denen möglichst spannungsfreie Systeme gebildet werden. Es hat ein Interesse, den wenigen Fällen nachzugehen, bei denen die Probe anscheinend versagt<sup>18)</sup>.

b) Chinoxalin-dicarbonensäure als Reagens auf Ferro-Ionen: Die sehr intensive Violettfärbung, die obige ziemlich leicht zugängliche Säure in den Lösungen von Ferrosalzen erzeugt, veranlaßte uns, die Reaktion etwas genauer zu untersuchen. Die abnorme Farbreaktion findet sich, wie orientierende Versuche gezeigt haben, bei keinem anderen Metallsalz, Kupfer, Nickel, Kobalt, Chrom, Mangan u. a. bilden sämtlich nur normalfarbige Salze, Ferrisalze erzeugen ein hellgelbes, schwer lösliches Produkt. In saurer Lösung bleibt die Reaktion aus, doch wird sie auf Zusatz von Natriumacetat wieder hervorgerufen. Bei Gegenwart anderer Salze, wie die des Nickels, Kobalts, Kupfers und des dreiwertigen Eisens werden auf Zusatz des Reagenses, das stets in Form einer etwa 0.05-mol. Lösung des Natriumsalzes angewendet wurde, zunächst die schwerlöslichen Salze dieser Metalle abgeschieden, erst bei Überschuß des Mittels erscheint die violette Farbe. Zur Prüfung der Empfindlichkeit wurden Ferrosulfat-Lösungen verschiedener Konzentration  $c$  (Mole pro Liter) mit dem Reagens versetzt.

$\text{FeSO}_4$	$c = 10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
Reaktion:	tief-violett	violett	noch recht deutlich	violette Färbung noch erkennbar

Bei Gegenwart von Ferri-Ionen ( $\text{FeCl}_3$ ,  $c=0.01$ ) ist Ferrosulfat noch bei  $c=10^{-4}$  deutlich durch die Violettfärbung nachweisbar, nachdem vorher das hellgelbe Ferrisalz ausgefallen ist. Die Empfindlichkeit ist etwa von derselben Größenordnung, wie die der Turnbullblau-Reaktion, die unserer Probe gegenüber den Vorzug besitzt, daß selbst bei beträchtlicher Konzentration an Ferri-Ion die Reaktion auf Ferro-Ion sofort auftritt. Wenn man somit der Turnbullblau-Reaktion im allgemeinen den Vorzug geben

<sup>16)</sup> Z. a. Ch. 129, 109 [1923].

<sup>17)</sup> M. 7, 212 [1886]; vergl. H. Meyer, M. 35, 195.

<sup>18)</sup> Wolff, A. 322, 372 [1902].

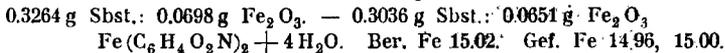
wird, dürfte in besonderen Fällen schon wegen ihrer auffälligen Färbung die hier genannte Reaktion vorteilhaft verwendbar sein.

### Beschreibung der Versuche.

Die zu den Grenzabsorptionsmessungen benutzten Lösungen der Ferrosalze wurden durch Mischen der Lösungen der Alkalisalze, der Säuren und Ferrosulfat erhalten, die Konzentrationen waren 0.01 und 0.005-mol. Sämtliche Messungen sind in wäßriger Lösung angestellt.

#### Ferrosalz der Picolinsäure.

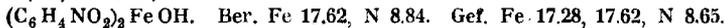
Die Darstellung des Salzes gelingt sicher, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt: 2 g Picolinsäure werden in 5 ccm Wasser gelöst und mit einer konz. Lösung von 2.3 g krystallisiertem Ferrosulfat versetzt. Nach mehrstündigem Stehen im Schwefelsäure-Exsiccator scheidet sich das Salz in einer Ausbeute von etwa 1.3 g aus.



Das Wasser entweicht langsam über  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

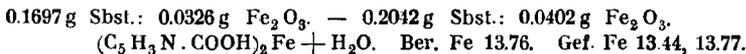
Das Salz stellt braune Krystalle dar, die sich in Wasser mit gelber bis brauner Farbe lösen, in organischen Medien schwer löslich sind. Die Lösungen sind unbeständig und scheiden besonders in verdünntem Zustande allmählich ein gelbes, krystallinisches Salz aus, das sich als Ferrisalz erwies und das sich auch beim Stehen des braunen Salzes unter Luft- und Lichtabschluß bei Gegenwart von Wasser bildet: 0.5 g Ferropicolat, in 10 ccm Wasser gelöst, ergaben nach 8-tägigem Liegen im geschlossenen Rohr etwa 0.3 g des gelben, mikrokristallinen Salzes, das wahrscheinlich basisches Ferripicolat ist.

0.1257 g Sbst.: 0.0311 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.2144 g Sbst.: 0.0540 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1666 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 758 mm).

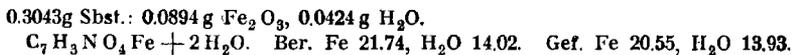


#### Salze der Chinolinsäure, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOH})_2$ .

Werden Chinolinsäure und Ferrosulfat, wie bei dem zuerst beschriebenen Salze im Verhältnis von 2:1 Mol. in warmer wäßriger Lösung und möglichst großer Konzentration zusammengebracht, so scheiden sich nach längerem Stehen, braunschwarze, glänzende Krystalle aus, die im durchfallenden Lichte tief dunkelbraun sind.



Das Salz ist in Alkohol unlöslich, in Wasser schwer löslich, die Lösung in Schwefelsäure gibt mit Kaliumferricyanid einen blauen Niederschlag, mit Rhodan-Ion nur schwache Rötung, die Verbindung ist somit sicher ein Ferrosalz. Das feste Salz löst sich in Ammoniak und Natronlauge mit intensiv brauner Farbe; aus der Lösung scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, wahrscheinlich das folgende Salz. Außer diesem typisch innerkomplexen Salze existiert noch eine zweite Verbindung, die sich ausscheidet, falls Ferrosulfat zu der Lösung des Natriumsalzes der Säure (im mol. Verhältnis von Säure:Ferrosulfat) hinzugefügt wird. Das Salz bildet gelbe Krystalle und ist ebenfalls in Wasser schwer löslich.



Das Salz enthielt offenbar noch geringe Mengen Alkalisalz eingeschlossen.

### Ferrosalz der Pyrazin-2,3-dicarbonssäure.

Es wurde aus dem Natriumsalz der Säure<sup>19)</sup> und Ferrosulfat erhalten; aus der tiefbordeauxroten Lösung scheidet sich das Eisensalz in kleinen Prismen aus.

0.2218 g Sbst.: 0.0688 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.0304 g H<sub>2</sub>O. — 0.1204 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 750 mm).  
C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Fe + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. Fe 21.65, N 10.86, H<sub>2</sub>O 13.97. Gef. Fe 21.70, N 10.84, H<sub>2</sub>O 13.70.

Das entwässerte Salz nimmt kein Ammoniak auf.

Salze der Chinoxalin-2,3-dicarbonssäure<sup>20)</sup>.

Cuprisalz: Hellgrün von normaler Zusammensetzung.

0.2314 g Sbst.: 0.0486 g Cu, 0.0139 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cu + H<sub>2</sub>O. Ber. Cu 21.36, H<sub>2</sub>O 6.05. Gef. Cu 21.00, H<sub>2</sub>O 6.00.

Ferrosalz: Aus Ferrosulfat und chinoxalin-dicarbonsaurem Natrium in glänzenden, dunklen Prismen gewonnen, in Alkohol und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

0.3522 g Sbst.: 0.0868 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Fe + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. Fe 17.13, H<sub>2</sub>O 16.58. Gef. Fe 17.24, H<sub>2</sub>O 16.47.

<sup>19)</sup> Dargestellt nach Gabriel und Sonn, B. 40, 4850 [1907], die schon die Rotfärbung mit Ferrosalz erwähnen.

<sup>20)</sup> Hinsberg und König, B. 27, 2185 [1894].

### 65. M. Nierenstein: Notiz zum Nachweis des Resorcin-Kerns im Gerbstoff des Quebracho-Holzes.

(Eingegangen am 27. September 1923.)

Mit Bezug auf die Arbeiten der HHrn. Einbeck und Jablonski<sup>1)</sup>, die den Nachweis des Resorcin-Kerns im Gerbstoff des Quebracho-Holzes erbringen, sei darauf hingewiesen, daß ich<sup>2)</sup> Resorcin aus diesem Gerbstoffe schon vor 18 Jahren erhalten habe. Ferner fanden A. G. Perkin und Gunnell<sup>3)</sup> Fisetin im Quebracho-Holz, was die theoretischen Betrachtungen von Einbeck und Jablonski zu bekräftigen scheint.

Bristol, den 24. September 1923.

<sup>1)</sup> B. 55, 261 [1922], 56, 1906 [1923].

<sup>2)</sup> Collegium 1905, 70 (C. 1905, I 936).      <sup>3)</sup> Soc. 69, 1303 [1896].

### 66. Hans Fischer: Berichtigung zu der Abhandlung Fischer und Pistor<sup>1)</sup>: Trindolyl-methane, sowie Aldehyde, Ketone, Ketonssäure-ester und Ketonssäure-nitrile substituierter Indole.

(Eingegangen am 14. Dezember 1923.)

Wie mir Hr. Kollege Barger in Edinburgh freundlichst mitteilt, ist die Synthese des von uns beschriebenen 2-Methyl-indol-3-aldehyds nach der Gattermannschen Methode mit Hilfe von wasserfreier Blausäure, allerdings unter Zusatz von Chlorzink, bereits von Barger und Ewins im Jahre 1917<sup>2)</sup> beschrieben und zur Synthese des α-Methyl-tryptophans verwendet worden. Leider ist uns die während des Krieges erschienene Arbeit unbekannt geblieben.

<sup>1)</sup> B. 56, 2313 [1923].

<sup>2)</sup> The Biochemical Journal, 11, Nr. 1 [May 1917].