

In dieser Weise wurden mit jedem der Stoffe zwei sehr nahe übereinstimmende Zahlenreihen erhalten, und zwar verhielten sich das Desoxyheteroxanthin und Desoxytheobromin genau wie das Desoxyparaxanthin, d. h. sie haben überhaupt keine sauren Eigenschaften.

Für die übrigen Desoxyxanthine sind die Mittelwerte von K, sowie die aus ihnen errechneten Werte der Dissoziationskonstante K_a (Aciditätskonstante) in der folgenden Tabelle aufgeführt. Um unsere Versuchsresultate in direkte Beziehung zu denen von Kerfoot Wood zu setzen, haben wir in gleicher Weise die Konstanten für Theophyllin bestimmt¹⁾ und sehr nahe gleich gefunden, wie der Genannte. Zum Vergleich sind in unsere Tabelle die Kerfoot Woodschen Werte K_a für die Xanthine übernommen.

		Desoxykörper		Kerfoot Wood $10^{12} K_a$
		100 K	$10^{12} K_a$	
Xanthin		—	4.625	2.97
3-Methylxanthin		3	1.745	7.9 fehlt
Heteroxanthin		7	—	0 40 ²⁾
Theophyllin		1.3	2.446	5.61
Paraxanthin		1.7	—	0 2220
Theobromin		3.7	—	0 111

Aus der Tabelle erhält 1. daß die Desoxyxanthine wesentlich schwächere Säuren sind als die Xanthine, und 2. daß in den Desoxyxanthinen ausschließlich der Imidazolring saure Eigenschaften hat.

538. K. A. Hofmann und Günther Bugge: Verbindungen von Äthylcarbylamin mit Kobaltchlorür, Eisenchlorür und Eisenchlorid.

[Mitt. aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 13. August 1907.)

Aus dem Vergleich der Nitrile und Isonitrile im Verhalten gegen Metallsalze sind wir³⁾ zu dem Schlusse gelangt, daß die Metalcyanide den Isonitriilen (Carbylaminen) mit zweiwertigem Kohlenstoff entsprechen, und daß demnach die an Metalle gebundene Blausäure die

¹⁾ Leider sind die betreffenden Notizen verloren gegangen.

²⁾ Bei 40° bestimmt. ³⁾ Diese Berichte **40**, 1772 [1907].

gleiche Struktur besitzt wie im freien Zustande nach der von Nef hervorgehobenen Formel C:NH.

Seitdem hat auch Hr. L. Ramberg seine bislang uns nicht zugänglichen¹⁾ Resultate veröffentlicht²⁾ und übereinstimmend die Platinverbindungen des Phenylisocyanids den Platincyaniden an die Seite gestellt, während die Produkte aus Benzonitril eine weit geringere Beständigkeit besitzen. Ramberg ermittelte auch des näheren, welches von den isomeren Platoisonitriilen mit der Benzonitrilverbindung speziell vergleichbar ist, während uns für die hier erörterte Frage die Tatsache genügte, daß Phenylisocyanid aus Platinchlorür-chlorkaliumlösung momentan ein sehr beständiges purpurrotes Produkt von der Analysenformel $\text{PtCl}_2(2\text{C}_6\text{H}_5\text{.NC})$ fällt, wohingegen Benzonitril nur in sehr träger Reaktion das gelbe, relativ leicht spaltbare Isomere liefert.

Auf ganz anderem Wege, nämlich durch das Studium der Einwirkung von Halogenalkyl auf Metallcyanide gelangte auch H. Guillemand³⁾ zu dem Schluß, daß die Metallcyanide als Isocyanide zu betrachten seien. Unsere neuen, hier mitzuteilenden Versuche bezeichnen die Vervollständigung des experimentellen Materials, insbesondere den Nachweis, daß neben dem Platin auch die sonst zur Bildung fester Doppelcyanide befähigten Metalle Kobalt und Eisen Isonitrile binden können, und zwar in Form ihrer Chloride.

Wir erhielten in schön krystallisiertem Zustande die folgenden Anlagerungen von teilweise großer Bindungsfestigkeit:

1. Kobaltschlorür-*dis*-äthylcarbylamin, $\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{.NC}$.
2. Ferrichlorid-*dis*-äthylcarbylamin, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{.NC}$.
3. Ferrichlorid-*tris*-phenylcarbylamin, $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{.NC}$.
4. Oxydiferrichlorid-*tetrakis*-äthylcarbylamin, $\text{OFe}_2\text{Cl}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{.NC}$.
5. Oxydiferrichlorid-*pentakis*-äthylcarbylamin, $\text{OFe}_2\text{Cl}_4 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{.NC}$.

Diese Körperklasse vermittelt den Übergang von den Doppelcyaniden zu den Chlorosalzen und zeigt, daß ähnlich wie von den zu koordinativen Vereinigungen neigenden Metallcyaniden auch von den entsprechenden Chloriden bindende Kräfte ausgehen, die sich gegen die Carbylamingruppen⁴⁾ der Isonitrile äußern. Die scheinbare Sonderstellung der Doppelcyanide, der zuliebe man Di- und Tricyanogruppen annehmen zu müssen glaubte, wird durch die Existenz dieser gemischten Mittelformen beseitigt.

¹⁾ Gedruckt bei Hakan Ohlsson, Lund, 1903,

²⁾ Diese Berichte 40, 2578 [1907].

³⁾ Bull. soc. chim. France [4] 1, 530 [1907].

⁴⁾ Mit Acetonitril konnten vergleichbare Reaktionen nicht erzielt werden.

1. Kobaltchlorür-*dis-äthylcarbylamin*.

Fügt man zu einer Lösung von Kobaltchlorür in Methylalkohol reines Äthylcarbylamin in Molverhältnissen von 1 zu 1.5 bis 4, so tritt eine tiefgrüne Färbung auf. Ist die Konzentration nicht zu gering¹⁾, so krystallisieren nach einigen Stunden glänzend grüne Krystalle aus vom Barythabitus.

Nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Dr. Steinmetz handelt es sich hier um rhombische Prismen mit Basis, Makrodoma und Brachydoma. Prismenwinkel = 72°; Auslöschung parallel den Prismendiagonalen. Ebene der 2 optischen Achsen parallel der langen Prismendiagonale. Schwingungen parallel der langen Prismendiagonale hellblau, parallel der kurzen grünlichblau.

Wasser löst sehr leicht zu blauer Flüssigkeit, die beim Erhitzen allmählich grün, dann gelb wird und schließlich unter Entweichen des Carbylamins Kobaltchlorür hinterläßt. Dieser Zerfall wird durch Salzsäure sehr beschleunigt. Auf Zusatz von Lauge fällt Kobalthydroxydul aus, während eine blaue, stark nach Isonitrit riechende Lösung entsteht. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd können die Krystalle ohne Zersetzung getrocknet werden.

0.1247 g Sbst.: 0.1231 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.1393 g Sbst.: 0.0342 g Co, 0.1673 g AgCl. — 0.1731 g Sbst.: 0.02108 g N.

Co Cl₂, 2 C₂H₅.NC. Ber. Co 24.58, Cl 29.54, C 30.00, H 4.17, N 11.67. Gef. » 24.58, » 29.71, » 30.21, » 4.30, » 12.17.

Die Bildung einer Verbindung mit dreiwertigem Kobalt konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden. Durch Silbernitrat wird sofort alles Chlor gefällt.

2. Eisenchlorid-*dis-äthylcarbylamin*.

Fällt aus der absolut trocknen, ätherischen Lösung der Komponenten unter starker Wärmeentwicklung sofort als dunkelbraunes Öl aus, das nach wiederholtem Extrahieren mit reinem Äther zu tiefgelben Krystallen erstarrt, die nach Waschen mit wenig absolutem Alkohol und Äther als gelbe, derbe Prismen mit lebhaften Polarisationsfarben erscheinen. Diese Verbindung ist sehr hygroskopisch, löst sich in Wasser sofort mit goldgelber Farbe, spaltet auf Zusatz von Silbernitrat sofort alles Chlor als Chlorsilber ab, gibt mit Lauge zunächst helle Trübung, dann Eisenhydroxyd und Isonitrit. Die gelbe salzaure Lösung zeigt reine Ferrireaktion. Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.0993 g Sbst.: 0.0297 g Fe₂O₃, 0.1542 g AgCl.

Fe Cl₃, 2 C₂H₅.NC. Ber. Fe 20.56, Cl 39.10.

Gef. » 20.97, » 38.47.

¹⁾ Andernfalls wird im Vakuum der Überschuß des Lösungsmittels fortgenommen.

Wird das Äthylcarbylamin in erheblichem Überschuß über die zweifach molekulare Menge angewendet, so bildet sich wohl auch ein Eisenchlorid-*tris*-äthylcarbylamin, das aber nicht in völlig reiner Form gefaßt werden konnte.

9. Eisenchlorid-*tris*-phenylcarbylamin.

Wird in gleicher Weise wie die unter 2. beschriebene Substanz in Gestalt von dunkelgrün gelben, dicken Platten erhalten, die in Wasser nur unter Zersetzung mit saurer Reaktion löslich sind. Das gelbe Filtrat liefert mit Kalilauge gelbe Flocken, die beim Erhitzen unter Entweichen von Isonitril in Eisenhydroxyd übergehen. Ebenso wirkt Ammoniak. Ferrocyanalium bewirkt hellgrüne Fällung, die beim Erhitzen sehr blaß grün gelb wird und nach Zusatz von Salzsäure blaue Flocken liefert. Der mit Ferricyanalkalium gebildete hellgrünlich-gelbe Niederschlag wird auch nach Zusatz von Säure nicht blau. Rhodankalium verdrängt unter Rotfärbung das Isonitril.

0.1239 g Sbst.: 0.2418 g CO₂, 0.0371 g H₂O — 0.0949 g Sbst.: 0.0164 g Fe₂O₃, 0.0875 g AgCl.

FeCl₃, 3C₆H₅.NC. Ber. Fe 11.86, Cl 22.58, C 53.50, H 3.18.

Gef. » 12.09, » 22.80, » 53.26, » 3.33.

4. Oxydiferrichlorid-*tetrakis*-äthylcarbylamin.

In einer trocken-ätherischen Lösung von Eisenchlorür erzeugt Äthylcarbylamin eine grünliche Trübung, und erst nach mehreren Stunden scheiden sich gelbe, viereckige, dicke Tafeln ab, die lebhafte Polarisationsfarben zeigen. Diese lösen sich in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe, auf Zusatz von Kalilauge bilden sich gelbe Flocken, die beim Erhitzen unter Entwicklung von Isonitril Eisenhydroxyd abscheiden. Gegen Ferro- und Ferricyanalkalium, wie gegen Rhodankalium ergeben sich reine Ferrireaktionen. Der bei der Darstellung nicht ausgeschlossene Luftsauerstoff hat demnach vollkommene Oxydation zu dreiwertigem Eisen bewirkt.

0.1501 g Sbst.: 0.1750 g AgCl. — 0.1082 g Sbst.: 0.1171 g CO₂, 0.0389 g H₂O. — 0.1147 g Sbst.: 0.0368 g Fe₂O₃.

OFe₂Cl₄, 4C₆H₅.NC. Ber. Fe 22.81, Cl 28.94, C 29.39, H 4.08.

Gef. » 22.63, » 28.82, » 29.52, » 3.99

Das hier ersichtliche Oxydationsbestreben der primär wohl annehmenden Ferroverbindung zeigt sich auch bei Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel:

5. Oxydiferri-*pentakis*-äthylcarbylamin.

Eine sechsprozentige trocken-methylalkoholische Lösung von Ferrochlorid wird mit der dreifach molekularen Menge von Äthylcarbyl-

amin vermischt, worauf sofort tief braunrote Färbung eintritt. Nach mehrstündigem Stehen, eventuell nach geeigneter Konzentration im Vakuum, fallen glänzend goldgelbe Krystalle in vorzüglicher Ausbeute nieder.

Nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Dr. Steinmetz sind diese rautenförmige Blättchen mit einem ebenen Winkel = $46^{3/4}^\circ$; der einen Kante geht eine Kombinationsstreifung parallel, und die Auslösungsrichtung zwischen gekreuzten Nicols hat dieselbe Lage. Die Schwingungen parallel der Auslösungsrichtung sind orange, senkrecht dazu citronengelb gefärbt. Im konvergenten polarisierten Licht sieht man am Rande des Gesichtsfeldes über der nicht parallel auslöschenden Kante eine optische Achse; Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Rautenebene ca. 45° gegen die Streifung geneigt.

Getrocknet wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd.

0.1381 g Sbst.: 0.0412 g Fe_2O_3 . — 0.1147 g Sbst.: 0.1220 g AgCl. — 0.1274 g Sbst.: 0.1559 g CO_2 , 0.0594 g H_2O . — 0.1349 g Sbst.: 0.0176 g N. $\text{OFe}_2\text{Cl}_{4,5}\text{C}_2\text{H}_5\text{.NC}$. Ber. Fe 20.51, Cl 26.02, C 33.02, H 4.58, N 12.84. Gef. » 20.87, » 26.29, » 33.37, » 5.17, » 13.06.

Wasser löst sehr leicht mit gelber Farbe. Kalilauge oder Ammoniak bewirken zunächst nur rötlichgelbe Trübung, die allmählich unter Austritt von Isonitrit in Eisenhydroxyd übergeht. Silbernitrat erzeugt nur eine blaßgelbe Opalescenz, keinen Niederschlag; nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure fällt aber alles Chlor als Chlorsilber nieder. Aus dieser nicht unbeträchtlichen Beständigkeit folgt die komplexe Natur dieser Verbindung. Dementsprechend gibt auch Ferrocyankalium nur eine blaugrüne Färbung und erst auf Zusatz von Salzsäure fallen die Flocken von Berlinerblau aus. Ferricyankalium bewirkt grünbraune Färbung und auch bei Salzsäuregegenwart keine Fällung. Rhodankalium zeigt unter Austritt von Isonitrit die bekannte rote Ferrireaktion. Auffallender Weise hat also in Gegenwart von Äthylcarbylamin, das als Reduktionsmittel gelten kann, z. B. Quecksilberchlorid zum Chlortür reduziert, doch die Oxydation zum Ferrisalz stattgefunden, und zwar sowohl in ätherischer wie auch in methylalkoholischer Lösung. Doch ist zu beachten, daß selbst Ferrocyankalium an der Luft teilweise in Ferricyankalium übergeht, wenn $\frac{1}{4}$ der zur Alkalibindung nötigen Menge Salzsäure zugesetzt wird.

Die Festigkeit, mit der das Äthylcarbylamin am Eisensalz haftet, läßt sich aus folgendem Versuch entnehmen. 2 g Ferrochlorid wurden unter Kohlendioxyd-Atmosphäre in Methylalkohol gelöst, dann 3 ccm Äthylcarbylamin und bierauf 2 ccm wasserfreier Blausäure zugegeben. Im Vakuum über Schwefelsäure krystallisierten die gelben Rhomben der oben beschriebenen Verbindung rein aus. Sie gaben auch bei der quantitativen Analyse genau die vorigen Werte und ließen qualitativ keinen Unterschied erkennen, woraus folgt, daß Cyanwasserstoff mit

dem schon vorhandenen Äthylecarbylamin nicht mehr konkurrieren kann.

Wenn man aber eine methylalkoholische Eisenchlorürlösung allein mit reiner Blausäure versetzt, so fällt sehr schnell in guter Ausbeute ein tiefblauer Niederschlag heraus, der in seinem Verhalten dem an der Luft oxydierten Ferrosalz des Ferrocyanwasserstoffs gleicht, sich aber von diesem durch einen Gehalt an gebundenem Methylalkohol unterscheidet.

539. K. A. Hofmann und Günther Bugge: Krystallisierte Eisenmethylate.

[Mitteilung aus dem Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1907.)

Durch Untersuchungen von Claisen, Wislicenus, Hantzsch¹⁾ und Desch sind Ferriverbindungen mit Diketonen und Ketosäureestern in reiner krystalliner Form bekannt geworden. In diesen und ähnlichen Fällen ist das Metall an Sauerstoff der Hydroxyl-(Enol-)gruppen gebunden, und es liegt die Frage nahe, ob nicht auch einfache Alkohole Ferrite liefern können.

Allerdings erhielt Grimaux²⁾ mit Natriumäthylat und Eisenchlorid in absolut-alkoholischer Lösung aus dem vom Kochsalz abgezogenen Filtrate durch Eindunsten nur eine dunkle, amorphe, zähe Masse, die er Ferriäthylat nannte, und Nicolardot³⁾ wies nach, daß solche Präparate stets Chlor oder Natrium enthalten und demnach Gemische sind. Wir fanden aber gelegentlich unserer Versuche über die Einwirkung von Isonitrilen auf alkoholische Eisensalzlösungen, daß Methylalkohol sehr leicht zugängliche, gut krystallisierte und beständige Ferrite liefert, wenn Säuren wie Essigsäure oder Ameisensäure zugegen sind. In minderem Grade kommt auch dem Äthylalkohol diese Fähigkeit zu, und wahrscheinlich kann man durch Abänderung der Komponenten und der Versuchsbedingungen eine größere Anzahl von Acido-eisenäthern gewinnen.

Hier sollen die einfachsten Repräsentanten beschrieben werden, nämlich

1. Dimethoxy-ferriformiat, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{FeO}_2\text{CH}$.
2. Dimethoxy-ferriacetat, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{FeO}_2\text{C}.\text{CH}_3$.

¹⁾ Ann. d. Chem. **323**, 1 [1902]. ²⁾ Bull. soc. chim. Paris [2] **41**, 157.

³⁾ Compt. rend. **140**, 857.