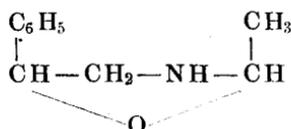


Das Methylphenyloxazol geht in kochendem Alkohol durch Natrium in ein öliges, kaum basisches Tetrahydroderivat über, welches mit Benzoësäureanhydrid (im Gegensatz zur nicht hydrierten und inactiven Base) eine krystallisirende Benzoylverbindung bildet und hiernach ein Imidokörper sein muss, dem nachstehende Formel zukommen wird:



Ueber weitere Reactionsverhältnisse der oben besprochenen Oxazole und über ähnliche neue Körper, sowie über das Verhalten des Chloracetons zu Säureamiden<sup>1)</sup>, hoffe ich bald berichten zu können.

Auch wird von anderer Seite die Einwirkung halogenirter Ketone auf die Amide mehrwerthiger Säuren und auf säureradicals substituierter Hydrazine untersucht werden.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

### 165. Martin Freund: Zur Kenntniss des Ferrocyanäthyls.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Jahre 1854 beobachtete H. L. Buff<sup>2)</sup>, dass sich aus einer alkoholischen mit Salzsäure gesättigten Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure bei einigem Stehen weisse, leicht zersetzliche Krystalle abschieden, für welche er die Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$ ,  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  aufstellte. Nach Buff's Angaben verwandelt sich diese Verbindung, wenn man sie in Alkohol löst und alsdann mit Aether fällt, in einen neuen Körper von der Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , welcher, über Kalk stehend, unter Wasserverlust in den Ferrocyanäthyläther,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$ , übergeht. Es ist dies die

<sup>1)</sup> Hr. Br. Pawlewski, behält sich, diese Berichte XXI, 402, obige Untersuchung vor und hat den von mir früher, diese Berichte XX, 2580, gemachten Vorbehalt vermuthlich übersehen.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 91, 253.

einzigste Angabe, welche sich in der Litteratur über jenen Gegenstand vorfindet. Welche Vorstellungen man sich von der Constitution der Ferrocyanwasserstoffsäure auch immer machen mag, so erscheint doch eine derartige Reaction überaus merkwürdig. Ich habe daher Buff's Versuche wiederholt, bin aber, wie ich im Voraus bemerken möchte, dabei zu ganz anderen Resultaten gelangt.

Leitet man trockne Salzsäure in eine gut gekühlte absolut alkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure bis zur Sättigung ein, so erstarrt die heiss filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei weisser, schön ausgebildeter Nadeln, welche man durch Absaugen möglichst gut von der Mutterlauge trennt. Die Befreiung dieser Krystalle von anhaftendem Alkohol und von Salzsäure ist, ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen, mit einiger Schwierigkeit verknüpft. Am besten gelingt dies, wenn man die Substanz in ein U-Rohr bringt und einen Strom trockner Luft so lange darüber leitet, bis die Krystalle an der Gefässwand nicht mehr adhären. Ziemlich rein gewinnt man ferner die Verbindung auch, wenn man sie etwa 3 Tage im Exsiccator über Kalk stehen lässt. Längeres Trocknen bringt Zersetzung hervor, welche sich durch Mattwerden der Krystalle und Blaufärbung derselben zu erkennen giebt. Erhitzt man die getrocknete Substanz vorsichtig, so wird sie dunkelblau; bei höherer Temperatur verglimmen die Krystalle und es bleibt eine Pseudomorphose aus Eisenoxyd zurück. Die in der Abhandlung angeführten Eisenbestimmungen wurden fast alle auf diese Weise ausgeführt; die Ermittlung des Chlorgehaltes erfolgte nach der Methode von Carius. Die Analysen, zu welchen Präparate verschiedener Darstellungen verwendet wurden, zeigten, dass der Körper die von Buff ermittelte Zusammensetzung  $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$  besitzt.

Ber. für $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$	Gefunden					Buff
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C 38.2	37.2	37.5	—	—	—	37.3
H 7.4	7.5	7.5	—	—	—	7.26
N 14.8	—	—	15.1	—	—	—
Fe 9.9	—	—	—	10.15	10.01	9.7
Cl 12.5	—	—	—	12.15	—	12.5

Um Aufschluss über die Constitution dieser Verbindung zu gewinnen, wurde dieselbe in Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether gefällt, wobei sich nach Buff der Körper  $(C_2H_5)_4FeC_6 \cdot 6H_2O$  bildet, welcher beim Stehen über Kalk sein Wasser verlieren soll. Scheidet sich die Substanz aus kalter, alkoholischer Lösung nach Aetherzusatz langsam aus, so erhält man sie in Form prachtvoller Säulen. Fügt man dagegen zur heissen alkoholischen Lösung Aether hinzu, so sondern sich beim Erkalten wunderschöne Blättchen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren chlorfrei sind. An der Luft verwittert

diese Substanz, unter Abgabe von Alkohol, so schnell, dass ich sie der Analyse nicht unterworfen habe. Die lufttrockene Masse, die beim Stehen über Kalk einen weiteren Gewichtsverlust nicht erlitt, ergab folgende Zahlen:

	Gefunden						Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	für $H_4FeCy_6$	für $(C_2H_5)_4FeCy_6$
C	33.4	32.8	—	—	—	—	33.3	51.2
H	2.3	2.2	—	—	—	—	1.8	6.09
N	—	—	39.3	—	—	—	38.8	25.6
Fe	—	—	—	25.4	25.7	18.2	25.9	17.07

Die von Buff als Ferrocyanäthyl angesprochene Verbindung ist somit nichts anderes als Ferrocyanwasserstoffsäure, welche übrigens noch durch Ueberführung in ihr Kalisalz identificirt wurde.

Die Verwandlung des Körpers,  $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$ , in Ferrocyanwasserstoff kann aber noch viel einfacher bewirkt werden; lässt man die chlorhaltigen Krystalle an der Luft stehen, so zerfliessen sie bald zu einem Brei, der nach einigen Wochen fest wird. Die so gewonnene Substanz enthält:

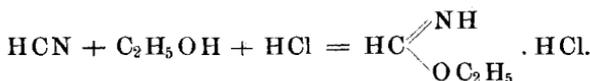
	Gefunden	Ber. für $H_4FeCy_6$
Fe	25.4	25.9 pCt.

ist also ebenfalls Ferrocyanwasserstoff.

Schneller tritt jene Zersetzung noch ein, wenn man die Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat stehen lässt, wobei das Gewicht nach 10 Tagen constant wurde.

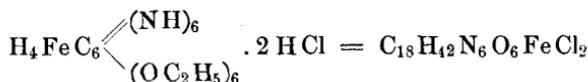
	Gefunden	Ber. für $H_4FeCy_6$
Fe	25.6	25.9 pCt.

Betrachtet man jetzt die von Buff für den Körper  $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$  aufgestellte Constitutionsformel, so sieht man, dass dieselbe nicht länger mehr haltbar ist. Die Bildung von Ferrocyanwasserstoff aus der Verbindung  $(C_2H_5)_4FeCy_6$ ,  $2 C_2H_5Cl$ ,  $6 H_2O$  ist ganz und gar unverständlich. Berücksichtigt man aber die schönen Arbeiten von Pinner über die Imidoäther, so gelangt man zu einer ganz anderen Auffassung. Bekanntlich entsteht diese Art von Körpern, wenn man Salzsäure in das Gemisch eines Nitrils und eines Alkohols unter Kühlung einleitet. So bildet sich aus Blausäure und Aethylalkohol der salzsaure Formimidoäther:



Die sechs Cyangruppen des Ferrocyanwasserstoffs werden somit im Stande sein sechs Alkoholmoleküle zu fixiren und ich möchte daher den entstandenen Körper, ohne vorläufig seine Constitution ein-

gehender besprechen zu wollen, als das salzsaure Salz eines derartigen Aethers betrachten und ihm die Formel:



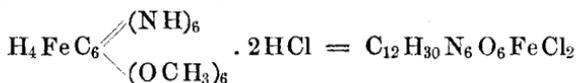
zuertheilen, welche sein ganzes Verhalten, insbesondere die leichte Ueberföhrbarkeit in Ferrocyanwasserstoff befriedigend erklärt.

Für eine solche Auffassung und gegen das Vorhandensein von Chloräthyl in dem Molekül spricht überdies die Beobachtung, dass jene Verbindung bei vorsichtiger Behandlung ihren ganzen Chlorgehalt in Form von Salzsäure abgibt. 1.0175 g Substanz wurden in ein U-Rohr gebracht, welches mit einer, Silbernitrat enthaltenden, Waschflasche in Verbindung stand. Man erwärmte hierauf die Substanz auf 40—50°, während ein trockener Luftstrom den Apparat passirte.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$
Cl	11.53	12.5 pCt.

Versuche durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak die Aethoxylgruppen durch Amidoradicale zu substituiren scheiterten an der Zersetzbarkeit der Substanz. Alkohol wird sofort abgespalten und es entsteht das von Bunsen beschriebene Doppelsalz  $(\text{Am})_4\text{FeCy}_6 \cdot 2\text{AmCl}$ . Wasser löst den Körper ohne Blaufärbung leicht auf; Eisenchlorid erzeugt in dieser Lösung einen Niederschlag von Berlinerblau.

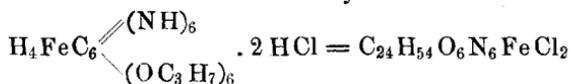
Ganz ebenso wie der gewöhnliche Alkohol liefert auch Holzgeist mit Ferrocyanwasserstoff und Salzsäure einen in feinen, weissen Nadeln krystallisirender Körper, welchem die Formel



zukommt. Derselbe hatte sich wie die Analysen zeigen schon nach eintägigem Stehen über Kalk etwas zersetzt:

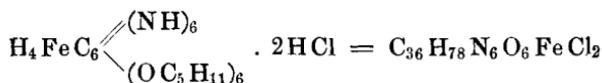
	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$
	I.	II.	III.	
C	31.26	31.1	—	29.9 pCt.
H	6.5	6.36	—	6.23 »
Fe	—	—	11.4	11.64 »

Zur Darstellung der Propylverbindung muss man, da Ferrocyanwasserstoffsäure in Propylalkohol nicht ganz leicht löslich ist, erstere in dem Alkohol aufschwemmen und dann mit Salzsäure sättigen. Die aus dem Filtrat sich ausscheidenden Krystallnadeln haben die Formel



	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{N}_6\text{FeCl}_2$
Fe	8.2	8.6 pCt.

Die Darstellung des Amylkörpers geschieht wie die der Propylverbindung. Der Formel



entspricht

	Berechnet	Gefunden
Fe	8.26	7.5 pCt.

### Ferrocyanäthyl, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$ .

Nachdem ich gezeigt, dass das Ferrocyanäthyl auf dem von Buff angegebenen Wege nicht erhalten werden kann, versuchte ich es aus Ferrocyanblei durch Einwirkung von Jodäthyl zu gewinnen. Während aber das Bleisalz nicht in Reaction zu treten scheint, setzt sich das Silbersalz verhältnissmässig leicht in der gewünschten Weise um. Zweckmässig ist es, das gefällte Ferrocyan Silber mit Alkohol gut auszuwaschen und dann, ohne es zu trocknen, mit einem Ueberschuss von Jodäthyl etwa 1 Stunde im Kochen zu erhalten. Dass hierbei noch eine weitergehende Reaction nebenherläuft, erkennt man an dem starken Isonitrilgeruch sowie aus der Blaufärbung des Reactionsproductes. Der Kolbeninhalt wird hierauf mit warmem, absolutem Alkohol extrahirt, der Extract stark eingedampft und in vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Man gewinnt so eine krystallinische Masse, die man durch Trocknen auf Thonplatten von etwas anhaftender, syrupöser Flüssigkeit trennt, und alsdann in Chloroform löst. Bei freiwilligem Verdunsten desselben scheiden sich grosse rhombische Krystalle aus, die aber Chloroform enthalten und an der Luft schnell verwittern. Zur Analyse wurde die lufttrockene Substanz noch einige Zeit einer Temperatur von  $60 - 70^\circ$  ausgesetzt.

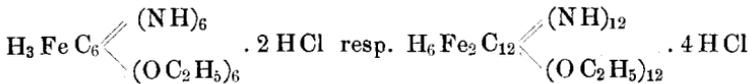
	Gefunden				Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{FeN}_6$
	I.	II.	III.	IV.	
C	50.5	—	—	—	51.2 pCt.
H	6.4	—	—	—	6.09 »
N	—	25.27	—	—	25.6 »
Fe	—	—	16.1	16.63	17.07 »

Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff unlöslich. Sie zersetzt sich bei  $212 - 214^\circ$  unter Entwicklung von Aethylisonitril; beim Erwärmen mit concentrirtem Alkali schmilzt sie leicht zu einer braunen Masse, während gleichzeitig ein intensiver Carbylamingeruch sich bemerkbar macht. Eine wässrige Lösung des Ferrocyanäthyls giebt mit Eisen-

chlorid eine tief violette Färbung; Quecksilberchlorid erzeugt eine weisse Fällung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Körper unter Entwicklung von Kohlenoxyd zersetzt, während die Sulfate des Eisens, Ammoniaks und Aethylamins im Rückstand sich vorfinden.

Einwirkung von Aethylalkohol und Salzsäure  
auf Ferricyankalium.

Wenn man fein pulverisirtes rothes Blutlaugensalz in absolutem Alkohol suspendirt, trockene Salzsäure bis zur Sättigung einleitet und dann heiss filtrirt, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten reichliche Mengen schöner Krystallnadeln ab. Dieselben sind sehr leicht zersetzlich; der Luft ausgesetzt, färben sie sich viel schneller blau, wie die aus dem Ferrocyanwasserstoff gewonnene Verbindung. Während ferner diese sich in Wasser klar löst, tritt bei jener Lösung unter sofortiger Blaufärbung ein. Im Uebrigen verhalten sich aber beide Körper gleich; dies gilt besonders in Bezug auf die Einwirkung von Ammoniak. Die aus Ferricyankalium entstandene Verbindung liefert hierbei, wie die Prüfung mit Eisenchlorid zeigt, stets Ferrocyanammonium. — Auch die Analyse vermag keinen Aufschluss darüber zu ertheilen, ob die beiden Körper verschieden sind oder nicht, da sich für eine Verbindung von der Formel



fast dieselben Werthe berechnen wie für  $\text{H}_4\text{FeC}_6 \begin{matrix} \diagup (\text{NH})_6 \\ \diagdown (\text{OC}_2\text{H}_5)_6 \end{matrix} \cdot 2\text{HCl}$ .

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$	für $\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$
C	37.47	—	—	—	38.3	38.23
H	7.95	—	—	—	7.27	7.41
N	—	15.6	—	—	14.99	14.86
Fe	—	—	9.6	—	9.29	9.91
Cl	—	—	—	12.7	12.58	12.56

Ich muss daher, bis weitere Versuche vorliegen, diese Frage noch offen lassen.

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass auch die Nitroprussidwasserstoffsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen worden ist.