

492. Ad. Claus und E. A. Merck: Ueber die blausauren Salze organischer Basen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die einfachen cyanwasserstoffsaurer Salze organischer Basen sind bis jetzt noch nicht bekannt. Nur Platincyandoppelsalze finden sich für die verschiedenen Basen beschrieben, und in neuerer Zeit ist noch eine Anzahl ferrocyanwasserstoffsaurer Salze¹⁾ organischer Basen hinzugekommen.

Wir haben daher eine Reihe von Untersuchungen über die Darstellbarkeit der einfachen blausauren Salze organischer Basen angestellt. Und zwar haben wir zu diesem Zweck drei verschiedene Wege eingeschlagen: 1. Direkte Vereinigung von Blausäure mit den Basen; 2. Umsetzung von Quecksilbercyanid mit den jodwasserstoffsaurer Salzen, und 3. Umsetzung von Cyanbaryum mit den schwefelsaurer Salzen der organischen Basen: Nur der letztere Weg hat zu guten Resultaten geführt!

1. Die in Wasser unlöslichen, organischen Basen, wie Anilin, Toluidin, Chinin, Cinchonidin, Strychnin lösen sich in verdünnter, wässriger Cyanwasserstoffsäure leicht auf. Ist ein Ueberschuss der Säure vorhanden, so scheiden sich beim Stehen schon nach einigen Tagen schwarze Flocken ab. Bei genau äquivalenten Mengen der Säure und Base, oder wenn sich noch überschüssige Base ungelöst in der Flüssigkeit befindet, tritt dagegen selbst bei längerem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur keine derartige Zersetzung ein. Diese cyanwasserstoffsaurer Salze sind jedoch nicht in trockenem Zustande zu erhalten: sondern beim Eindampfen der Lösungen verflüchtigt sich die Cyanwasserstoffsäure und es bleiben die reinen Basen zurück, und ebensowenig kann durch freiwilliges Verdunstenlassen über Schwefelsäure oder Chlorcalcium ein günstigeres Resultat erzielt werden. — Schüttelt man die Lösungen von Anilin u. s. w. in Cyanwasserstoffsäure mit Aether, trennt die Flüssigkeiten und lässt die ätherischen Lösungen verdunsten, so hinterbleibt reines Anilin u. s. w., während die wässrigen Lösungen nur noch Cyanwasserstoffsäure enthalten. Obgleich also, wie sich hiernach ergibt, von Aether den blausauren Lösungen die Basen vollständig wieder entzogen werden, so muss dennoch angenommen werden, dass in allen Fällen die Säure mit der Base eine wirkliche Verbindung zu einem Salz eingegangen ist, und dass nicht etwa letztere nur mechanisch in ersterer gelöst sei; denn die Lösungen liefern auf Zusatz von Quecksilbercyanid Doppelsalze,

¹⁾ Barth, diese Berichte VIII, 1484. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 180, 194.

von denen besonders die Verbindung von Quecksilbercyanid mit cyanwasserstoffsäurem Anilin näher untersucht wurde. Dasselbe bildet, aus Aether krystallisirt, beinahe rein weisse, tafelförmige Krystalle, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, beim Liegen an der Luft aber bald Zersetzung erleiden, indem sich Cyanwasserstoffsäure verflüchtigt und Cyanquecksilber und reines Anilin zurückbleiben.

Die Krystalle enthalten kein Wasser und schmelzen bei 88° C. (uncorrigirt).

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_5NH_2HCN + Hg(CN)_2$, für welche sich 53.76 pCt. Quecksilber berechnen.

0.5244 g Substanz gaben 0.3265 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.2814 g Quecksilber oder 53.66 pCt. Quecksilber.

Uebrigens haben wir dasselbe Doppelsalz auch aus Lösungen von cyanwasserstoffsäurem Anilin¹⁾ dargestellt, welche durch doppelte Umsetzung aus Anilinsulfat und Cyanbaryum gewonnen waren. Man erhält es so leicht aus der wässrigen Lösung direkt rein in glänzenden, nadelförmigen Krystallen.

Die quaternären Ammoniumbasen bilden mit verdünnter, wässriger Cyanwasserstoffsäure direkt Salze und diese können auch aus diesen Lösungen in fester Form rein erhalten werden.

Doch werden auf diesem Wege keine guten Ausbeuten erzielt, da besonders die quaternären Alkaloïdderivate schon beim Stehen unter der Luftpumpe anfangen sich zu zersetzen und deshalb wurde die Darstellung auch dieser cyanwasserstoffsäuren Salze auf dem Wege der doppelten Umsetzung versucht.

2. Bei dem Versuch, das Cynntetramethylammonium aus Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid durch doppelte Umsetzung zu gewinnen, erhält man Doppelsalze: und zwar zunächst, wie sich nicht verkennen lässt, ein Gemisch von zweien: nämlich ein leichter lösliches, weisses, und ein fast nur im kochenden Wasser lösliches, gelbes Salz.

Die Gewinnung des weissen Salzes in reinem Zustande ist schwer, da sich immer wieder, besonders wenn die Lösung einige Tage steht, gelbes Salz neu bildet, so dass das reine weisse Salz nur durch rasches Abfiltriren der sich zuerst aus der eben erkaltenden Lösung abscheidenden Krystallisation gewonnen werden kann. Aus der Mutterlange krystallisirt dann gelbes Salz und dieses scheidet aus seiner Lösung in kochendem Wasser auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure unter Abgabe von Cyanwasserstoffsäure sofort rothes Quecksilberjodid aus, während das frisch bereitete weisse Salz

¹⁾ Auch das so dargestellte Salz konnte selbstverständlich nicht in fester Form isolirt werden.

diese Reaktion direkt nicht zeigt. Aber nach scharfem Trocknen, oder nach mehrtägigem Stehen, wie auch nach längerem Kochen der wässrigen Lösung ist dasselbe in die gelbe Verbindung übergegangen und zeigt nun auch die Jodquecksilberreaktion. Chlorwasserstoffsäure dagegen bewirkt keine Fällung und ebenso wenig erzeugt Kochen mit Kalilauge einen Niederschlag; Schwefelwasserstoff fällt alles Quecksilber als Quecksilbersulfid.

Die Analysen haben ergeben, dass beide Salze dieselbe quantitative Zusammensetzung haben und durch Zusammentritt gleicher Moleküle Tetramethylammoniumjodid und Cyanquecksilber entstanden sind. Ihre Verschiedenheit kann also nur durch die verschiedene Anordnung der Bestandtheile im Molekül bedingt sein.

Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dass das weisse Salz nach längerem Erhitzen auf 200° C. vollständig in das gelbe übergeführt wird. Schliesst man die berechneten Mengen von Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid mit Wasser in eine Röhre ein und erhitzt zwei Stunden lang auf 200° C., so entsteht nur das gelbe Salz in schön ausgebildeten Krystallen.

Die Salze enthalten kein Krystallwasser.

Das weisse Salz entspricht offenbar der Struktur $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{J} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$, es enthält also noch alles Quecksilber an Cyan gebunden und scheidet deshalb auch auf Zusatz von Salpetersäure nicht Jodquecksilber ab; bei dem Uebergang des weissen Salzes in das gelbe aber findet Umlagerung des Jodatoms mit einem Cyanrest statt und dem gelben Salz kommt also die Struktur $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{CN} \cdot \text{Hg} \cdot \text{J} \cdot \text{CN}$ zu. Und damit stimmt nun auch auf das trefflichste die Thatsache überein, dass aus diesem Salz auf Zusatz von Salpetersäure sofort die Hälfte des Quecksilbergehaltes als Jodid ausfällt.

1. Gelbes Salz.

0.5235 g Substanz gaben 0.266 g HgS oder 0.2293 g Quecksilber, entsprechend 43.8 pCt. Quecksilber.

0.5809 g Substanz gaben 0.2879 g HgJ_2 , entsprechend 49.6 pCt. HgJ_2 , also 21.8 pCt. Quecksilber als HgJ_2 .

0.3926 g Substanz gaben 0.21625 g Kohlensäure oder 0.058977 g Kohlenstoff, entsprechend 15.4 pCt. Kohlenstoff.

2. Weisses Blech.

0.5123 g Substanz gaben 0.2595 g HgS oder 0.2237 g Quecksilber, entsprechend 43.7 pCt. Quecksilber.

0.42125 g Substanz gaben 0.2363 g Kohlensäure, entsprechend 15.5 pCt. Kohlenstoff.

Berechnet		Gefunden.
für $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{Hg} \cdot \text{J} \cdot (\text{CN})_2$		Gelbes Salz
C	15.8	15.4 pCt.
Hg	44.0	43.8 »
HgJ ₂	50.1	49.6 »
		Weisses Salz
C	15.8	15.5 pCt.
Hg	44.0	43.7 »

Entsprechende Verbindungen des Cyanquecksilbers mit Jodkalium und Jodammonium sind schon lange bekannt (Ann. Chem. Pharm. 29, 325) und ebenso ist für dieselben die Thatsache (l. c.) nachgewiesen, dass sie mit Säuren Jodquecksilber abscheiden; Geuther hat zuerst für diese Verbindungen die Annahme gemacht, dass in ihnen nicht mehr das Jod mit dem Alkalimetall verbunden sei, sondern dass ein Austausch des Jodatoms mit einem Cyanrest stattgefunden habe; er giebt der Kaliumverbindung nach der damaligen Schreibweise (Ann. Chem. Pharm. 106, 241) die Formel $\text{HgCy} \cdot \text{HgJ} \cdot \text{KCy}$. Wir haben nun versucht, ob es nicht gelinge, auch aus Jodkalium und Cyanquecksilber, analog den vorstehend beschriebenen Beobachtungen über die Tetramethylammoniumdoppelsalze, die beiden Doppelsalze $\text{KJ} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ und $\text{KCN} \cdot \text{Hg} \cdot \text{J} \cdot \text{CN}$ zu erhalten, allein mit absolut negativem Erfolg, es entsteht immer gleich, man mag verfahren wie man will, das eine Salz, welches mit Säuren sofort Jodquecksilber abscheidet — der Umtausch des Jodatomes mit einer Cyangruppe des Quecksilbers, der für Jodtetramethylammonium erst nach einiger Zeit oder beim Erhitzen eintritt, erfolgt demnach für Jodkalium sofort und ist nicht zu vermeiden. Quecksilbercyanid geht mit Jodäthylchinin, Jodäthylcinchonidin und Jodäthylstrychnin in gleicher Weise, wie mit Jodtetramethylammonium, leicht Verbindungen ein; allein die Verhältnisse scheinen bei diesen Alkaloiden nicht so einfacher Natur zu sein, und daher konnten die Quecksilberdoppelsalze bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten werden.

Durch Zusammengiessen der heissen gesättigten Lösung einer der genannten Alkaloidjodäthylverbindungen mit concentrirter Lösung von Cyanquecksilber erhält man weisse, krystallinische Abscheidungen, welche nur in viel kochendem Wasser löslich sind, etwas leichter von Alkohol gelöst werden. Kocht man diese wässrigen Lösungen einige Zeit, oder erhitzt man beide Componenten mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100°C ., so werden gelbge-

färbte, meist schmierige Substanzen abgeschieden, die in Wasser ganz unlöslich sind und nur von kochendem Alkohol aufgenommen werden, aus welchem sie sich nach dem Erkalten wieder als Schmierien abscheiden, die erst nach längerem Stehen anfangen krystallinisch zu erstarren.

Es scheint hier unzweifelhaft derselbe Vorgang, Umlagerung der Cyanidgruppe mit dem Jodatom, wie bei dem Doppelsalz des Jodtetramethylammoniums mit Quecksilbercyanid vorzuliegen: Durch concentrirte Salpetersäure wird aus den gelben Substanzen Quecksilberjodid ausgeschieden, aber sofort wieder gelöst; durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure dagegen werden aus beiden Salzen unter Bildung geringer Mengen von Cyanwasserstoffsäure gelbe bis braune Schmierien abgeschieden.

Wie aus den Quecksilberbestimmungen, die Hr. Merck in reichlicher Menge ausgeführt hat, hervorgeht, treten die Jodäthylverbindungen der genannten Alkaloide nicht leicht in dem Verhältniss von einem Molekül zu einem Molekül mit Cyanquecksilber zusammen, sondern es entstehen zuerst Verbindungen, in denen zwei Moleküle der Jodide mit einem Molekül Cyanquecksilber vereinigt sind, und erst nach und nach gehen diese Verbindungen, entweder unter Aufnahme von Cyanquecksilber, oder unter Ausscheidung des Jodids in Doppelsalze von der Formel $\text{Alk} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ über. Wir haben bis jetzt, ehe diese Erfahrung gemacht war, immer so gearbeitet, dass Jodidlösung und Cyanquecksilberlösung in solchem Verhältniss gemischt wurde, dass gleiche Moleküle in der Mischung enthalten waren, und die Analysen der so aus Chinin-, Strychnin- und Cinchonidinäthyljodid erhaltenen Doppelverbindungen ergaben Quecksilbermengen, die von 16—28 pCt. Quecksilber schwankten, Grenzzahlen, welche den Formeln $(\text{Alk} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ einerseits und $\text{Alk} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ andererseits nahezu entsprechen.

3. Für die Darstellung der cyanwasserstoffsäuren Salze der quaternären Basen durch doppelte Umsetzung ihrer schwefelsauren Salze mit Cyanbaryum werden aus den quaternären Ammoniumjodiden zunächst die Ammoniumhydroxyde mit Silberoxyd dargestellt, diese mit Schwefelsäure neutralisirt, und diese neutralen Lösungen mit der berechneten Menge Cyanbaryumlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wird abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die Ausbeute ist im Allgemeinen gut, besonders wenn man zu starkes Concentriren in der Wärme vermeidet; die erhaltenen Salze sind an der Luft leicht zerfliesslich und scheiden beim Hinzukommen von Säuren, selbst schon von Kohlensäure, unter Bildung der entsprechenden Salze Cyanwasserstoffsäure aus.

Cyantetramethylammonium.¹⁾

Dampft man die nach der oben gegebenen Vorschrift aus Tetramethylammoniumjodid und Cyanbaryum erhaltene Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut ab, so scheiden sich in der Kälte blättrige, durchsichtige Krystalle aus, die an der Saugpumpe rasch abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen werden. Die abfiltrirte Mutterlauge kann dann wieder abgedampft werden und liefert von Neuem die gleichen Krystalle. Bei zu starker Concentration scheidet sich das Cyantetramethylammonium in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers aus. Die so erhaltene, meist etwas gelb gefärbte Masse wird in Alkohol, dem wenig Wasser zugesetzt ist, unter Erwärmen aufgelöst und zum Krystallisiren gebracht. Man erhält so schön ausgebildete blättrige, wasserhelle Krystalle, die im Exsiccator, oder auch bei Anwendung von Wärme getrocknet werden. Sie müssen in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie sonst sehr rasch zerfließen. Durch Säuren, auch durch Kohlensäure wird aus ihnen Cyanwasserstoffsäure abgeschieden. Von gewöhnlicher Kalilauge wird das Cyantetramethylammonium bei 100° C. überhaupt noch nicht angegriffen und erst nach längerem Erhitzen mit concentrirter Lauge auf dem Wasserbade ist ein Geruch nach Trimethylamin wahrzunehmen. Rascher geht die Zersetzung, ähnlich wie bei dem Tetramethylammoniumjodid, durch Schmelzen mit Kalihydrat bei 250–300° C. vor sich. Durch Einschliessen mit Wasser in Röhren und Erhitzen derselben auf höhere Temperatur konnte nur eine geringe Zersetzung bewirkt werden.

Die Krystalle des Tetramethylammoniumcyanids enthalten kein Wasser, sind sehr leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.3425 g Substanz gaben 0.7509 g Kohlensäure, entsprechend 0.2048 g Kohlenstoff oder 59.8 pCt. Kohlenstoff und 0.368 g Wasser, entsprechend 0.04144 g Wasserstoff oder 12.1 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{CN}$	Gefunden
C	60	59.8 pCt.
H	12	12.1 »

Das Verhalten des Cyantetramethylammoniums beim Erhitzen fanden wir etwas abweichend von den Angaben Thompson's. Die

¹⁾ Diese Verbindung ist im letzten Heft dieser Berichte, pag. 2338, von C. M. Thompson beschrieben, jedoch nicht in reinem, zur Analyse geeignetem Zustand erhalten, und deshalb auch nicht analysirt worden. Ich möchte dazu bemerken, dass Hr. Merck in seiner bereits im vorigen März der hiesigen philosophischen Facultät eingereichten Dissertation die folgenden Angaben über diese Cyanverbindung niedergelegt hatte.

klaren Krystalle des Salzes werden bei etwa 150° C. undurchsichtig und blähen sich allmählich bedeutend auf; bei 215° C. tritt heftiges Decrepitiren ein, das aber bei gesteigerter Temperatur wieder aufhört. Bei fortwährend steigender Temperatur scheint die Masse zu schwinden, und ist bei 295° C. zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Erhält man die Temperatur längere Zeit auf 225 – 230° C., so kann man — so wie Thompson angiebt — die ganze Masse allmählich zum Verdunsten bringen, ohne dass sie schmilzt. Diese Verhältnisse sollen noch näher untersucht werden.

Cyanquecksilbercyanetetramethylammonium.

Mischt man die concentrirten Lösungen von Cyanquecksilber und Cyanetetramethylammonium, so schießen nach kurzer Zeit grosse, säulenförmige, weisse Krystalle an, die der Formel $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{CN} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ entsprechen.

Wird eine Lösung derselben mit Quecksilberjodid einige Zeit gekocht, so löst sich letzteres¹⁾ auf und aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich nun ein gelbes Salz ab, das dem oben beschriebenen Doppelsalze aus Jodtetramethylammonium und Cyanquecksilber entspricht; in Lösung hinterbleibt Cyanquecksilber.

Eine abgewogene Menge des Doppelsalzes wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure einige Zeit erwärmt und das Quecksilber mit HgS als Schwefelquecksilber gefällt.

0.5615 g Substanz gaben 0.36975 g HgS , entsprechend 56.7 pCt. Quecksilber.

Für die Formel $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{CN} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$

	Berechnet	Gefunden
Hg	56.8	56.7 pCt.

Das Doppelsalz schmilzt bei 275° C. (uncorrigirt), ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden.

Cyansilbercyanetetramethylammonium.¹⁾

In eine concentrirte Lösung von Cyanetetramethylammonium wird so lange frisch gefälltes Cyansilber eingetragen, als sich beim gelinden Erwärmen noch löst; nach Filtration des ungelösten Cyansilbers wird die Lösung bis zur Syrupdicke eingedampft und unter den Exsiccator gestellt, worin nach einiger Zeit wasserhelle, grosse, säulenförmige Krystalle anschliessen, die bei 208° C. (uncorrigirt) unter beginnender Zersetzung schmelzen. Aus einer Lösung derselben wird durch ver-

¹⁾ Auch diese Verbindung ist von C. M. Thompson (diese Berichte XVI, 2342) beschrieben.

dünnte Chlorwasserstoffsäure Cyansilber ausgefällt. Sie verhalten sich also ebenso wie Cyansilbercyankalium.

Die Silberbestimmung wurde durch Glühen einer abgewogenen Menge im Porzellantiegel vorgenommen, wobei reines Silber zurückblieb.

0.2435 g Substanz gaben 0.1127 g Silber, entsprechend 46.28 pCt. Silber.

Für die Formel $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{CN} \cdot \text{AgCN}$:

	Berechnet	Gefunden
Ag	46.1	46.28 pCt.

Cobaltidecyan tetramethylammonium.

Cobaltchlorürlösung wurde mit der äquivalenten Menge Cyankalium versetzt, der entstandene Niederschlag mit der Saugpumpe abfiltrirt und von dem ausgewaschenen Salz so lange in eine Lösung von Cyan tetramethylammonium eingetragen, bis sich eine neue Portion beim Erwärmen nicht mehr löste. Nach dem Filtriren bildet die Lösung eine dunkelbraune Flüssigkeit, deren Farbe beim Abdampfen unter Abscheidung brauner Flocken in's Grüne und später in's Gelbe übergeht. Die beinahe syrupdicke Lösung wird heiss filtrirt und scheidet nach dem Erkalten schmutzigrün bis gelb gefärbte, tafelförmige Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren hellgelb gefärbt, bei grösseren Mengen etwas in's Röthliche schimmernd, rein erhalten werden.

Das Salz verhält sich ähnlich wie das Cobaltidecyan kalium; aus der concentrirten Lösung wird durch starke Chlorwasserstoffsäure ein weisser Niederschlag von Cobaltidecyanwasserstoffsäure abgeschieden, der sich in Natronlauge wieder löst. Die Krystalle fangen im Exsiccator an zu verwittern und verlieren bei 110°C . alles Krystallwasser.

1 g lufttrockne Substanz verlor beim Erhitzen auf 110°C . 0.2158 g, entsprechend 21.58 pCt. Wasser.

0.687 g lufttrockene Substanz verloren bei 110°C 0.150 g, entsprechend 21.8 pCt. Wasser.

Es entspricht dieses einem Gehalt von 13 Molekülen Krystallwasser, denn die Formel $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_6\text{CO}_2(\text{CN})_{12} + 13\text{H}_2\text{O}$ verlangt 21.1 pCt. Wasser.

Eine abgewogene, bei 110°C . getrocknete Menge des reinen Salzes wurde im Reduktionstiegel geglüht und das zurückgebliebene Cobalt-oxyd im Wasserstoffstrom reducirt.

0.78415 g Substanz gaben 0.10785 g Co, entsprechend 13.7 pCt. Co.

Für die Formel $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_6\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$:

	Berechnet	Gefunden
Co	13.5	13.7 pCt.

Ferrocyan tetramethylammonium.

Von L. Barth¹⁾ ist dieses Salz beschrieben, das er durch Neutralisation von Tetramethylammoniumhydroxyd mit Ferrocyanwasserstoffsäure darstellte und dem er die Formel $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 13\text{H}_2\text{O}$ gab. Es war von Interesse, zu versuchen, aus Eisencyanür und Cyan tetramethylammonium dasselbe Salz darzustellen. In der That gelingt das auch verhältnissmässig leicht, nur ist es nicht möglich, das Salz vollständig frei von Kalium zu erhalten; denn bekanntlich oxydirt sich das Eisencyanür sehr rasch, und in Folge dessen darf dasselbe nicht lange mit Wasser ausgewaschen werden, so dass ihm immer noch Kalisalz anhängen bleibt. Das Doppelsalz aus Eisencyanür und Cyan tetramethylammonium, das aus solchem nicht ganz reinem Eisencyanür dargestellt war, krystallisirte sofort in schön gelbgefärbten Krystallen, ganz der Beschreibung von Barth entsprechend, allein dieselben enthielten Kalium, und dieses konnte trotz oft wiederholtem Umkrystallisiren nicht entfernt werden. Die Analysen haben daher kein genau stimmendes Resultat ergeben, aber nach den Reaktionen des Salzes kann doch kein Zweifel sein, dass dasselbe die gesuchte Verbindung ist.

Aus der concentrirten Lösung des erhaltenen Salzes wird durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure ein weisser, rasch sich bläuender Niederschlag, die Ferrocyanwasserstoffsäure, abgeschieden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Blausäure, während ein dunkelblauer Niederschlag entsteht.

Aus der Darstellung dieses Doppelsalzes geht unzweifelhaft hervor, dass das Tetramethylammoniumcyanid, was die Cyangruppe anbetrifft, in der That dem Cyan ammonium resp. dem Cyankalium vollständig analog aufzufassen ist.

Cyanäthyleinchonidin.

Jodäthyleinchonidin, nach der von Claus und H. Dannenbaum²⁾ angegebenen Methode dargestellt, wurde mit feuchtem Silberoxyd entjodet, das so erhaltene Cinchonidinäthylhydroxyd mit Schwefelsäure neutralisirt und dieses mit der genau berechneten Menge Cyanbaryumlösung versetzt. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung lässt sich anfänglich auf dem Wasserbade abdampfen; bei zunehmender Concentration jedoch tritt leicht Zersetzung ein, es scheidet sich das in Wasser unlösliche, äthylirte Cinchonidin in Form von kleinen Tropfen am Boden des Gefässes ab und die Lösung färbt sich braun.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1484.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2187.

Zur Verhütung dieser Zersetzung muss die Flüssigkeit von einer gewissen Concentration an der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen werden; nach und nach scheiden sich, selbst bei ganz vorsichtigem Arbeiten, immer etwas braungefärbte Krystalle aus. Nachdem alles Wasser verdunstet ist, nimmt man die Masse in etwas erwärmtem Alkohol auf, und setzt dieser Lösung so lange Aether zu, bis sie anfängt trübe zu werden. Nach einiger Zeit scheiden sich feine weisse Krystallnadeln aus, die man abfiltrirt, mit einem Gemische von Alkohol und Aether auswäscht, und unter dem Exsiccator trocknet. Erhält man die Krystalle das erstemal nicht rein weiss, so muss die Operation wiederholt werden.

Schon durch die Kohlensäure der Luft wird das Salz rasch zersetzt, und zerfließt durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft. Durch Säuren wird Blausäure entwickelt, und es entstehen die entsprechenden Aethylverbindungen des Cinchonidins; durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge wird das Salz in Cyankalium und äthylirtes Cinchonidin zerlegt. Das Cyanäthyleinchonidin ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether und Chloroform: die Krystalle enthalten kein Wasser, sie schmelzen unter Zersetzung bei 140° C.

0.3255 g Substanz gaben 0.7817 g Kohlensäure und 0.3076 g Wasser oder 0.2132 g Kohlenstoff und 0.3418 g Wasserstoff, entsprechend 65.5 pCt. Kohlenstoff und 10.5 pCt. Wasserstoff.

Für die Formel $C_{19}H_{22}N_2OC_2H_5CN$:

	Berechnet	Gefunden
C	65.8	65.5 pCt.
H	10.8	10.5 »

Cyanäthylchinin.

Für die Darstellung des Cyanäthylchinins wurde derselbe Weg eingeschlagen, wie bei Cyanäthyleinchonidin angegeben ist. Das Chininäthylhydroxyd wird mit Schwefelsäure neutralisirt, mit der berechneten Menge Cyanbaryum versetzt und das Filtrat bis nahe zur Syrupdicke eingedampft. Ein weiteres Abdampfen ist nicht thunlich, da sich die Masse sonst rasch unter Zersetzung braun färbt; besser lässt man sie im Exsiccator vollständig zur Trockne verdunsten und erhält sie dann als eine mehr oder weniger braun gefärbte Masse von strahlenförmigem Gefüge, das an feuchter Luft leicht wieder zerfließt. Um das Salz rein zu erhalten, nimmt man die trockene Masse mit etwas Alkohol auf, worin sie sich, besonders beim Erwärmen, leicht löst, schichtet über diese Lösung eine Portion Aether und lässt ruhig stehen. Nach einiger Zeit scheiden sich fast weisse, feine Krystallnadeln aus. Durch Wiederholung dieser Operation kann das Cyanäthylchinin ganz rein erhalten werden. Es bildet glänzend weisse

Krystallnadeln, die an der Luft nach einiger Zeit zerfliessen. Von Säuren wird es leicht unter Abgabe von Cyanwasserstoffsäure zersetzt und es entstehen krystallisirbare Salze. Mit verdünnter Kalilauge erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Cyankalium und einer harzigen Masse. Dieselbe ist in absolutem Alkohol, in Aether und verdünnten Säuren löslich, nicht aber in Wasser; sie konnte nicht krystallisirt erhalten werden, nur aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung wird durch Platinchlorid ein Doppelsalz gefällt. Das harzige Produkt entspricht also wahrscheinlich dem methylirten Chinin, das von Claus und Mahlmann¹⁾ durch Kochen von Jodmethylchinin mit Kalilauge erhalten wurde.

Die Krystalle des Cyanäthylchinins enthalten kein Wasser, sie schmelzen bei 90° C. und zersetzen sich bei 95—100° C.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.0886 Substanz lieferten nach der Verbrennung 0.2335 Kohlen- säure und 0.07 Wasser, entsprechend 71.89 pCt. Kohlenstoff und 8.7 pCt. Wasserstoff.

Für die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5CN$

	Berechnet	Gefunden
C	72.82	71.89 pCt.
H	7.64	8.7 »

Wie schon weiter oben gesagt, zersetzt sich das Cyanäthylchinin durch den Kohlensäuregehalt der Luft sehr leicht, daher ist bei dem wiederholten Umkrystallisiren, selbst bei grösster Vorsicht, eine theil- weise Zersetzung nicht zu vermeiden, was denn auch die nicht ganz genauen Resultate der Elementaranalyse zur Folge hat.

Cyanäthylstrychnin.

Die Darstellung des Cyanäthylstrychnins verläuft ähnlich wie die der beiden vorhergehenden Salze.

Zur Reinigung löst man die in der Regel dunkelbraun gefärbte Masse in warmem Alkohol auf und kann nun aus dieser Lösung schnell dadurch Krystalle erzielen, dass man eine Schicht von Aether darauf giesst und stehen lässt; allein die so erhaltenen Krystalle des Cyanäthylstrychnins sind immer noch wesentlich gefärbt, und man muss, um die Verbindung ganz rein zu erhalten, die Operation schon mehrmals wiederholen: Auch sind die so gebildeten Krystalle immer nur klein und undeutlich. Besser ausgebildete Krystalle erhält man auf folgende Weise: Die in dem Exsiccator erhaltene braune Substanz wird in heissem absolutem Alkohol gelöst und ruhig stehen gelassen. Nach einigen Tagen scheiden sich wohl noch etwas gelb gefärbte, aber gut ausgebildete Krystallnadeln aus, die nach zweimaligem Um-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 76.

krystallisiren aus absolutem Alkohol rein weiss erhalten werden können.

Das Cyanäthylstrychnin scheint etwas beständiger zu sein, als das Cyanäthylchinin und das Cyanäthylcinchonidin. Es zerfliesst nicht so rasch an der Luft und wird auch durch Kalilauge erst bei höherer Temperatur zersetzt; dabei entsteht offenbar kein äthylirtes Strychnin, sondern es scheiden sich dunkelbraun gefärbte, in Wasser lösliche Massen ab: Produkte, die ganz ähnlich denen sind, welche nach den Untersuchungen von Claus und Glassner¹⁾ auch beim anhaltenden Kochen von Jodäthylstrychnin mit Kalilauge erhalten werden. Mit Säuren, auch Kohlensäure, setzt es sich in die entsprechenden Salze um.

Das so erhaltene schwefelsaure Salz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in glänzenden gelblichen Blättchen aus; das salpetersaure Salz ist in Wasser schwer löslich, und krystallisirt in gut ausgebildeten wasserhellen Nadeln.

Das Cyanäthylstrychnin ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether und Chloroform. Auch hier konnte der leichten Zersetzbarkeit durch Kohlensäure wegen eine Stickstoffbestimmung nicht ausgeführt werden.

Die Krystalle enthalten kein Wasser und schmelzen bei 105° (uncorr.).

Die Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

0.2615 g Substanz lieferten 0.701 g Kohlensäure und 0.1791 g Wasser, entsprechend 73.12 pCt. Kohlenstoff und 7.6 pCt. Wasserstoff.

Für die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2C_2H_5CN$

	Berechnet	Gefunden
C	74.03	73.12 pCt.
H	6.94	7.6 »

Freiburg i. B., den 3. November 1883.

493. Henry E. Armstrong und A. K. Miller: Zur Kenntniss des Metaisopropylmethylbenzens.

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Kelbe²⁾ liefert das Metaisocymen wenigstens zwei isomere Monosulfosäuren, wovon die α -Säure vorherrschend entsteht, die β -Säure wurde sehr unvollständig untersucht und von den Salzen dieser Säure wurde nur das Baryumsalz dargestellt, aber — sagt Hr. Kelbe — von diesem sei er nicht ganz sicher, ob es nicht noch mit dem Ba-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 773.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 30.