

# Beitrag zur Kenntnis der Salicylsäure-Eisen- reaktion

von

**K. Hopfgartner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1908.)

Die Beobachtung, daß Salicylsäure in wässriger Lösung mit Eisenchlorid die bekannte violette Färbung gibt, scheint im Jahre 1838 oder 1839 gemacht worden zu sein. Piria, der damals die Salicylsäure aus Salicin über den Salicylaldehyd als Zwischenstufe gewann,<sup>1</sup> erwähnt zwar ausdrücklich die Violettfärbung, welche dieser mit Ferrisalzen zeigt, spricht jedoch nicht von der ganz ähnlichen Reaktion der Salicylsäure. Von Löwig und Weidmann wird dann 1839 die Färbung der Salicylsäure mit Ferrisalzen als blutrot angegeben.<sup>2</sup>

Über die Natur der dabei entstehenden Verbindung scheint man sich damals und auch später noch keine klaren Vorstellungen gebildet zu haben. Lehr- und Handbücher sprechen meist nur von dem Auftreten der violetten Färbung, nicht von der Bildung einer bestimmten Verbindung. Vor allem wurde die Reaktion zunächst wohl kaum mit dem Entstehen eines Ferrisalicylates in nahe Beziehung gebracht, denn sonst wäre es schwer zu begreifen, daß erst aus dem Jahre 1877 ein Versuch von von den Velden vorliegt,<sup>3</sup> ein solches Salz in fester Form darzustellen. Von den Velden glaubte auf Grund einer

---

<sup>1</sup> Ann. chim. phys. [2], 69, 287, 295, 298 (1838), ferner Ann. Pharm., 29, 300 ff. (1839).

<sup>2</sup> Pogg., 46, 83, und Journ. prakt. Chem., 19, 236, zitiert nach Gmelin's Handb. d. Chem., Org. Chem., 4. Aufl., Bd. III, p. 192.

<sup>3</sup> Journ. prakt. Chem. [2], 15, 162.

Eisenbestimmung das normale Ferrisalicylat  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3$  durch Wechselersetzung zwischen Natriumsalicylat und Ferrichlorid erhalten zu haben. Er gibt außerdem noch an, daß es beim Kochen mit Wasser eine Lösung von ebenderselben violetten Farbe liefere, wie sie bei der gewöhnlichen Salicylsäurereaktion entsteht.

Als dann die Theorie der elektrolytischen Dissoziation und Ostwald's Anschauungen über den Zusammenhang zwischen der Farbe einer Salzlösung und der Farbe ihrer Ionen Boden gewannen, mußte es zunächst für noch unwahrscheinlicher gelten, daß einem gewöhnlichen Ferrisalicylat eine violette Färbung zukommen könne, da doch keines seiner normalen Ionen violett war.

Um die darin liegende Schwierigkeit zu beseitigen, nahm Traube<sup>1</sup> an, es beständen bei der Salicylsäure ähnliche Verhältnisse wie bei zahlreichen anderen, mit Eisenchlorid lebhaftere Färbungen liefernden Verbindungen, z. B. dem Acetessigester, bei welchen man zur Überzeugung gelangt war, daß sie in zwei tautomeren Formen vorkommen, von welchen die eine, die Enolform, die Eisenchloridreaktion zeigt, während die zweite, die Ketoform, ihrer bar ist. Mehrfache Besonderheiten in den physikalischen Eigenschaften der Salicylsäure und ihrer Salze stützten diese Hypothese. Allerdings mußte Traube hierbei die Annahme zulassen, daß gerade das als Ketoform zu bezeichnende Tautomere der Salicylsäure bei der Entstehung der Eisenfärbung wirksam sei, nicht die den Enolen entsprechende gewöhnliche Form.

Einen anderen Weg zur Erklärung der stark gefärbten Eisen-Salicylsäureverbindung zeigten Hantzsch und Desch in ihrer umfassenden Arbeit: »Über farbige organische Ferriverbindungen«. <sup>2</sup> Sie machten es darin wahrscheinlich, daß das Eisen das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls ersetze. Das so entstehende Molekül sei in wässriger Lösung nur sehr wenig elektrolytisch dissoziiert und zeige deshalb eine eigene Färbung.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 31, 1566 (1898).

<sup>2</sup> Ann., 323, 1 (1902). Die auf die Salicylsäure bezüglichen Ausführungen p. 20 ff.

Eine analoge Anschauung hatte Wolff<sup>1</sup> hinsichtlich des von ihm als Indikator für Titrationsen benützten Natriumferri-salicylats ausgesprochen.

Versuche, eine bei Einwirkung von Ferrichlorid auf Salicylsäure oder ihre Salze allenfalls entstehende Verbindung zu fassen und ihre Zusammensetzung festzustellen, wurden außer von den Velden auch von Wolff und von Hantzsch und Desch gemacht. Wolff<sup>2</sup> gibt an, man erhalte beim Eintröpfeln von verdünnter Ferrichloridlösung in konzentrierte Natriumsalicylatlösung einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Äther einen dem Eisensalicylat entsprechenden Eisenoxydgehalt besitze, also ein Befund, der mit von den Velden's Mitteilung übereinstimmt. Die Analysenzahlen selbst werden nicht angeführt. Der Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  müßte  $17 \cdot 10\%$  betragen.

Hantzsch und Desch stellten ihre Verbindung abweichend dar<sup>3</sup> durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Salicylsäure mit einer konzentrierten wässrigen, außerdem mit Natriumacetat versetzten Ferrichloridlösung. Aus der abgetrennten ätherischen Schicht krystallisierte langsam eine Salicylsäure-Eisenverbindung, welche im exsikkatortrockenen Zustand Krystalläther enthielt und der Formel  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  entsprach. Bestimmt wurde der Eisengehalt zu  $13 \cdot 32\%$ , beziehungsweise  $13 \cdot 40\%$ , entsprechend  $19 \cdot 04$  und  $19 \cdot 16\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und der bei  $105^\circ$  austreibbare Äthergehalt zu  $17 \cdot 11\%$ . Die angegebene Formel verlangt  $13 \cdot 27\%$   $\text{Fe} = 18 \cdot 97\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $17 \cdot 59\%$  Gewichtsverlust. Die Verbindung wird von den Entdeckern als Ferrisalicylsäure bezeichnet.

Endlich findet sich noch eine Mitteilung von Konowaloff,<sup>4</sup> der das Vorhandensein zweier verschiedener Salicylsäure-Ferriverbindungen annimmt, eine in Wasser mit violetter und eine in Äther mit roter Farbe lösliche, die aber auch teilweise

<sup>1</sup> Z. f. Unters. d. Nahr. u. Genuß., 4, 157 (1901).

<sup>2</sup> A. a. O. und Z. f. Unters. d. Nahr. u. Genuß., 3. 601.

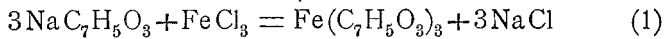
<sup>3</sup> A. a. O., p. 20.

<sup>4</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges., 36, 1062, Ref. Chem. Zentralbl., 1905, I, 86. (Für die Übersetzung des russischen Aufsatzes bin ich Herrn Mag. pharm. P. Živković zu Dank verpflichtet.)

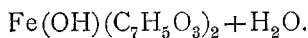
wasserlöslich ist. Die erste macht Konowaloff für die gewöhnliche Salicylsäurereaktion verantwortlich und weist bei ihrer Bildung der Phenolgruppe eine Hauptrolle zu. Beim Entstehen der zweiten soll dagegen die Carboxylgruppe wirksam sein. Versuche, die vermuteten Verbindungen als solche zu fassen und zu analysieren, wurden anscheinend nicht angestellt.

Ich habe mich nun bemüht, solche Salicylsäure-Ferriverbindungen im kristallisierten Zustand darzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen.

Vermischt man bei Zimmerwärme eine ziemlich starke Lösung von Natriumsalicylat mit einer Lösung von etwas mehr Eisenchlorid, als der Gleichung:



entspricht, so entsteht eine schmutzig violette, anfänglich der Hauptmasse nach auch unter dem Mikroskop amorph erscheinende Fällung, der farblose Salicylsäurekrystalle beigemengt sind. Die darüberstehende Flüssigkeit ist dunkelviolett gefärbt. Nach eintägigem Stehen unter der Mutterlauge ist meist der ganze Niederschlag krystallinisch geworden. Unter dem Mikroskop sieht man jetzt schwarzviolette, häufig zu Büscheln vereinigte Nadelchen. Diese werden abgesaugt und mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Wenn man dabei mit einigermaßen erheblichen Mengen der Fällung arbeitet und nicht sehr lange vor dem Abfiltrieren stehen ließ, so löst der Alkohol außer freier Salicylsäure auch eine ihn braun färbende Verbindung auf, die in wechselnden Mengen in der Fällung vorhanden ist, und zwar um so spärlicher, je verdünnter die aufeinander wirkenden Lösungen sind. Die ausgewaschenen Krystalle besitzen nicht die Zusammensetzung des normalen Ferrisalicylats, wie ja auch schon daraus hervorgeht, daß bei ihrer Bildung freie Salicylsäure auftritt. Die Analyse spricht vielmehr für die Formel:



Beim Trocknen bei 100° verlieren die Krystalle nur wenig an Gewicht. Das Wasser kann bei höherer Temperatur nicht ohne tieferegreifende Zersetzung ausgetrieben werden.

0·5543 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·9332 g CO<sub>2</sub>, 0·1802 g H<sub>2</sub>O und 0·1190 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Daraus berechnet sich in 100 Teilen:

	Gefunden	Die Formel Fe(OH)(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = 365 verlangt
C .....	45·92	46·03
H .....	3·61	3·60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21·47	21·89

Diese Verbindung soll im folgenden als Verbindung I bezeichnet werden. Sie ist so gut wie unlöslich in Weingeist, Aceton, Äther, Petroleumäther, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sowie in Chloroform. In Wasser dagegen ist sie soweit löslich, daß sie diesem eine violette Färbung erteilt. Pyridin löst im ersten Augenblick nichts auf, bei längerem Stehen jedoch ziemlich viel mit rotvioletter Farbe. Beim Verdunsten der filtrierten Lösung erhält man jedoch kein krystallisierbares Produkt. Wässrige Pyridinlösungen wirken in der Kälte lösend, beim Erwärmen aber fällt Eisenhydroxyd aus. Ammoniaklösung wirkt ebenso, Alkalilösungen scheiden gleich Ferrihydroxyd ab.

Der Umstand, daß die Verbindung I in Wasser mit violetter Farbe löslich ist, läßt vermuten, daß man in ihr die Ursache der Violett-färbung bei der Salicylsäure-Eisenreaktion zu sehen hat. Ihre Löslichkeit in reinem Wasser ist aber gering, so daß man durch Schütteln bis zur Sättigung keine Flüssigkeit von der Stärke der Färbung erhält, wie sie beim Anstellen jener Reaktion mit Leichtigkeit erzielt werden kann. Es zeigte sich aber, daß bei gleichzeitiger Gegenwart kleiner Mengen von Eisenchlorid mit zunehmendem Gehalt daran auch die Löslichkeit der Verbindung I steigt. Einige Bestimmungen in dieser Richtung wurden ausgeführt.

Gewogene Mengen des Krystallpulvers wurden mit gemessenen Mengen reinen Wassers oder der Ferrichloridlösungen von bekanntem Gehalt bei annähernd gleichbleibender Temperatur (in einem Kellerraum bei 10 bis 12°) längere Zeit bis zur Sättigung der Flüssigkeit geschüttelt, dann das Ungelöste auf gewogenem Filter abfiltriert und sein Gewicht

ermittelt. Im Filtrat wurde der Verbrauch an titrierter Lauge bis zur Neutralität gegen Phenolphthalein und der Eisengehalt bestimmt. Durch Abziehen der den  $\text{Cl}'$  des Ferrichlorids entsprechenden Laugenmenge vom Titrationsergebnis und der äquivalenten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Menge vom gefundenen Eisenoxyd erhielt man noch eine weitere angenäherte Bestimmung des in Lösung Gegangenen und des Verhältnisses zwischen der gelösten Salicylsäure und dem aus der Verbindung I stammenden Eisen. Sehr genau sind diese Zahlen jedoch nicht, weil sie als Differenzen zweier größerer Werte gewonnen sind. Es wurden jeweils mehrere Proben gleicher Konzentration angesetzt und verschieden lange digeriert, um hinsichtlich der Erreichung des Sättigungspunktes sicher zu sein. Die gefundenen Konzentrationen sind in Grammmolekular-, beziehungsweise -atomgewichten, bezogen auf 1 l Lösung, angegeben und dabei die Formel der Verbindung zu  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  angenommen.

## 1. Reines Wasser als Lösungsmittel:

Gelöst	0·00028	Gefunden $\text{Fe}^{***}$	0·00026	Salicylsäure	0·00067
»	0·00030	»	»	»	0·00085
»	0·00028	»	»	»	0·00081

2. Wasser mit 0·00157 Molen  $\text{FeCl}_3$ :

Gelöst	0·00094	Gefunden $\text{Fe}^{***}$	0·00110	Salicylsäure	0·00190
»	0·00108	»	»	»	0·00228

3. Wasser mit 0·00159 Molen  $\text{FeCl}_3$ :

Gelöst	0·00098	Gefunden $\text{Fe}^{***}$	0·00101	Salicylsäure	0·00224
»	0·00112	»	»	»	0·00236

4. Wasser mit 0·00626 Molen  $\text{FeCl}_3$ :

Gelöst	0·00212	Gefunden $\text{Fe}^{***}$	0·00219	Salicylsäure	0·00388
»	0·00262	»	»	»	—

5. Wasser mit 0·00634 Molen  $\text{FeCl}_3$ :

Gelöst	0·00248	Gefunden $\text{Fe}^{***}$	0·00249	Salicylsäure	0·00422
»	0·00254	»	»	»	0·00546

6. Wasser mit 0·01566 Molen  $\text{FeCl}_3$ :

Gelöst	0·00416	Gefunden $\text{Fe}^{***}$	0·00411	Salicylsäure	0·01040
--------	---------	----------------------------	---------	--------------	---------

7. Wasser mit 0·01587 Molen  $\text{FeCl}_3$ :

Gelöst	0·00424	Gefunden $\text{Fe}^{***}$	0·00468	Salicylsäure	0·00965
»	0·00440	»	»	»	0·01126

8. Wasser mit 0·04761 Molen  $\text{FeCl}_3$ :

Gelöst 0·00464	Gefunden $\text{Fe}^{+++}$ 0·00464	Salicylsäure 0·01095
» 0·00490	» » 0·00474	» 0·01215

Die Gegenwart von rund 0·0016 Molen  $\text{FeCl}_3$  im Liter Wasser steigert demnach die Löslichkeit der Verbindung I auf das Dreifache, die von 0·016 Molen auf das Vierzehnfache gegenüber der in reinem Wasser. Noch weitere Erhöhung des Ferrichloridgehaltes ist dann von geringerem Einfluß. Die so erhaltenen konzentrierten Lösungen sind auch tiefviolett gefärbt und schon in mäßig dicken Schichten ganz undurchsichtig, wie es auch bei einer kräftigen Salicylsäure-Eisenreaktion der Fall ist.

Das Verhältnis des in Lösung gegangenen  $\text{Fe}^{+++}$  zur Salicylsäure ist bei der Mehrzahl der Bestimmungen etwas kleiner als 1:2 gefunden worden und liegt bei den rein wässerigen Lösungen sogar bei 1:3. Das spricht dafür, daß bei der Auflösung eine hydrolytische Spaltung eintritt. Diese Vermutung wird kräftig unterstützt durch die Tatsache, daß man durch mehrmaliges Schütteln mit erneuten Äthermengen die Salicylsäure den Lösungen gänzlich entziehen kann. Aus den rein wässerigen scheidet sich dann  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in Flöckchen ab; die mittels Ferrichlorid hergestellten verfärben sich.

Auf dieses Verhalten der bei der Salicylsäure-Eisenreaktion entstehenden Verbindung hat auch schon Rosenthaler<sup>1</sup> aufmerksam gemacht. Es konnte hier bei der isolierten Verbindung I bestätigt werden.

Es lag nahe zu versuchen, diese Verbindung I auch durch unmittelbare Einwirkung von Salicylsäure auf Ferrihydroxyd herzustellen. In der Tat erhält man beim Schütteln von frischgefälltem und ausgewaschenem Eisenoxydhydrat mit Salicylsäure und Wasser violette Lösungen und nach monatelangem Stehen unter häufigem Umschütteln war dann das Ferrihydroxyd anscheinend verschwunden und durch violett-schwarze Nadelchen ersetzt, die unter dem Mikroskop genau das Aussehen der Verbindung I zeigten. Allerdings stimmte das Ergebnis der Verbrennungsanalyse noch nicht vollkommen

<sup>1</sup> Arch. Pharm., 242, 563.

mit der Formel überein, sondern der Kohlenstoffgehalt wurde um etwas zu niedrig, der Eisengehalt etwas zu hoch gefunden, offenbar weil doch noch etwas unverändertes Eisenoxydhydrat von den Krystallbüscheln eingeschlossen war. Eine Reinigung der Kryställchen von dieser Beimischung war durch das Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels ausgeschlossen, so daß die Analysenzahlen hier nicht angeführt werden sollen. Zwar konnte auch bei diesem Produkt durch Pyridin Lösung erzielt werden, aber bei dem Umstande, daß diese sich nicht mehr zur Krystallisation bringen ließ, war dieses Verhalten zur Reinigung nicht zu verwerten.

Schon äußerlich etwas anders als in der Kälte verläuft die Wechselwirkung zwischen salicylsaurem Natrium und Ferrichlorid bei Siedehitze. Vermischt man heiße konzentrierte Lösungen der beiden Stoffe in Wasser unter Umrühren miteinander, und zwar in dem durch die Gleichung (1) geforderten Gewichtsverhältnis, so bildet sich ein rotbrauner, anfangs weicher, dann körniger, unter dem Mikroskop krystallinisch aussehender Niederschlag, über dem eine stark violett gefärbte Flüssigkeit steht. Aus dieser scheidet sich beim Erkalten viel Salicylsäure aus. Der Vorgang hat sich also auch unter diesen Umständen nicht im Sinne der Gleichung (1) abgespielt. •

Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Chlorreaktion im Filtrat verschwunden war, dann wurde er getrocknet und, da er in Alkohol löslich ist, die beigemengte freie Salicylsäure durch Ausziehen mit einer Mischung von Äther und Petroleumäther entfernt. Der übriggebliebene, ockergelb gewordene Rückstand wurde in Ätheralkohol (1:1) gelöst. Dabei blieb nur ein ganz unbedeutender Rest. Aus der filtrierten Lösung wurde durch einen getrockneten Luftstrom das Lösungsmittel größtenteils verdunstet. Auf Zusatz reichlicher Mengen reinen Äthers schieden sich fast ziegelrote, aus kleinen, aber wohlausgebildeten Krystallen bestehende Krusten ab, die abgesaugt und mit Äther ausgewaschen wurden. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop prismatische Formen und waren durchsichtig gelbrot. Sie wurden an der Luft rasch dunkler rostbraun, wobei sie nach Äther rochen. Durch kurzes Trocknen bei 100° wurden



sie schwarzbraun und lieferten bei der Analyse Zahlen, die für die Formel  $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_9$  sprechen. Die Verbindung soll später als Verbindung II bezeichnet werden. Bei Proben von verschiedenen Darstellungen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1.  $0\cdot2729\text{g}$  der Verbindung, durch  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei  $100^\circ$  getrocknet, gaben  $0\cdot5068\text{g}$   $\text{CO}_2$ ,  $0\cdot0810\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $0\cdot0589\text{g}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
2.  $0\cdot2246\text{g}$  der getrockneten Krystalle lieferten  $0\cdot4170\text{g}$   $\text{CO}_2$ ,  $0\cdot0650\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $0\cdot0482\text{g}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
3. Aus  $0\cdot4044\text{g}$  getrockneter Substanz wurden  $0\cdot7570\text{g}$   $\text{CO}_2$ ,  $0\cdot1132\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $0\cdot0862\text{g}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erhalten.
4.  $0\cdot3464\text{g}$  der Verbindung, bei  $100^\circ$  getrocknet, gaben  $0\cdot6462\text{g}$   $\text{CO}_2$ ,  $0\cdot0984\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $0\cdot0750\text{g}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
5.  $0\cdot3529\text{g}$  der frisch dargestellten Krystalle wogen nach anderthalbstündigem Trocknen bei  $100^\circ$  noch  $0\cdot2729\text{g}$  und nahmen dann nicht mehr ab.
6.  $0\cdot3000\text{g}$  der Substanz hatten nach dreistündigem Trocknen bei  $100^\circ$  noch ein Gewicht von  $0\cdot2246\text{g}$ .
7.  $1\cdot3470\text{g}$  verloren bei  $100^\circ$  an Gewicht bis auf  $1\cdot0270\text{g}$ .
8.  $0\cdot5390\text{g}$  gaben nach dreistündigem Verweilen bei  $100^\circ$   $0\cdot4044\text{g}$  Rückstand.

Demnach in 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	1	2	3	4		$\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_9 = 1490$
C . . . . .	50·65	50·64	51·04	50·88		50·74
H . . . . .	3·30	3·22	3·11	3·16		3·09
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	21·58	21·46	21·31	21·65		21·44

Gefundener Gewichtsverlust:

5	6	7	8
22·67	25·13	23·76	24·97

7 Moleküle Krystalläther lassen einen Verlust von  $25\cdot81\%$ , 6 Moleküle einen solchen von  $22\cdot98\%$  berechnen.

Wegen der Leichtigkeit, mit der ein Teil des gebundenen Äthers abgegeben wird, ist es kaum möglich, genaue Zahlen für den Gewichtsverlust beim Trocknen zu erhalten, da schon beim Abtrocknen der Krystalle nicht bloß äußerlich anhaftender, sondern auch schon gebundener Äther verdunstet. Bei einem Versuch verlor eine Probe in 2 Stunden, bei Zimmerwärme an

der Luft stehend, 9·73% an Gewicht. Andererseits ist es bei der Raschheit, mit der gearbeitet werden mußte, ganz wohl auch möglich, daß bei einzelnen Proben dieses Verflüchtigen des anhaftenden Äthers noch nicht vollendet war, als sie ins Wäageglas eingeschlossen wurden, wenn das Krystallpulver auch trocken aussah. Dadurch würden sich die höheren Werte erklären und man könnte 6 Moleküle Krystalläther annehmen.

Die so erhaltene ätherhaltige Ferri-Salicylsäureverbindung ist sehr leicht in 96prozentigem Alkohol und Aceton, ferner in Chloroform und Äthylbromid löslich, außerdem leicht in Pyridin, dagegen sehr wenig in alkoholfreiem Äther. In Petroleumäther, Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, ferner in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff ist sie nicht merklich löslich. Die durch Trocknen bei 100° vom Krystalläther befreiten Krystalle zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die ätherhaltigen.

Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen.

Die Lösung der Substanz in einem der leicht lösenden Mittel außer Pyridin ist bei einigermaßen beträchtlicher Konzentration braunrot von der Farbe starker weingeistiger Jodlösung. Die Lösung in Pyridin ist prachtvoll rotviolett gefärbt.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt meist ein gar nicht oder nur undeutlich krystallinischer Rückstand. Nur nach dem Hinzufügen von Äther werden wieder wohlausgebildete Krystalle erhalten, so daß also dieser bei der Krystallisation eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Eine Ausnahme bildet auch hierin die Lösung in Pyridin, welche auch mit Äther nicht mehr zum Krystallisieren gebracht werden kann.

Kocht man die weingeistige Lösung längere Zeit, so scheidet sich ein pulveriger Bodensatz ab, der sich nach dem Erkalten in einigen Tagen wieder auflöst.

Wässerige Alkalilösungen zersetzen die Krystalle beim Schütteln unter Bildung von Ferrihydroxyd, Ammonflüssigkeit erzeugt in der Kälte eine fast klare, rotbraune Lösung, die erst beim Erhitzen Eisenoxydhydrat absetzt. Wässerige Lösungen von salicylsäurem Natrium lösen langsam zu einer braunen Flüssigkeit.

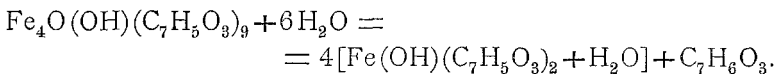
Reines Wasser löst in den ersten Augenblicken nichts auf. Bei längerem Schütteln damit, namentlich in gelinder Wärme, geht ein kleiner Teil in Lösung, das Wasser färbt sich violett und der ungelöste Anteil hat beim Betrachten unter dem Mikroskop sein Aussehen gänzlich verändert. Man beobachtet jetzt die schwarzvioletten, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, wie sie der Verbindung I eigen sind, neben einigen langen farblosen Krystallen der Salicylsäure. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn die Verbindung II zuerst in Weingeist gelöst und dann Wasser hinzugefügt wird. Die Analyse der abgesaugten, mit Wasser und Weingeist gewaschenen Krystalle bestätigt, daß tatsächlich die Verbindung I vorliegt.

1. 0·2942g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4966g CO<sub>2</sub>, 0·0952g H<sub>2</sub>O und 0·0636g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. Aus 0·5578g der Krystalle wurden 0·9420g CO<sub>2</sub>, 0·1794g H<sub>2</sub>O und 0·1194g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten.
3. 0·1770g Substanz lieferten 0·2986g CO<sub>2</sub>, 0·0568g H<sub>2</sub>O und 0·0380g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Daraus berechnet sich in 100 Teilen:

	Gefunden			Die Formel
	1	2	3	Fe(OH)(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O verlangt
C . . . . .	46·04	46·06	46·01	46·03
H . . . . .	3·60	3·57	3·57	3·60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	21·62	21·41	21·47	21·89

Der Vergleich der Formeln für die Verbindung I und II läßt für die beschriebene Umwandlung die einfache Gleichung erwarten:



Dabei müßte auf ein Mol der Verbindung II ein Mol Salicylsäure frei werden. Tatsächlich sieht man unter dem Mikroskop im Umwandlungsprodukt, wie es durch Behandlung mit Wasser entsteht, Krystalle von Salicylsäure.

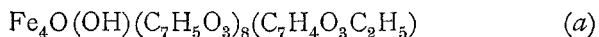
Bei einem mehr quantitativ durchgeführten Versuch wurden aus 1·2766g der bei 100° getrockneten Verbindung II 1·2316g der Verbindung I und (als Ergebnis der Titration) 0·1105g Salicylsäure erhalten. Nach der obigen Gleichung würden sich berechnen 1·2509g und 0·1182g. In einem zweiten Fall ließen

sich aus 1·0270 g der getrockneten Verbindung II 1·000 g der Verbindung I gewinnen anstatt der berechneten 1·006 g.

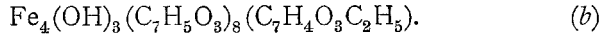
Kann so die Verbindung I auf einfache Weise aus II dargestellt werden, so gelingt auch die umgekehrte Verwandlung leicht, was für einen engen Zusammenhang zwischen beiden wohl deutlich spricht. Erhitzt man nämlich die trockene Verbindung I, gemischt mit annähernd dem gleichen Gewicht Salicylsäure, auf 155 bis 160°, so wird Wasser ausgetrieben und es entsteht eine dunkelbraune gesinterte Masse, welche mit Äther von der überschüssigen Salicylsäure befreit, dabei Krystalläther aufnimmt und dann in jeder Beziehung vollkommen mit der durch Fällen in siedend heißer Lösung gewonnenen Verbindung II übereinstimmt. Digerierte man die Verbindung I nur mit wässrigen, weingeistigen oder ätherischen Lösungen von Salicylsäure, so ließ sich die Umwandlung in II nicht erzielen.

Dagegen ist es bemerkenswert und vielleicht für die Einsicht in die Art der Bindung wichtig, daß auch beim Erhitzen der Verbindung I mit dem doppelten bis dreifachen Gewicht Salicylsäureäthylesters auf etwa 120° leicht unter Wasser- austritt Auflösung zu einer tiefrotbraunen öligen Flüssigkeit eintritt. Setzt man Äther hinzu, filtriert rasch von geringen Spuren ungelöster Teilchen ab und läßt längere Zeit stehen, so erhält man eine auch unter dem Mikroskop einheitlich aussehende Krystallisation, die sehr derjenigen der Verbindung II gleicht, jedoch nach der Analyse eine Äthylgruppe enthält. Verfügt man einmal über Krystalle dieser Verbindung, so läßt sich durch Impfen die sonst langsam erfolgende Krystallisation aus der ätherischen Lösung beschleunigen.

Auch als die Verbindung II in alkoholischer Lösung lange Zeit stehen geblieben und dann der Alkohol fast völlig abdestilliert worden war, konnte aus dem Rückstand nach dem Versetzen mit Äther eine Krystallisation der äthylhaltigen Verbindung gewonnen werden. Dieses Produkt ist der Verbindung II in allen Eigenschaften außerordentlich ähnlich, besonders auch in den Löslichkeitsverhältnissen. Die Analysen der bei 100° getrockneten Krystalle entsprechen der Formel



oder aber, was sich nicht mit Sicherheit entscheiden läßt, der Formel



Die Krystallisation aus Äther enthält eine Anzahl von Äthermolekülen gebunden, die bei 100° entweichen.

1. 0·4106 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·7746 g CO<sub>2</sub>, 0·1220 g H<sub>2</sub>O und 0·0844 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. 0·3357 g getrocknete Krystalle gaben 0·6270 g CO<sub>2</sub>, 0·0982 g H<sub>2</sub>O und 0·0703 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
3. Bei der Bestimmung des Äthoxyls wurden aus 0·9798 g der getrockneten Substanz 0·1402 g AgJ erhalten.
4. Bei einer zweiten Bestimmung lieferten 0·5480 g Substanz 0·1060 g AgJ.
5. Beim Trocknen bei 100° nahmen 0·4474 g der frischen Krystalle bis auf 0·3357 g ab.
6. 0·3168 g wogen nach dem Trocknen noch 0·2468 g.

Daraus folgt in 100 Teilen:

	Gefunden				Die Formel a verlangt	Die Formel b verlangt
	1	2	3	4		
C .....	51·45	50·94	—	—	51·38	50·78
H .....	3·30	3·25	—	—	3·33	3·42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20·56	20·94	—	—	21·05	20·80
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	—	—	1·77	2·39	1·91	1·89

7 Moleküle Krystalläther erfordern einen Verlust beim Trocknen von 25·24%, 6 Moleküle einen solchen von 22·44%. Gefunden wurde eine Abnahme von 24·09%, beziehungsweise 22·10%. Einer genauen Bestimmung steht die gleiche Schwierigkeit der sehr losen Bindung des Äthers entgegen wie bei Verbindung II.

Verbindung I und II gehen also unter geeigneten Bedingungen leicht ineinander über. Bei der Fällung von Natrium-salicylat durch Eisenchlorid in der Hitze entsteht ausschließlich II, bei der Fällung bei Zimmerwärme und Stehenlassen, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist, bildet sich vorwiegend I.

Doch läßt die Beobachtung, daß Alkohol diesem kalt gefällten Niederschlag beim Auswaschen kleinere oder größere Mengen einer braunen Substanz entzieht, darauf schließen, daß bei gewöhnlicher Temperatur beide nebeneinander entstehen, wenn auch I vorwaltet.

Man könnte diese Tatsache in Zusammenhang mit Traube's Ansicht von der Möglichkeit des Vorhandenseins zweier tautomerer Salicylsäureformen bringen, wovon die eine, die braune, weingeistlösliche und an Salicylsäure reichere Ferri-Verbindung II liefernde durch höhere Temperatur begünstigt würde.

Aber auch Konowaloff's Auffassung, wonach ein Phenolsalz und ein Carboxylsalz der Salicylsäure möglich ist, wäre bei einem Versuch, das Verhältnis der Verbindung I und II zueinander zu erklären, heranzuziehen. Welcher von beiden die eine Konstitution, welcher die andere zukommt, ist nicht ohneweiters zu entscheiden. Konowaloff ist geneigt, in der violetten Verbindung ein Phenolsalz zu sehen, in der braunen ein Carboxylsalz. Indessen spricht die Entstehung der der Verbindung II so sehr ähnlichen äthylhaltigen Krystallisation aus der violetten und aus Salicylsäureäthylester gegen diese Vermutung. Denn da muß doch wohl wenigstens dieses eine Molekül mittels der Phenolgruppe gebunden sein.

Auch das Verhalten der weingeistigen Lösung von II zu alkoholischer Silbernitratlösung spricht nicht für die Auffassung, die Verbindung sei ein normales Carboxylsalz. Denn während z. B. Natriumsalicylat, gelöst in Alkohol, mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Silbersalicylat liefert, wird die Lösung von II dadurch nicht gefällt. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen bildet sich ein brauner krystallinischer Niederschlag, der allerdings nicht vollkommen analysenrein gewonnen werden konnte, jedoch Eisen und Silber nahezu im Atomverhältnis 1:1 enthielt und bei der Verbrennung 37·14% C und 2·09% H lieferte. Die Formel  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Ag})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)$  würde 37·01% C und 2·22% H erfordern. Dieses Verhalten spricht nicht zugunsten der Auffassung der braunen Verbindung II als normales Carboxylsalz.

Zwingend gefordert durch die bisher festgestellten Tatsachen wird weder Traube's noch Konowaloff's Hypothese. Die Unterschiede im Verhalten der beiden Verbindungen I und II können auch bei analoger Konstitution wohl genügend durch den Hinweis auf die verschiedene quantitative Zusammensetzung erklärt werden. Die leichte Umwandlung der einen in

die andere spricht sogar eher dafür, daß sie nicht grundsätzlich verschiedene Konstitution besitzen. Wegen der Nichtfällbarkeit durch Silbernitrat und der Bildung der Äthylesterverbindung wäre die Annahme von Hantzsch und Desch, daß Verbindungen des Ferriatoms mit der Phenolgruppe der Salicylsäure vorliegen, vorzuziehen.

Was das Verhältnis der von mir erhaltenen Salicylsäure-Ferriverbindungen zu den von anderen Forschern dargestellten anlangt, so ist zunächst hervorzuheben, daß es nicht gelang, eine Verbindung von der Zusammensetzung des normalen Ferrisalicylats, wie sie von den Velden und Wolff erwähnen, zu gewinnen.

Die von Hantzsch und Desch beschriebene Salicylsäure-Eisenverbindung steht offenbar der violetten Verbindung I in der Zusammensetzung nahe. In der Tat hätte diese, frei von Wasser gedacht, genau die Formel  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2$ , welche der des Krystalläthers beraubten Verbindung von Hantzsch und Desch zukommt, nur daß eben das Wasser nicht ohne weitergehende Zersetzung austreibbar ist. Es fehlt aber der Verbindung I die unveränderte Löslichkeit in Alkalien, welche Hantzsch und Desch als kennzeichnend für ihre Substanz hervorheben. Ich versuchte, das Präparat nach der von Hantzsch und Desch gegebenen Vorschrift zu gewinnen, um es mit der Verbindung I und II eingehender vergleichen zu können. Es gelang aber trotz mehrfacher Änderungen nicht, ein Salz zu erhalten, das, bei  $100^\circ$  getrocknet, die von Hantzsch und Desch gefundene Zusammensetzung besessen hätte, sondern der Eisengehalt war bei allen Versuchen niedriger. Die genauere Untersuchung zeigte dann, daß bei dem Verfahren von Hantzsch und Desch leicht und häufig Verbindungen entstehen, die außer Eisen und Salicylsäure noch Essigsäure enthalten. Bei Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe konnte jedoch eine Verbindung gewonnen werden, die der oben beschriebenen Verbindung II sehr nahe steht. Wenn nämlich äquivalente Mengen von Eisenchlorid (13 g) und krystallisiertem Natriumacetat (32 g) in konzentrierter wässriger Lösung mit einer ätherischen Lösung von Salicylsäure (33 g) durchgeschüttelt wurden, so entstand eine rotbraun

gefärbte Ätherschicht, die, von der wässrigen rasch abgetrennt und durch ein Faltenfilter gegossen, bald ein Krystallmehl aus gelbroten kleinen Prismen absetzte. Die Färbung der Ätherlösung selbst wurde dabei immer heller. Die Krystalle wurden nach 2 Tagen abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Sie enthalten Äther in wenig fester Bindung, den sie beim Erwärmen auf  $100^\circ$  abgeben. Dann spricht die Analyse für die Formel  $\text{Fe}_4(\text{OH})_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_9$ .

1.  $0\cdot4628\text{ g}$  der getrockneten Substanz lieferten  $0\cdot8506\text{ g CO}_2$ ,  $0\cdot1373\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0\cdot0960\text{ g Fe}_2\text{O}_3$ .
2.  $0\cdot3635\text{ g}$  gaben  $0\cdot6696\text{ g CO}_2$ ,  $0\cdot1074\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0\cdot0765\text{ g Fe}_2\text{O}_3$ .
3.  $0\cdot5980\text{ g}$  der frisch dargestellten Krystalle wogen nach dreistündigem Verweilen bei  $100^\circ$  noch  $0\cdot4628\text{ g}$ .
4.  $0\cdot4620\text{ g}$  der ätherhaltigen Verbindung erlitten bei  $100^\circ$  einen Gewichtsverlust bis auf  $0\cdot3635\text{ g}$ .

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden		Die Formel
	1	2	$\text{Fe}_4(\text{OH})_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_9$ verlangt
C .....	50·13	50·24	50·13
H .....	3·30	3·28	3·21
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	20·74	21·05	21·19

Der Verlust beim Trocknen beträgt  $22\cdot61\%$  bei 3. und  $21\cdot32\%$  bei 4. Bei Annahme von 6 Molekülen Krystalläther berechnen sich  $22\cdot77\%$ .

Die Krystalle unterscheiden sich also von der Verbindung II nur durch einen Mehrgehalt von einem Wassermolekül. In allen Eigenschaften, namentlich in der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, gleichen sie dieser vollkommen. Auch die Umwandlung in die schwarzvioletten Kryställchen der Verbindung I bei längerer Berührung mit Wasser findet genau so statt.

Wenn jedoch die oben angegebenen Gewichtsverhältnisse nicht eingehalten, wenn z. B. bei gleichbleibenden Mengen von Eisenchlorid und Natriumacetat nur  $11\text{ g}$  Salicylsäure genommen werden, dann scheidet sich aus der Ätherschicht zwar ein ganz ähnlich aussehendes Krystallmehl ab, das auch Krystalläther enthält und nahezu gleiche Eigenschaften zeigt, aber die Analyse des bei  $100^\circ$  getrockneten Produkts weist auf eine etwas abweichende Zusammensetzung hin, auf die Formel  $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_8$  mit einem Essigsäurerest.



1. 0·4132 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7535 g CO<sub>2</sub>, 0·1260 g H<sub>2</sub>O und 0·0914 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. 0·4562 g der getrockneten Krystalle lieferten 0·8257 g CO<sub>2</sub>, 0·1320 g H<sub>2</sub>O und 0·1030 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
3. Aus 0·2834 g getrockneter Substanz wurden 0·5140 g CO<sub>2</sub>, 0·0836 g H<sub>2</sub>O und 0·0638 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten.
4. 0·3622 g der getrockneten Krystalle gaben 0·6583 g CO<sub>2</sub>, 0·1110 g H<sub>2</sub>O und 0·0804 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden				Die Formel
	1	2	3	4	Fe <sub>4</sub> O(OH)(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> verlangt
C . . . . .	49·73	49·36	49·46	49·57	49·36
H . . . . .	3·39	3·22	3·28	3·41	3·15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	22·12	22·58	22·51	22·20	22·63

Der Nachweis, daß tatsächlich in dieser Verbindung Essigsäure vorhanden ist, ließ sich nach Beseitigung der Salicylsäure durch die Kakodylreaktion erbringen. Um über die Menge der Essigsäure Aufschluß zu erhalten, wurde eine gewogene Probe der getrockneten Verbindung mit Kalkmilch zersetzt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und im Dampfstrom destilliert. Im Destillat wurde der gesamte Alkaliverbrauch bis zur erfolgten Neutralisierung festgestellt und dann die Salicylsäure nach dem Verfahren von Messinger-Vortmann<sup>1</sup> jodometrisch bestimmt. So ließ sich aus der Differenz die Essigsäuremenge mit solcher Genauigkeit ermitteln, daß die Anzahl der vorhandenen Essigsäurereste sich mit Sicherheit ergab.

1. In 1·885 g der bei 100° getrockneten Probe wurden 0·0594 g Essigsäure gefunden, entsprechend 3·15%.
2. 1·960 g der Substanz gaben 0·0627 g Essigsäure oder 3·20%.

Die Formel Fe<sub>4</sub>O(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>8</sub> verlangt 4·25% Essigsäure.

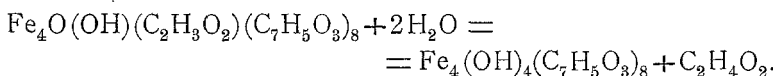
So wie sich die Verbindung aus dem Äther ausscheidet, enthält sie anscheinend 6 Moleküle Krystalläther, die sie bei 100° verliert.

0·5940 g der frischen Substanz wogen nach dem Trocknen bei 100° noch 0·4562 g. Der Verlust betrug daher 23·20%, während sich für 6 Moleküle eine Gewichtsabnahme von 23·94% berechnet.

Die Verbindung Fe<sub>4</sub>O(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>8</sub> könnte nun unter gewissen Bedingungen Essigsäure verlieren und in die von Hantzsch und Desch analysierte übergehen. Wenn nämlich z. B. auf sie, währenddem sie auf die Trockentempe-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 23, 2755.

ratur erhitzt ist, wasserdampfhaltige Luft einwirkte, so wäre der Vorgang denkbar:



Die von mir dargestellten Verbindungen wurden zur Analyse im Dampfkasten getrocknet, d. h. beim hiesigen mittleren Barometerstand bei etwa 98° C.; Hantzsch und Desch trockneten bei 105°.

Um zu prüfen, ob diese Verschiedenheit der Behandlung vielleicht von Einfluß auf die Analysenergebnisse sein könnte, wurden 0·5345g der bei 100° (98°) bis zum gleichbleibenden Gewicht getrockneten Substanz unter Überleiten eines langsamen Stromes von (ungetrockneter) Zimmerluft vier Stunden lang auf 105 bis 106° erhitzt. Es trat eine Abnahme des Gewichts um 0·0105g ein, entsprechend 1·96%, während die Gleichung einen Verlust von 1·70% erforderte. Das Wasser einer eingeschalteten Waschflasche zeigte saure Reaktion.

Es ist daher wohl möglich, daß der Unterschied in den Analysendaten auf die abweichende Vorbereitung der Stoffe zurückzuführen ist. Es ist aber hervorzuheben, daß auch die bei der höheren Temperatur getrocknete Verbindung sich immer noch durch die Löslichkeit in Alkohol, Aceton usw. von der Verbindung I unterscheidet, welche das gleiche Verhältnis zwischen der Zahl der Ferriatome und Salicylsäurereste zeigt wie sie. Auf Grund dieser Löslichkeit ist sie vielmehr immer noch als der Verbindung II ähnlich zu bezeichnen.

Die beschriebenen Ergebnisse hinsichtlich der Salicylsäure-Ferriverbindungen wurden noch durch parallele Versuche mit einer substituierten Salicylsäure, der 5-Bromsalicylsäure vom Schmelzpunkt 164°, geprüft und bestätigt.

Bromsalicylsaures Natrium oder Ammon wurde in der Siedehitze mit Eisenchloridlösung gefällt, der hellbraune Niederschlag mit Wasser und Äther gewaschen, in Chloroform gelöst, filtriert und nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels Äther zugefügt. Dabei schieden sich Krystalle ab, die den auf analogem Wege aus Salicylsäure erhaltenen der Verbindung II in jeder Beziehung, besonders in den Löslichkeitsverhältnissen ähnlich waren. Sie enthalten ebenfalls Äther lose gebunden und nach dem Trocknen erhält man Analysenzahlen, die für die Formel  $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_3)_9$  sprechen.

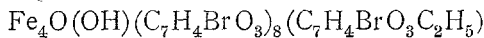
1. 0·3370 g wogen nach dem Trocknen bei 100° noch 0·2826 g.
2. 0·2804 g nahmen beim Trocknen bis auf 0·2338 g ab.
3. 0·2826 g getrocknete Substanz gaben 0·3600 g CO<sub>2</sub> und 0·0520 g H<sub>2</sub>O.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für die Formel
	<u>3</u>	<u>Fe<sub>4</sub>O(OH)(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>3</sub>)<sub>9</sub></u>
C . . . . .	34·74	34·38
H . . . . .	2·04	1·70

Der Gewichtsverlust beim Trocknen beträgt 16·14<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, beziehungsweise 16·62<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Unter der Annahme des Vorhandenseins von 6 Molekülen Krystalläther berechnet sich eine Abnahme von 16·81<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Auch bei dieser Bromsalicylsäureverbindung erhält man sehr leicht, schon durch Erhitzen mit Alkohol, Abdestillieren des Überschusses und Versetzen des Rückstandes mit Äther eine Äthylesterverbindung, welche Krystalläther enthält und im getrockneten Zustand der Formel



entspricht.

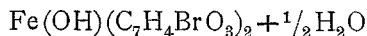
1. 0·3256 g Substanz wogen nach dem Trocknen bei 100° noch 0·2768 g und diese gaben bei der Verbrennung 0·3564 g CO<sub>2</sub> und 0·0564 g H<sub>2</sub>O.
2. 0·3732 g hatten nach dem Trocknen bei 100° noch ein Gewicht von 0·3056 g und diese lieferten 0·3912 g CO<sub>2</sub> und 0·0552 g H<sub>2</sub>O.
3. 0·2394 g der trockenen Krystalle gaben 0·0348 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
4. Aus 0·8644 g der getrockneten Substanz wurden bei der Äthoxylbestimmung 0·1232 g AgJ erhalten.

Daraus läßt sich in 100 Teilen berechnen:

	Gefunden				Die Formel
					<u>Fe<sub>4</sub>O(OH)(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)</u>
					ergibt
	1	2	3	4	
C . . . .	34·94	34·91	—	—	35·03
H . . . .	2·26	2·01	—	—	1·86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	—	—	14·54	—	14·35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	—	—	—	1·76	1·30

Die gefundene Gewichtsabnahme beim Trocknen beträgt 14·99<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, beziehungsweise 18·11<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Für 6 Moleküle berechnet sich ein Verlust von 16·64<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Arbeitet man bei der Fällung des bromsalicylsauren Natriums durch Eisenchlorid bei Zimmerwärme, so erhält man auf die gleiche Weise wie dort die der Verbindung I entsprechende Bromsalicylsäure-Ferriverbindung in Form eines dunkelvioletten krystallinischen Niederschlages. Indessen stimmen die Analysenergebnisse besser auf die Formel



als auf eine ein ganzes Molekül Wasser enthaltende.

1. 0·3556g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4298g CO<sub>2</sub> und 0·0690g H<sub>2</sub>O.
2. Aus 0·2652g des getrockneten Produkts wurden 0·0416g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten.
3. 0·3300g des getrockneten Krystallpulvers gaben 0·4010g CO<sub>2</sub> und 0·0640g H<sub>2</sub>O.
4. 0·4112g lieferten 0·4934g CO<sub>2</sub> und 0·0792g H<sub>2</sub>O.

Das heißt in 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für Fe(OH)(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1/2H <sub>2</sub> O
	1	2	3	4	
C . . . . .	32·96	—	33·14	32·73	32·69
H . . . . .	2·16	—	2·15	2·14	1·96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	15·69	—	—	15·54

Die gleiche Verbindung wird auch erhalten, wenn man die heiß gefällte durch längere Digestion mit Wasser umwandelt, wie das bei den Salicylsäureverbindungen beschrieben ist.

Es schien zum Zwecke des Vergleiches wichtig zu versuchen, ob sich auch mit einer der anderen Oxybenzoesäuren analog zusammengesetzte Verbindungen erhalten ließen. Ich wählte dazu die *p*-Oxybenzoesäure.

Wurde *p*-oxybenzoesaures Natrium bei Zimmerwärme mit überschüssiger Eisenchloridlösung gefällt, so entstand eine lederbraune, zunächst unter dem Mikroskop amorph aussehende Fällung, die nach 2 Tagen schön krystallisiert war und gelbbraune Prismen neben farblosen zeigte. Die Flüssigkeit war rotgelb. Nach dem Absaugen und Auswaschen der Krystalle wurde durch Äther die beigemengte *p*-Oxybenzoesäure entfernt. Die zurückbleibende Substanz ist kaum löslich in Äther, Chloroform, Petroleumäther, Benzin, Benzol, wenig löslich in Wasser,

ziemlich leicht mit rotgelber Farbe in Weingeist und Aceton. Aus der alkoholischen Lösung wird die Verbindung durch Äther in amorpher Form wieder ausgefällt. Beim Verdunsten hinterbleibt sie als brauner Firnis ohne Zeichen von Krystallisation. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die Formel  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , also genau wie die Verbindung I der Salicylsäure.

1. 0·3382g bei 100° getrocknet gaben 0·5696g  $\text{CO}_2$ , 0·1040g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·0735g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
2. 0·3050g lieferten 0·5162g  $\text{CO}_2$ , 0·0954g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·0672g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Also in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	1	2	$\text{FeOH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
C .....	46·37	46·13	46·03
H .....	3·45	3·48	3·60
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	21·94	22·03	21·89

Dieser Gleichheit in der Zusammensetzung stehen aber nennenswerte Verschiedenheiten in den Eigenschaften gegenüber: die braune Farbe und die Löslichkeit in Weingeist und Aceton. Außerdem gelang es nicht, durch Erhitzen mit *p*-Oxybenzoesäure das Analogon der Verbindung II daraus zu gewinnen.

Nachdem es so geglückt war, wohlcharakterisierte Verbindungen der Salicylsäure und einer substituierten Salicylsäure mit dem dreiwertigen Eisen darzustellen, für welche eine Bindung der Ferriatome durch die Phenolgruppe zum mindesten wahrscheinlich ist, schien es auch möglich und des Versuches wert, eine Verbindung des Salicylaldehyds mit Eisen zu fassen, wo eine derartige Bindung angenommen werden muß, wenn man nicht tiefgreifende Änderungen im Molekül voraussetzen will.

Salicylaldehyd wurde mit der einem Molekül entsprechenden Menge von zehnpromzentiger Kalilauge in Lösung gebracht und zu dieser Flüssigkeit so lange starke Eisenchloridlösung hinzugefügt, bis die zuerst braune Farbe in Violett umschlug. Dabei bildet sich eine teigartige, dunkelbraune, amorphe Fällung, von der die wässrige Lösung abgegossen wurde. Nach dem

Waschen mit wenig Wasser wurde der Rückstand, der kräftig nach Salicylaldehyd roch, mit wenig Xylol übergossen, dadurch ein beträchtlicher Teil in Lösung gebracht und vom Reste durch Absaugen getrennt. Nach dem Verdunsten des größten Teils des Xylols hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, aus dem sich wohlausgebildete dunkelbraune, fast schwarze, prismatische Krystalle bildeten.

Der in Xylol nicht lösliche Rückstand löste sich namentlich beim Erwärmen leicht und fast vollständig in Salicylaldehyd auf und das so erhaltene Öl gab noch eine weitere Krystallisation der eben erwähnten Verbindung.

Die Krystalle wurden durch Absaugen, scharfes Abpressen und vorsichtiges Waschen mit Xylol von der Mutterlauge befreit und gaben bei der Verbrennung Zahlen, die genau für die Formel  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$  stimmten.

1. 0·2478g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·5470g  $\text{CO}_2$ , 0·0831g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·0469g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
2. 0·3340g lieferten 0·7344g  $\text{CO}_2$  und 0·1114g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Das heißt in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$
	1	2	
C .....	60·24	59·97	60·14
H .....	3·73	3·71	3·62
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	18·93	—	19·07

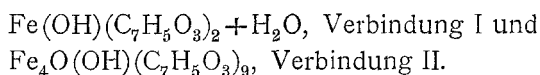
Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform zu einer dunkelrotbraunen, wie Brom aussehenden Flüssigkeit. In Xylol ist sie teilweise löslich, ein Rest jedoch bleibt infolge einer Zersetzung ungelöst. Hat man aber dem Xylol Salicylaldehyd hinzugefügt, dann vermag es die Krystalle ohne Rückstand aufzunehmen. Alkohol bewirkt Zersetzung unter Abspaltung von Aldehyd. Wasser löst zuerst nichts, wird aber bei längerer Einwirkung durch Eisenhydroxyd bräunlich getrübt und färbt sich blaßviolett. Es scheint also ebenfalls zersetzend zu wirken. Eine wässrige Lösung von Eisenchlorid färbt sich langsam schmutzviolett.

Die krystallisierte Salicylaldehyd-Ferriverbindung dürfte somit nicht identisch sein mit der, welche in wässriger Lösung

bei Gegenwart von Eisenchlorid die violette Färbung bedingt, jedoch gelang es bisher nicht, eine andere darzustellen.

### Zusammenfassung.

Es wurden zwei krystallisierte Verbindungen der Salicylsäure mit dreiwertigem Eisen auf verschiedenen Wegen dargestellt und analysiert:



Beide sind durch einfache Vorgänge ineinander überführbar. Die erste, Verbindung I, ist in Wasser und verdünnten Ferrichloridlösungen mit violetter Farbe löslich und daher für die Salicylsäurereaktion in Anspruch zu nehmen.

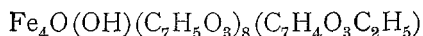
Ganz analoge Verbindungen wurden mittels 5-Bromsalicylsäure dargestellt und untersucht.

*p*-Oxybenzoesäure gibt zwar eine der ersten Salicylsäureverbindung in der Formel, jedoch nicht in allen Eigenschaften entsprechende, aber keine der zweiten ähnliche Verbindung.

Die nach dem Verfahren von Hantzsch und Desch gewonnenen Eisen-Salicylsäureverbindungen gehören nach ihren Eigenschaften zur Verbindung II.

Was die Konstitution dieser Verbindungen anlangt, so widerspricht keine der neu beobachteten Tatsachen der von Hantzsch und Desch vertretenen und teilweise auch von Konowaloff angenommenen Ansicht, daß die Ferriatome darin durch Vermittlung der Phenolgruppen mit den Säuremolekülen verknüpft sind und die so entstehenden Verbindungen sehr wenig elektrolytisch dissoziiert, daher eigenartig gefärbt sind. Hydrolyse findet jedoch statt. Es konnten vielmehr zu den von Hantzsch und Desch beigebrachten Gründen für diese Auffassung einige neue hinzugefügt werden.

So kann wenigstens die Bindung des Salicylsäureäthylesters bei der Entstehung der Verbindung



aus der Verbindung I kaum anders als durch die Phenolgruppe erfolgt sein.

Auch die Leichtigkeit, mit der die Verbindung II und die analoge der Bromsalicylsäure eine Äthylgruppe aufnimmt, spricht für das Vorhandensein freier Carboxylgruppen.

Die komplexe Natur dieser Verbindung II wird auch durch die Unmöglichkeit erwiesen, aus ihrer alkoholischen Lösung durch Silbernitrat Silbersalicylat zu fällen, was bei Natriumsalicylat ohneweiters gelingt. Die Salicylsäure ist also darin »maskiert«, wie etwa die Schwefelsäure im grünen Chromsulfat.

Endlich zeigt die Bildung einer gut krystallisierten, wenn auch leicht zersetzlichen Verbindung von Ferrieisen mit Salicylaldehyd von der Formel  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ , daß eine Verknüpfung der Ferriatome durch die Phenolgruppe sehr gut möglich ist, denn gerade hier ist eine andersartige Bindung wohl ausgeschlossen.

---