

Berlinerblau beschreibt sein Präparat als reguläre Würfel und Octaëder, während das von mir dargestellte Salz monoklin ist. Da aber von ihm keine Messungen mitgeteilt sind, so ist es möglich, dass er sich durch den äusseren Habitus täuschen liess. Ferner giebt Berlinerblau an, dass das Salz über Schwefelsäure getrocknet kein Krystallwasser enthalte, während das meinige in der gleichen Weise behandelt 2 Moleküle Wasser enthält, welche allerdings bei 105° entweichen. Endlich stimmen Berlinerblau's Analysen besser auf eine wasserstoffreichere Formel. Offenbar hat er kein ganz reines Salz unter den Händen gehabt.

Ob die obige Aldehydammoniumbase mit dem Muscarin identisch ist, muss ich ebenso wie Berlinerblau bei seinem Präparate vorläufig unentschieden lassen, da Schmiedeberg und Harnack¹⁾ für das Platinsalz des Alkaloïds eine etwas andere Zusammensetzung angeben. Ich hoffe diese Frage durch den directen Vergleich beider Präparate bald entscheiden zu können.

Die im vorhergehenden skizzirten Metamorphosen des Amidoacetals beabsichtige ich in verschiedener Richtung zu verfolgen und insbesondere eine grössere Zahl von Säurechloriden, sowie Aldehyden mit der Base combiniren zu lassen. So hat Herr Löb bereits den *o*-Nitrohippuraldehyd dargestellt. Ferner habe ich eine ausgedehnte Untersuchung des Amidoaldehyds selber in Angriff genommen und u. A. gefunden, dass er sich leicht mit Cyanwasserstoff zu einer Amidosäure verbindet. Auch über Condensationsproducte des Aldehyds werde ich bald berichten.

Bei diesen Versuchen bin ich ebenfalls von Hrn. Dr. Lorenz Ach unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

97. Eug. Bamberger und Ludw. Storch: Das Verhalten des Diabenzols gegen Ferridcyanalium.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

I. Mittheilung über Diazobenzol.

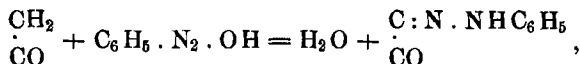
(Eingegangen am 2. März.)

Die Untersuchungen²⁾ über die Einwirkung alkalischen Diazobenzols auf aliphatische Aldehyde und Ketone hatten die Aufmerksamkeit des einen von uns (B) der Frage nach der Constitution des Diazobenzols zugewendet. Da jene Reaction, wie es den Anschein hat,

¹⁾ Jahresberichte 1876, 803.

²⁾ Diese Berichte 24, 2793, 3260; 25, 3201, 3539, 3547.

stets (wenn die Möglichkeit dazu vorhanden ist) zur Bildung von Hydrazonen führt:



so schien es wohl denkbar, dass das im Allgemeinen als Isonitroso-derivat des Anilins betrachtete Diazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NOH})$ in alkalischer Lösung seine Elemente in einer der Nitrosoformel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{NO})$ entsprechenden Weise gruppiert enthalte ¹⁾. Wenn jene Hydrazonbildung auch vom Standpunkt der älteren Diazofornel unschwer zu erklären ist (in welcher Weise, hat ja erst kürzlich v. Pechmann ²⁾ erörtert), so lag doch hinreichende Veranlassung vor, die Constitutionsfrage des Diazobenzols von Neuem experimentell in Angriff zu nehmen. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die folgenden Versuche unternommen worden ³⁾.

Nitrosobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$.

Bei den ersten Operationen wurde auf 1 Mol. Diazobenzol 1 Mol. Ferridcyankalium gewählt, doch zeigte das Verhalten des Reactionproductes gegen R-Salz, dass die Lösung noch unverändertes Diazobenzol enthielt, während mit Hilfe von ammoniakalischer Manganoxydullösung kein Ferridcyan nachweisbar war.

Zu den weiteren Versuchen wurden daher 2 Mol. Ferridcyankalium genommen. Man operirte folgendermaassen:

Je 10 g Anilin werden unter Anwendung von $2\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure in möglichst concentrirter Lösung unter guter Kühlung mit 7.4 g Natriumnitrit diazotirt. Die Lösung darf auf Zusatz von Natriumacetat keine Spur einer Ausscheidung von Diazoamidobenzol geben, andernfalls tritt bei der Oxydation Schmierbildung ein. Die Diazolösung wird nun unter starkem Rühren in dünnem Strahl in eine mit Eis gekühlte Lösung von 71 g Ferridcyankalium, welche mit 120 g zwanzigprocentiger Natronlauge versetzt ist, einfließen gelassen.

Ist für gute Kühlung gesorgt worden, so entwickelt sich dabei kein Gas und die Lösung bleibt völlig klar. Die Mischung wird

¹⁾ Diese Berichte 24, 3264.

²⁾ Diese Berichte 25, 3200.

³⁾ Dieselben waren schon (bis auf die fehlenden Beleganalysen) im December 1891 abgeschlossen und sind von mir der Münchener chemischen Gesellschaft im Januar 1892 mitgetheilt (vergl. das Referat in der Chemikerzeitung vom 5. Februar 1892). Herr Dr. Storch musste München Ende 1891 verlassen und hat erst kürzlich in Prag die Zeit gefunden, die fehlenden Analysen auszuführen. Die Reindarstellung der (von uns gemeinsam nur als Rohprodukt erhaltenen) Phenylferrocyanwasserstoffsäure und die sehr mühselige Analyse derselben hat Herr Dr. Storch erst nach seiner Rückkehr in Prag ausgeführt und ist daher sein alleiniges Verdienst. B.

unter Eiskühlung sich selbst überlassen, bis die Probe mit R-Salz die Anwesenheit von Diazobenzol nicht mehr anzeigt; Ferridcyananzal ist dann noch deutlich nachweisbar.

Hält man die Temperatur auf etwa 0° , so erfordert die Reaction zu ihrer Vollendung 70—80 Stunden. Bei höherer Temperatur verläuft die Einwirkung rascher, führt aber zu reichlicheren Nebenproducten, so dass die Ausbeute an Diazobenzolsäure (s. unten) sinkt. Auch eine zu niedere Temperatur ist der Entstehung der letzteren nicht günstig ¹⁾.

Die stark nach Isonitril riechende Lösung wird, wenn in Folge von Temperaturerhöhung eine Ausscheidung stattgefunden haben sollte, filtrirt und ausgeäthert. Diese Operation wird einige Male mit nicht zu grossen Aethermengen vorgenommen. Das Abdestilliren des Aethers hat aus einem höchstens auf 45° geheizten Wasserbad zu geschehen, da das im Aether gelöste Product ungemein flüchtig ist. Wenn wenig Lösungsmittel mehr abdestillirt, setzt man die Destillation mit Hilfe eines Dampfstromes fort. Mit diesem gehen grüne Tropfen über, zugleich die letzten geringen Antheile des Aethers. Der Kühler enthält nun glänzende, farblose Krystalle, und auch das Destillat setzt während des Stehens in einem lose verstopften Kolben bald mehrere Millimeter grosse, derbe Prismen ab. Dieselben sind reines Nitrosobenzol.

Die aus dem Kühler und dem Destillat gewonnenen Krystalle sind nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier in der Regel analysenrein. Sollten sie einen gelben Stich haben, so genügt es, sie in Aether (welcher nicht allzu leicht löst) aufzunehmen und diese Lösung im locker verschlossenen Kolben unter Zusatz von Wasser stehen zu lassen, um grosse, wohlausgebildete Krystalle zu erzeugen. Die Analyse der kurze Zeit über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz ergab Folgendes:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot NO$ Proc.: N 13.04; gef. Proc.: N 12.99.

Nitrosobenzol bildet farblose, wasserhelle, glasglänzende Tafeln oder kompakte Prismen von rhombischem Habitus, welche durch Glanz und Ausbildung der Flächen zu krystallographischer Untersuchung einladen. Sie schmelzen bei $67.5—68^{\circ}$ zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit, welche äusserst leicht wieder zu farblosen, durchsichtigen Krystallen erstarrt. Die grüne Farbe, welche es in geschmolzenem Zustand zeigt, ertheilt es auch allen seinen Solventien; bringt man es aus irgend einer seiner grünen Lösungen durch Verdunstung des Lösungsmittels oder durch Zusatz von Wasser zur Ab-

¹⁾ So entstand in einer bei -10° ausgeführten Operation, welche 5 bis 6 Tage in Anspruch nahm, nur 35 pCt. Diazobenzolsäure, während man bei $0—2^{\circ}$ fast das Doppelte erhält.

scheidung in starrer Form, so verliert es damit gleichzeitig die grüne Farbe und erscheint nun wieder in farblosen, massiven Prismen.

Herrn Prof. v. Haushofer, welcher die Güte hatte, das Nitrosobenzol krystallographisch zu untersuchen, theilt uns darüber Folgendes mit:

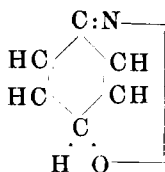
»Die Krystalle gehören — soweit die Kleinheit derselben ein sicheres Urtheil zulässt — dem monoklinen System an. Die Mehrzahl derselben erscheint als annähernd quadratische oder rechteckige Täfelchen, welche als Combination $OP, \infty P \infty, \infty P \infty$, gedeutet werden können. Die Tafelform wird bedingt durch das Vorherrschen von $\infty P \infty$. Diese Fläche bildet mit OP einen Winkel von ca. $104^{\circ} 30'$. Sehr charakteristisch ist das optische Verhalten der Krystalle. Auf der Fläche $\infty P \infty$ erscheint im convergenten polarisirten Licht das Interferenzbild einer optischen Axe in excentrischer, aber symmetrischer Stellung.«

Äusserst intensiv und zur Erkennung geringster Mengen geeignet ist sein stechender, dem der Senföle und noch mehr dem der Cyansäure täuschend ähnlicher Geruch, welcher Jedem, der auf diese Substanz fahndet, ein sicherer Wegweiser sein wird. Weniger angenehm für den Experimentirenden ist die Flüchtigkeit des Nitrosobenzols, welche auch die Ursache ist, dass dasselbe bisher nicht in Substanz isolirt wurde; es verflüchtigt sich mit den Dämpfen von Wasser nicht nur, sondern auch von Alkohol, Benzol, Chloroform und sogar Aether. Einige Kryställchen, welche über Schwefelsäure aufbewahrt wurden, waren nach wenigen Tagen verdunstet.

In den üblichen Solventien — Ligroïn nicht ausgenommen — löst es sich (mit grüner Farbe) in der Kälte mässig leicht, aber sehr langsam — beim Erhitzen erheblich reichlicher und schneller. Beim Umkrystallisiren ist übrigens stets die grosse Flüchtigkeit zu berücksichtigen. Wasser nimmt nur spärliche Mengen auf, doch immerhin genug, um eine deutlich hellgrüne Farbe anzunehmen.

Die Liebermann'sche Reaction zeigt es nicht.

Da es von Kaliumpermanganat in sodahaltiger (alkoholischer) Lösung nicht alsbald zerstört wird, so wird man die Formel



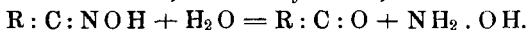
weniger zu berücksichtigen haben als die von vornherein wahrscheinlichere



in deren Gewand es als »wahre« Nitrosoverbindung erscheint. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass die einzige Körperklasse, welche in die gleiche Kategorie gehört ¹⁾, V. Meyer's Pseudonitrole dieselbe Abhängigkeit der Farbe vom Aggregatzustand und denselben stechenden Geruch zeigen.

Nitrosobenzol ist übrigens — zwar nicht in Substanz, aber in Form seiner grünen Lösungen — seit langer Zeit bekannt. Baeyer ²⁾ beobachtete dieselben zuerst, als er Benzol- oder Chloroformlösungen von Nitrosylbromid mit Quecksilberdiphenyl in Reaction brachte; aus dem Verhalten gegen Anilin (welches Azobenzol erzeugte) schloss er mit Recht auf die Gegenwart von Nitrosobenzol. Die nämlichen grünen Lösungen erhielt später Aronheim ³⁾ aus Zinndiphenylchlorid und salpetriger Säure.

Wenn man dem Diazobenzolkalium die Formel $C_6H_5N = NOK$ zuertheilt, so erinnert die Entstehung des Nitrosobenzols an die Rückbildung der Aldehyde und Ketone aus ihren Oximen mittels Eisenchlorid, Kaliumbichromat ⁴⁾ oder Amylnitrit ⁵⁾:



Auch hier ist ein Oxydationsmittel anwesend, welches das bei der Hydrolyse gleichzeitig entstehende Hydroxylamin zerstört. In unserem Fall entsteht daraus wahrscheinlich salpetrige Säure; wenigstens war dieselbe beim Ansäuern der Oxydationsflüssigkeit (s. unten) in nicht unerheblicher Menge nachweisbar. Dass sich Hydroxylamin thatsächlich bei der Einwirkung von alkalischem Ferridcyankalium zu salpetriger Säure ⁶⁾ oxydirt, wurde durch besondere Versuche festgestellt.

¹⁾ Allerdings ist V. Meyer jetzt [diese Berichte 21, 1294] auf Grund der interessanten Pseudonitrolsynthesen von Roland Scholl (aus Ketoximen und Stickstofftetraoxyd) [diese Berichte 21, 508] geneigt, die Pseudonitrole nicht als Nitrosoverbindungen, sondern als Salpeterester der Oxime zu betrachten. Vielleicht führen ihn die im Text mitgetheilten Thatsachen wieder zu seiner früheren Auffassung zurück. Uebrigens sollten Ester der Oxime zu diesen selbst verseifbar sein.

²⁾ Diese Berichte 7, 1638.

³⁾ Diese Berichte 12, 510.

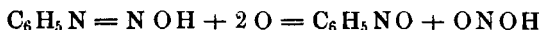
⁴⁾ Gabriel, diese Berichte 15, 834, 2004, 2332.

⁵⁾ Claisen und Stock, Manasse, diese Berichte 21, 2176.

⁶⁾ Streng genommen, müssen wir sagen: Zu einer Oxydationsstufe des Stickstoffs, welche beim Ansäuern der Lösung NO, N₂O₃ oder N₂O₄ liefert. Die mit Ferridcyankalium oxydirte Hydroxylaminlösung wurde angesäuert und die entwickelten Gase mittels eines Luftstroms über Jodkaliumstärkepapier geführt; ausserdem wurde Sulfanilsäure durch dieselben diazotirt.

Dieselbe Einschränkung gilt für die bei der Oxydation des Diazobenzols mittels Ferridcyankalium entstehenden Stickoxyde. Dieselben bilden sich so reichlich, dass die beim Ansäuern der Oxydationsmischung entweichenden Dämpfe tief roth sind.

Man kann die Bildung des Nitrosobenzols natürlich auch durch die einfache Gleichung:



veranschaulichen. Dass dasselbe seine Entstehung weiterer Oxydation der unten beschriebenen Diazobenzolsäure verdankt, ist nicht wahrscheinlich, da dieselbe mit alkalischem Ferridcyanalium keine Spur Nitrosobenzol liefert.

Die Ausbeute an Nitrosobenzol beträgt im günstigsten Fall ein Procent des Anilins, oft erheblich weniger. Sie wird nicht erhöht, wenn man das ursprüngliche Reaktionsgemisch mit Aether überschichtet und unter häufiger wiederholtem Schütteln stehen lässt.

Azobenzol, Nitrobenzol, Diphenyl.

Bleibt die alkalische Diazobenzollösung mit dem Ferridcyanalium länger, als oben angegeben ist, in Berührung, so scheiden sich in der Flüssigkeit krümelige Massen ab, welche filtrirt werden müssen, da sie — in Aether löslich — das Nitrosobenzol verunreinigen würden. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand zeigt den Geruch des Nitrosobenzols und enthält kleine Antheile desselben. Wird er mit Wasserdampf destillirt, so geht erst das Nitrosobenzol über und später gelbrothe Krystalle, welche durch ihr physikalisches Verhalten (Schmp. 65.5—66°) und die Ueberführbarkeit in Benzidin (Schmp. 122—123°) als Azobenzol erkannt wurden.

Die durch Ausäthern vom Nitrosobenzol (eventuell auch Azobenzol) befreite, alkalische Flüssigkeit wird nun mit Kohlensäure gesättigt und wieder ausgeäthert. Der Aetherrückstand stellt eine dicke, braune Masse von starkem Nitrobenzoleruch dar. Durch Destillation mit Wasserdampf lässt sich daraus thatsächlich Nitrobenzol als schweres, gelbliches Oel gewinnen, das durch Umwandlung in Anilin identificirt wurde (s. auch die folgende Mittheilung). Die weiter fortgeführte Destillation liefert schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 68—69°. Sie enthalten, wie sich durch die Ueberführung in Benzidin nachweisen liess, Azobenzol. Erwärmt man deren alkoholische Lösung mit saurem Zinnchlorür und verdünnt mit Wasser, so fallen seiden glänzende, farblose Schuppen eines stickstofffreien Körpers aus, der sich als Diphenyl¹⁾ (Schmp. 70.5—71°) erwies. Die Trennung des Azobenzols und Diphenyls gelingt übrigens auch durch Ausziehen des ersteren mit concentrirter Salzsäure.

¹⁾ Die Bildung von Diphenyl aus Diazobenzol wurde schon von Culmann und Gasiorowski (Journ. f. prakt. Chem. 40, 97) bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Diazobenzolchlorid oder -Formiat und von Gattermann und Ehrlich (diese Berichte 23, 1226) bei der Einwirkung von Kupfer- oder Zinkpulver auf Diazobenzolsulfat, also im Allgemeinen bei der Einwirkung reducirender Mittel beobachtet.

Diazobenzolsäure, C₆H₅.N₂O₂H.

Die carbonisirte Flüssigkeit wird mit 30procentiger Schwefelsäure unter sorgfältiger Eiskühlung neutralisirt, bis Congopapier eben blau gefärbt wird.

Ein grösserer Ueberschuss an Säure ist sorgfältig zu vermeiden. Dabei entwickelt sich Kohlensäure und salpetrige Säure (s. die Anmerkung auf Seite 4).

Man schüttelt nun wiederholt mit Aether aus; sind die vorangehenden Operationen exact ausgeführt worden, so ist der ätherische Extract nur schwach gelb gefärbt. Das Abdestilliren des Lösungsmittels muss wieder aus einem, auf 50—60° geheizten Wasserbad erfolgen; lässt man den Aether vollständig entweichen und die Temperatur des Rückstands auf 80—90° steigen, so findet ein explosionsartige Verpuffung statt und im Kolben hinterbleibt eine blasig aufgetriebene, verkohlte Masse. Man thut daher gut, die letzten Aethermengen der freiwilligen Verdunstung in flachen Schalen zu überlassen; alsdann erhält man einen (in der Regel braun gefärbten) Rückstand, welcher auf porösem Porzellan abgesaugt hellgelb wird und 66 pCt. vom Gewicht des zur Diazotirung benutzen Anilins beträgt. Durch einmalige, mit nur unwesentlichem Gewichtsverlust verbundene Krystallisation aus siedendem Petroläther verwandelt er sich in silberweisse, lebhaft perlmutterglänzende, schuppenförmige Blättchen. Heisses Wasser kann zwar auch zum Umkrystalliren verwendet werden, ist aber weniger empfehlenswerth, da es allmähliche Zersetzung herbeiführt.¹⁾

Wir bezeichnen die so erhaltene Substanz, das Hauptproduct der Oxydation des Diazobenzols, als Diazobenzolsäure. Näheres über dieselbe wird in der nächsten Abhandlung mitgetheilt; hier sei nur Folgendes zu ihrer Charakteristik bemerkt:

Sie schmilzt bei 46—46.5° zu einem farblosen Oel, welches beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. Senkt man sie in ein siedendes Wasserbad, so findet dasselbe statt, während sie in die freie

¹⁾ Bei einem Versuch, welcher bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde und daher schon nach 5 Stunden beendet war, schieden sich beim Ansäuern der zuvor alkalisch und kohlenauer angeätherten Flüssigkeit braune, schmierige Massen ab, welche nach dem Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus Alkohol fettglänzende, gelbe Krystalle eines stickstoffhaltigen Körpers vom Schmelzpunkt 149—150° lieferten. Derselbe, in Alkalien und Säuren unlöslich, wurde durch Zinnchlorür sofort reducirt. Hier lag offenbar Phenylazodiphenyl C₆H₅.N₂.C₆H₄.C₆H₅ vor, welches die angegebenen Eigenschaften besitzt und von Griess (diese Berichte 9, 132) und von Locher (diese Berichte 21, 911) aus Diazobenzolchlorid und Ferrocyanalium erhalten worden ist.

Flamme gehalten, heftig verpufft. Bei längerem Verweilen im kochenden Wasserbad wird sie braun und theerig. Erwärmt man sehr allmählich, so verpufft sie bei etwa $97-98^{\circ}$ (bei rascherem Erhitzen etwas höher) unter Erzeugung verschiedenster Zersetzungsproducte, über welche in der folgenden Mittheilung Näheres mitgetheilt wird. Erhitzt man grössere Portionen (mehr als $\frac{1}{2}$ gr), so finden starke Explosionen statt.

Diazobenzolsäure ist in Wasser — besonders kaltem — mässig schwer löslich und wird durch Chlornatrium ausgesalzen. Organische Solventien nehmen sie spielend auf, nur Ligroïn löst in der Kälte wenig und selbst kochend nicht viel; da es beim Abkühlen einen grossen Theil der Substanz ausscheidet, ist es zum Umkrystallisiren geeignet. Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak nehmen Diazobenzolsäure spielend leicht auf und setzen sie (aus nicht zu verdünnter Lösung) auf Zusatz von Mineral- oder Essigsäure als schnell erstarrendes Oel oder auch sogleich in blättrigen Krystallen ab. Sie röthet Lacmus, ist aber ohne Wirkung auf Tropäolinpapier. Beim Stehen (am Licht?) färbt sie sich allmählich gelbbraun.

Die Analyse musste mit Rücksicht auf die explosiven Eigenschaften mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden; insbesondere ist durch Anwendung langer Kupferspiralen dafür Sorge zu tragen, dass keine Stickoxyde in die Vorlagen gelangen.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_2O_2$ Proc.: C 52.18, H 4.35, N 20.29; gef. Proc.: C 52.03, H 4.41, N 20.50, 20.40.

Daraus ergibt sich die Formel $C_6H_6N_2O_2$; dass die Säure einbasisch ist, zeigt das Resultat der folgenden, mit Barytwasser und Phenolphthaleïn ausgeführten Titration:

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_2H$ 7.54 ccm; gef.: 7.58 ccm. (Die Lösung war 0.2078—normal.)

Phenylferrocyanwasserstoffsäure $C_6H_5H_3$ (*FeCy₆*).

Die schliesslich zurückbleibende, von der Diazobenzolsäure befreite, schwach saure Flüssigkeit zeigt eine besondere Eigenschaft: wird sie mit Natronlauge übersättigt und erwärmt, so tritt ein intensiver Isonitrilgeruch auf. Es sei im Voraus bemerkt, dass die Ursache dieser Erscheinung eine der Ferrocyanwasserstoffsäure sehr ähnliche organische Säure ist, welcher wir aus gleich zu erörternden Gründen die in der Ueberschrift gewählte Bezeichnung geben.

Zur Isolirung derselben versetzt man die Flüssigkeit so lange mit 50procentiger Schwefeläure als noch eine Ausscheidung erfolgt, was circa 500 ccm auf die aus 20 gr Anilin erhältliche Endmenge beträgt. Es fällt ein dicker, grünlichweisser Niederschlag, welcher den grössten Theil der durch die Reduction erzeugten Ferrocyanwasserstoffsäure enthält. Durch Zusatz von concentrirter Schwefel-

säure zum Filtrat lässt sich noch eine gewisse Menge erhalten, deren Verarbeitung aber kaum lohnend ist. Man saugt nun mit Hilfe der Pumpe möglichst scharf ab.

Die Gewinnung des Isonitrilbilders und dessen Ueberführung in analysirbare Form bot Schwierigkeiten; schliesslich wurde der folgende Weg eingeschlagen.

Der Niederschlag, den man eventuell noch auf unglasirtem Porzellan getrocknet hat, wird in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst und filtrirt, wobei Kaliumsulfat und Berlinerblau, das sich durch Oxydation aus der Ferrocyanwasserstoffsäure gebildet hat, zurückbleiben. Das alkoholische Filtrat wird mit Aether ausgefällt (wozu circa das doppelte Volumen nöthig ist); dabei bleibt die Schwefelsäure in Lösung, während Ferrocyanwasserstoffsäure und die neue Säure in Krystallen herausfallen. Man filtrirt, beseitigt die anhängende Mutterlauge durch Abpressen zwischen Filtrirpapier oder Porzellan und lässt die letzten Reste von Alkohol und Aether im Vacuum verdampfen.

Hierauf löst man in Wasser und neutralisirt vorsichtig mit aufgeschlemmtem Baryumcarbonat, weniger gut mit Aetzbaryt. Dadurch wird lediglich Ferrocyanbaryum, $\text{Ba}_2\text{FeCy}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, ausgeschieden; es gab mit Natronlauge keinen Isonitrilgeruch und bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0,4608 g lufttrockene Substanz verloren während mehrerer Tage im Vacuum über Schwefelsäure 16,02 pCt; mit Schwefelsäure anfangs gelinde, später zum starken Glühen erhitzt 91,92 pCt. $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; darin wurde das Eisen nach erfolgter Lösung und Reduction titrirt. Es wurden 7.4 ccm Permanganat (0,1028 normal) verbraucht.

Analyse: Ber. für $\text{Ba}_2\text{FeCy}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ Proc.: Ba 46.15, Fe 9.42, H_2O 18.15, $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 92.10; gef. Proc.: Ba 46.25, Fe 9.43, H_2O 16.05, $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 91.92 ¹⁾.

Das Filtrat von diesem wird mit starkem Alkohol, so lange noch Fällung erfolgt, versetzt. Man erhält ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver. Nach selbst zweiwöchentlichem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure war keine Gewichtsconstanz erzielt worden; die Substanz wurde schliesslich bei 90° und dann bei 100° getrocknet; sie wurde dadurch schwach bläulich. Die Analyse der so vorbereiteten Probe gab

11.12 pCt. Eisen und 51.71 pCt. Baryum; Atomverhältniss 1 : 1.84.

Eine zweite, sofort bei 100° getrocknete Partie gab

10.85 pCt. Eisen und 52.60 pCt. Baryum; Atomverhältniss 1 : 1.98.

¹⁾ Es ist bekannt, dass Ferrocyanbaryum beim Trocknen nur etwa $5\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser abgibt.

Es war somit auch dieser Körper noch fast reines Ferrocyanbaryum. Die vom Ferrocyanbaryum befreite Lösung kann nun, allerdings unter geringer Zersetzung, wobei sich Isonitrilgeruch entwickelt und bräunliche Flocken ausscheiden, bei gelinder Wärme verdunstet werden. Doch ist es besser, sie im Vacuum einzudampfen oder mit soviel Alkohol und Aether zu versetzen, als zur völligen Fällung nöthig ist. Im letzteren Falle scheidet sich ein grünlich gefärbtes Oel aus, das abgehoben und im Vacuum getrocknet wird.

Man erhält so eine lackartig erstarrende, spröde, grünlich gefärbte Masse, die nicht die geringste Tendenz zu krystallisiren zeigt und die grosse Untugend besitzt, im höchsten Grade hygroskopisch zu sein. Selbst ein rasches Ueberschütten der gepulverten Substanz aus einem Glas in das andere veranlasste schon die Aufnahme von einigen Milligrammen Wasser. Die Analyse gestaltete sich zu einer wahren Geduldprobe.

Nach Wochen, selbst nach Monate währendem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure war keine Gewichtsconstanz zu erzielen.

3.2 g Substanz verloren nach 14 Tagen 8 pCt., nach weiteren 14 Tagen noch 2 pCt. an Gewicht.

0.3770 g des so getrockneten Körpers (durch Verdunsten der Lösung im Vacuum erhalten) wurden aufangs bei 80°, dann bei 100° und schliesslich bei 137° getrocknet; Gewichtsverlust 0.0129 g = 3.42 pCt.

0.6375 g ebenso behandelt verloren 0.0232 g oder 3.61 pCt.

0.3480 g bei 137° getrocknete Substanz lieferte 0.2892 g $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; darin Eisen entsprechend 6.50 cem Permanganat (0.1028 normal).

0.5978 g lieferten 0.4989 g $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, verbrauchten 11.20 cem Permanganat.

0.2713 g vacuumtrockene Substanz (entsprechend 0.2644 g bei 137° getrockneter) gaben 39.8 cem Stickstoff über Kalilauge bei 20.0° und 750.3 mm Druck.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{Feba}_3\text{Cy}_6 + \text{H}_2\text{O}$ Proc.: Ba 40.10, Fe 10.92, N 16.39, $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 83.80; gef. Proc.: Ba 39.90, 40.02, Fe 10.75, 10.78, N 17.22, $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 83.20, 83.45.

Es liegt somit das Baryumsalz einer Monophenylferrocyanwasserstoffsäure vor.

Das Verhältniss des Baryums zum Eisen liess, bevor die Stickstoffbestimmung ausgeführt war, noch der Vermuthung Raum, dass der vorliegende Körper Phenylazoferrocyanwasserstoffsäure ¹⁾ sei. Doch hätte eine solche bei der Reduction Anilin liefern und wohl auch die Fähigkeit einbüssen müssen, beim Erhitzen mit Natronlauge Isonitril zu geben. Die Behandlung mit Zink und Essigsäure, Zink und Salzsäure und Zinn und Salzsäure liess die Substanz aber unver-

¹⁾ Zunächst wird vermuthlich diese Säure entstanden sein, welche dann in Stickstoff und Phenylferrocyanwasserstoff zerfallen ist.

ändert; selbst nach länger währender Einwirkung konnte Isonitril erhalten werden, während Anilin nicht entstanden war.

Salze von Metallen, welche unlösliche Ferrocyanide bilden, geben auch mit der phenylirten Säure Niederschläge, welche, was Farbe und Löslichkeit anbelangt, den anorganischen Ferrocyaniden fast ausnahmslos gleichen:

Kupfersalze liefern einen hatchett-braunen Niederschlag; Silbersalze einen weissen, schleimigen, in Ammoniak und verd. Salpetersäure unlöslichen, Bleisalze eine weisse, schleimige Fällung, ebenso Quecksilberoxydsalze und Quecksilberchlorid. Eisenoxydsalze geben einen blauen Niederschlag von der Nuance des Berlinerblaus; Kobaltsalze einen blaugrünen, in Ammoniak löslichen; die Lösung bleibt klar (Unterschied von Ferrocyanwasserstoff); Uransalze eine braunrothe, in Ammoniumcarbonat lösliche Fällung.

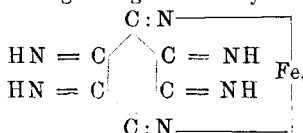
Alle diese Niederschläge geben an heissen Alkohol nichts ab und liefern mit Natronlauge Isonitril. Das Verhalten der Phenylferrocyanwasserstoffsäure erinnert an das von M. Freund¹⁾ dargestellte Ferrocyanäthyl.

Was die Menge der Säure betrifft, die sich bei der Oxydation des Diazobenzols bildet, so entzieht sich dieselbe unserer Beurtheilung, da ihre Reindarstellung mit erheblichen Verlusten verknüpft ist. Sie ist übrigens nicht einmal die einzige Substanz, welche in den sauren Endlaugen enthalten ist; auch nach ihrer vollständigen Ausfällung findet sich darin noch ein Isonitril liefernder Körper, welcher ein grünes Eisenoxydsalz bildet (mehrfach phenylirter Ferrocyanwasserstoff?).

Die Fähigkeit der Phenylferrocyanwasserstoffsäure, mit Alkalilösungen so leicht Isonitril zu erzeugen, enthält vielleicht einen Hinweis darauf, dass in ihr die Atomgruppe C_6H_5N präformirt ist. Man würde dann im Ferrocyanwasserstoff die Gegenwart von Imidogruppen anzunehmen haben²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 21, 935.

²⁾ Die von Friedel vorgeschlagene Ferrocyanwasserstoffformel



so reizvoll sie auf den ersten Anblick (auch wegen ihrer Beziehungen zum Trichinoyl und zum Kohlenoxydkalium) erscheint, bringt doch die fundamentale Thatsache, dass das Eisenatom hier kein Ion ist, nicht zum Ausdruck. Nach dieser Formel würden im Ferrocyanalkalium die Kaliumatome dieselben Functionen haben, wie das Fe, was den Thatsachen widerspricht. Auch Freund's Beobachtungen am Ferrocyanäthyl harmoniren nicht mit der Hexaimidohexamethylenformel.