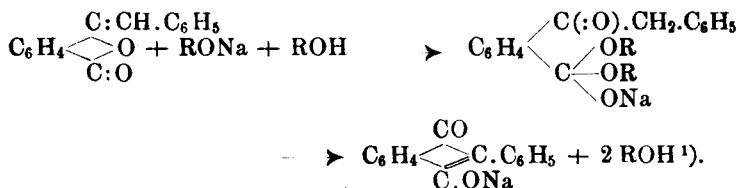


Nach gefälliger Privatmittheilung fasst Hr. Prof. Gabriel die Umwandlung von Phtaliden in Indandione in Anlehnung an die Claisen'sche Theorie der Bildung des Acetessigesters in folgender Weise auf:



Obige Beobachtung steht in voller Uebereinstimmung mit der Gabriel'schen Auffassung dieser Reaction und zeigt neuerdings den nahen Zusammenhang des *asymm.* und *symm.* Chinophtalons mit Benzalphtalid und  $\beta$ -Phenylindandion.

Hrn. Dipl.-Ing. M. Löbering sage ich für seine erspriessliche Mitwirkung besten Dank.

### 349. K. A. Hofmann und H. Arnoldi:

**Zerfall von Hydroxylamin in Gegenwart von Ferro-Cyanwasserstoff; Bildung von krystallisirtem Eisencyan-Violett und Nitroprussidsalz.**

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni 1906.)

Im Anschluss an unsere früheren Arbeiten<sup>2)</sup> über explosive Quecksilbersalze suchten wir nach einem Uebergang von der Blausäure zu dem Oxim des Kohlenoxydes, d. h. zur Knallsäure oder der Fulminursäure, und liessen zu diesem Zweck Hydroxylamin unter mannichfaltigen Bedingungen auf Cyanide einwirken. Hierbei machte sich als Hinderniss die Fähigkeit des Hydroxylamins geltend, unter Selbst-Reduction und -Oxydation in Ammoniak, Stickstoff und Stickoxyde<sup>3)</sup> überzugehen. In einem Falle gab Hydroxylamin die charakteristische Reaction der salpetrigen Säure, Ferrocyanwasserstoff in Nitroprussidsäure zu verwandeln. Kocht man nämlich gleiche Gewichtsmengen von Ferrocyankalium und Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lö-

<sup>1)</sup> Vergl. auch J. Fels, Inaug.-Dissert., Berlin 1903, S. 13.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 1999 [1905].

<sup>3)</sup> Auch Tanatar, Zeitschr. für phys. Chem. 40, 475.

sung, so entstehen Salmiak und Nitroprussidsalz, während Stickstoff und Blausäure entweichen und ein tiefblaues, purpurglänzendes Kristallpulver ausfällt.

Dieses Letztere bot uns nach Aussehen und Bildungsweise spezielles Interesse, zumal da der Eine von uns schon seit längerer Zeit die gefärbten Eisencyanide näher untersuchte.

Zur Darstellung der in Rede stehenden Verbindung erhitzt man ein Gemisch der filtrirten Lösungen von 30 g Hydroxylaminchlorhydrat in 200 ccm Wasser und von 30 g Ferrocyankalium in 300 ccm Wasser so lange auf dem Wasserbad, bis im Filtrate weder durch Eisenvitriol, noch durch Eisenalaun Ferri- und Ferro-Cyankalium nachgewiesen werden können. Dann wird abdecantirt und das Kristallpulver nochmals mit 15-procentiger Hydroxylaminchlorhydratlösung in der Hitze behandelt und schliesslich mit Wasser völlig ausgewaschen.

Unter dem Mikroskop erscheint das tiefblaue Pulver in lebhaft violettroth glänzenden Würfeln, die auch an den Kanten kein Licht durchscheinen lassen. Schon nach kurzem Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd tritt Gewichtsconstanz ein, ohne dass das Aussehen sich verändert.

0.1428 g Sbst.: 0.1308 g  $\text{CO}_2$ , 0.0214 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1335 g Sbst.: 0.1226 g  $\text{CO}_2$ , 0.0206 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2636 g Sbst.: 0.1476 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.2973 g Sbst.: 0.1655 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1427 g Sbst. beim Kochen mit Lauge und Titriren des übergelassenen  $\text{NH}_3$ : 4.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{HCl}$ -Verbrauch. — 0.1367 g Sbst. (nach Dumas): 41.8 ccm N (13.5°, 711 mm). — 0.1125 g Sbst. (nach Dumas): 34.4 ccm N (16°, 708 mm).

$\text{Fe}_2\text{C}_6\text{N}_6\text{NH}_4$ .

Ber. C 25.17, H 1.40, Fe 39.16,  $\text{NH}_3$  5.94, N 34.27.

Gef. » 24.98, 25.04, » 1.68, 1.71, » 39.20, 39.00, » 5.72, » 33.70, 33.18.

Bei der Zersetzung durch starke Lauge unter Luftabschluss fiel rothes Ferrihydroxyd aus und Ferrocyankalium ging in Lösung, woraus sich die Anwesenheit von Ferri- und Ferro-Eisen ergibt. Da nun auf Grund früherer Arbeiten<sup>1)</sup> ein Ferricyancomplex in Verbindungen dieser Klasse nicht anzunehmen ist, lässt sich unsere Substanz als ein Ferriammonsalz des Ferrocyanwasserstoffs auffassen.

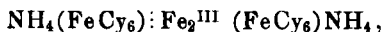
Nach den Mittheilungen von Hofmann<sup>2)</sup> existiren aber vier Ferrikaliumferrocyanide von der Analysenformel  $\text{FeCy}_6\text{FeK} + \text{Wasser}$ , die, abgesehen von ihren verschiedenen Bildungsweisen, sich im physikalischen und chemischen Verhalten unterscheiden. Welchem unter diesen Kaliumsalzen unsere Ammonverbindung an die Seite zu stellen

<sup>1)</sup> K. A. Hofmann, O. Heine und F. Höchtlén, Ann. d. Chem. 337, 29.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 337, 1; 340, 267; 342, 364.

ist, ergibt sich mit Sicherheit aus folgenden Thatsachen. Wasser, verdünnte Säuren, auch Oxalsäure, sowie Eisessig, Seignettesalz lösen nicht. Ammoniakwasser (4-procentig) bewirkt erst nach wochenlangem Digeriren bei Zimmertemperatur die Abscheidung von Eisenhydroxyd. Schwefelwasserstoffwasser verändert die violette Farbe auch bei dreitägigem Digeriren nicht, während die loc. cit. beschriebenen, löslichen Ferrikaliumferrocyanide durch Schwefelwasserstoff alsbald zum weissen Ferrokaliumferrocyanid reducirt werden, das sich nachträglich an der Luft wieder bläut.

In Verhalten und Farbnuance stimmt unsere Ammoniumverbindung vollkommen überein mit dem Williamson'schen Violett<sup>1)</sup>, also dem Oxydationsproducte des Rückstandes von der Blausäurebereitung. Die loc. cit. aufgestellte Structurformel:  $K(FeCy_6):Fe_2^{III}:(FeCy_6)K$  gilt demnach auch für das hier beschriebene Ammonsalz:



wobei jedoch hervorgehoben werden muss, dass dieses Letztere sicher wasserfrei ist, dass demgemäss auch der bei dem Kaliumsalz vorgefundene Wassergehalt nicht zur Structur gerechnet werden darf, und dass die von anderen Forschern geäusserte Ansicht, der Wassergehalt sei bedingend für die intensive Farbe der blauen Eisencyanide, nicht mehr zutrifft. Die Ursache dieser Farbe liegt vielmehr in dem gleichzeitigen Vorhandensein von Ferro- und Ferri-Eisen im Molekül, wie schon an anderem<sup>2)</sup> Orte betont wurde.

Zu bemerken ist noch, dass unsere Ammonverbindung leicht in völlig reinem, krystallisirtem Zustande erhalten wird, während das kaliumhaltige Williamson'sche Violett aus dem Rückstande der Blausäurebereitung durch Oxydation nur amorph erhalten wird und gewöhnlich ein Gemisch mit dem unveränderten weissen Cyanid bildet.

Wie fest die Ammoniumgruppe in unserer Verbindung sitzt, erhellt daraus, dass auch bei längerem Kochen mit 5-procentiger Kaliumnitritlösung keine Veränderung eintritt.

Auch gegen Eisenchloridlösung verhält sich das ammoniumhaltige Violett zum Unterschiede vom gewöhnlichen löslichen Blau  $FeCy_6FeK + 2H_2O$  indifferent.

Um die bei der Bildung des Ammoniumvioletts sich abspielenden Vorgänge zu verstehen, hat man zu bedenken, dass in Folge der stark sauren Reaction von Hydroxylaminchlorhydrat das Ferrocyanalkalium in der heissen Lösung unter Abspaltung von Blausäure ein Product vom Typus des bekannten weissen Rückstandes  $(Fe_2Cy_6K_2)_2$  liefern müsste.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 340, 272.

<sup>2)</sup> Hofmann und Resenschek, Ann. d. Chem. 342, 373.

Aber durch die oxydirende Wirkung<sup>1)</sup> des Hydroxylamins entsteht das betreffende Salz mit dreiwerthigem Eisen, wobei dahin gestellt bleibt, ob die Oxydation primär oder secundär erfolgt. Im ersteren Falle würde Ferricyansalz zunächst entstehen und secundär zersetzt werden. Damit stimmt überein, dass aus Ferricyankalium und Hydroxylaminsalz dasselbe Ammoniumviolett erhalten wurde, wie aus Ferrocyan-  
kalium unter sonst gleichen Bedingungen.

Wir erhitzen eine filtrirte Lösung von 20 g Ferricyankalium und 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 600 ccm Wasser auf dem Wasserbade 12 Stunden lang und verfahren im übrigen wie vorhin angegeben wurde. Das Product verhielt sich genau so wie das aus Ferrocyan-  
kalium erhaltene und zeigte auch in den analytischen Werthen keine Verschiedenheit.

0.1176 g Subst.: 0.1081 g CO<sub>2</sub>, 0.0173 g H<sub>2</sub>O. — 0.2626 g Subst.: 0.1462 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1092 g Subst.: 33.0 ccm N (16°, 727 mm).

Fe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>NH<sub>4</sub>. Ber. C 25.17, H 1.40, Fe 39.16, N 34.27.

Gef. » 25.07, » 1.63, » 38.97, » 33.67.

Aus Nitroprussidnatrium und salzsaurem Hydroxylamin entsteht erst nach langem Kochen der wässrigen Lösung ein trübe blaues Pulver, das wesentlich andere Eigenschaften zeigt und bis jetzt nicht in einheitlichem Zustande erhalten werden konnte. In Folge der geringen Bildungsgeschwindigkeit dieser Substanz kann man unser Am-  
moniumviolett davon frei in völlig reinem Zustande erhalten, trotzdem dass bei seiner Darstellung aus Ferrocyan-  
kalium und Hydroxylaminchlorhydrat schliesslich viel Nitroprussidsalz auftritt.

Um diesen Reactionsverlauf näher zu ermitteln, führten wir mehrere Versuche quantitativ durch und stellten fest, dass die Hälfte des ver-  
wendeten Ferrocyan-  
kaliums zur Bildung des violetten Niederschlages verbraucht wird, während die andere Hälfte in Nitroprussidsalz über-  
geht. Z. B. erhielten wir aus 10 g Ferrocyan-  
kalium und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in 200 ccm Wasser 1.680 g und 1.668 g Violett; be-  
rechnet: 1.69 g. Das aus dem Filtrate durch Kupfervitriol gefällte hellblaugrüne Nitroprussidkupfer wog 3.655 g (vacuumtrocken); be-  
rechnet: 3.519 g.

Die während des Erhitzens entweichende Blausäure entsprach dem vierten Theil des gesammten Ferrocyanwasserstoffs. Die ge-  
samnte, nach 10 Minuten langem Sieden entweichende Gasmenge be-  
trug pro 1 g Ferrocyan-  
kalium und 1 g Hydroxylaminsalz 60—65.8 ccm (18°, 711 mm), die ausser geringen Meugen Stickoxyd und Stickoxydul zu 86.1 pCt. Stickstoff enthielten.

<sup>1)</sup> cf. Tanatar, Zeitschr. für phys. Chem. 40, 475.

Hieraus wie aus der Menge des schliesslich vom Hydroxylamin stammenden Ammoniaks: 1.02 g aus 10 g Ferrocyankalium und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat, kann man berechnen, dass kein Umsatz von Blausäure mit Hydroxylamin unter obenstehenden Bedingungen erfolgt, sondern dass dieses Letztere Stickstoff, Ammoniak und ein Product der salpetrigen Säure, nämlich Nitroprussidsalz, liefert.

**350. Emil Fischer und Wilhelm Schmitz:  
Ueber Phenylbuttersäuren und ihre  $\alpha$ -Aminoderivate.**

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 12. Juni 1906; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> haben wir unter dem Namen  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure eine Substanz beschrieben, die wir mit Hülfe der Malonestersynthese aus dem vermeintlichen  $\omega$ -Chloräthylbenzol erhielten und die bei normalem Verlauf der Synthese die von uns angenommene Structur  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  haben musste. Bald darauf erschien eine Mittheilung der HHrn. Franz Knoop und Hans Hössli<sup>2)</sup>, in der eine Synthese der  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure aus der  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -ketobuttersäure durch Reduction des Oxims beschrieben wird.

Da diese Substanz ganz andere Eigenschaften besitzt wie unser Präparat, so glauben die HHrn. Knoop und Hössli, dass dem Letzteren eine andere Structur zuzuschreiben sei, weil vielleicht das verwendete Chloräthylbenzol nicht die angenommene Constitution besitze. Hr. Knoop hatte die Freundlichkeit, uns schon vorher privatim von seinem Resultat in Kenntniss zu setzen, und wir haben in Folge dessen unsere Versuche wieder aufgenommen, um die oben erwähnte Differenz aufzuklären. Da nach den Versuchen von Knoop und Hössli die Constitution ihrer  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure nicht zu bezweifeln war, so lag die Vermuthung nahe, dass unsere Verbindung das Phenyl nicht in der  $\gamma$ -, sondern in der  $\beta$ -Stellung enthalte.

Um dieses zu prüfen, haben wir zunächst die von uns beschriebene Phenäthylmalonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in die entsprechende Phenylbuttersäure verwandelt und festgestellt, dass sie von der bekannten  $\gamma$ -Phenylbuttersäure verschieden ist. Zur Erklärung dieses Resultates konnte man an einen anormalen Verlauf der Malonestersynthese in diesem besonderen Falle denken. Es war

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 351 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 1477 [1906].