

**57. K. A. Hofmann und H. Arnoldi:
Auffällige Unterschiede homologer cyclischer Moleküle im
Verhalten gegen Nickelcyanürammoniak.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der
Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 11. Januar 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

Aus ammoniakalischer Nickelcyanürlösung haben K. A. Hofmann und F. Höchtlen¹⁾ durch Zusatz von Benzol, Anilin und Phenol Molekülverbindungen dargestellt, deren Zusammensetzung entsprechend den Formeln $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)$, und $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden wurde.

Theoretisch lassen sich diese Gebilde von dem Nickelcyanür-Cyankalium, NiCy_4K_2 , ableiten durch Ersatz von zwei Molekülen Cyankalium gegen ein Ammoniak und ein Benzol, Anilin oder Phenol, wobei die Coordinationszahl 4 erhalten bleibt, wenn man dem Phenol die Fähigkeit zuschreibt, seinerseits noch ein Molekül Wasser festzuhalten. Der Zusammenhang zwischen dem Nickelatom und den organischen Molekülen wird durch Kräfte [Nebervalenzen nach Werner²⁾] bewirkt, wie solche auch in den bekannten Verbindungen von Aluminium- oder Antimon-Trichlorid mit Benzol und Toluol, z. B. $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ und $3\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, zur Geltung kommen.

Von solch allgemeinem Standpunkte aus sollte man erwarten, dass ausser Benzol, Anilin und Phenol auch die lange Reihe von Homologen und Analogen mit der Nickelcyanürammoniaklösung entsprechende Fällungen liefere. Dies trifft jedoch nicht zu.

Schon bei Toluol versagt die Reaction auffallender Weise vollständig.

Schüttelt man das nach unserer Vorschrift³⁾ bereitete Reagens mit reinem Toluol, so erfolgt auch nach mehreren Stunden keine sichtbare Einwirkung. Wenn allmählich Ammoniak verdampft, so scheidet sich ein bläuliches Krystallpulver ab, das aber keine Spur Toluol enthält, sondern aus wasserhaltigem Nickelcyanür besteht. Auch unter abgeänderten Versuchsbedingungen gelang es uns nicht, das Toluol in dieser Weise zu binden.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1149 [1903].

²⁾ Siehe die kürzlich bei Vieweg erschienene Broschüre: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie von A. Werner.

³⁾ cf. später S. 341.

Benzol dagegen liefert schon nach wenigen Minuten das früher¹⁾ beschriebene violettstichig weisse, krystalline Pulver $\text{NiC}_2\text{N}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Dieses hält bei Zimmertemperatur das Benzol so fest, dass auch nach 4 Wochen langem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure kein Verlust eintritt. In der Wärme aber entweicht das Benzol rasch, sodass die Verbindung nach dem Entzünden mit einem Streichholz mit russender Flamme abbrennt. Sehr augenfällig wird der Unterschied zwischen Benzol und Toluol, wenn man in beiden Fällen mittels eines Glasstabes eine Spur Essigsäure zufügt. Benzol reagirt dann augenblicklich mit starker Fällung, während die toluolhaltige Mischung klar bleibt.

Auch in Toluol gelöst (12 ccm Toluol, 1 ccm Benzol) liefert das Benzol binnen kurzer Zeit seine charakteristische Abscheidung.

Dieser frappante Unterschied zwischen Benzol und Toluol hängt nicht von zufälligen Nebenumständen ab, sondern er beruht auf dem merkwürdigen Unvermögen des Toluols, in den Nickelcyanürcomplex einzutreten.

Auch die höheren Homologen: Xylol, Cumol, Pseudocumol, Cymol, Mesitylen und Hexämethylbenzol, versagen, desgleichen Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Fluoren, Diphenyl, Triphenylmethan, Triphenylcarbinol, Styrol²⁾, Amylen. Hierbei ist zu bemerken, dass die festen Kohlenwasserstoffe dieser Aufzählung in gesättigt-ätherischer Lösung mit unserem Reagens geschüttelt wurden, nachdem ein Parallelversuch mit Benzol in Aether (1 Vol. auf 10 Vol.) gezeigt hatte, dass Benzol auch unter solch veränderter Bedingung noch ausgiebig mit dem Nickelcyanürammoniak sich verbindet.

Von praktischem Interesse erscheint uns die analytische Verwendbarkeit unseres Reagens zum Nachweis einer Beimengung von Benzol im Petroleum. Sowohl russisches wie amerikanisches Petroleum liefern in ihren verschiedenen Fractionen mit Nickelcyanürammoniak keine Verbindung. Mischt man aber 5 g Benzol mit 25 g Petroleum und schüttelt dann mit 200 ccm der Nickellösung eine Stunde lang, so fällt der für Benzol charakteristische, violettstichig weisse Niederschlag aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurde im Vacuum getrocknet: Ausbeute 11.023 g mit einem Gehalte von 4.18 g Benzol. Vielleicht lässt sich hierauf bei specieller Ausarbeitung ein quantitatives Verfahren zur Bestimmung von Benzol gründen.

¹⁾ loc. cit. 1150, sowie Hofmann und Küspert, Zeitschr. für anorg. Chem. 15, 204 [1897].

²⁾ Hier wie bei Cyclopentadien kommt wohl auch die Tendenz zur Polymerisation als Hinderniss in Betracht.

Während Anilin und Phenol, wie früher mitgeteilt wurde, mit Nickelcyanärammoniak sich verbinden, verhalten sich indifferent Aethylanilin, Dimethylanilin, Phenylhydrazin, *o*- und *p*-Toluidin, dann Anisol, *o*-Kresol, Nitrobenzol, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol.

Um für das exclusive Verhalten des Nickelcyanärammoniak-Complexes eine plausible Erklärung finden zu können, bemühten wir uns, ausserhalb der Benzolgruppe Analogien aufzufinden. Dies gelang bei Pyridin, Pyrrol, Thiophen und Furfuran, nicht aber bei α -Picolin und Chinolin.

Das von uns gebrauchte Reagens wird folgendermaassen bereitet: Man löst 5 g krystallisirtes Nickelsulfat in 20 ccm Wasser und vermischt mit einer Lösung von 2.5 g reinstem Cyankalium in 10 ccm Wasser, dann mit 20 ccm concentrirtem, wässrigem Ammoniak. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Verweilen bei 0° wird über Glaswolle abfiltrirt und das Filtrat mit Essigsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt.

Pyridin lieferte beim Schütteln mit dieser Flüssigkeit sofort einen massenhaften, schwach bläulich-weissen Niederschlag, der nach einer Stunde abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann im Vacuum über Schwefelsäure vollkommen getrocknet wurde.

0.4243 g Sbst.: 0.1295 g Ni. — 0.3217 g Sbst.: 0.0989 g Ni. — 0.2497 g Sbst.: 0.4050 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.2005 g Sbst.: 0.3268 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.2096 g Sbst.: 0.3420 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1985 g Sbst.: 41.5 ccm N (23°, 722 mm). — 0.2342 g Sbst.: 46.0 ccm N (14°, 716 mm).



Ber. Ni 30.88, C 44.21, H 2.63, N 22.16.

Gef. » 30.52, 30.74, » 44.23, 44.45, 44.50, » 2.69, 2.58, • 22.35, 21.75.

Kocht man die Verbindung mit Kalilauge, so entweicht Pyridin, aber kein Ammoniak. Dieses fehlt also zum Unterschiede von den unter analogen Bedingungen entstehenden Benzol-, Anilin- und Phenol-Fällungen bei dem pyridinhaltigen Körper. Gegen Säuren und gegen Cyankaliumlösung sind die Verbindungen dieser Art alle gleichermaassen unbeständig.

α -Picolin und Chinolin konnten mit der Nickelcyanärammoniaklösung nicht in Reaction gebracht werden. Pyridin scheint demnach, ähnlich wie Benzol, von seinen Homologen abzuweichen. Piperidin giebt zwar eine Fällung; aber diese enthält nach dem Trocknen nur Nickelcyanür, Wasser und etwas Ammoniak. Falls Piperidin überhaupt aufgenommen wird, ist die Bindung jedenfalls nur äusserst locker.

Pyrrol fällt aus unserem Reagens beim Schütteln alsbald ein krystallines Pulver, das in reinem Zustande kaum gefärbt ist, an der

Luft aber allmählich sich bräunt. Bei Zimmertemperatur verflüchtigt sich das Pyrrol nicht aus dem Nickelcyanürammoniak-Complex.

Nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniakwasser wurde im Vacuum über Schwefelsäure 5 Tage lang getrocknet.

0.2024 g Sbst.: 0.2660 g CO₂ und 0.0833 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.0721 g NiO. — 0.1886 g Sbst.: 47.8 ccm N (20°, 713 mm). — 0.4294 g Sbst.: 0.0372 g Ammoniak beim Destilliren mit Lauge.

NiC₂N₂.NH₃.C₄H₅N. Ber. Ni 30.10, C 36.92, H 4.10, N 28.76, NH₃ 8.70.
Gef. » 29.54, » 35.84, » 4.57, » 27.16, » 8.65.

Die Mängel im Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalt beruhen darauf, dass in der Hitze sehr schwer verbrennbare, stickstoffhaltige Kohle entsteht.

Der qualitative Nachweis von Pyrrol in dem völlig trocknen Präparate wurde durch die intensive Rothfärbung eines in die salzsaure Lösung getauchten Fichtenspannes erbracht.

Giebt man Thiophen zur Nickelcyanürammoniaklösung und schüttelt einige Minuten lang, so entsteht ein krystalliner, violettweisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniakwasser und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure der Zusammensetzung 3NiC₂N₂.3NH₃.C₄H₄S entspricht.

0.2180 g Sbst.: 0.2074 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.2400 g Sbst.: 0.1152 g NiO. — 0.2224 g Sbst.: 0.1071 g NiO. — 0.3215 g Sbst.: 79.4 ccm N (19°, 718 mm). — 0.2078 g Sbst.: 51.0 ccm N (19°, 720 mm).

0.1911 g Sbst. gaben nach dem Oxydiren mit Salpetersäure und schliesslichen Schmelzen mit Salpeter-Soda 0.0920 g BaSO₄. — 0.3495 g Sbst. gaben 0.03595 g NH₃ beim Destilliren mit verdünnter Lauge.

3NiC₂N₂.3NH₃.C₄H₄S.
Ber. Ni 37.63, C 25.64, H 2.76, S 6.86, N 26.92, NH₃ 10.92.
Gef. » 37.63, 37.84, » 25.94, » 3.03, » 6.60, » 26.79, 26.70, » 10.30.

Die bekannten qualitativen Reactionen bestätigten die Anwesenheit von Thiophen in der vollkommen getrockneten Substanz.

Auch reines Furfuran, aus Brenzschleimsäure bereitet, liefert mit der Nickelcyanürammoniaklösung einen hellviolettweissen, fein krystallinischen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Ammoniakwasser und zwölfstündigem Trocknen auf Thon über Chlorcalcium noch viel Furfuran enthält.

Die Analyse ergab 28.45 pCt. C, 3.95 pCt. H, 26.60 pCt. Ni, 19.17 pCt. N; daraus folgt das Atomverhältniss Ni₁C_{5.3}H₉N₃, was einer Formel NiC₂N₂.NH₃.C₄H₄O entspricht.

Völlige Gewichtskonstanz war nicht zu erreichen, weil das Furfuran schon bei Zimmertemperatur langsam entweicht, was auch am Geruch des trocknen Pulvers erkennbar ist.

Qualitativ war Furfuran auch nach langem Trocknen des Präparates durch die Grünfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspannes nachzuweisen.

Ein ähnlicher Unterschied, wie wir ihn zwischen Benzol einerseits, seinen Homologen und Substitutionsproducten andererseits durch unser Reagens constatirten, zeigt sich bei oberflächlicher Betrachtung auch im Verhalten der Benzolhomologen gegen Pikrinsäure¹⁾. Diese krystallisirt beim Erkalten ihrer heiss gesättigten benzolischen Lösung als Molekülverbindung mit Benzol, während sie unter gleichen Bedingungen aus Toluol, *m*-Xylol, Cumol, Pseudocumol, Fluorbenzol, Chlorbenzol unverbunden wieder abgeschieden wird. Wir haben uns davon auch durch eigene Versuche überzeugt, stellten aber fest, dass ein näherer Vergleich unserer Nickelcyanürammoniakbenzolverbindung mit dem Pikrinsäurebenzol nicht statthaft ist; denn dieses zerfällt schon bei Zimmertemperatur im Vacuum binnen weniger Minuten vollständig, während jene nach 4-wochenlangem Aufbewahren im Vacuum über Schwefelsäure noch 45.10 pCt. C und 4.60 pCt. H gegen die nach der Formel $\text{NiC}_2\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{NH}_3$ berechneten Werthe 46.60 pCt. C und 4.37 pCt. H aufwies.

Das Pikrinsäure-Benzol macht unverkennbar den Eindruck einer sehr lockeren Krystallverbindung, die ermöglicht wird durch den relativ hohen Schmelzpunkt des Benzols (+ 5.4°), während Toluol (Schmp. — 93.2°), *m*-Xylol²⁾ (Schmp. unter — 50°), Fluorbenzol (Schmp. unter — 20°), Chlorbenzol (Schmp. — 45°) hierin vom Benzol charakteristisch abweichen.

Die leicht fest werdenden höheren Homologen 1.2.3.4-Tetramethylbenzol (Schmp. — 4°), Pentamethylbenzol (Schmp. + 53°), Hexamethylbenzol (Schmp. + 164°) verbinden sich wieder mit Pikrinsäure, desgleichen Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Fluoren etc., während unser Reagens, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, auch in diesen Fällen versagt.

Für das Verhalten von Nickelcyanürammoniak sind demnach wesentlich andere Factoren als für die Pikrinsäureadditionen maassgebend.

Diejenigen Stoffe, die bisher mit dem Nickelcyanürammoniak verbunden werden konnten, besitzen auffallend kleine Molekularvolumina bei den in Betracht kommenden mittleren Temperaturen von ca. 15°, nämlich Benzol 88.6, Anilin 90.5, Phenol 88.8, Pyridin 80, Pyrrol 69.3, Thiophen 78.5, Furfuran 72.

¹⁾ Beilstein, II, 688 [1896] und Ergänzungsband II, 381 [1903].

²⁾ Für Cumol und Pseudocumol sind die Schmelzpunkte in Beilstein's Handbuch nicht verzeichnet.

Die nicht ausfällbaren Moleküle sind dagegen erheblich grösser, nämlich Toluol 105.6, Nitrobenzol 103.6, Jodbenzol 110, Brombenzol 105, Chlorbenzol 102, Fluorbenzol 93.8, *o*-Toluidin 107, *o*-Kresol 102, Anisol 109, Phenylhydrazin 97.6, α -Picolin 97.6, Chinolin 117.8, Naphthalin 111.

Wenn auch die hier gebrauchten Werthe nur relative Bedeutung haben, da die Molekularvolumina für die Siedepunkte wegen mangelnder Vollständigkeit der betreffenden Literaturangaben nicht alle berechnet werden konnten, so ist doch der Einfluss der Molekülgrössen auf das Zustandekommen oder Ausbleiben unserer Reaction unverkennbar. Die Verhinderung, die der Eintritt eines Substituenten in das Benzol, wobei doch zunächst nur eine Stelle dieses Moleküls verändert wird, bewirken kann, führt zu der auch sonst¹⁾ berechtigten Annahme, dass derartige Molekülbindungen nicht durch räumlich bestimmte gerichtete Einzelkräfte (Valenzen) vermittelt werden, sondern dass das anzulagernde Molekül als Ganzes anziehend und raumerfüllend zur Geltung kommt.

In wie weit das Nickelcyanürammoniak als zuverlässiges Reagens auf die räumlichen Grössen oder Gestalten cyclischer Verbindungen gelten darf, kann endgültig entschieden werden, wenn auch die Derivate von Pyrrol, Thiophen und Furfuran dieselben Ausnahmen wie die des Benzols zeigen.

58. H. Euler: Die Aldehyde als Säuren.

(Eingegangen am 20. Januar 1906.)

Vor kurzem wurde gezeigt, dass Formaldehyd eine schwache Säure ist, deren Dissociationsconstante $1 \cdot 10^{-14}$ bei 0° beträgt²⁾, und welche demgemäss mit Alkalien Salze bildet, die in 1-normaler Lösung etwa zur Hälfte hydrolysiert sind.

Da experimentell festgestellt wurde, dass bei der Vereinigung von Formaldehyd und Alkalien Hydroxylionen verschwinden und ein normal leitendes Salz entsteht, so ist diese Vereinigung eine Neutralisation nach der allgemein angenommenen Definition dieses Begriffs.

Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass andere Aldehyde ebenfalls ausgesprochene Säuren sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach

¹⁾ cf. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Verlag Vieweg in Braunschweig 1905, S. 26 ff.

²⁾ Diese Berichte 38, 2551 [1905].