

103. Oscar Bernheimer: Ueber organische Ferrocyanverbindungen.

[Der Kais. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 6. Februar 1879.]
(Eingegangen am 4. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ammoniumbasen wurden in der letzten Zeit von Barth¹⁾ und von E. Fischer²⁾ dargestellt.

Ersterer erhielt durch Absättigen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit einer Lösung von Tetramethylammoniumhydrat eine dem gelben Blutlaugensalz analoge Verbindung, in welcher Kalium durch die Gruppe $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ ersetzt ist, während Fischer durch Fällung stark saurer Lösungen der Basen mit Ferrocyankalium zu sauren Ferrocyaniden gelangte.

Es schien mir von Interesse, die Reihe dieser Verbindungen durch die Darstellung der entsprechenden Ferricyanide zu vervollständigen und es gelang mir auch, sowohl das Tetramethyl- als auch das Tetraäthylammonium in das Molekül des rothen Blutlaugensalzes an Stelle des Kaliums einzuführen.

Die Herstellung der Salze nach der von Barth in Anwendung gebrachten Methode lieferte, der Zersetzlichkeit der Ferricyanwasserstoffsäure halber, ein negatives Resultat. Das Verfahren, nach welchem es leicht gelingt, diese Körper darzustellen, besteht darin, dass man das Ferricyansilber mit den entsprechenden Jodiden der Ammoniumbasen umsetzt.

I. Tetramethylammoniumferricyanid.

Wiederholt umkrystallisirtes rothes Blutlaugensalz wird mit einer vollkommen neutralen Silbernitratlösung gefällt, der gut ausgewaschene, orange rothe Niederschlag noch feucht in einen Kolben gebracht und mit der entsprechenden Menge einer kalt gesättigten Lösung von Tetramethylammoniumjodid unter fortwährendem Schütteln des Kolbens tropfenweise versetzt.

Der Austausch des Silbers durch das Tetramethylammonium erfolgt sofort und man hat an dem Verblässen der rothen Farbe das sicherste Kriterium für die fortschreitende Umwandlung. Um einen Ueberschuss des Ammoniumsalzes zu vermeiden, hört man mit der Hinzugabe desselben auf, bevor noch alles Ferricyansilber verbraucht ist.

Die lichtgelbe Lösung filtrirt man sogleich vom gebildeten Jodsilber und dampft dieselbe, da sie sich schon auf dem Wasserbade

¹⁾ Wiener Akad. Berichte Band 72. Octoberheft.

²⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. Band 190. Seite 184.

unter Entwicklung von Blausäure theilweise zersetzt, unter einer Glocke über Schwefelsäure im luftleeren Raume ab.

Bei hinreichender Concentration scheiden sich zarte, gelbe, glänzende Blättchen aus, die die Flüssigkeit bald breiig erfüllen. Wenn sich dieselben nicht mehr vermehren, trennt man durch Absaugen mittelst der Bunsen'schen Pumpe die Krystalle von der Mutterlauge, aus welcher dann noch eine gewisse Menge der Verbindung in etwas weniger reinem Zustande gewonnen werden kann.

Nachdem die Krystalle unter dem Exsiccator getrocknet sind, erscheinen sie als kleine Täfelchen, die das Aussehen von quadratischen Prismen besitzen. Das Tetramethylammoniumferricyanid ist eine ziemlich zersetzliche, hygroskopische Substanz.

Zur Analyse verwendet man stets frisch bereitete Proben, welche über Schwefelsäure bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet wurden und dann noch 6 Moleküle Krystallwasser enthalten. — Bei 100° C. zersetzen sich auch die Krystalle, wie dies früher schon von ihren wässerigen Lösungen angegeben wurde, weshalb von einer directen Bestimmung des Krystallwassers abgesehen werden musste. Ich erhielt folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet für
			$((\text{CH}_3)_4\text{N})_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$
C	44.14	44.41	44.26
H	8.50	8.44	8.60
N	26.01	—	25.81
Fe	11.52	11.90	14.37.

Das Tetramethylammoniumeisencyanid ist in Wasser sehr leicht, in warmem Alkohol wenig, in kaltem Alkohol und Aether aber gar nicht löslich. Beim Erhitzen bräunt sich die Substanz, wird endlich schwarz und zersetzt sich unter Einwickelung von Gasen, welche den charakteristischen Geruch des Methylamins besitzen, total, ohne erst zu schmelzen.

Eine wässerige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, mit Eisenoxydulsalzen den bekannten, blauen Niederschlag. Schwefelsäure scheidet aus concentrirten Lösungen die Säure ab, welche jedoch sofort zersetzt wird.

II. Tetraäthylammoniumferricyanid.

Dieses Salz, auf analoge Weise, wie das vorher beschriebene dargestellt, ist von jenem weder durch Aussehen, noch durch Verhalten gegen Reagentien verschieden. Es ist eben so leicht zersetzlich und kann desshalb nur über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden, wobei es noch 8 Moleküle Krystallwasser zurückhält.

Die Analysen der so getrockneten Substanz ergaben:

	Gefunden		Berechnet für
			$((C_2H_3)_4N)_6Fe_2C_{12} + 8H_2O$
C	52.99	53.18	53.14
H	10.19	10.04	10.08
N	18.30	—	18.69
Fe	8.63	8.98	8.30.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

104. H. Weidel: Ueber das Berberin.

[Der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 23. Mai 1878¹⁾.]
(Eingegangen am 4. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren habe ich Oxydationsprodukte beschrieben, welche durch die Behandlung des Cinchonins²⁾ und Cinchonidins³⁾ mit Salpetersäure entstehen.

Das Interesse, welches diese neuen Verbindungen für sich in Anspruch nehmen, bestimmte mich, ähnliche Körper dieser Art aufzusuchen und noch andere Alkaloide in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen.

Ich habe zunächst das Verhalten des Berberins gegen Salpetersäure studirt, obschon nach Fleitmann⁴⁾ bei der Oxydation desselben ausser einer harzigen, gelben Substanz nur Oxalsäure zu gewärtigen war.

Ich konnte mich jedoch bald überzeugen, dass bei dieser Reaction keine Oxalsäure entsteht, vielmehr eine schön krystallisirende, stickstoffhaltige Säure gebildet wird, die ich Berberonsäure nennen und deren Darstellung, Eigenschaften u. s. w. ich im Nachstehenden beschreiben will.

Zur Gewinnung dieser Säure ist es am zweckmässigsten je 100 g des reinen Alkaloids⁵⁾ in einem grossen Kolben mit der acht- bis zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure zu übergiessen. Das

¹⁾ Die Veröffentlichung dieser Abhandlung in den Berichten verzögerte sich mehrere Monate, weil ich erst vor Kurzem meiner activen Dienstpflicht bei der bosnischen Occupationsarmee enthoben wurde.

²⁾ Ber. d. Akad. 69, 2 Abthl., Aprilheft.

³⁾ - - - 72, - - - Octoberheft.

⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 59, 160.

⁵⁾ Das verwendete Berberin gab folgende Zahlen:

		$C_{20}H_{17}NO_4$
C	71.40	71.64
H	5.26	5.04
N	4.26	4.18.