

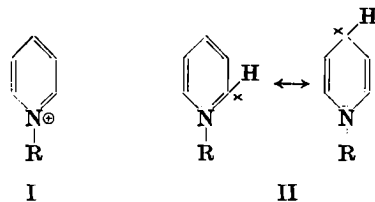
### 181. Fritz Kröhnke: Über tieffarbige Hexacyano-ferrate(II) mit organischem Kation (zugleich III. Mittel. über „Bathochromie durch Salzbildung\*<sup>1)</sup>)

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden]

(Eingegangen am 5. Juni 1954)

Pyridinium-, Chinolinium-, Pyridin-hydrogen- usw. Hexacyano-ferrate(II), überhaupt alle Hexacyano-ferrate (II) mit elektrophilem Kation, sind im festen Zustand redox-bathochrom; elektrophile Substituenten im Kation, die dessen Basizität schwächen, vertiefen die Farbe und verringern die Beständigkeit und vice versa. Die Lösungen sind um so hypsochromer, je größer die Dissoziation in dem betreffenden Lösungsmittel ist. – Die Kristallformen, der Pleochroismus und die Leichtigkeit, mit der Pseudomorphosen erfolgen, sind mit der Annahme von Schichtengittern im Einklang.

Über die Natur des Kations in den tieffarbigen Hexacyano-ferraten(II) („Ferrocyaniden“) war angenommen worden<sup>1)</sup>, daß der Pyridinium-Rest (I) ein Elektron des Anions zu einem Kation mit den Grenzstrukturen II aufnehmen kann; es kommt aber nicht zu einem Hinüberwandern des Elektrons, sondern dieses wird nur in Richtung auf das Kation „gelockert“, „angesogen“.



Diese Vorstellung läßt erwarten, daß alle Salze vom Typus eines quar-  
tären Pyridinium-hexacyano-ferrats (II) gegenüber sonst vergleichbar ge-  
bauten Hexacyano-ferraten(II) mit nicht cyclischen Kationen einen batho-  
chromen<sup>2)</sup> Effekt zeigen sollten. In der Tat ist selbst das – wie alle solche  
einfachen, neutralen Hexacyano-ferrate(II) etwas schwierig isolierbare *N*-Pro-  
pyl-pyridinium-hexacyano-ferrat(II) (mit 4H<sub>2</sub>O; Tafel 1, Nr. 15) bichromat-  
farben, getrocknet dunkelbraun, das entsprechende Isochinoliniumsalz violett.  
Das saure *N*-Methyl-chinolinium-hexacyano-ferrat(II) (Tafel 2, Nr. 9) bildet  
orangerote Tafeln. Obwohl das „Ferrocyan“-Ion bekanntlich farblos ist,  
scheint es farblose Pyridinium- und erst recht Chinolinium- und Isochino-  
linium-hexacyano-ferrate(II) – auch unter den mehrfach sauren Salzen –  
kaum zu geben.

\*<sup>1)</sup> I. Mittel.: Chem. Ber. **83**, 35 [1950]; II. Mittel.: ebenda **86**, 1132 [1953].

<sup>1)</sup> F. Kröhnke, Chem. Ber. **83**, 35f. [1950]; s. a. Angew. Chem. **64**, 401 [1952].

<sup>2)</sup> Der Ausdruck „bathochrom“ oder „tieffarbig“ ist hier und im folgenden im physikalischen Sinne gemeint: bei längeren Wellen absorbierend als eine Vergleichs-  
substanz.

Die Hexacyano-ferrate-(II) tertiärer Cyclamin-Basen von der Art des Pyridins sind ebenfalls bathochrom; die oben für das Kation angeführten Grenzformeln der „Redoxbathochromie“<sup>3)</sup> lassen sich hier entsprechend annehmen (Formel II, R=H).

So ist zum Beispiel das Chinolin-monohydrogen-hexacyano-ferrat(II) (mit 1½ Moll. Kristallwasser) rot<sup>4)</sup>, das saure Pyridin-hexacyano-ferrat(II) zitronengelb; selbst das saure 4-Amyl-pyridin-Salz ist hellgelb, obgleich in ihm die Amylgruppe hypsochrom wirkt (s. unten S. 1128) und obwohl es, wie alle sauren Salze, hypsochromer ist als die neutralen Salze, die sich hier wegen ihrer Leichtlöslichkeit und Empfindlichkeit schwer rein darstellen lassen.

Dagegen zeigen im allgemeinen Hexacyano-ferrate(II) mit nicht cyclisch gebautem Kation und solche mit zwar cyclischem, aber partiell hydriertem Ammonium-Kation keinen bathochromen Effekt. Man kann daher, wie ich es in Vorträgen<sup>5)</sup> gelegentlich getan habe, Pyridinium-, allgemeiner analog gebaute, cyclische Onium-Reste, als Chromophore im Sinne von O.N. Witt ansehen. Der übergeordnete Gesichtspunkt ist allerdings ganz allgemein die Elektrophilie des Kations, wie später näher gezeigt wird.

Unsere tiefgefärbigen Hexacyano-ferrate(II) lassen sich dem seit einem Vierteljahrtausend bekannten, viel untersuchten „Berliner Blau“ an die Seite stellen und sind daher als „Organisches Berliner Blau“ bezeichnet worden<sup>1)</sup>. Während aber Berliner und Turnbells Blau, zumindest nach Keggin und Miles<sup>6)</sup>, im Kristall infolge einer Mesomerie-Beziehung zwischen den beiden Eisen-Atomen von verschiedener Funktion, identisch sind, ist für „Organisches Berliner Blau“ ein Kation erforderlich, das ein Elektron grundsätzlich nur aufnehmen kann.

Prinzipiell gilt natürlich auch für die Hexacyano-ferrate(II) und Okta-cyano-molybdate(IV) mit anorganischem Kation das gleiche. Bathochrom sind unter ihnen nur die, deren Kation hinreichend leicht reduzierbar ist, nämlich Ferri- und Cupri-Salze, deren Konstitution allerdings außerdem durch „Überkomplexbildung“<sup>7)</sup> kompliziert ist. Farblos sind dagegen die Salze mit Metall-Ionen, die nicht in eine niedere Wertigkeitsstufe übergehen können, wie die von Silber, Zink, Cadmium, den Seltenen Erden und von zweiwertigem Blei und Eisen, sowie einwertigem Quecksilber, soweit nicht die Kationen

<sup>3)</sup> In der I. Mittel. „Redoxmesomerie“ genannt.

<sup>4)</sup> W. M. Cumming, J. chem. Soc. [London] **123**, 2463 [1923]; vergl. a. F. Wagner u. B. Tollens, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 421 [1906]; Formel  $(C_5H_5N)_3H \cdot Fe(CN)_6 + 1.5 H_2O$ . — Vergl. dazu auch H. Decker, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2938 [1904].

<sup>5)</sup> Zuerst am 7. 12. 1951 in Freiburg/Br.

<sup>6)</sup> Nature [London] **137**, 577 [1936]. Eine Art intuitiver Vorausnahme der Auffassung von J. F. Keggin u. F. D. Miles findet sich bei K. A. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. **352**, 54 [1907], über das Berliner Blau: „Warum die Anwesenheit von zwei verschiedenen Oxydationsstufen eines Elementes im Molekül hier und auch in vielen anderen Fällen charakteristisch farbigend wirken kann, läßt sich wohl dahin deuten, daß den als Valenzen wirkenden Elektronen infolge der Möglichkeit einer Verschiebung von einem zum anderen Atom desselben Elementes eine die Lichtabsorption bedingende oscillatorische Beweglichkeit verliehen wird“.

<sup>7)</sup> Vergl. H. J. Emeléus u. J. S. Anderson, Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie, Verlag J. Springer, Berlin 1940, S. 126.

auch in anderen Salzen Farbe haben, wie die zweiwertigen Kobalt-, Nickel- und Uranyl-Ionen.

Die Farblosigkeit des Silberferrocyanids sei besonders hervorgehoben. Denn Silberjodid ist bekanntlich gelb, was J. Meisenheimer<sup>8)</sup> sowie K. Fajans<sup>9)</sup> durch einen Deformationseffekt erklären. Der Durchdringungskomplex des Ferrocyan-Ions ist dagegen sehr stabil und sicher nicht nennenswert deformierbar. Die Existenz tief farbiger Pyridinium- usw. hexacyano-ferrate(II) ist also nicht durch Deformierung des Anions, sondern, wie bereits in der I. Mitteilung geschehen, durch den Redox-Zustand zwischen den Ionen zu erklären.

Das disponible Elektron des Eisen(II)-cyan-Anions wird verständlicherweise um so stärker vom Kation beansprucht, je näher sich Anion und Kation räumlich stehen. Redoxbathochromie zeigt sich vor allem oder auch ausschließlich in festem Zustand, während sich die Farbe der Lösung nach der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels richtet. Weiter ist zu erwarten, daß der Grad der Bathochromie unter anderem abhängt von der Anzahl der elektrophilen, organischen Kationen-Reste im Molekül: saure Hexacyano-ferrate sind hypsochromer als neutrale (s. a. oben), wozu auch die Stabilisierung beitragen wird, die allgemein die Elektronenhülle eines Anions durch die Anlagerung eines H-Kernes erfährt<sup>10)</sup>.

Das *p*-Nitro-benzyl-chinolinium-monohydrogen-hexacyano-ferrat(II)<sup>11)</sup> (+ 4 aq.), ist nur hellviolett, während das neutrale Salz (mit wohl 13 Moll. Kristallwasser) tief violettblau erscheint. Das entsprechende zweifach saure *m*-Nitro-benzyl-chinolinium-dihydrogen-hexacyano-ferrat(II)<sup>11)</sup> (Typ  $\text{Am}_2\text{H}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) ist nur orangerot, das zugehörige Pyridinium-Salz normal gelb; sämtliche bisher bekannten dreifach sauren Salze schließlich sind gelb bis blaßgelb. So bildet das *o*-Nitro-benzyl-pyridinium-trihydrogen-hexacyano-ferrat(II)<sup>10)</sup> ( $\text{AmH}_3 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$ ), obwohl ohne Hydratwasser kristallisierend, hellgelbe Rhomboeder. Beispiele aus der Reihe der Phenacylcyclammonium-Salze sind das granatrote, getrocknet grauviolette *m*-Nitro-phenacyl-pyridinium-hexacyano-ferrat(II) ( $\text{Am}_4 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ )<sup>11)</sup>, während die Dihydrogen-Verbindung<sup>11)</sup> ( $\text{Am}_2\text{H}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 + 3 \text{ aq.}$ ) gelbrot ist (es gibt noch eine labile, gelbe Form)<sup>11)</sup>; die Trihydrogen-Verbindung<sup>10)</sup> ( $\text{AmH}_3 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$ ) kristallisiert ohne Hydratwasser und ist gleichwohl nur blaßgelb. Der genannten Ursache ist es jedenfalls auch zuzuschreiben, daß die i. Vak. vom Kristallwasser befreiten Salze tieferfarbig sind als die Hydrate: wo diese violett erscheinen, sind jene grün. Übrigens haben Cyano-ferrate(II) und (III) fast durchweg um so weniger Kristallwasser, je saurer sie sind und, wie es scheint, je hypsochromer sie sind.

Es erweist sich weiter, daß Cyclammoniumsalze ausnahmslos tiefer farbig werden, wenn der Pyridinium- usw. Rest durch eine Halogen- oder besonders eine Nitro-Gruppe substituiert ist, wenn also die Basizität des Kations abnimmt; hypsochromer aber, wenn Alkyle, Alkoxye und (subst.) Amino-Gruppen die Substituenten sind, also das Kation basischer wird, besonders, wenn die genannten Substituenten am Pyridinium-Kern selbst sitzen.

Auf dem Gebiet der organischen Hexacyano-ferrate mögen das die folgenden Beispiele belegen: *p*-Nitro-benzyl-pyridinium-hexacyano-ferrat(II)<sup>11)</sup> (mit 2 H<sub>2</sub>O) ist violett, das *p*-Nitro-benzyl-[3-nitro-pyridinium]-hexacyano-ferrat(II) (mit ebenfalls 4 H<sub>2</sub>O [Tafel I

<sup>8)</sup> Z. physik. Chem. 97, 304/318 [1921].    <sup>9)</sup> Naturwiss. 11, 165/172 [1923].

<sup>10)</sup> A. Reis, Z. Elektrochem. 26, 408 [1920].

<sup>11)</sup> F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 42f. [1950].

Nr. 8)) dagegen – übrigens als bisher einziges Cyano-ferrat(II) der Pyridinium-Reihe – blau. Substitution durch ein oder zwei Halogen-Atome im Phenylkern der Benzyl (Phenäthyl)-Gruppe wirkt sich nicht sehr stark farbvertiefend aus (Tafel 1, Nr. 1–3, 13; Tafel 2, Nr. 1–8; Tafel 3, Nr. 1–3), noch schwächer die durch den Cyan-Rest (Tafel 1, Nr. 4; Tafel 3, Nr. 4), Halogen-Substitution im Pyridin-Kern aber wirkt stark bathochrom (Tafel 1, Nr. 12). Dagegen ist das *p*-Nitro-benzyl- $\alpha$ -picolinium-Salz im Mikroskop nur gelbbraun, das -(2-amino-pyridinium)-Salz gelbrot, im Gegensatz zum schwarzvioletten -(3-brom-pyridinium)-Salz (Tafel 1, Nr. 5, 6 u. 7). Alkyl-Substitution, entfernt vom Pyridinium-Stickstoff, ist von geringem Einfluß (Tafel 1, Nr. 10 u. 11).

Das besagt, daß das Kation der Acceptor des Elektrons ist, das Anion der Donator. Denn es gehört zum Wesen der Acceptor-Donator-Beziehung, daß sie durch Auxochrome im Acceptor und durch „Antiauxochrome“<sup>12)</sup> im Donator geschwächt, durch Auxochrome im Donator und Antiauxochrome im Acceptor aber verstärkt wird. Da andererseits die Salzbildung in der Aufnahme eines Elektrons in das „Ferro-cyan“-Anion besteht, so liegt in unseren „redoxbathochromen Ferrocyaniden“ ein gegensinniger Effekt vor: das Valenzelektron wird wegen der Redoxbeziehung zwischen den Ionen nicht voll vom Anion aufgenommen, sondern bleibt „in der Schwebelage“, und damit hängt die Absorption im Sichtbaren ebenso zusammen, wie die prinzipielle Neigung zum Zerfall<sup>12a)</sup>.

Man kann sich Kationen denken, die außer dem Pyridinium- usw. Rest noch andere Gruppen enthalten, die dazu neigen, ein Elektron aufzunehmen, d. h. reduzierbar zu sein. Eine solche Gruppe ist etwa der Dinitrophenyl-Rest, der bei  $p_H > 7$  bekanntlich oxydierend wirkt. Es ist also zu erwarten, daß [2.4-Dinitro-phenyl]- und [2.4-Dinitro-benzyl]-pyridinium-, -chinolinium- usw. Salze besonders tiefgefärbte Hexacyano-ferrate(II) geben werden. Diese Folgerung hat der Versuch bestätigt: bereits das zweifach saure, gut kristallisierende [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridinium-dihydrogen-hexacyano-ferrat + 2aq. (Tafel 1, Nr. 9) ist fast schwarz, der Strich graugrün. Das neutrale Salz konnte bisher nicht erhalten werden, weil schon mit Natriumhydrogencarbonat Ringspaltung nach Zincke erfolgt. Man darf vermuten, daß die leichte Aufspaltung und die Tieffarbigkeit im festen Zustand zusammenhängen. In weiteren Arbeiten wird es sich allgemein zeigen, daß und warum die Bathochromie solcher Salze mit ihrer Unbeständigkeit kausal verknüpft ist.

Die Redoxbeziehung zwischen den Ionen unserer komplexen Hexacyano-ferrate(II) wird, wie die Ionendeformation, eine engere Verhaftung zwischen einem Anion und „seinem“ Kation bewirken, als sie bei rein heteropolaren Salzen mit ihrem Ionen-(Koordinations-)Gitter vorkommt, d. h. also zu einem Gitter von der Art des Cadmiumjodids, einem „Schichtengitter“-Typus<sup>13)</sup>, führen. Dafür spricht vorläufig die Blättchenform nahezu aller tieffarbigsten Hexacyano-ferrate(II), der Pleochroismus, den sie zeigen<sup>14)</sup>, aber wohl auch

<sup>12)</sup> Nach R. Wizinger -CO-, -CO<sub>2</sub>H, Halogen-, vor allem die Nitro-Gruppe.

<sup>12a)</sup> Diese Zusammenhänge werden in einer späteren Arbeit eingehender behandelt; vergl. auch F. Kröhnke, Angew. Chem. 64, 401 [1952] (Vortragsreferat).

<sup>13)</sup> F. Hund, Z. Physik 84, 833 [1925].

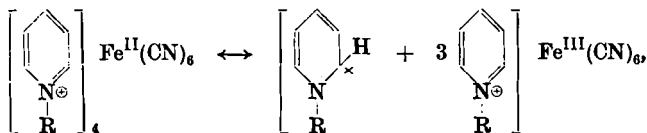
<sup>14)</sup> Prof. Dr. Th. Ernst, Erlangen, hatte die Freundlichkeit, den von ihm vermuteten Pleochroismus unserer tieffarbigsten Hexacyano-ferrate(II) eindeutig festzustellen.

die Leichtigkeit, mit der die großen organischen Kationen bei der Pseudomorphose mit Schwermetall-Kationen den Kristall verlassen können<sup>15)</sup>: der Abstand zwischen den Schichten dürfte beträchtlich sein<sup>16)</sup>. Die exakte Bestätigung kann freilich nur eine eingehendere kristallographische Untersuchung bringen. Es sei vorläufig vermerkt, daß man auch bei dem in einem Schichtengitter schön kristallisierenden Cadmiumhydroxyd Pseudomorphosen mit Silbernitrat-Lösung gut beobachten kann.

Die besondere Eignung des Hexacyano-ferrat(II)-Ions zur Darstellung bathochromer Salze liegt in seiner Fähigkeit, vier Kationen-Reste zu binden, in seiner verhältnismäßig leichten Oxydierbarkeit und der Reduzierbarkeit des dabei entstehenden Hexacyano-ferrat(III)-Ions, ein Vorgang, bei dem die Koordinationszahl erhalten bleibt; schließlich in der hinreichenden Beständigkeit des Durchdringungs-Komplexes in beiden Wertigkeitsstufen.

Allein schon wegen des Fehlens der letzterwähnten Bedingung sind die „Prusso-Salze“ von K. A. Hofmann<sup>17)</sup> nicht zur Darstellung bathochromer Salze geeignet, selbst nicht das verhältnismäßig beständigste, das „Prussosulfidnatrium“; doch sieht man bei Zugabe von gelösten Chinolinium-Salzen zuerst manchmal eine blauviolette Wolke, beim Metylen-bis-pyridinium-Kation eine tiefrote Farbe, die aber schnell verblassen. Es liegen dann nur mehr die Sulfite vor. Das „Prussoaquonatrium“ gibt, etwa mit dem 3.4-Dichlorbenzyl-chinoliniumbromid, nur eine blauviolette, in Methanol tief violett lösliche, aber sehr unbeständige Fällung.

Betrachten wir noch einmal die eine der mesomeren Grenzformeln:



die für die tieffarbigen Hexacyano-ferrate(II) angenommen wurden: sie besagt, daß eines der ursprünglichen Ammonium-Kationen als Kation ausscheidet, während zugleich das Eisen(II)-cyan- in ein Eisen(III)-cyan-Ion übergegangen ist. Es teilen sich also 4 Reste im Kation in 3 Anionen-Reste. Damit werden wir an die „Subhalogenide“ von Weitz<sup>18)</sup> erinnert, in denen – formal – ein einwertiges Anion zwei „halben“ Ammonium-Kationen angehört. Die Subhalogenide (Subsalze) sind ebenfalls tieffarbig und vielleicht lassen sich noch weitere Analogien zu ihnen auffinden.

Chinolinium-Salze entstehen gewöhnlich in schlechterer Ausbeute. Die Chinolinium-hexacyano-ferrate(II) (Tafel 2) sind nicht selten prachtvoll saphirblau, getrocknet grün, wonach sie sich in Methanol wieder mit tiefblauer Farbe lösen, um daraus nach einigen Minuten bis Stunden die Hexacyano-ferrate(III) kristallisiert abzuscheiden. Es fällt z.B. das *p*-Jod-benzyl-chinolinium-hexacyano-ferrat(II) (Tafel 2, Nr. 5) in Form violetter, sechseckiger

<sup>15)</sup> F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **62**, 222 [1950].

<sup>16)</sup> Siehe z.B. A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1931, S. 119ff.

<sup>17)</sup> Liebig's *Ann. Chem.* **812**, 22ff. [1900].

<sup>18)</sup> E. Weitz u. K. Fischer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **59**, 432 [1926].

Tafel 1

Benzyl-pyridinium-hexacyano-ferrate (II)  $[R \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5]_4^{4+} [Fe(CN)_6]^{4-}$  aq. und ähnliche „Ferrocyanide“

Spalte 3: W.A. = Wiederaufnahme von Wasser an der Luft nach dem Trocknen i. Vak. „Darstellung“: soweit nicht anders erwähnt, durch Fällen des Bromids in Wasser mit Kalium-hexacyano-ferrat(II)-Lösung

Nr.	R	Darstellung, Farbe, Kristallform, Schmp., Verlust, W.A.	Formel, Mol.-Gew., Analyse der lufttrocknen Substanz	Pseudomorphosen mit Schwermetallsalzen, — Sonstiges
1.	4-Bromphenyl-	Beim Fällen des Bromids mit Kaliumferrocyanid: zuerst orangefrote, dann violettstichig braunrote, schmale Prismen; Strich mattviolett. Schmp. 170 bis 171°. Verl. bei 45° langsam 5.1%, dabei dunkelviolett; bei 4 H <sub>2</sub> O = 5.6%	$[C_{12}H_{11}NBr_4]_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (1290.5) Ber. C 50.65 H 4.09 N 10.94 Gef. C 50.42 H 4.06 N 10.75	Nicht kantparallele, sondern mehr fleckenförmige Einwanderung. — Löst sich in warmem Methanol mit rotbrauner Farbe
2.	2,4-Dichlorphenyl-	Aus 4 g: 3.9 g. Rote, meist schmale Prismen, rot in Methanol lösl., Schmp. 180° (Zers.). Verl. b. 65° 5.7%, danach blauviolett; W.A.: alles, 6 H <sub>2</sub> O = 8.4%	$[C_{12}H_9NCl_4]_4Fe(CN)_6 + 6H_2O$ (1276.5) Ber. C 50.80 H 4.11 N 10.97 Gef. C 50.84 H 4.30 N 11.06	CoII aus CoSO <sub>4</sub> : sehr schön kantparallele Einwanderung; FeII aus FeSO <sub>4</sub> : nur bei Gegenwart von FeII schnelle Einwanderung
3.	2,6-Dichlorphenyl-	Aus 0.5 g: 0.26 g nach dem Natriumhydrogencarbonat-Verfahren: tief braunviolette, in Durchsicht rote, quadrat. Tafeln. Verl. bei 20° 5.3% = 4 H <sub>2</sub> O, dabei blauviolett; beginnende Zers. ab 150°, in kaltem Methanol m. gelbroter Farbe löslich	$[C_{12}H_9NCl_2]_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (1240.5) Ber. C 52.29 H 3.90 N 11.30 Gef. C 52.39 H 4.27 N 11.34	Co-Acetat: langsam blaue Pseudomorphose. CoII aus CoSO <sub>4</sub> (grün) und Ag <sup>+</sup> aus AgNO <sub>3</sub> wandern schnell ein; CuSO <sub>4</sub> u. ZnSO <sub>4</sub> : langsam
4.	4-Cyanphenyl-	Aus dem sauren Salz mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung: hell orange-braune, 6seitige Tafeln, leicht lösl. in Wasser, beim längeren Aufbewahren unter pseudomorphem Verwittern tiefbraun werdend; Schmp. 169–170°	$[C_{13}H_{11}N_3]_4Fe(CN)_6 + 5H_2O$ (1083.0) Ber. C 64.32 H 5.02 N 17.70 Gef. C 64.30 H 5.23 N 17.81	CoII aus CoSO <sub>4</sub> wandert sofort ein; CuII aus CuSO <sub>4</sub> aber nur sehr langsam

Tafel 1, Fortsetzung  
Hexacyano-ferrate (II) von ähnlichem Bau

Nr.	Kation	Darstellung, Farbe, Kristallform, Schmp., Verlust, W.A.	Formel, Mol.-Gew., Analyse der lufttrocknen Substanz	Pseudomorphosen mit Schwermetallsalzen, — Sonstiges
5.	<i>p</i> -Nitrobenzyl- $\alpha$ -picolinium-	Aus 3 g: 2.8 g. Tiefbraune, große, quadrat., meist 8seit. Tafeln. Schmp. 162 bis 164°. Verl. b. 60° 12%, dabei violett; W.A. 11%. Zers. bei monatelangem Liegen	$[C_{13}H_{13}O_2N_2]_4Fe(CN)_6 + 9H_2O$ (1291.0) Ber. C 53.96 H 5.47 N 15.19 Gef. C 53.52 H 5.60 N 15.00	Die Kationen aus $CdSO_4$ , $CoSO_4$ , $AgNO_3$ , $FeSO_4$ wandern schön kantenparallel ein. — Wenig löslich in Methanol
6.	4'-Nitrobenzyl-2-amino-pyridinium-	Gelbrote Tafeln; Schmp. über 230°	$[C_{13}H_{12}O_2N_3]_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (1204.9) Ber. C 53.82 H 4.68 N 20.92 Gef. C 53.70 H 4.83 N 20.62	$Co^{II}$ aus Kobalacetat wandert blau, das aus Kobaltsulfat mit blaugrüner Farbe ein
7.	4'-Nitrobenzyl-3-brom-pyridinium-	Aus 5 g Bromid: 4.2 g. Schwarzviolette, metall. glänzende Tafeln von rhomb. Umriß. Schmp. 142–143°. Verl. b. 45° langsam 9%, dabei grün; W.A. 7%, dabei dunkelviolett	$[C_{12}H_{10}O_2N_2Br]_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (1460.5) Ber. C 44.42 H 3.31 N 13.43 Gef. C 44.56 H 3.70 N 13.48	Besonders $Ag^{\oplus}$ aus $AgNO_3$ und $Cd^{\oplus}$ aus $CdSO_4$ wandern zunächst streng kantenparallel ein
8.	4-Nitrobenzyl-[3'-nitro-pyridinium]-	Tiefblaue Oktaeder. Verl. b. 60° 4.8%, dabei blau; ber. $4H_2O=5.4\%$ ; W.A. 4.8%, Schmp. 145–150° (Zers.)	$[C_{12}H_{10}O_2N_3]_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (1324.9) Ber. C 48.95 H 3.65 N 19.03 Gef. C 49.34 H 3.87 N 18.88	Schnelle, normale Pseudomorphosen
9.	2,4-Dinitrophenyl-pyridinium-dihydrogen- (saures Salz!)	Aus dem Chlorid in etwa $\frac{1}{4}nHBr$ ; aus 2 g: 2.1 g = 80% d. Th. Schwarzbraune, schiefl. sechseit. Tafeln. Strich graugrün; kein Verl. b. 20°. Zers. unscharf über 150°	$[C_{11}H_9O_4N_3 \cdot H]_2Fe(CN)_6 + 2H_2O$ (742.4) Ber. C 45.30 H 2.99 N 22.65 Gef. C 45.60 H 3.25 N 23.04	Schnelle Pseudomorphose mit $AgNO_3$ ; $Co^{\oplus}$ färbt langsam die ganze Kristallfläche grün ohne erkennbare Einwanderung vom Rand her

10.	[2,4-Di-methyl-phenacyl]-pyridinium-	Aus Wasser hell orange-gelbe, flache Prismen, wohl eines Oktahydrats, die beim Liegen an der Luft pseudomorph zum hell-orangerbraunen Tetrahydrat verwittern. Schmp. 147–148° (Zers.)	$[C_{13}H_{16}ON]_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (1189.1) Ber. C 66.67 H 6.07 N 11.78 Gef. C 66.62 H 6.21 N 11.68	Mit Schwermetallsalzen schnelle, normale Pseudomorphosen
11.	[2,4,5-Tri-methyl-phenacyl]-pyridinium-	Aus Wasser hell-bichromatfarbene, zugespitzte Prismen, wohl eines Hexahydrats, die beim Liegen an der Luft zum violettbraunen Tetrahydrat pseudomorph verwittern; kein Schmp. (die Farbe hellt sich ab 140° stark auf)	$[C_{16}H_{16}ON]_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (1245.2) Ber. C 67.51 H 6.47 N 11.25 Gef. C 67.49 H 6.74 N 11.24	Mit Schwermetallsalzen schnelle, normale Pseudomorphosen
12.	Phenacyl-[2-chlor-pyridinium]-	Tiefviolette, dünne, rechtwinklige, schwerlösl. Tafeln, in Durchsicht tiefbraun. Verl. bei 58° 5,9% = 4 H <sub>2</sub> O, dabei fast hellbraun; W. A. 5,8%. Bei 20° kaum Verl.; Schmp. 124–125°	$[C_{13}H_{11}ON]_4Fe(CN)_6 + 6H_2O$ (1250.8) Ber. C 55.69 H 4.51 N 11.20 Gef. C 55.27 H 4.35 N 11.46	Exakte, kantparallele Einwanderung. Löst sich tiefgelb in Methanol. Sbst. reizt beim Pulvern stark zum Niesen
13.	4-Jod-phenyl-äthyl-pyridinium-	Tiefbraune Tafeln von rhomb. Umriß. Schmp. 170–172° (Zers.)	$[C_{13}H_{13}NJ]_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (1524.1) Ber. C 45.62 H 3.96 N 9.19 Gef. C 45.36 H 4.10 N 9.26	Normale Pseudomorphosen
14.	3-Nitro-phenyl-äthyl-pyridinium-	Erst gelbe, 6seit. Tafeln, dann tiefviolette Spindeln; Schmp. 175–178° (Zers.)	$[C_{13}H_{12}O_2N_2]_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (1201.1) Ber. C 58.00 H 5.04 N 16.33 O 15.98 Gef. C 57.84 H 4.99 N 16.10 O 15.50	
15.	Propyl-pyridinium-	Aus dem Bromid mit Ammonium-hexacyano-ferrat(II)-Lösung. 4- u. 6seit., rotgelbe Tafeln. Verl. bei 100° 8,9%, ber. 4H <sub>2</sub> O = 9,3%		Coll aus CoSO <sub>4</sub> wandert rotbraun ein!



Tafel 2

Benzyl-chinolinium-hexacyano-ferrate(II)  $[\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_9\text{H}_7\text{I}]^{\oplus} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4\ominus}$  aq. und ähnliche „Ferrocyanide“

Spalte 3: W.A. = Wiederaufnahme von Wasser an der Luft nach dem Trocknen i. Vak. „Darstellung“: durch Fällen des Bromids in Wasser mit Kalium-hexacyano-ferrat(II)-Lösung

Nr.	R	Darstellung, Farbe, Kristallform, Schmp., Verlust, W.A.	Formel, Mol.-Gew., Analyse	Löslichkeit in Methanol usw. — Pseudomorphosen mit Schwer- metallsalzen
1.	2-Chlor-phenyl-	Aus 1 g: 0.65 g. Violetstichig-blaue 6seit. Tafeln. Schmp. 128–130°. Verl. b. 60° 11.8%, dabei pseudomorph hellgrün; W.A. 9%; 9H <sub>2</sub> O = 11.6%	$[\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NCl}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ (1392.9) Ber. C 60.35 H 5.06 N 10.06 Gef. C 60.29 H 5.31 N 10.16	In kaltem Methanol blau löslich; unlöslich in Alkohol, in Dioxan und in heißem Pyridin. — Schnelle, normale Einwanderung von Schwermetall-Ionen
2.	3-Chlor-phenyl-	Blaue Rhomboeder vom Schmp. 110 bis 112° (Zers.). Verl. bei 20° 8%, W.A. 5%	$[\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NCl}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 11\text{H}_2\text{O}$ (1429.1) Ber. C 58.83 H 5.22 N 9.80 Gef. C 58.61 H 4.92 N 9.80	In warmem Methanol leicht mit tiefblauer Farbe löslich. Schnelle, normale Einwanderung von Schwermetall-Ionen
3.	4-Chlor-phenyl-	Aus 2.5 g: 2.65 g. Dunkelviolette, lange Prismen von rhomb. Umriß u. Metallglanz. Zers. über 106°. Verl. b. 60° 14.7%, danach pseudomorph dunkelgrün. W.A. 3%, dabei blauviolett	$[\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NCl}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 14\text{H}_2\text{O}$ (1483.1) Ber. C 56.59 H 5.44 N 9.45 Gef. C 56.52 H 5.44 N 9.53	In kaltem Methanol ist das Salz tiefblau löslich. Gut beobachtbare, normale Pseudomorphosen
4.	4-Brom-phenyl-	Aus 0.15 g: 0.15 g. Prachtvolle, blauviolette Rhomboeder u. 6seit. Tafeln. Verl. in 5 Stdn. b. 20° 13.8%, dabei erst blau dann grün; bei 60° etwa 15%; 14H <sub>2</sub> O = 15.2%. W.A. etwa 3.5%, dabei grünblau. Schmp. 107–108°	$[\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NBr}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 14\text{H}_2\text{O}$ (1660.9) Ber. C 50.62 H 4.79 N 8.43 Gef. C 50.90 H 5.16 N 8.27	Prachtvoll meerblau lösl. in kalt. Methanol, schon nach wenigen Sekunden kristallisiert das Hexacyano-ferrat(III) aus. Pseudomorphosen normal

5.	4-Jodphenyl-	<p>Aus 0.5 g: 0.49 g. Violette, 6seit. Tafeln u. Rauten, an der Luft schnell blau verwitternd; Verl. (violette Form) bei 59° 20% = etwa 22H<sub>2</sub>O, dabei grasgrün, W.A. 5%, dabei grünblau. Verl. der blauen Form 5.7%, ber. 6 H<sub>2</sub>O = 6.3%. Wird bei 130° rotbraun, Zers. b. 207°</p>	<p>[C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NJ]<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 6H<sub>2</sub>O (1704.8) Ber. C 49.32 H 3.78 N 8.21 Gef. C 48.89 H 3.84 N 8.64 (für die blaue, verwiterte Form)</p>	<p>In kalt. Methanol blau löslich; mit kalt. Pyridin pseudomorph grün. Schnelle normale Pseudomorphosen</p>
6.	2,4-Dichlorphenyl-	<p>Aus 2 g: 1.55 g. Prachtvoll, schwarzblaue Rhomboeder; Verl. b. 60° 5.3%, dabei mattgrün; geringe W.A. Zers. &gt; 200°</p>	<p>[C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>NCl<sub>2</sub>]<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 6H<sub>2</sub>O (1476.8) Ber. C 56.93 H 4.10 N 9.49 Gef. C 56.92 H 4.53 N 9.51</p>	<p>In kalt. Methanol blau löslich. Schnelle, normale Pseudomorphosen</p>
7.	3,4-Dichlorphenyl-	<p>Aus 1 g: 0.95 g. Zuerst ölig, dann sa-phirblaue Tafeln. Verl. b. 60° 11.2%, dabei grün; ber. 10H<sub>2</sub>O = 11.6%. Schmp. 119–120°. Zersetzt sich im Laufe von Monaten</p>	<p>[C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>NCl<sub>2</sub>]<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 10H<sub>2</sub>O (1548.8) Ber. C 54.31 H 4.30 N 9.09 Gef. C 53.92 H 4.44 N 9.00</p>	<p>In kalt. Methanol + Pyridin blau lösl.; nach wenigen Minuten kristallisiert das Hexacyano-ferrat (III). Normale Pseudomorphosen</p>
8.	2,6-Dichlorphenyl-	<p>Aus 0.5 g: 0.18 g. Blaue Rhomboeder oder 6seit. Tafeln. Verl. bei 20° langsam 9.5% = 8H<sub>2</sub>O, dabei pseudomorph blaugrün. Kein Schmp.</p>	<p>[C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>NCl<sub>2</sub>]<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 8H<sub>2</sub>O (1512.8) Ber. C 55.57 H 4.26 N 9.26 Gef. C 55.72 H 4.45 N 9.68</p>	<p>In kaltem Methanol blau lösl. Normale, schnelle Pseudomorphosen. In kalt. Pyridin kaum lösl.</p>
9.	N-Methylchinoliniumhydrogen-	<p>Hexacyano-ferrat(II) von ähnlichem Bau</p>	<p>[C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O (538.4) Ber. C 57.99 H 4.87 N 20.82 Gef. C 57.99 H 4.82 N 20.64</p>	<p>Co<sup>II</sup> aus CoSO<sub>4</sub> wandert nicht ein, Ag<sup>+</sup> aus AgNO<sub>3</sub> mäßig schnell unter Trübung des Kristalls</p>

Tafel 3  
Benzyl-isochinolinium-hexacyano-ferrate(II)  $[\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_9\text{H}_7)_4]^{4+} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \cdot \text{aq.}$

Nr.	R	Darstellung, Farbe, Kristallform, Schmp., Verlust, W.A.	Formel, Mol.-Gew., Analyse	Pseudomorphosen usw.
1.	4-Chlor-phenyl-	Aus 2 g: 2 g amethystfarbene, 6seit. Täfelchen. Schmp. 125–128° (Zers.)	$[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NCl}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1339.0) Ber. C 62.79 H 4.85 N 10.46 Gef. C 62.81 H 4.68 N 10.33	Ziemlich löslich in kalt. Alkohol.
2.	3,4-Dichlor-phenyl-	Aus 4 g: 4 g dunkelviolette, rhomb. Täfelchen; Verl. b. 60° 6.6%, dabei grün; W.A. 6.6%, dabei violettgrau. $6\text{H}_2\text{O} = 7.3\%$ . Schmp. 141–144°	$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NCl}_2]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1476.8) Ber. C 56.93 H 4.10 N 9.49 Gef. C 57.07 H 4.21 N 9.50	In kalt. Methanol violett lösl. – Normale Pseudomorphosen
3.	2,6-Dichlor-phenyl-	Aus 2 g: 2.15 g blaßviolette, gerade abgeschnittene, lange Blättchen. Verl. in 10 Stdn. bei 20° 10.2%, dabei grün; $9\text{H}_2\text{O} = 10.6\%$ . Schmp. 76–78°. Zers. bei längerem Aufbewahren	$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NCl}_2]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ (1530.8) Ber. C 54.92 H 4.35 N 9.15 Gef. C 54.89 H 4.78 N 9.26	Normale Einwanderung von Schwermetall-Ionen
4.	4-Cyan-phenyl-	Aus 0.5 g: 0.37 g permanganatfarbene, 8seit. Tafeln. Verl. bei 100° 7.7%, dabei rotbraun, beginnende Zers. Schmp. 130–136°	$[\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1301.2) Ber. C 68.30 H 4.96 N 15.07 Gef. C 68.44 H 5.16 N 15.03	Normale, exakte Pseudomorphosen

Tafeln mit etwa 22 Moll. Kristallwasser, die beim Liegen an der Luft ohne erkennbare Änderung der Kristallform blau werden und dabei ungefähr 16 Moll. Wasser verlieren.

Dieser Vorgang, den man häufig beim Trocknen kristallwasserhaltiger Stoffe beobachten kann<sup>19)</sup> und der sich hier und bei vielen anderen der in Rede stehenden Hexacyano-ferrate(II) durch die damit verbundene Farbänderung besonders deutlich kundtut, sei als „pseudomorphes Verwittern“ bezeichnet. So ist auch das violette *p*-Chlor-benzyl-chinolinium-hexacyano-ferrat (mit 14 Moll. Kristallwasser; Tafel 2, Nr. 3) beim Trocknen bei 20° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd im Laufe 1 Stde. pseudomorph verwittert und ist nun im Mikroskop durchsichtig tiefgrün, wird aber dann beim Liegen an der Luft in wenigen Minuten violettstichig blau und undurchsichtig, bei erneutem Trocknen infolge weitgehender Zerstörung der Makroform hellgrün.

#### Beschreibung der Versuche

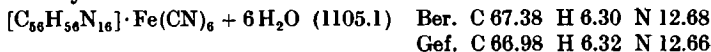
Bemerkungen zu den Tafeln 1–3: Tieffarbige Hexacyano-ferrate(II) kann man, wie in der I. Mitteil. geschildert, entweder durch Fällen der Halogenide mit Kaliumferrocyanid-Lösung erhalten (wobei man häufig zunächst eine weißliche Trübung wahrnimmt) oder, soweit sie beträchtlich wasserlöslich sind, aus den sauren Hexacyano-ferraten(II) mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Im allgemeinen empfiehlt es sich nicht, sie umzukristallisieren, wofür übrigens nur Wasser in Betracht kommt, weil dabei gewöhnlich das schwerlösliche Hexacyano-ferrat(III) mitentsteht. Sie haben nicht immer charakteristische Schmelzpunkte, sondern geben beim Erhitzen zunächst ihr Hydratwasser – gewöhnlich nicht vollständig – ab, wobei die Farbe häufig grün wird, und zersetzen sich weiterhin allmählich. Die gelben oder rotgelben, sauren Pyridinium-hexacyano-ferrate(II) haben meist 2 Moll. Kristallwasser, die neutralen, roten gewöhnlich 4 Moll., die violetten Isochinolinium-hexacyano-ferrate(II) überwiegend 6 Moll. und die tieffarbigsten, die Chinolinium-hexacyano-ferrate(II), 9 bis 14, ja bis 22 Moll. Kristallwasser. Die meisten tieffarbigen Hexacyano-ferrate(II) scheinen beim Liegen an der Luft unbegrenzt beständig zu sein. Die Zahl der in den Tafeln angegebenen Hydratwasser-Moleküle ist bei den Salzen mit über 8 Moll. Wasser nicht in allen Fällen sicher, weil diese mehr oder weniger zur Verwitterung neigen; die Verwitterung, wie auch das Trocknen i. Vak. in der Trockenpistole, geht unter Pseudomorphose vor sich („pseudomorphes Verwittern“). Nach Wiederaufnahme des Kristallwassers liegt dann aber nicht mehr der ursprüngliche Kristall vor, sondern dieser ist, auch makroskopisch, verändert. Für Schmelzpunkte und für Analysen sind durchweg die luftgetrockneten Substanzen verwandt worden. In kaltem Methanol sind viele tieffarbige Hexacyano-ferrate(II) mehr oder minder leicht löslich; daraus scheidet sich meist auffallend rasch das Hexacyano-ferrat(III) ab. In der letzten Spalte der Tafeln („Pseudomorphosen“) sind die verwendeten Metall-Salze (nicht -Ionen) angegeben, obwohl natürlich nur deren Kationen einwandern; das Anion beeinflusst aber in im einzelnen noch unbekannter Weise Art und Geschwindigkeit der Einwanderung.

In der I. Mitteil.<sup>20)</sup> sind beschrieben: Phenacyl-, *p*-Brom-phenacyl-, *m*-Nitro-phenacyl- (alle drei mit 4 aq.), ferner *p*-Chlor- (4 aq.), *o*-Nitro- (7 aq.), *m*-Nitro- (6 aq.), *p*-Nitro- (4 aq.) und 2.4-Dinitro-benzyl-pyridinium-hexacyano-ferrat(II) (3 aq.), *m*- (8 aq.) und

<sup>19)</sup> L. Kofler u. M. Brandstätter, *Angew. Chem.* **55**, 77 [1942]: „Beim Entweichen des Kristallwassers gehen die Hydratkristalle unter Wahrung ihrer äußeren Form in mikrokristalline Aggregate der wasserfreien Substanz über.“ In den von den Autoren beigebrachten Fällen werden dabei aber die vorher klaren Kristalle trüb.

<sup>20)</sup> Siehe \*). Über das [*p*-Chlor-styryl]-pyridinium-hexacyano-ferrat(II) vergl. *Chem. Ber.* **84**, 407 [1951].

*p*- (13 aq.), Nitro-benzyl-chinolinium- und -isochinolinium (je 6 aq.) -hexacyano-ferrat(II) und das [4-Chlor-2-nitro-benzyl]-isochinolinium (8 aq.). – Das Cinnamyl-pyridinium-hexacyano-ferrat(II) (6 aq.)<sup>21)</sup> gibt nunmehr, nach Umkristallisieren aus wenig Wasser, besser stimmende Analysenzahlen:



In Tafel I nicht aufgeführt sind die ebenfalls analysierten Salze 3-Chlor-benzyl- (rosa-violette, feine Nadeln vom Schmp. 169–170°), 4-Jod-benzyl- (rosa-violette Blättchen und Tafeln vom Schmp. >180°), 3,4-Dichlor-benzyl- (Drusen rotvioletter, schmaler Blättchen vom Schmp. 163–166°) und 4-Chlor-2-nitro-benzyl-pyridinium-hexacyano-ferrat (violette Tafeln vom Schmp. 152°); sie alle bilden Tetrahydrate.

Zum Studium der Pseudomorphosen sind besonders geeignet: 2,4-Dichlor-, 3,4-Dichlor-benzyl-pyridinium-, *p*-Nitro-benzyl- $\alpha$ -picolinium-, *p*-Nitro-benzyl-3-brom-pyridinium-, Phenacyl-2-chlor-pyridinium-hexacyano-ferrat(II), ferner *p*-Chlor-benzyl-chinolinium-, *p*-Cyan- und *p*-Nitro-benzyl-isochinolinium-hexacyano-ferrat(II). Alle Schmp. sind unkorrigiert.

## 182. Richard Kuhn, Adeline Gauhe und Hans Helmut Baer: Einfluß von Substituenten auf die Farbreaktion von *N*-Acetyl-glucosamin mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd

[Aus dem Max-Panck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für  
Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 6. Juni 1954)

In 4-Stellung substituierte *N*-Acetyl-glucosamine geben die  
Morgan-Elson-Reaktion nicht.

Erwärmt man *N*-Acetyl-glucosamin, z. Beisp. 0.1 bis 1 mg, mit 1 ccm 0.05*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5 Min. im siedenden Wasserbad, fügt nach dem Erkalten einige ccm Eisessig zu und versetzt mit 1 ccm einer 2-proz. Lösung von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in Eisessig, welcher 2.5 Vol% konz. Salzsäure enthält, so bildet sich ein rotvioletter Farbstoff<sup>1)</sup>, den man bei geeigneter Verdünnung kolorimetrisch bestimmen kann<sup>2)</sup>. Das durch Alkalieinwirkung auf *N*-Acetyl-glucosamin entstehende Chromogen ist papierchromatographisch einheitlich und als AAG (Anhydro-acetyl-glucosamin,  $R_{\text{Glucose}} = 1.70$ )<sup>3)</sup> bezeichnet worden.

Da die Farbreaktion von den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-*N*-acetyl-glucosaminiden nicht gegeben wird, hat man vielfach angenommen, daß sie bei stickstoffhaltigen Di-, Tri-, Oligo- und Poly-sacchariden unbekannter Konstitution eine Aussage darüber ermöglicht, ob reduzierende („kopfständige“) *N*-Acetyl-hexosamin-Reste vorhanden sind oder nicht. Wir haben jedoch gefunden, daß es einerseits reduzierende Derivate des *N*-Acetyl-glucosamins gibt, die keine Substituenten an der OH-Gruppe des C-Atoms 1 tragen und gleichwohl Morgan-

<sup>21)</sup> F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 49 [1950].

<sup>1)</sup> F. Zuckerandl u. L. Messiner-Klebermaß, Biochem. Z. 263, 19 [1931].

<sup>2)</sup> W. T. J. Morgan u. L. A. Elson, Biochem. J. 28, 988 [1934]; D. Aminoff, W. T. J. Morgan u. W. M. Watkins, Biochem. J. 51, 379 [1952].

<sup>3)</sup> R. Kuhn, A. Gauhe u. H. H. Baer, Chem. Ber. 87, 289 [1954].