

8. Fritz Kröhnke: Über tieffarbige Ferrocyanide, I. Mitteil.: Ein Beitrag zur Erklärung der tiefen Farbigkeit redox-mesomerer Verbindungsklassen.

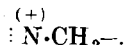
[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden.]

(Eingegangen am 29. August 1949.)

Kationen von Pyridinium- und anderen Cyclammoniumsalzen bilden tieffarbige Ferrocyanide, deren tiefe Farbigkeit durch den kristallisierten Zustand, meist bedeutend, verstärkt wird. Zur Erklärung wird eine Art von Redox-Mesomerie angenommen zwischen dem Ferrocyan-Ion und dem organisch substituierten Kation. Es wird der Zusammenhang mit den lange bekannten tieffarbigen, Ferricyaniden vom Typus des Benzidin-ferricyanids erörtert und schließlich allgemein die Erklärung des auffallenden Unterschiedes zwischen Kristall- und Lösungsfarbe bei merichinoiden usw. Verbindungsklassen in einer durch den festen Zustand und möglicherweise durch die Gitterverhältnisse des Kristalls unterstützten Redox-Beziehung zwischen Anion und Kation erblickt.

Neutrale Ferrocyanide organischer Basen sind bisher kaum untersucht worden, wohl weil sie meist sehr leicht löslich sind und weil an ihnen keine Besonderheiten gefunden wurden bzw. zu vermuten waren. Häufiger wurden dagegen die zweifach sauren Ferrocyanide zur Charakterisierung von Basen herangezogen, da sie von den verschiedenen Ferrocyaniden gewöhnlich am schwersten löslich sind. Es sind meist farblose, oder, besonders bei den Basen vom Typ des Pyridins, gelbe Salze; sie kristallisieren häufig mit 2 Mol. Krystallwasser.

Im Laufe der vorliegenden Untersuchung zeigte es sich an den neutralen Ferrocyaniden der Cyclammoniumsalze vom Typ des Pyridiniums der allgemeinen Formel $\text{Am}_4\text{Fe}(\text{CN})_6^{1)}$, daß sie, am auffallendsten in ihrer Farbe, vom normalen Typus abweichen, besonders solche, deren Kationen reaktionsfähigen Wasserstoff neben dem Cyclammonium-N enthalten, also Salze mit der Gruppe



Annähernd normal ist das Phenacyl-trimethyl-ammonium-ferrocyanid, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, das in bichromatfarbenen Kristallen kommt; wasserfrei ist es orangebraun. Dagegen bildet das Methylen-bis-pyridinium-ferrocyanid²⁾, $[\text{CH}_2 : (\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 5\text{H}_2\text{O}$, rostrote, wasserfrei grau-violette Kristalle, das Cinnamyl-pyridinium-ferrocyanid, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, granatrote Tafeln, *p*-Brom-phenacyl-pyridinium-ferrocyanid, $[\text{Br}^+\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, granatrote Prismen; das *p*-Nitro-benzyl-isochinolinium-ferrocyanid, $[\text{NO}_2^+\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_9\text{H}_7]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ (I), kristallisiert in schwarz-violetten, rhombischen Tafeln. Das analoge, schwarzblaue Chinoliniumsalz mit etwa 16 H_2O verwittert an der Luft, verliert im Vakuum sein Hydratwasser vollends und ist dann tiefgrün. Weitere,

¹⁾ Hier, wie auch später, bedeutet „Am“ den organisch substituierten Amin-H-Rest, insbesondere den substituierten Ammonium- oder Cyclammonium-Rest.

²⁾ Vergl. die nachstehende Mitteilung (B. 83, 50 [1950]).

ähnliche Verbindungen finden sich im Versuchsteil, sowie in einer II. Mitteilung beschrieben. Sie sind von Bedeutung für die späteren Arbeiten über „Chemische Pseudomorphosen“, da sie sämtlich mit den dort genannten Schwermetall-Kationen unter Erhaltung ihrer Krystall-Form sich umsetzen.

Unter den oben erwähnten Salzen mit reaktionsfähiger $\text{N}^+(\text{CH}_2)$ -Gruppe im Kation wurden nur tieffarbige neutrale Ferrocyanide angetroffen. Die Bedeutung der reaktionsfähigen Methylengruppe ist dabei höchstens eine indirekte. Später hat es sich nämlich herausgestellt, daß offenbar alle neutralen Cyclammonium-ferrocyanide vom Typ der Pyridinium-Salze mehr oder minder tieffarbig sind. Selbst das neutrale *N*-Methyl-pyridinium-ferrocyanid ist als Hydrat orange, getrocknet braunrot. Allerdings ist der spezielle Bau des Kations nicht ohne Einfluß. Eine Belastung des Pyridinium-N-Atoms mit negativierenden Gruppen, Faktoren also, wie sie für die Pyridinring-Aufspaltung nach Th. Zincke³⁾ nötig sind, ziehen offenbar Verhältnisse am Pyridinium-Stickstoff und seinen Nachbar-Atomen nach sich, die den Farbeffekt begünstigen. Indessen liegt eine „Zincke-Aufspaltung“ einer Cyclammoniumgruppe sicher nicht vor, denn die zugehörigen einfach sauren Ferrocyanide sind ebenfalls tieffarbig, wenngleich abgeschwächt; z. B. bildet das *p*-Nitro-benzyl-chinolinium-monohydrogen-ferrocyanid, $[\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_9\text{H}_7]_3 \text{HFe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, mattviolette Blättchen; die analoge Isochinolinium-Verbindung ist als Tetrahydrat rotbraun, als Monohydrat schwarzbraun. Zudem krystallisiert ein so typisches, tieffarbiges Ferrocyanid wie das besonders eingehend untersuchte *p*-Nitro-benzyl-isochinolinium-ferrocyanid (I) mit 6 Mol. H_2O , die bei 100° vollständig abgegeben, bei 20° an der Luft wieder aufgenommen werden. Die getrocknete, wasserfreie Verbindung absorbiert bei noch längeren Wellen als das Hexahydrat. Nach einer „Zincke-Aufspaltung“ würde das chemisch gebundene Wasser beim Trocknen im Molekül verbleiben oder allenfalls unter Ringschluß, dann aber unter Farb-Aufhellung, abgegeben werden. In Übereinstimmung damit läßt sich mit Natriumcarbonat und Anilin keine Aufspaltung nachweisen. Ebenso verhalten sich mehrere andere, im Versuchsteil beschriebene Ferrocyanide; daß dagegen einige ihr Krystallwasser bei 20 – 65° nicht oder nur unter Zersetzung abgeben, ist eine auch bei normalen Ferrocyaniden beobachtete Erscheinung, die also eine andere Erklärung verlangt⁴⁾.

Die auffallend tiefe Farbigkeit findet sich nicht wieder bei anderen organisch substituierten, komplexen Schwermetallecyaniden, von denen der Versuchsteil unter den vielen bisher untersuchten oder neu dargestellten nur das Phenacyl-pyridinium-nickelcyanid, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5]_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$, weiße Nadeln, und das *p*-Nitro-benzyl-pyridinium-kupfercyanid, $[\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5] \text{Cu}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$, gelbe Nadeln, aufführt; sie tritt ebensowenig in Erscheinung bei entsprechenden komplexen Cyanaten,

³⁾ A. 330, 361 [1903], 333, 296 [1904] u. spätere Arbeiten, auch von anderen Autoren.

⁴⁾ Es nimmt dagegen nicht wunder, daß in der Mutterlauge von der Darstellung des neutralen, tiefbraunen Ferrocyanids des 2,4-Dinitro-phenyl-pyridiniums dessen Aufspaltungsprodukt gefunden wird.

Halogeniden, Aziden und auch nicht bei den formal so weitgehend den Ferrocyaniden analogen komplexen Rhodaniden des Typus $\text{Am}_4\text{Fe}(\text{SCN})_6$ und $\text{Am}_4\text{Ni}(\text{SCN})_6$ ⁵⁾, soweit nicht die tiefe Farbe zweifelsfrei eine Funktion des Anions ist, wie in den prachtvoll blauen Rhodano-kobaltaten $\text{Am}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$, oder den blutroten Rhodano-ferraten-(III), $\text{Am}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SCN})_6$, deren Alkalisalze die gleiche, tiefe Farbe haben.

Es ist sehr beachtenswert, daß die hier behandelten Ferrocyanide im allgemeinen nur als Krystalle tieffarbig sind; sie bilden sich aus Lösungen, die kaum tiefer als gelb gefärbt, in denen sie also ganz in die hellfarbigen Tönen dissoziiert sind. Bei ihrer Darstellung bleibt manchmal nach Verdunsten des Wassers ein hell-gelbbrauner Lack zurück, der dann unmittelbar etwa in schwarz-violette Krystalle übergeht: tiefe Farbe und krystallisierten Zustand scheinen zusammenzugehören. Allein im Anilin wurde bisher ein Lösungsmittel gefunden*), das z. B. das *p*-Nitro-benzyl-isochinolinium-ferrocyanid (I) mit grüner Farbe aufnimmt; es wird sich dabei aber kaum um eine einfache Lösung handeln, zumal die zugehörigen farblosen Bromide von Anilin mit rotgelber Farbe aufgenommen werden.

Man muß also für die Erklärung der tiefen Farbigkeit die Natur des Ferrocyan-Ions berücksichtigen und sie mit dem besonderen Bau des organischen Ammoniumkations verknüpfen; das Versuchsmaterial legt schließlich die Einbeziehung des festen, insbesondere des krystallisierten Zustandes nahe. Die genannten Forderungen scheinen zur Annahme einer Art von Redox-Beziehung zwischen Anion und Kation als Ursache der Tieffarbigkeit zu führen, in ähnlicher Weise, wie es nach der Untersuchung von J. F. Keggin⁶⁾ für das „Berliner Blau“ plausibel erscheint. Dessen in zahlreichen Arbeiten diskutierte Konstitution scheint erst durch die Heranziehung von Röntgenanalyse und moderner Elektronentheorie aufgeklärt worden zu sein. Die seiner Entstehung entsprechende Formel $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ für das „Berliner Blau“ ist danach die Grenzformel einer Mesomerie, deren andere, $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, die dem „Turnbulls Blau“ zugeschriebene Formel ist**). Aus vielen Fällen

⁵⁾ Die erwähnten Verbindungen werden in späteren Arbeiten über „Chemische Pseudomorphosen“ beschrieben.

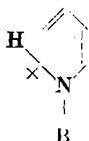
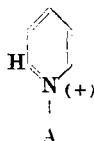
^{*}) Anm. b. d. Korr. (23. 12. 1949): Inzwischen hat sich Methanol, im Gegensatz zu Äthanol, als das bisher einzige Lösungsmittel für tieffarbige Ferrocyanide erwiesen, das sie meist gut löst und zwar mit der gleichen Farbe, die auch die Krystalle aufweisen. Aus diesen Lösungen krystallisieren, oft schon nach Minuten, die gelben Ferri-cyanide; hierauf wird in der II. Mitteil. näher eingegangen.

⁶⁾ J. F. Keggin u. F. D. Miles, Nature (London) **137**, 577 [1936]; vergl. Emeleus-Anderson, Ergebnisse u. Probleme der modernen anorg. Chemie **1940**, S. 125f.

^{**)} Anm. b. d. Korr. (23. 12. 1949): Die Mesomerie $\text{Fe}^{\text{II}} \longleftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ bedeutet keinen Funktionswechsel: das zentrale Eisenatom des $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Komplexes behält seine Funktion. Dies ergibt sich aus zwei soeben erschienenen Arbeiten von Ch. Haenny u. Mitarbb., Helv. chim. Acta **32**, 2441, 2444 [1949], sowie aus einer früheren Arbeit von S. Ruben, G. Seaborg u. J. Kennedy, Journ. Applied Physics **12**, 308 [1941].

der organischen und anorganischen Chemie weiß man, daß eine derartige „Redox-Mesomerie“⁷⁾ mit Tieffarbigkeit verbunden ist⁸⁾.

Überträgt man solche Überlegungen auf das vorliegende Problem, so kommt man zu der Ansicht, daß die übliche Formel $\text{Am}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ der hier in Rede stehenden Ferrocyanide nur für die hellgelbe Lösung der Ionen zutrifft, während die gleiche Formel für den tieffarbigsten Krystall nur die Bedeutung einer Grenzformel hat. Im festen Zustande deformieren die Ionen einander,



Jeder Strich bedeutet ein Elektronenpaar, \times in B ein Elektron.

indem das Fe^{II} des $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Anions ein Elektron mehr oder weniger weitgehend den vier Am-Kationen „zur Verfügung stellt“. Denkt man sich nur ein Ammonium-Kation (A) als Acceptor dieses Elektrons, so würde es zu einem ungeladenen Radikal (B) reduziert. In Wirklichkeit wird dieses Elektron jedoch von vier solchen Am-Gruppen gemeinsam „verwaltet“, d.h. vier Am-Gruppen tragen zusammen drei Kation-Ladungen. Dies begünstigt natürlich das Zustandekommen der Redoxbeziehung zwischen Anion und Kation.

Der Grenzzustand B wird nicht erreicht, aber es läßt sich wohl denken, daß ein Redoxzustand zwischen den Grenzzuständen A und B durch räumliche Nähe der Am-Kationen zueinander und zu den $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Anionen, insbesondere durch die Gitterverhältnisse des Krystalls, entscheidend begünstigt wird. Das führt also zu der Vorstellung eines nahen und vielleicht ursächlichen Zusammenhanges von Tieffarbigkeit und krystallisiertem Zustand in solchen Verbindungen. Auch das Auftreten von H-Brücken, etwa bei den Chinhydronen, könnte mit dem krystallisierten Zustand zusammenhängen bzw. durch ihn begünstigt werden***).

Von diesem Gesichtspunkt aus dürfte eine Betrachtung auch anderer „merichinoider“, richtiger von F. Arndt⁷⁾ treffend als „redoxmesomer“⁷⁾ bezeichneter Stoffe am Platze sein. Der Einfluß des krystallisierten Zustandes auf die Elektronenzustände wäre vor allem durch einen Vergleich von Absorptionsspektren der betreffenden Lösungen mit denen der Krystalle bzw. von deren Reflexionsspektren auf quantitative Grundlage zu stellen.

Die tiefe Farbigkeit der in Rede stehenden Ferrocyanide wird also als eine spezifische Äußerung der Elektronenverhältnisse gerade des Pyridiniumkerns aufgefaßt. In der Tat sind, wie erwähnt und in einer II. Mitteilung näher belegt, alle Cylammonium-ferrocyanide mehr oder minder tieffarbig.

Die Leichtigkeit, mit der sich ein solcher, die genannte Mesomerie ausmachender Zustand gerade am Ringsystem des Pyridiniums herausbildet, steht

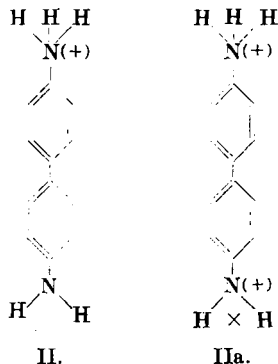
⁷⁾ F. Arndt, zit. nach B. Eistert, s. d. folgende Fußnote.

⁸⁾ C. R. Bury, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2115 [1935]; B. Eistert, B. **69**, 2396 [1936]; „Tautomerie u. Mesomerie“ (1938), S. 187; G. Schwarzenbach u. Mitarbb., Helv. chim. Acta **20**, 490 [1937]; für anorg. Verbindungen s. die Zusammenstellung von W. Biltz, Ztschr. anorg. Chem. **127**, 169 [1923].

*** Anm. b. d. Korr. (23. 12. 1949): vergl. B. Eistert, „Tautomerie u. Mesomerie“ [1938], S. 192.

sehr wahrscheinlich in Beziehung zur Neigung der Pyridiniumsalze, in „Cyclaminole“ (Dihydropyridone⁹⁾) überzugehen, desgleichen mit der Fähigkeit gewisser Pyridiniumsalze zur Aufspaltung an der 1.2-Stellung²⁾, sowie schließlich mit dem in der Chemie der Cozymase und des wasserstoffübertragenden Coferments von Warburg so wichtigen, reversiblen Übergang in die Dihydropyridin-Form. Die 1.2-Doppelbindung in Pyridiniumsalzen wird besonders leicht „entaromatisiert“. Es läßt sich voraussehen, daß auch andere als Cyclammonium-Kationen tieffarbige Ferrocyanide liefern werden, falls sie in ähnlicher Weise die Aufnahme eines Elektrons zulassen.

Vermutlich lassen sich die tieffarbigen Ferrocyanide mit den lange bekannten, tieffarbigen Ferricyaniden aus der Reihe des Phenylendiamins und des Benzidins in Parallele stellen. Das Benzidin-ferricyanid¹⁰⁾ ist schwarz-blau, im Gegensatz zum weißen Benzidin-ferrocyanid¹¹⁾. Tieffarbig sind auch die Ferricyanide aus Tetramethyl-*p*-diamino-benzol, aus *o*- und *p*-Phenylendiamin¹²⁾ und *p*-Dimethylamino-anilin¹³⁾. Hier würde man also entsprechend annehmen, daß das Fe^{III} des Anions Fe(CN)₆ aus den drei Kationen ein Elektron aufzunehmen bestrebt ist, wodurch es im Extremfall zum Anion Fe^I(CN)₆ reduziert würde. Wird dabei das Elektron nur von einem Kation, z. B. einem Benzidiniumkation (II), geliefert, so würde dieses zum doppelt positiv geladenen, radikalischen Kation IIa mit 53 Elektronen oxydiert, das gleichzeitig ein Ammonium- und ein Ammenium-Kation wäre¹⁴⁾; in Wirklichkeit teilen sich aber auch hier wieder mehrere Kationen, nämlich drei, in das Defizit von einem Elektron, was den ganzen Redox-Vorgang erleichtert.



⁹⁾ H. Decker, B. 24, 690 [1891], 25, 443, vor allem 3326 [1892]; Journ. prakt. Chem. [2] 45, 49, 170 [1892]; A. Hantzsch u. M. Kalb, B. 32, 3109 [1899]; W. J. Müller, B. 43, 2610 [1910].

¹⁰⁾ J. Brasilowski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 337 [1905] (C. 1905 I, 1706); R. Willstätter u. J. Piccard, B. 41, 3246 [1908]. W. Schlenk, A. 363, 330 [1908], faßt sie auf als merichinoide Verbindungen; vergl. W. Madelung, B. 44, 626, 674 [1911]; J. Piccard, B. 44, 959 [1911], 46, 1843 [1913]; A. 381, 360 [1911]; E. Weitz u. K. Fischer, B. 59, 432 [1926]; Ztschr. Elektrochem. 34, 538 [1928]; W. M. Cumming, Journ. chem. Soc. London 125, 1107 [1924]. — Auch das saure Benzidin-ferricyanid ist schwarzblau.

¹¹⁾ Ebenso ist es natürlich beim *o*-Tolidin-ferricyanid; das fast schwarze Salz reizt übrigens stark zum Niesen.

¹²⁾ E. Wurster u. E. Schobig, B. 12, 1808 [1879]: Tetramethyl-*p*-phenylendiamin bildet mit Kaliumferricyanid in schwefelsaurer Lösung blaue, metallisch glänzende Nadelchen, die nach der Analyse ein Ferrocyanid sind: [C₁₀H₁₁N₂][H₄Fe(CN)₆]; ähnlich ist es bei der analogen Trimethyl-Verbindung.

¹³⁾ W. M. Cumming, Journ. chem. Soc. London 125, 2541 [1924].

¹⁴⁾ E. Weitz, B. 59, 2307 [1926]; B. Eistert, „Chemismus und Konstitution“, Bd. I, S. 38 (Stuttgart 1948).

Man sieht außerdem: während reines „Berliner Blau“ und reines „Turnbulls Blau“ bekanntlich identisch sind, ist für die organischen Kationen tieffarbiger Ferrocyanide ein grundsätzlich anderer Bau erforderlich, als für die Kationen tieffarbiger Ferrieyanide. Erstere mag man daher als „Organisches Berliner Blau“, letztere als „Organisches Turnbulls Blau“ bezeichnen.

Die neutralen Salze lassen sich häufig wegen ihrer oft großen Löslichkeit nicht durch doppelte Umsetzung mit $K_4Fe(CN)_6$ gewinnen. Sehr vorteilhaft, manchmal ausschließlich, können sie durch Überführen der Bromide in die zweifach sauren Ferrocyanide und durch Behandeln dieser mit einem Überschuß von Alkalihydrogencarbonat-Lösung erhalten werden, gemäß:



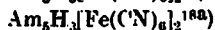
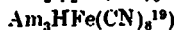
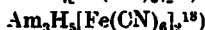
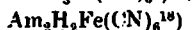
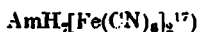
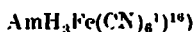
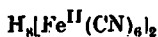
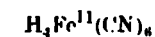
wofür der Versuchsteil mehrere Beispiele bringt. Oft kann man auch das besonders leicht lösliche Ammonium-ferrocyanid zur Umsetzung heranziehen.

(+)

In Ferrocyaniden mit reaktiver $N \cdot CH_2$ -Gruppe lassen sich Kation und Anion nebeneinander nachweisen: ersteres meistens durch die empfindliche Farbreaktion mit Pikrylchlorid¹⁵⁾, letzteres mit Eisen(III)-chlorid als „Berliner Blau“. Während bekanntlich Alkaliferrocyanide schwerer oxydierbar sind als gewöhnliche Eisen(II)-Salze, sind die tieffarbigen Ferrocyanide, vor allem des Chinoliniums und Isochinoliniums, recht oxydabel. Bestimmte Metallsalze befördern die Oxydation. Ferner läßt sich z. B. *p*-Nitrobenzyl-isochinolinium-ferrocyanid (I) durch kurzes Rückkochen mit Alkohol zum Ferrieyanid oxydieren, andere tieffarbige Ferrocyanide allerdings weniger leicht. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht untersucht. Um das Mitentstehen von Ferrieyaniden zu verhindern, die dann nicht mehr abtrennbar sind, muß man häufig zur Darstellung ausgekochtes Wasser verwenden und unter Benzol arbeiten.

Zur Systematik organisch substituierter Ammoniumferrocyanide.

Seit langem ist es bekannt, daß man Amine, Ammoniumsalze, Alkaloide und Proteine mit Ferro- (und Ferri-)cyanwasserstoffsäure und deren Alkalisalzen fällen kann. In den entstehenden, oft gut



krystallisierten Verbindungen sind je nach der Acidität der Lösung 1 bis 4 (bzw. 1 bis 3) H-Atome der komplexen Säure durch basische Reste ersetzt. Man kennt nebenstehende Typen.

¹⁵⁾ F. Kröhnke u. H. Schmeiß, B. 70, 1728 [1937].

¹⁶⁾ W. M. Cumming, Journ. chem. Soc. London 125, 1106 [1924]: Dimethylaminoazobenzol-ferrocyanid, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + H_4Fe(CN)_6 + H_2O$, dunkelgrüne Platten, die sich in Alkohol rot lösen.

¹⁷⁾ Diese und andere Typen durchweg normaler Ferrocyanide hat W. M. Cumming in mehreren, systematischen Arbeiten beschrieben: Journ. chem. Soc. London 121, 1287 [1922]; 123, 2461 [1923]; 125, 1106, 2541 [1924]. ¹⁸⁾ E. Fischer, A. 190, 184 [1878].

^{18a)} Verbindungen dieses Typs scheinen noch nicht dargestellt worden zu sein.

¹⁹⁾ W. M. Cumming, Journ. chem. Soc. London 123, 2457 [1923], z. B. aus Anilinhydrochlorid + Kaliumferrocyanid: $[(C_6H_5 \cdot NH_2)_3]HFe(CN)_6 + 3 H_2O$.

Man kennt also zusätzlich mindestens 2 Typen von Doppelsalzen²⁰⁾. Am besten bekannt sind die zweifach sauren Salze, da sie gewöhnlich am schwersten löslich²¹⁾ und daher zur Trennung und Charakterisierung von Aminbasen empfohlen worden sind¹⁸⁾. Sie sind meist farblos oder – bei Cyclammoniumsalzen – gelb und krystallisieren häufig mit 2 Mol. Krystallwasser, so das saure Pyridinium-ferrocyanid²²⁾, $(C_5H_5N \cdot H)_2H_2Fe(CN)_6 + 2 H_2O$ in citronengelben Prismen. In selteneren Fällen sind die sauren Ferrocyanide mehr oder minder tieffarbig, z. B. das rote Chinolin-hydrogenferrocyanid, $(C_9H_7N \cdot H)_3HFe(CN)_6 + H_2O$ und das entsprechende gelbrote Dihydrogen-ferrocyanid²³⁾; das Dihydrogen-ferrocyanid des *m*-Toluidins bildet dunkelgrüne Nadeln²³⁾, das dreifach saure *c*-Dianisidin-ferrocyanid als Hydrat blaue Nadeln²³⁾, das einfach saure Salz blaßgrüne Tafeln²⁴⁾.

Der Versuchsteil beschreibt noch mehrere einfach saure, substituierte Ammonium-ferrocyanide des Typs $Am_3HFe(CN)_6$, die sowohl durch Proportionierung von $Am_4Fe(CN)_6$ mit $Am_2H_2Fe(CN)_6$, als auch aus organisch substituiertem Ammoniumsalz mit Alkaliferrocyanid in $n/5 CH_3 \cdot CO_2H$ erhalten wurden. In ihren Eigenschaften, insbesondere der Farbe, stehen sie zwischen den Typen $Am_2H_2Fe(CN)_6$ und $Am_4Fe(CN)_6$, deren Existenzgrenzen sich häufig unmittelbar berühren, so daß einfach saure Salze dann nicht vorkommen. Dreifach saure Salze, $AmH_3Fe(CN)_6$, wurden ebenfalls dargestellt; es ist zu beachten, daß sie bei manchen Ammoniumsalzen sich schon aus $n/2$ Mineralsäure abscheiden können. Allgemein ist der pH-Bereich, innerhalb dessen die einzelnen sauren Salze beständig sind, von Fall zu Fall verschieden. Saure, substituierte Ferrocyanide sind gegenüber trockenem Erhitzen und Umkrystallisieren durchweg empfindlicher als die neutralen Salze, so daß sie nur durch Auswaschen gereinigt werden können. Gelegentlich wurde beobachtet, daß beim Auswaschen mit Wasser eine saurere Form vollständig in eine weniger saure überging.

In vielen der erwähnten Fälle könnte man das Vorliegen von Molekülverbindungen erwägen, etwa $Am_3HFe(CN)_6$ könnte sein $= Am_4Fe(CN)_6 + Am_2H_2Fe(CN)_6$ usw. Die Nachprüfung durch die Molekulargewichtsbestimmung ist bei diesen Ionen-Verbindungen natürlich nicht möglich.

Hrn. K. Jäckle danke ich bestens für seine geschickte Hilfe bei den Versuchen. Frau Dr. G. v. Dechend, Heidelberg, hat sich erfolgreich der Mühe unterzogen, die zerstreute Literatur über Ferrocyanide zu sichten und für die vorliegende Arbeit auszuwählen. Zu besonderem Dank bin ich Hrn. Dozent Dr. B. Eistert, Darmstadt, für fruchtbare Diskussionen, wertvolle Hinweise und Durchsicht des Manuskripts verpflichtet.

²⁰⁾ Manche Beispiele aus der Literatur für Ferrocyanide komplizierter Zusammensetzung scheinen der Nachprüfung bedürftig.

²¹⁾ Dagegen ist z. B. bei *o*-Nitro-benzyl-pyridinium-ferrocyanid der Typ $Am_3H_5[Fe(CN)_6]_2$ schwerer löslich als $Am_2H_2Fe(CN)_6$.

²²⁾ J. Mohler, B. 21, 1015 [1888]; F. Wagener u. B. Tollens, B. 39, 420 [1906]. Über Molekülverbindungen, etwa 2 Pyridin + $Na_4Fe(CN)_6$, vergl. W. M. Cumming, Journ. chem. Soc. London 121, 1287 [1922].

²³⁾ W. M. Cumming, Journ. chem. Soc. London 121, 1296 [1922].

²⁴⁾ W. M. Cumming, Journ. chem. Soc. London 125, 2541 [1924]; viele Beispiele „grüner“ Ferrocyanide aus der Literatur bedürfen der Nachprüfung.

Beschreibung der Versuche.

Falls bei den Verbindungen nicht anders vermerkt, wurden die neutralen Ferrocyanide aus den Bromiden in Wasser, die zweifach sauren Salze in etwa $n/2$ Mineralsäure mit Kaliumferrocyanid gewonnen. Wegen der Neigung zur Zersetzung bzw. Oxydation wurden vor allem die sauren Ferrocyanide meist nicht umkrystallisiert. Alle Verlustbestimmungen wurden in der Trockenpistole i. Vak. über Diphosphorpentoxyd vorgenommen; die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Phenacyl-trimethyl-ammonium-ferrocyanid: Aus 0.5 g des Bromids ($M = 258$) mit 0.5 g Kaliumferrocyanid in je 1 ccm Wasser. Bei 0° kommen orangegelbe, schmale, sechsseitige Tafeln, die zweimal mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol gedeckt werden. Die Substanz wird ab 115° langsam dunkel, bei 220° schwarz, schmilzt weiterhin aber nicht. Verlust bei 65° in 2 Stdn. 19.4, 17.9%; ber. für 12 H₂O 19%; nach dem Trocknen orangebraun. Die 12 Moleküle Wasser werden an der Luft bei 20° langsam unter Hellerfärbung wieder aufgenommen.

$[C_{44}H_{84}O_4N_1] \cdot Fe(CN)_6 + 12 H_2O$ (1141.1) Ber. C 52.63 H 7.77 N 12.27

Gef. C 52.45 H 7.48 N 12.24 (lufttrocken).

Neutrales Phenacyl-pyridinium-ferrocyanid: Bildet nur aus konzentriertester Lösung schwarzrote, tafelförmige Krystalle; Strich auf Ton rotbraun. Schmp. 144–145°.

Phenacyl-pyridinium-dihydrogen-ferrocyanid: Wird aus dem Bromid in $n/3$ HBr mit guter Ausbeute erhalten. Kleine, gelbe Polyeder, die oberhalb 170° (Zers.) schmelzen. Bei 20° i. Vak. in 40 Stdn. kaum Verlust, bei 100° langsamer Verlust unter Verfärbung.

$[C_{26}H_{24}O_2N_2]H_2 \cdot Fe(CN)_6 + 2 H_2O$ (646.5) Ber. N 17.33

Gef. N 17.67 (bei 20° getrocknet).

p-Brom-phenacyl-pyridinium-ferrocyanid: Man versetzt 0.5 g des Bromids in 10 ccm Wasser mit 0.7 g Kaliumferrocyanid in 3 ccm Wasser bei 40° und kühlt; sogleich fallen aus der gelben Lösung tiefrote, federförmige Krystalle aus. Man deckt mit wenig kaltem Wasser; Ausb. 0.5 g. Aus Wasser dunkelrote Rautenblättchen mit violetter Schimmer. Schmp. 157–159°; bei 65° in über 2 Stdn. kein Verlust.

$[C_{52}H_{44}O_4N_4Br_4] \cdot Fe(CN)_6 + 4 H_2O$ (1392.6) Ber. C 50.02 H 3.77 N 10.06

Gef. C 49.87 H 4.05 N 10.16 (lufttrocken).

m-Nitro-phenacyl-pyridinium-ferrocyanid: Entsteht in guter Ausbeute aus dem Bromid²⁵⁾. Aus 20 Tln. Wasser granatrote, domatische Prismen; Schmp. 147–148° unter Aufblähen. Verlust in 6 Stdn. bei 65° 5.5% (danach dunkel-grau-violett); ber. für 4 H₂O 5.7%. Die 4 Mol. Wasser werden beim Liegen an der Luft in 16 Stdn. unter Aufhellung der Farbe wieder aufgenommen.

$[C_{52}H_{44}O_{12}N_8] \cdot Fe(CN)_6 + 4 H_2O$ (1257) Ber. C 55.42 H 4.17

Gef. C 55.49 H 4.52 (lufttrocken).

m-Nitro-phenacyl-dihydrogen-pyridinium-ferrocyanid: Entsteht aus 0.5 g Bromid in 12 ccm $n/3$ HBr mit 0.5 g Kaliumferrocyanid in 3 ccm Wasser bei 20°; es fallen hellgelbe Mikrokrystalle aus, die in einigen Minuten in orangefarbene, derbe Prismen übergehen; Ausb. 0.52 g. Die Substanz färbt sich oberhalb 150° zunehmend dunkler und ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Verlust in 4 Stdn. bei 100° 7%; ber. für 3 H₂O 7.7%. Bei 20° an der Luft wird fast alles wieder aufgenommen.

$[C_{26}H_{22}O_6N_4]H_2 \cdot Fe(CN)_6 + 3 H_2O$ (754.5) Ber. N 18.57 O 19.10

Gef. N 18.47 O 19.2 (lufttrocken).

m-Nitro-phenacyl-trihydrogen-pyridinium-ferrocyanid: Bildet sich aus den Komponenten in etwa 3 n HBr; Ausb. über 70%. Blaßgelbe Blättchen, die im Licht langsam grünlich werden. Zersetzt sich oberhalb 190° unter Verfärbung, ohne zu schmelzen. Kaum Verlust bei 100°.

$[C_{13}H_{11}O_3N_2]H_3 \cdot Fe(CN)_6$ (458.2) Ber. N 24.46 O 10.48 Fe 12.19

Gef. N 24.64 O 10.90 Fe 12.28.

²⁵⁾ B. 69, 934 [1936].

p-Chlor-benzylbromid: Zu 13.5 g frisch dest. *p*-Chlor-toluol in einer Druckflasche gibt man bei 140–150° (außen, Ölbad) 17.2 g Brom in 12 Anteilen im Abstand von 3–5 Min. unter jedesmaligem Öffnen der Flasche und hält zum Schluß noch 1/2 Stde. bei 140–150°. Nach dem Abkühlen krystallisieren 19.5 g = 89% d.Theorie. Zur Reinigung wird die äther. Lösung mit Hydrogensulfit, dann Hydrogencarbonat behandelt. Große, schiefe Prismen aus Petroläther vom Schmp. 50°.

p-Chlor-benzyl-pyridiniumbromid²⁶⁾: Beim Schütteln mit *n* NaOH + Chloroform wird dieses vergänglich gelb. Pikrylchlorid-Reaktion¹⁵⁾; mit *n* NaOH erst hellrot, dann olivgrün.

Perchlorat: Aus Wasser schmale, flache Prismen vom Schmp. 109°; leicht löslich in kaltem Aceton.

Pikrat: Nadeldünne Blättchen aus 105 Tln. Wasser vom Schmp. 117–119°.

Das Nitrat ist leicht löslich.

p-Chlor-benzyl-pyridinium-ferrocyanid: Aus möglichst konzentrierter, wäbr. Lösung schmale, violettrote Prismen; „Strich“ hellviolett. Schmp. 157–158° (Zers.). Verlust in 6 Stdn. bei 100° 6.4%; ber. für 4 H₂O 6.5%.

[C₁₈H₁₄Cl₄N₄]₆·Fe(CN)₆ + 4 H₂O (1102.7) Ber. N 12.70 O 5.80

Gef. N 12.74 O 6.00 (lufttrocken).

p-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid²⁷⁾: Man läßt 30 g *p*-Nitro-benzylbromid und 15 ccm Pyridin in 150 ccm Aceton 5 Tage bei 20° stehen und erhält 40.1 g (98% d.Th.) sehr reines Salz vom Schmp. 218–220°. Nach der Methode von Zerewitinoff wurden 0.15% akt. Wasserstoff gefunden (ber. 0.36%), doch war die Substanz im verwendeten Anisol nicht völlig löslich. Beim Schütteln der wäbr. Lösung mit 2 *n* NaOH + Chloroform wird dieses ganz vorübergehend hellgrün; die wäbr. Lösung wird bald immer dunkler und scheidet reichlich schwarze Substanz aus unter Entwicklung von Pyridingeruch. Pikrylchlorid-Reaktion¹⁵⁾; mit *n* NaOH tief violettstichig blau, nur langsam auch mit 2 *n* Na₂CO₃; die Reaktion wird bei Pyridin-Ggw. und auch durch andere Stoffe verhindert oder gestört. Beim Schütteln der wäbr. Lösung mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol in Chloroform wird auf Zusatz von etwas *n* NaOH das Chloroform blau. Chloranil-Reaktion¹⁵⁾; das Wasser wird mit *n* NaOH tiefgrün, dann braun.

Das Pikrat bildet aus 90 Tln. Wasser Nadeln vom Schmp. 172°.

Das Jodid bildet wenig lösliche, gelbe Nadeln, die in einigen Stdn. bei 20° in schwefelgelbe Polyeder übergehen. Kein Verlust bis 100°; Schmp. 213°, vorhersinternd; Schmelze orange.

Perchlorat: Schmale, sechsseitige Prismen vom Schmp. 179–180°; löslich in kaltem Aceton²⁸⁾.

Das Bichromat bildet orangefarbene, in kaltem Wasser wenig lösliche Rauten.

Peroxydisulfat: Wenig lösliche, sechsseitige Prismen u. Tafeln vom Schmp. 142–144° unter Aufblähen²⁹⁾.

p-Nitro-benzyl-pyridinium-ferrocyanid: Wird aus ziemlich konz. Lösung mit 80% Ausb. erhalten. Aus der gelben, wäbr. Lösung erscheinen schwarzviolette, schmale

²⁶⁾ F. Kröhnke, B. 71, 2589 [1938].

²⁷⁾ F. Kröhnke, B. 71, 2588 [1938]; vergl. auch E. Lellmann u. H. Pekrun, A. 259, 41 [1890]; W. A. Jacobs u. M. Heidelberger, Journ. biol. Chem. 20, 659 [1915] (C. 1915 II, 607); R. v. Walther u. A. B. Weinhausen, Journ. prakt. Chem. [2] 96, 55 [1917]; H. H. Grainger, Chem. News 126, 182/3 [1923]; J. W. Baker u. W. S. Nathan, Journ. chem. Soc. London 1936, 236; E. H. Huntress u. G. L. Foote, Journ. Amer. chem. Soc. 64, 1017 [1942].

²⁸⁾ A. Pollard u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1927, 2770; Schmp. aus Alkohol 181°; beim Kochen mit Natronlauge erhielten die Autoren *p*-Nitro-toluol. Einwirk. von NaOBr: C. H. Fisher, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2056 [1934].

²⁹⁾ Über das Permanganat s. nachstehende Mitteilung (B. 83, 57 [1950]).

Prismen vom Schmp. 158–159°. Verlust i. Vak. bei 65° in 5 Stdn. 6.2% (Farbe dann schwarzblau); ber. für 4 H₂O 6.3%. Bei 20° werden die 4 Mol. Wasser langsam wieder aufgenommen.

[C₄₈H₄₄O₈N₈]·Fe(CN)₆ + 4 H₂O (1144.9) Ber. C 56.64 H 4.58 N 17.13 O 16.77

Gef. C 56.70 H 4.59 N 16.94 O 16.90 (lufttrocken).

Kaum löslich in Anilin.

p-Nitro-benzyl-pyridinium-monohydrogen-ferrocyanid: 2 g Bromid in 10 ccm Wasser + 3 ccm *n* HBr versetzt man mit 2 g Kaliumferrocyanid in 12 ccm Wasser. Nach 1 Stde. bei 0° bilden sich 1.65 g saures Salz (aus der Mutterlauge in 16 Stdn. bei 0° noch 0.55 g des neutralen Ferrocyanids). Aus wenig Wasser schmale, orange Blättchen. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Verlust in 2 Stdn. bei 65° 11% unter Bräunung; ber. für 6 H₂O 11.17%. Wiederaufnahme 3.63%, ber. für 2 H₂O 4.0%; danach Violettbraun-Färbung.

[C₃₆H₃₈O₆N₆]H·Fe(CN)₆ + 2 H₂O (894.7) Ber. C 56.38 H 4.29 N 18.79 Fe 6.24

Gef. C 55.90 H 4.38 N 18.97 Fe 6.28

(nach Wiederaufnahme von H₂O).

m-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid²⁰⁾: Entsteht aus den Komponenten beim Stehenlassen in Aceton bei 20° in 4 Tagen in fast quantitativer Ausbeute. Aus 2–3 Tln. Alkohol schiefe, domatische Prismen, vorher meist lange, prismatische Nadeln, die in die Prismen übergehen und an der Luft verwittern. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, kaum löslich in kaltem Aceton, aber leicht löslich in Aceton + Alkohol; Schmp. 184–185°. Aus wenig Wasser kommt ein Hydrat. Kaum Verlust in 2 Stdn. bei 60°.

[C₁₂H₁₁O₂N₂]·Br (295.1) Ber. C 48.81 H 3.76

Gef. C 48.48 H 4.03 (bei 60° getrocknet).

Mit 2*n*NaOH gibt die wäbr. Lösung keine Farberscheinung, während die *p*-Nitro-Verbindung eine zunehmende, schwarze Ausscheidung zeigt; auf Chloroform-Zusatz wird dieses kaum gelb. Pikrylchlorid-Reaktion¹⁸⁾ zuerst braun, dann grün.

Das Pikrat²¹⁾ bildet aus 75 Tln. Wasser sattgelbe, nadeldünne Blättchen vom Schmp. 140–141°.

Das Perchlorat²²⁾ gibt aus 9 Tln. Wasser schmale, stumpfendige Prismen vom Schmp. 176°.

m-Nitro-benzyl-pyridinium-ferrocyanid: Entsteht aus 0.8 g Bromid und 0.8 g Kaliumferrocyanid in je 3 ccm Wasser durch Reiben bei 0°; 0.63 g Nadeln, die mit wenig kaltem Wasser gedeckt werden. Aus sehr wenig Wasser schmale, sattbraune Prismen. Wird bei etwa 120° violett, zersetzt sich oberhalb 170° zunehmend. Verlust bei 65° in 4 Stdn. 8%, dabei Schwarzviolett-Färbung; an der Luft wird dann wieder Wasser bis zum Dihydrat aufgenommen; ber. für 6 H₂O 9.15%.

[C₄₈H₄₄O₈N₈]·Fe(CN)₆ + 6 H₂O (1181.0) Ber. C 54.88 H 4.78 N 16.61 O 18.97

Gef. C 55.26 H 4.99 N 16.31 O 19.01

(lufttrocken).

m-Nitro-benzyl-pyridinium-dihydrogen-ferrocyanid: Aus 2 g Bromid in 10 ccm Wasser mit 2 g Kaliumferrocyanid in 12 ccm Wasser und 3 ccm *n* HBr bei 20°, dann 0° entstehen 0.65 g sechseckige, orange Täfelchen; man deckt zweimal mit Wasser. Wird ab 200° zunehmend dunkel, schließlich schwarz ohne bis 350° zu schmelzen. Kaum Verlust i. Vak. bei 65°; die 2 Mol. H₂O liegen also nicht als Krystallwasser vor.

[C₂₄H₂₂O₄N₄]H₂·Fe(CN)₆ + 2 H₂O (680.42) Ber. C 52.94 H 4.12 N 20.58

Gef. C 52.57 H 4.18 N 20.54 (lufttrocken).

Das zweifach saure Salz zersetzt sich in heißem Wasser viel leichter als das neutrale. Bei dem gleichen Ansatz war aus dem *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid die einfach saure

²⁰⁾ Chlorid: E. Lellmann u. H. Pekrun, Fußn. ²⁷⁾; R. v. Walther u. A. B. Weinhausen, Fußn. ²⁷⁾; F. Kröhnke, B. 71, 2589 [1938].

²¹⁾ R. v. Walther u. A. B. Weinhausen, Fußn. ²⁹⁾; Schmp. 142°.

²²⁾ A. Pollard u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1927, 2770; Schmp. 176 bis 177°.

Verbindung entstanden. Soweit es sich mit dem Mikroskop beobachten läßt, berühren sich die Existenzgebiete der beiden Formen $\text{Am}_2\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $\text{Am}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; so daß $\text{Am}_3\text{HFe}(\text{CN})_6$ auch unter den an sich optimalen Bedingungen: 3 Mol. Pyridiniumsalz: 1 Mol. Säure nicht entstehen kann. Man erhält es daher auch nicht durch die Proportionierung aus $\text{Am}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Am}_2\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Aus dem gleichen Grunde war bei Methylbenz-pyridinium-, *m*-Nitro-benzyl-cholinium- und *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumsalz das einfache saure Ferrocyanid nicht zu erhalten.

o-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid³³): Das Hydrat wird im diffusen Tageslicht, auch hinter Glas, oberflächlich langsam gelbbraun. Mit 2*n* NaOH wird die wäßr. Lösung allmählich zunehmend gelbbraun, beim gleichzeitigen Schütteln mit Chloroform vorübergehend hellgrün.

Das Perchlorat³⁴) ist beträchtlich löslich in kaltem Aceton.

Pikrat: aus 70 Tln. Wasser prismat. Nadeln vom Schmp. 144°.

Die Zinkchlorid-Doppelverbindung bildet Drusen zugespitzter Prismen vom Schmp. 206°.

o-Nitro-benzyl-pyridinium-ferrocyanid: Dieses sehr leicht lösliche Salz ließ sich nur nach dem „Hydrogencarbonat“-Verfahren gewinnen. 0.85 g zweifach saures Salz trägt man in die Lösung von 0.3 g Natriumhydrogencarbonat in 3 ccm Wasser bei gelinder Wärme ein. Die klare, braune Lösung läßt bei 0° rotbraune, rechtwinklige Tafeln auskrystallisieren; Ausb. 0.16 g nach zweimaligem Decken mit wenig eiskaltem Wasser, dann Alkohol. Schmp. 155–157° (Zers.). Verlust bei 65° in 8 Stdn. 11%, danach dunkelblau; ber. für 7 H_2O 10.5%; Wiederaufnahme 7.1% = 4 H_2O ; danach violett.

$[\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_8] \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 + 7 \text{H}_2\text{O}$ (1199) Ber. C 54.09 H 4.88 N 16.27

Gef. C 53.78 H 5.16 N 16.33 (lufttrocken).

o-Nitro-benzyl-pyridinium-dihydrogen-ferrocyanid: 0.5 g Chlorid und 0.5 g Kaliumferrocyanid in 8 ccm Wasser versetzt man mit 5 ccm *n* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Orangegelbe, regelmäßig-sechseckige Tafeln, die mit wenig kaltem Wasser gewaschen werden; bis 180° schwarz gesintert, bis 350° nicht geschmolzen. Verlust bei 65° 1.2%, die an der Luft rasch wieder aufgenommen werden; ber. für $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 1.0%.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4] \cdot \text{H}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (680.4) Ber. C 52.94 H 4.12 N 20.58

Gef. C 52.83 H 4.28 N 20.48 (lufttrocken).

Nimmt man bei obigem Ansatz statt der 5 ccm *n* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ 5 ccm *n* HCl, so erhält man, selbst bei dieser relativ schwachen Säurekonzentration, ausschließlich das Salz des Typs $\text{Am}_3\text{H}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Dieses entsteht auch aus dem dreifach sauren (s. u.) Salz durch Digerieren mit Wasser. Es bildet stumpf endende, kurze, gelbrote Prismen; sie beginnen sich schon unter 200° zu zersetzen ohne zu schmelzen. Kaum Verlust bei 20°; bei 65° i. Vak. Zersetzung unter Grünfärbung.

$[\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_6] \cdot \text{H}_5 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (1110.6) Ber. C 51.90 H 3.86 Fe 10.06

Gef. C 52.00 H 4.00 Fe 10.29.

o-Nitro-benzyl-pyridinium-trihydrogen-ferrocyanid: Entsteht aus 1 g Chlorid in 3 ccm Wasser und 4.3 ccm 8.8 *n* HBr mit 1 g Kaliumferrocyanid in 3 ccm Wasser (3.6 *n*-mineralsaurer Lösung). Der anfangs helle Niederschlag geht nach einigen Minuten bei 20° in schöne, hellgelbe Rhomboeder über, die mit Wasser, dann mit Alkohol gedeckt werden; Ausb. 0.75 g. Das dreifach saure Salz kommt ausschließlich bereits aus nur 2 *n*-mineralsaurer Lösung. Bei Verwendung von 3.4 *n* HBr ist das Krystallinat halogenhaltig. Beginnt sich schon unter 200° ohne zu schmelzen zu zersetzen. Kein Verlust bei 20°.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2] \cdot \text{H}_3 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$ (430.2) Ber. C 50.25 H 3.25 N 26.04 Fe 12.98

Gef. C 50.55 H 3.32 N 26.13 Fe 12.63, 13.12.

³³) B. 71, 2589 [1938]; W. Gluud, B. 48, 432/35 [1915]; Schmp. des getrockneten Salzes 203–204°.

³⁴) A. Pollard u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1927, 2770; rhomb. Prismen aus Alkohol vom Schmp. 155–156°. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht *o*-Nitro-toluol (F. Kröhnke, B. 71, 2589 [1938]).

2.4-Dinitro-benzyl-pyridinium-ferrocyanid³⁵⁾: Fast schwarze, in mikroskopischer Durchsicht tiefviolette, meist schief vierseitige Blättchen; „Strich“ grau violett. Kein Verlust bei 20°, bei 60° 2%; ber. für 3 H₂O = 4.1%, dabei heller violett. Wasseraufnahme 0.8%; Schmp. 138°.

[C₄₈H₄₀O₁₆N₁₂]·Fe(CN)₆ + 3 H₂O (1306.9) Ber. C 49.63 H 3.54 N 19.29

Gef. C 49.78 H 3.85 N 18.91 (lufttrocken).

In Anilin violett löslich.

p-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid³⁶⁾: 5 g *p*-Nitro-benzylbromid u. 5 cem Chinolin läßt man in 20 cem Aceton bei 20° 12 Tage stehen; Ausb. 7.5 statt 7.99 g (= 94% d.Th.). Es ist unratsam, die Aceton-Lösung zu erhitzen. Aus 3.5 Tln. absol. Alkohol 6-seitige Täfelchen (aus wäßr. Alkohol feine Nadeln, wohl eines Hydrats); Schmp. 204–205° (Zers.). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem Aceton, aber leicht löslich in kaltem Wasser + Aceton. Die Täfelchen zeigen keinen Verlust beim Erhitzen.

[C₁₆H₁₃O₂N₂]·Br (345.2) Ber. C 55.64 H 3.80 N 8.11

Gef. C 55.57 H 3.93 N 8.12 (Täfelchen).

Mit 2 *n* K₂CO₃ zunehmend rötliche Trübung; mit 2 *n* NaOH weißgelbe Fällung, die gelbrot ins Chloroform geht. Kaum löslich in warmem Chloroform (Unterschied zur entsprechenden Isochinoliniumverbindung).

Pikrylchlorid-Reaktion¹⁵⁾ mit 2 *n* K₂CO₃ langsam amethystfarben, dann tiefblau.

Pikrat: Gelbe rhombische und 6-seitige Blättchen aus 900 Tln. Wasser; Schmp. 172 bis 172.5°, Schmelze rot.

Das Perchlorat bildet spitze, 6-seitige Prismen aus viel Wasser vom Schmp. 209°.

Nitrat: Schmale Prismen, mäßig löslich in kaltem Wasser; Schmp. 155° (Aufschäumen, Rotfärbung).

p-Nitro-benzyl-chinolinium-ferrocyanid: Darstellung aus den Komponenten in je 10 Tln. Wasser. Dunkelblau-violette Rauten; sintert ab 97°, weiter langsame Zersetzung. Verlust bei 65° bis 19%; ber. für 16 H₂O: 18.4%. Die getrocknete Substanz ist grün. Bei 100° i. Vak. langsam Zersetzung. Das Polyhydrat verwittert ziemlich rasch und wird dabei amethystfarben.

[C₆₄H₅₂O₈N₈]·Fe(CN)₆ + 13 H₂O (1507.3) Ber. C 55.78 H 5.21 N 13.01

Gef. C 55.84 H 5.06 N 12.79

(lufttrocken, d.h. teilverwittert).

p-Nitro-benzyl-chinolinium-monohydrogen-ferrocyanid: Wird ganz entsprechend der analogen Isochinolinium-Verbindung (s. u.) dargestellt. Aus 1 g Bromid 1 g mattviolette Blättchen (Rauten). Bei 225° schwarz gesintert, bei 350° noch nicht geschmolzen. Verlust bei 65° 5.2%, die bei 20° an der Luft wieder aufgenommen werden; ber. für 4 H₂O 6.7% (beim Trocknen wird also 1 Mol. H₂O festgehalten).

[C₁₆H₁₃O₂N₂]₃H·Fe(CN)₆ + 4 H₂O (1080.9) Ber. C 59.99 H 4.44 N 15.54

Gef. C 59.59 H 4.56 N 15.50

(lufttrocken, Tetrahydrat).

m-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid³⁷⁾: Dargestellt durch Stehenlassen der Komponenten in Aceton bei 20° während 21 Tagen in 85-proz. Ausbeute; dieses und andere Chinolinium-Salze bilden sich mit wesentlich geringerer Anfangsgeschwindigkeit, als die entsprechenden Isochinolinium-Salze, was jedenfalls auf die sterische Behinderung infolge der besetzten α-Stellung zurückzuführen ist; aus dem gleichen Grunde ist das *o*-Nitro-benzyl-chinolinium-Salz überhaupt nicht erhältlich. Aus 50 Tln. Alkohol quadratische Tafeln vom Schmp. 216° (Zers.). Kaum Verlust bis 100°; aus 5–6 Tln. Wasser derbe Polyeder.

[C₁₆H₁₃O₂N₂]·Br (345.2) Ber. N 8.11 Gef. N 7.98 (lufttrocken).

³⁵⁾ Das Bromid wurde ähnlich dem entsprechenden Chlorid (B. 72, 443 [1939]) dargestellt; hellgelbe Prismen aus 30 Tln. Alkohol vom Schmp. 192°.

³⁶⁾ Chlorid: v. Walther u. Weinhausen, Fußn. 27), S. 56.

³⁷⁾ Chlorid: v. Walther u. Weinhausen, Fußn. 27), S. 55.

Beim Schütteln der mit $2n\text{Na}_2\text{CO}_3$ oder $2n\text{NaOH}$ versetzten Lösung mit Chloroform wird dieses blaßgelb. Kaum löslich in kaltem Aceton.

Pikrylchlorid-Reaktion¹⁵⁾ langsam uncharakteristisch braun, später rot.

Das in Wasser wenig lösliche Nitrat bildet Rhomboeder vom Schmp. 193–194° unt. Zers. und Aufschäumen (Chinolingeruch), das Pikrat aus 1000 Tln. Wasser schmale, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 178–180°.

m-Nitro-benzyl-chinolinium-ferrocyanid: Durch Zusammengeben von 1.4 g Bromid in 40 ccm ausgekochtem Wasser mit 1.6 g Kaliumferrocyanid in 10 ccm ausgekochtem Wasser bei 40°. Beim Abkühlen kommen langsam tiefblaue, violettstichige, domatische Prismen; Ausb. 0.7 g. Sintert beim Erhitzen zunehmend zusammen, ohne bis 280° zu schmelzen. In kaltem Anilin mit grüner Farbe löslich. Verlust bei 80° in 1 Stde. 6.4%, dabei Grünfärbung; weiterhin langsam Verlust unter beginnender Zersetzung; ber. für $8\text{H}_2\text{O}$ 10.17% ($7\text{H}_2\text{O}$: 9%).

$[\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{N}_8] \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ (1417.2) Ber. C 59.32 H 4.83 N 13.84 O 18.06

Gef. C 59.64 H 4.73 N 13.64 O 17.60

(lufttrocken).

m-Nitro-benzyl-chinolinium-dihydrogen-ferrocyanid: Darstellung aus 0.55 g Bromid in 20 ccm Wasser + 6 ccm $n\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ mit 0.75 g Kaliumferrocyanid in 5 ccm Wasser; Ausb. 0.48 g würfelnähnliche, zu Warzen verwachsene, orangerote Krystalle. Bei 180° schwarz gesintert, bei 350° noch nicht geschmolzen; Verlust bis 65° 2.1%, die an der Luft wieder aufgenommen werden.

$[\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4] \cdot \text{H}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O}$ (762.5) Ber. C 59.80 H 3.99 N 13.88

Gef. C 60.06 H 4.12 N 13.50 (lufttrocken).

Trotz der fast gleichen Darstellung wie bei der *p*-Nitro-benzyl-Verbindung ist also hier nicht das einfach saure, sondern das zweifach saure Salz entstanden. Der gleiche Unterschied wurde bei den *m*- gegenüber den *p*-Nitro-benzyl-pyridinium-Salzen festgestellt.

p-Nitro-benzyl-isochinoliniumbromid: Man läßt 20 g *p*-Nitro-benzylbromid in 130 ccm Aceton mit 13.5 ccm frisch dest. Isochinolin über Nacht stehen, nutsch ab und erhitzt die Mutterlauge 1–2 Stdn. unter Rückfluß; Ausb. fast theoretisch (ein Teil kristallisiert gelegentlich als Dihydrat). Aus 3–5 Tln. verd. Alkohol verfilzte Nadeln des Dihydrats. Wenig löslich in kaltem Alkohol, kaum löslich in kaltem Aceton, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol + Aceton; löslich in warmem Chloroform. Verlust des Dihydrats bei 80° in 2 Stdn. 9.2%; ber. für $2\text{H}_2\text{O}$: 9.4%.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2] \cdot \text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$ (381.2) Ber. C 50.40 H 4.49

Gef. C 50.42 H 4.69 (lufttrocken).

Schmp. der getrockneten Substanz 199–200.5°; Geschmack intensiv bitter. Bräunt sich im Tageslicht oberflächlich langsam. Mit $2n\text{K}_2\text{CO}_3$ langsam zunehmend gelbe Trübung, die sich in Chloroform tiefgelb löst; mit $n\text{KOH}$ gelbe Fällung, die allmählich dunkler wird.

Pikrylchlorid-Reaktion¹⁵⁾ mit $n\text{NaOH}$ (nach längerem Schütteln auch mit $2n\text{K}_2\text{CO}_3$) tiefblau, bald violett, später rot.

Pikrat: Gekrümmte Nadeln aus 700 Tln. Wasser; aus 70 Tln. 50-proz. Alkohol lange Prismen vom Schmp. 142°. Kein Verlust beim Erwärmen.

Perchlorat: Prismen aus 330 Tln. heißem Wasser, die bei 20° etwa 1 : 2000 löslich sind; Schmp. 205–206°.

Das Sulfat bildet lange, kalt wenig lösliche Nadeln vom Schmp. um 110°; kein Verlust bei 60°.

Das Nitrat ist noch schwerer löslich als das der entsprechenden Chinolinium-Verbindung; es bildet zuerst verfilzte Nadeln, die schnell in derbe Polyeder vom Schmp. 174.5° übergehen (Gasentwicklung, orange Schmelze). Allgemein erweisen sich die Nitrobenzyl-chinolinium- und isochinolinium-nitrate als recht schwer löslich in kaltem Wasser. Mit Nitroprussidnatrium erfolgt auch aus verd. Lösung eine weißliche Fällung. Natriumhexanitro-kobaltiat bewirkt einen wenig löslichen, gelben Niederschlag; besser kristallisieren hier und bei ähnlichen Salzen die ebenfalls gelben Niederschläge mit „Erdmannschem Salz“ (Ammonium-tetranitro-diammin-kobaltiat).

Das sehr wenig lösliche Bichromat bildet kurze Nadeln. Mit Kaliumpermanganat wird kein Permanganat erhalten, sondern es erfolgt schon in kalter, neutraler Lösung alsbald Oxydation.

Peroxydisulfat: Nadeln und nadeldünne Blättchen vom Schmp. über 200° (Zers.).

p-Nitro-benzyl-isochinolinium-ferrocyanid (I): 2 g Bromid in 40 ccm frisch ausgekochtem Wasser, mit Benzol überschiebt, versetzt man bei 45° mit der Lösung von 3 g Kaliumferrocyanid in 20 ccm ausgekochtem Wasser. Man kühlt rasch, läßt kurze Zeit bei 0° stehen, saugt ab und deckt mit ausgekochtem Wasser, zuletzt mit Alkohol: 1.8 g rhombische, permanganatfarbene, in der Durchsicht amethystfarbene Schildchen; sie sintern ab 143° und sind bei 260° noch nicht geschmolzen. Verlust bei 100° 7.5%, dabei Graugrünfärbung; ber. für 6 H₂O 7.8%. An der Luft in 30 Stdn. fast vollständige Wiederaufnahme, dabei Violettgraufärbung.

[C₁₄H₁₂O₈N₈]·Fe(CN)₆ + 6 H₂O (1381.2) Ber. C 60.87 H 4.67 Fe 4.04

Gef. C 61.00 H 4.77 Fe 3.87 (lufttrocken).

Die Substanz ist aus 20 Thn. Wasser, sowie aus Ammoniakwasser umkrystallisierbar. Durch Rückkochen mit Alkohol geht sie in einigen Minuten in schmale, gelbe Krystalle des Ferricyanids über. In kaltem Anilin ist sie mit grüner Farbe löslich.

p-Nitro-benzyl-monohydrogen-isochinolinium-ferrocyanid: Aus 0.6 g Bromid in 10 ccm Wasser + 3 ccm *n*-CH₃·CO₂H mit 1 g Kaliumferrocyanid in 5 ccm Wasser bildet sich ein rotes Harz, das alsbald zu rotbraunen Stäbchen krystallisiert. Ausb. nach Stehenlassen bei 0° und Decken mit Wasser, dann mit Alkohol 0.55 g. Ist bei 170° unter Schwärzung gesintert, aber bei 350° noch nicht geschmolzen. Verlust bei 20–65° 4.5%, dabei schwarzbraun (ber. für 4 H₂O 6.66%); das abgegebene Wasser wird an der Luft unter Aufhellen der Farbe wieder aufgenommen. Beim Trocknen wird also 1 H₂O festgehalten.

[C₁₄H₁₃O₈N₈]H·Fe(CN)₆ + 4 H₂O (1080.9) Ber. C 59.99 H 4.44 N 15.54

Gef. C 59.90 H 4.83 N 15.05 (lufttrocken).

Entwickelt mit Natriumhydrogencarbonat träge Kohlendioxyd und liefert die amethystfarbenen, sechsseitigen Schildchen des neutralen Ferrocyanids, daneben wenig schmale, gelbe Prismen.

m-Nitro-benzyl-isochinoliniumbromid: Bildet sich in quantitativer Ausbeute aus den Komponenten in Aceton bei 20° in 7 Tagen. Aus Wasser oder aus 30 Thn. Alkohol 6-seitige, domatische Tafeln vom Schmp. 222°; kaum Verlust bei 60°.

[C₁₆H₁₃O₂N₂]·Br (345.2) Ber. C 55.67 H 3.80 N 8.11

Gef. C 55.33 H 3.66 N 7.85 (lufttrocken).

Wenig löslich in kaltem Chloroform. Beim Schütteln mit Natriumcarbonat-Lösung und Chloroform wird dieses gelb. Mit Alkali entsteht eine gelbliche Fällung, die in Chloroform hellgelb löslich ist.

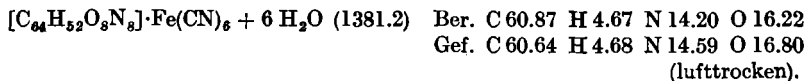
Pikrylchlorid-Reaktion¹⁵⁾ zunehmend tiefbraun. Natriumsulfid-Lösung ruft eine sehr wenig lösliche, orangefarbene Fällung hervor, ebenso bei der entsprechenden *p*-Nitro-Verbindung.

Das sehr wenig lösliche Nitrat bildet klare Rhomboeder vom Schmp. 200.5° unter Aufschäumen. Das Pikrat bildet aus etwa 1700 Thn. Wasser gelbe Nadeln vom Schmp. 145–146°. Kein Verlust beim Erwärmen.

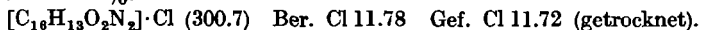
Acetat-Uranylacetat-Doppelsalz: Dieses ist durch erhebliche Schwerlöslichkeit ausgezeichnet; es bildet blaßgelbe, prismatische Nadeln, die bei 223–224° (Zers.) schmelzen.

m-Nitro-benzyl-isochinolinium-ferrocyanid: Entsteht aus dem Bromid mit mindestens 3 Gew.-Thn. Kaliumferrocyanid bei 60° unter Benzol. Man kühlt sogleich nach Zugabe und erhält 7.3 g aus 10 g Bromid. Schiefe, sechsseitige, blauviolette Tafeln, in der Durchsicht violett; in Anilin dunkelgrün löslich, mit Äther dann gelbe Blättchen, wohl des Ferricyanids. Aus der Mutterlauge erhält man durch Füllen des sauren Ferrocyanids und Behandeln dieses mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung noch 2.7 g. Schmp. 148° unter Aufblähen. Verlust bei 100° langsam 7.2%; ber. für 6 H₂O 7.8%. Die getrock-

nete Substanz ist schmutzig grünblau; sie nimmt an der Luft die 6 Mol. Wasser wieder auf.



o-Nitro-benzyl-isochinoliniumchlorid³⁸⁾ ist durch langes Stehenlassen der Komponenten in Aceton in guter Ausbeute zu erhalten; derbe Prismen aus 4–5 Tln. Alkohol + etwas Äther vom Schmp. 140–141°. Sehr leicht löslich in Wasser; Verlust beim Erwärmen 3.6%.



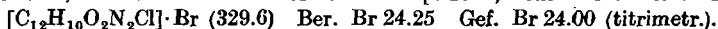
Perchlorat: Aus 50 Tln. Wasser quadratische Blättchen vom Schmp. 178–179°.

Pikrylchlorid-Reaktion¹⁵⁾ sehr langsam schmutzig-violett, später tiefrot.

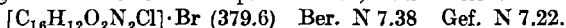
Pikrat: Aus 850 Tln. heißem Wasser verwachsene Blättchen vom Schmp. 136.5°.

Das entsprechende Chinoliniumchlorid³⁹⁾ bildet sich nur äußerst langsam, offenbar infolge sterischer Hinderung.

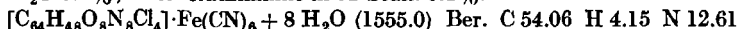
4-Chlor-2-nitro-benzyl-pyridiniumbromid: Aus 4-Chlor-2-nitro-toluol wird durch Bromieren bei 145° in der Druckflasche das entsprechende Benzylbromid neben reichlich Chlor-nitro-dibrom-anthranilsäure erhalten; besser dürfte es aus *p*-Chlor-benzylbromid durch Nitrieren entstehen⁴⁰⁾. Die Umsetzung mit Pyridin ergibt das Pyridiniumsalz; Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 197°; kein Verlust beim Erwärmen.



4-Chlor-2-nitro-benzyl-isochinoliniumbromid wird aus den Komponenten in Aceton in guter Ausbeute erhalten; bildet aus 4–5 Tln. Wasser oder aus viel Alkohol schmale, 6-seitige Blättchen vom Schmp. 218–219°; kaum Verlust beim Erwärmen.



4-Chlor-2-nitro-benzyl-isochinolinium-ferrocyanid: 1 g Bromid in 25 ccm heißem Wasser versetzt man unter Benzol mit 1 g Kaliumferrocyanid in 4 ccm Wasser; es fallen tiefviolette, schiefe, 6-seitige Schildchen, die mit Wasser gedeckt werden. „Strich“ hellviolett; Schmp. 80°. Verlust in 66 Stdn. bei 20° 9.1%, dabei Grünfärbung, ber. für 8 H₂O 9.2%; Wiederaufnahme in 32 Stdn. 9.1%.



Gef. C 54.10 H 4.28 N 12.75 (lufttrocken).

Die feuchte Substanz bildet mit Alkohol zunächst eine wohl kolloidale, violette Lösung. Das saure Ferrocyanid ist normal gelb.

Cinnamyl-pyridinium-ferrocyanid: 1 g Chlorid⁴¹⁾ in 10 ccm warmem Wasser versetzt man mit 1 g Kaliumferrocyanid in 10 ccm Wasser + 6 ccm *n*HCl; die hellgelbe, auf Ton getrocknete Fällung wird mit 0.5 g Natriumhydrogencarbonat in 5 ccm Wasser digeriert. Nach 2 Stdn. bei 0° saugt man 0.32 g granatrote, in der Durchsicht fleischrote, 4- u. 6-seitige Tafeln ab. Schmp. aus sehr wenig Wasser 148–149° (Zers.); kein Verlust.



Gef. C 66.46 H 6.47 N 13.30 (Rohprod.).

Phenacyl-pyridinium-nickelcyanid: Entsteht aus dem Bromid mit einer Lösung aus Nickelsulfat + überschüss. Kaliumcyanid. Die zuerst tiefgelbe Fällung kristalli-

³⁸⁾ H. Schmeiss, Dissertat. Berlin 1939, S. 32.

³⁹⁾ v. Walther u. Weinhausen (s. Fußn. ²⁷⁾, S. 54) beschrieben das Bichromat und das HgCl₂-Doppelsalz. Auch 2,4-Dinitro-benzylchlorid setzt sich mit Chinolin nicht oder kaum um (Schmeiss, Fußn. ³⁸⁾).

⁴⁰⁾ C. Friedländer u. R. Cohn, Monatsh. Chem. **23**, 545 [1902].

⁴¹⁾ A. Klages u. K. Klenk, B. **39**, 2553 [1906].

siert zu weißen, kurzen, gekrümmten Nadeln. Bis 50° kaum Verlust; Schmp. 238° (Zers.), um 220° gelb werdend.

$[C_{22}H_{24}O_2N_2] \cdot Ni(CN)_4$ (559.2) Ber. C 64.43 H 4.30 N 15.03 O 5.72
Gef. C 64.09 H 4.35 N 14.90 O 6.00.

p-Nitro-benzyl-pyridinium-kupfercyanid, entsprechend der eben beschriebenen Verbindung dargestellt, bildet tiefgelbe Nadeln; aus viel Wasser 6-seitige Blättchen. Wird kurz vor 140° allmählich schwarzbraun, schmilzt um 240° (Zers.). Verlust bei 60° etwa 5%; ber. für 1 H₂O 5.16%.

$[C_{12}H_{11}O_2N_2] \cdot Cu(CN)_2$ (330.8) Ber. C 50.82 H 3.35 N 16.93 O 9.68
Gef. C 50.75 H 3.56 N 16.95 O 9.01.

9. Fritz Kröhnke: Über das Methylen-bis-pyridiniumbromid (I. Mitteil. über Bis-pyridinium-Salze).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen und aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden.]

(Eingegangen am 29. August 1949.)

Die Erwartung, im Methylen-bis-pyridiniumbromid mit der Gruppierung $:N \cdot CH_2 \cdot N:$ eine Verbindung mit besonders reaktionsfähiger Methylengruppe anzutreffen, bestätigte sich nicht. Seine Chemie wird wesentlich beherrscht von der leichten Spaltbarkeit in 2 Mol. Pyridin und in Formaldehyd in alkalischer Lösung. In anderen Fällen reagiert das Salz so, wie es ein wasserlösliches Methylbromid tun würde, was am Verhalten des Xanthogenats gezeigt wird. Auch die an sich glatte Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin und Natriumcyanid beweist nicht eigentlich ein reaktionsfähiges Methylen; ihr komplizierter Verlauf auf zwei verschiedenen Reaktionswegen konnte weitgehend aufgeklärt werden, wobei ein interessantes, durch „Cyanolyse“ entstandenes Aufspaltungsprodukt des Pyridins isoliert wurde.

Im Verlauf unserer Arbeiten über Pyridiniumsalze¹⁾ sind wir öfter solchen mit zwei Pyridinium-Resten im Molekül begegnet. Ihre Eigenschaften liegen teilweise im Rahmen des zu Erwartenden und bisher Festgestellten, weichen aber in manchem bemerkenswert davon ab, so daß eine Schilderung einzelner Vertreter gerechtfertigt erscheint.

Zahlreiche Arbeiten seit 1933¹⁾ haben gezeigt, daß der Pyridinium-Rest auflockernd auf die H-Atome einer mit dem Pyridinium-Stickstoff unmittelbar verbundenen Methylengruppe einwirkt. In dem früher²⁾ nur kurz gekennzeichneten Methylen-bis-pyridiniumbromid, $[C_5H_5N^+ \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5] Br_2$ (I), in dem zwei Pyridinium-Reste an die Methylengruppe angrenzen, war ein besonders reaktionsfähiges Methylen anzunehmen.

Was die Darstellung des Methylen-bis-pyridiniumbromids anbelangt, so ist seine große Bildungsneigung schon in einer früheren Arbeit hervorgehoben worden²⁾. Die bisher beste, im Versuchsteil ausführlich beschriebene Darstellungsmethode ist die aus ω,ω -Dibrom-acetophenon mit Pyridin in Alkohol, welche eine Ausbeute von 72% d. Th., bez. auf Acetophenon, ergibt.

¹⁾ F. Kröhnke u. Mitarbb., B. seit 1933. ²⁾ F. Kröhnke, B. 66, 1387, 1391 [1933]