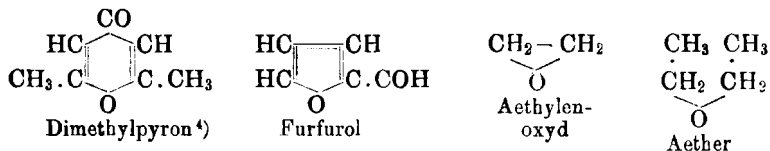


67. Friedrich Wagener und B. Tollens: Ueber die Verbindungen der Ferro-, Ferri- und Kobalti-Cyanwasserstoffsäure mit Furfurol und mit Stickstoff enthaltenden Körpern<sup>1)</sup>.

[Mitgetheilt von B. Tollens.]  
(Eingegangen am 16. Januar 1906.)

## I.

Diese Untersuchung ist durch den Gedanken des Einen von uns veranlasst worden, dass den von Collie und Tickle<sup>2)</sup>, sowie von v. Baeyer und Villiger<sup>3)</sup> studirten Dimethylpyron-Derivaten, in welchen 4-werthiger Sauerstoff angenommen wird, die Derivate des Furans in ihrem Verhalten entsprechen würden, denn die Letzteren sind jenen darin analog, dass auch in ihnen ein sogen. »Brückensauerstoff« vorhanden ist, welcher zwei verschiedene Kohlenstoffatome mit einander verbindet, und welcher z. B. auch beim Aethylenoxyd und den Aetherarten vorhanden ist:



v. Baeyer und Villiger fanden, dass nicht nur Substanzen mit »Brückensauerstoff«, sondern auch viele andere sauerstoffhaltige Stoffe, so Aceton, Alkohol u. s. w., die Fähigkeit besitzen, 2 weitere Affinitäten festzuhalten und so Salzsäure und anderes zu addiren, wie es z. B. von Wallach beim Cineol und von Claisen und Ponder beim Dibenzalaceton beobachtet war, und sie fanden, dass auch das Dimethylpyron mit den Ferro-, Ferri- und Kobalti-Cyanwasserstoffsäuren zu wohldefinierten Verbindungen zusammentritt. Es erschien deshalb angezeigt, das Verhalten der Furanderivate zu den genannten Säuren zu prüfen, und dies besonders auch, weil im hiesigen agriculturchemischen Laboratorium früher schon viel mit Furfurol und Furfuralkohol gearbeitet worden ist.

Ich wandte mich darum an Hrn. Geh. Rath v. Baeyer mit dem Ersuchen, mir dies Gebiet zur Bearbeitung zu überlassen, und dieser Bitte entsprach der Genannte mit grosser Liebenswürdigkeit.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. F. Wagener, Hildesheim 1905.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 75, II, 710 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2679, 3618 [1901]; 35, 1201 [1902]; 37, 597 [1904].

<sup>4)</sup> Eine andere Formel von Collie (Chem. Centralbl. 1904, II, 711) wird von Willstätter und Pummerer (diese Berichte 37, 3752 [1904]; 38, 1461 [1905]) zurückgewiesen.

Wir prüften zuerst das Verhalten des Furfurols zu den oben erwähnten Säuren und sahen theilweisen Erfolg, indem sich Verbindungen ausfallen liessen, welche freilich sehr zersetzlich waren. Noch zersetzlicher und nicht rein zu fassen waren die Verbindungen mit Furfuralkohol.

Wir schlossen später an diese Untersuchung Arbeiten über das Verhalten der obigen Säuren zu stickstoffhaltigen Stoffen und hier besonders zu einigen organischen Basen. Wir bestrebten uns also, ein mehrfach bearbeitetes Gebiet, auf welchem noch manches auszufüllen ist, näher auszubauen, und haben hier auch völligen Erfolg gehabt, indem es Hrn Dr. Wagener gelungen ist, eine grössere Anzahl neuer, z. Th. recht gut definirter Verbindungen darzustellen.

Leider ist der Zusammenhang der Metalcyanwasserstoffsäuren mit den oben genannten Stoffen theilweise nur ein loser, sodass das Umkrystallisiren und Reinigen zuweilen schwierig war.

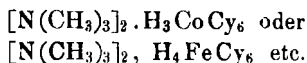
Die von anderen Chemikern früher schon dargestellten derartigen Verbindungen mit Basen sind von Hrn. Dr. Wagener in seiner Dissertation citirt worden, sodass ich darauf verweise und mich hier begnüge, die Namen Dollfus, Buff, Weselsky, Gibbs, Lee, Barth, E. Fischer, Bernbeimer, Wurster und Roser, Griess, Eisenberg, Kielmayer, Hjortdahl, Plugge, Freund, Mohler, Beckurts, Ciamician und Zanetti, v. Baeyer und Villiger anzuführen.

Wir arbeiteten mit den nach v. Baeyer und Villiger aus Ferro-, Ferri- und Kobalti-Cyankalium und Salzsäure dargestellten Metalcyanwasserstoff-Flüssigkeiten oder auch mit nach der Liebigschen Vorschrift dargestellter Ferrocyanwasserstoffsäure, und zwar meistens auf die Weise, dass wir zu den basischen oder neutralen Stoffen so lange von den betreffenden Säuren unter Umrühren zutropften, bis die meistens sofort entstehenden, krystallinischen Niederschläge aufhörten, sich zu vermehren.

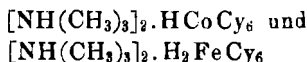
In der Regel wurden so Salze erhalten, welche weniger Base enthielten, als dem Verhältniss 3 Mol. auf 1 Mol.  $\text{H}_3\text{FeCy}_6$  und  $\text{H}_3\text{CoCy}_6$  oder 4 Mol. Base auf 1 Mol.  $\text{H}_4\text{FeCy}_6$  entspricht.

Beim genauen Neutralisiren der Säuren mit den Basen mögen andere als diese sauren Salze entstehen (s. z. B. Phenylhydrazin-Ferrocyanür).

Wir schreiben die Formeln der Salze einfach durch Nebeneinanderstellung der Bestandtheile, wie es auch meistens von anderen Seiten geschehen ist; z. B.:



Statt dessen hätte man auch



schreiben und auf diese Weise die unvollständige Sättigung der Säuren hervorheben können, doch halten wir die erstere Art, weil sie einen klareren Ueberblick über die Bestandtheile der Substanzen gewährt, für besser.

## II. *Bereitung der Metall-Cyanwasserstoffsäuren.*

Es wurden die Vorschriften von v. Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> befolgt:

### a) Darstellung der Kobaltcyanwasserstoffsäure.

6 g Kobaltcyankalium wurden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 18 g Wasser versetzt und bei Zimmertemperatur durch Umschwenken gelöst. Diese Lösung wurde mit 18 g concentrirter Salzsäure versetzt und nach einigen Stunden vom abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt. Diese Säure wurde im verschlossenen Gefäße in der Dunkelheit aufbewahrt.

### b) Darstellung der Ferricyanwasserstoffsäure.

20 g Ferricyankalium wurden in 50 g Wasser gelöst, diese Lösung in 60 g concentrirte Salzsäure gegossen und nach einigen Stunden von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt.

### c) Darstellung der Ferrocyanwasserstoffsäure.

5 g gelbes Blutlaugensalz wurden unter Erwärmen in 25 g Wasser gelöst und diese Lösung nach dem Erkalten in 25 g 20-procentige Salzsäure gegossen. Nach mehrstündigem Stehen wurde von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt.

Ferner wurde diese Säure nach der Vorschrift von Posselt<sup>2)</sup> und Liebig<sup>3)</sup> bereitet, nach welcher man sie leichter frei von Kaliumverbindungen erhält.

»Eine kalt gesättigte Lösung von Blutlaugensalz wurde mit ihrem Volumen rauchender Salzsäure in kleinen Portionen vermischt. Bei Anwendung reiner Salzsäure entsteht ein schneeweisser, kalifreier Niederschlag von reiner Ferrocyanwasserstoffsäure, welcher beinahe ohne allen Verlust mit Salzsäure ausgewaschen werden kann. Nach dem Trocknen auf Thon löst sich die Säure leicht und vollständig in Alkohol und wird daraus durch Ueberschichten mit Aether und Stehenlassen in schönen, salzsäurefreien Krystallen erhalten.«

Wir wandten kaltgesättigte, wässrige Lösungen dieser Säure an.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2687 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 42, 163.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 87, 127.

### III. *Bereitung und Studium der Niederschläge.*

#### A. *Furanderivate.*

##### a) *Furfurol.*

##### α) *Ferricyanwasserstoffsäures Furfurol.*

10 g Furfurol (Kahlbaum'sches Präparat) wurden unter Umrühren nach und nach mit 187 g der oben beschriebenen Ferricyanwasserstoffsäurelösung bis zur völligen Ausfällung versetzt. Der nach kurzer Zeit entstandene, dicht wolkige, ziemlich voluminöse, aus mikroskopisch kleinen, fächerartig zusammengeschossenen feinen Nadeln bestehende Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, abgepresst und bis zur völligen Trockne im Exsiccator aufbewahrt.

Der Körper besteht aus feinen Nadelchen von carminrother Farbe, löst sich leicht in Wasser mit saurer Reaction, ferner in Alkohol und verdünnter Salzsäure. Er ist sehr unbeständig und zersetzt sich leicht, indem die ursprünglichen feinen Nadeln in die Krystallform der freien Ferricyanwasserstoffsäure übergehen, in diese und Furfurol.

**Analyse:** Ausgeführt wurden Eisen- und Furfurol-Bestimmungen.

Die Eisenbestimmung geschah, wie auch später die Kobaltbestimmung, immer in der Weise, dass abgewogene Mengen des betreffenden Körpers durch vorsichtiges Erhitzen im Porzellanschiffchen zersetzt, die organische Substanz durch stärkeres Glühen verbrannt und das zurückbleibende Eisen- (resp. Kobalt-)Oxyd durch Glühen des in ein Rohr aus Jenenser Glas eingeschobenen Schiffchens im Wasserstoffstrom in das reine Metall übergeführt wurde. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom wurde das Eisen resp. Kobalt enthaltende Schiffchen im Wäggläschen gewogen<sup>1)</sup>.

Die Furfurolbestimmungen geschahen nach der Methode von Krüger und Tollens<sup>2)</sup>.

Abgewogene Mengen der Furfurolverbindungen wurden in Kolben gespült und mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.06 auf 400 ccm aufgefüllt. Darauf wurde überdestillirt, bis das Destillat mit Anilinacetat-Papier keine Furfurolreaction mehr ergab. Der Inhalt der Kolben wurde während dieser Procedur durch Zufließenlassen von Salzsäure auf gleichem Niveau gehalten. Nach Beendigung der Destillation wurde das Destillat mit einer salzsauren Lösung von Phloroglucin gefällt, abfiltrirt, getrocknet, gewogen und aus den gefundenen Phloroglucidmengen das Furfurol nach den von Kröber<sup>3)</sup> ausgearbeiteten Tabellen berechnet.

In Folge der oben erwähnten, überaus grossen Zersetzlichkeit des ferricyanwasserstoffsäuren Furfurols, welche schon wenige Minuten nach

<sup>1)</sup> s. Gibbs, diese Berichte 4, 789 [1871.]

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 43.

<sup>3)</sup> Journ. für Landwirtschaft 1900, 379.

der Darstellung des Salzes eintrat und unter dem Mikroskope an der Aenderung der Krystallform auf's deutlichste zu verfolgen war, konnte das Ergebniss der Analyse keinen sicheren Schluss auf die Zusammensetzung dieses Körpers zulassen.

Furfurolbestimmung (Körper 4 Tage im Exsiccator):

a) 0.2958 g Sbst. gaben 0.2718 g Phloroglucidniederschlag = 0.1453 g Furfurol = 49.12 pCt. — b) 0.2974 g Sbst. gaben 0.2722 g Phloroglucid = 0.1437 g Furfurol = 48.32 pCt., im Mittel 48.72 pCt.

Eisenbestimmung (Körper 5 Tage getrocknet):

0.4578 g Sbst. gaben 0.0731 g Fe = 15.96 pCt.

Vielleicht besass der Körper vor dem Beginne der Zersetzung eine Zusammensetzung wie:

$(C_5H_4O_2)_3 \cdot H_3FeCy_6$ . Ber. Furfurol 57.23, Fe 11.12.  
Gef. » 48.72, » 15.96.

Durch die Verflüchtigung des Furfurols nahm der Procentgehalt an diesem ab. Um die Abnahme des Furfurolgehaltes noch weiter zu verfolgen, machte Wagener noch verschiedene Analysen. Gefunden wurden:

nach 5 Tagen	48.32 pCt.	Furfurol,
» 7 »	37.39 »	»
und » 11 »	37.28 »	»

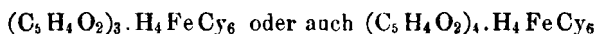
### β) Ferrocyanwasserstoffsäures Furfurol.

10.5 g frisch destillirten Furfurols wurden mit 157 g einer Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure übergossen und kräftig durchgeschüttelt. Der sofort ausfallende, fein krystallinische, an der Luft sich bald bläulich färbende Niederschlag wurde abgesaugt und zur möglichsten Entfernung von etwa anhaftendem Chlorkalium einige Mal mit wenig Wasser ausgewaschen. Darauf wurde derselbe zwischen Fliesspapier abgepresst und im Chlorcalcium-Exsiccator, in welchem sich ein Schälchen mit gepulvertem Calciumcarbonat zur Bindung etwaiger Dämpfe von Salzsäure und ein mit Furfurol getränktes Stück Fliesspapier befanden, getrocknet. Eigenschaften: Der Körper besteht aus kleinen, flockenartigen, mikroskopisch-rechteckigen Täfelchen, welche sich an der Luft unter Blaufärbung zersetzen, löst sich mit saurer Reaction leicht in Wasser, ebenfalls leicht in verdünnter Salzsäure, wird dagegen durch concentrirte Salzsäure aus seiner wässrigen Lösung zum Theil wieder ausgefällt.

Eisenbestimmung (4 Tage getrocknet). 0.3918 g Sbst.: 0.0718 g Fe = 18.33 pCt. Fe.

Furfurolbestimmung (4 Tage getrocknet). a) 0.3046 g Sbst.: 0.2975 g Phloroglucid, 0.1568 g Furfurol = 51.48 pCt. Furfurol. — b) 0.3038 g Sbst.: 0.2962 g Phloroglucid, 0.1561 g Furfurol = 51.38 pCt. Furfurol.

Diesem Körper wird man in unzersetztem Zustande vielleicht die Zusammensetzung:



zuschreiben können.

	Berechnet		Gefunden	
	auf 3 Mol. Furfurol	auf 4 Mol. Furfurol		
Furfurol	57.12	63.99	51.48	51.38 pCt.
Eisen	11.10	9.31	18.33	-- »

Die Substanz enthielt nach 4 Tagen 51.43 pCt., nach 7 Tagen 48.58 pCt., nach 10 Tagen 43.36 pCt. Furfurol und erwies sich somit als beinahe ebenso unbeständig wie die Ferriverbindung.

#### Kobaltcyanwasserstoffsäures Furfurol

wurde nicht erhalten, denn beim Vermischen der Bestandtheile in verschiedenen Verhältnissen schieden sich stets schwarze, huminartige Massen ab, während die vorher helle Flüssigkeit röthliche Färbung annahm.

#### b) Furan.

##### a) Ferricyanwasserstoffsäure.

2 g Furan (nach Freundler<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Brenzschleimsäure auf 275° dargestellt) wurden unter beständigem Durchrühren mit der Ferricyanwasserstoffsäure versetzt. Anfangs fand keine wahrnehmbare Reaction statt, denn das Furan sammelte sich immer in Tropfenform über der Säurelösung an. Als von letzterer 60 ccm hinzugesetzt waren, schieden sich grünbraune, schollen- oder flockenartige, anscheinend krystallinische Massen ab. Diese wurden abgesaugt, mit wenig verdünnter Salzsäure ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Hierbei trat schon Zersetzung des Körpers ein. Nach dem völligen Trocknen über Schwefelsäure gab eine Bestimmung 24.47 pCt. Fe. Der erhaltene Niederschlag bestand daher fast nur aus Ferricyanwasserstoffsäure, denn diese verlangt 25.88 pCt. Fe.

##### β) Ferrocyanwasserstoffsäure.

2 g Furan gaben mit 40 ccm einer kalt gesättigten Lösung von nach Liebig hergestellter Ferrocyanwasserstoffsäure weisse, flockige Massen. Der abgesogene, mit verdünnter Salzsäure gewaschene und auf Thon über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag enthielt 25.62 pCt. Fe und bestand somit nur aus Ferrocyanwasserstoff, denn  $\text{H}_4\text{FeCy}_6$  verlangt 25.88 pCt. Fe.

Mit Kobaltcyanwasserstoff wurde keine Verbindung erhalten.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. [3] 17, 613 [1897].

Furfuralkohol, welcher bekanntlich von Mineralsäuren sehr leicht zersetzt wird<sup>1)</sup>, gab mit den Metalicyansäuren nur braune Abscheidungen, und mit Brenzschleimsäure entstanden keine Niederschläge.

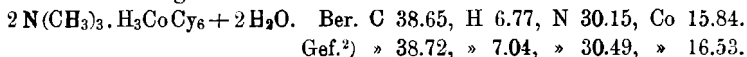
## B. Stickstoff enthaltende Stoffe.

### c) Trimethylamin.

#### α) Kobalticyanwasserstoffsäures Trimethylamin.

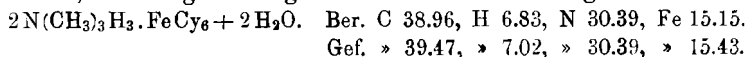
5 g Trimethylaminchlorhydrat (Kahlbaum'sches Präparat) wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und unter beständigem Umrühren mit der Kobalticyanwasserstoffsäure versetzt. Schon nach Zusatz weniger Tropfen der Säure entstand ein dichter, weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich bei weiterem Hinzufügen der Säure vermehrte, bis nach Zusatz von 45 ccm derselben keine Ausfällung mehr erfolgte. Der Niederschlag wurde nach kurzer Zeit abgesaugt, durch Lösen in Wasser und darauf folgendes Ausfällen durch 96-procentigen Alkohol gereinigt, auf Thon getrocknet und bis zur Lufttrockne zwischen Fliesspapier aufbewahrt.

Der Körper löst sich mit saurer Reaction schon in kaltem Wasser leicht. Er ist schwer löslich in starkem Alkohol und wird durch diesen aus seiner wässrigen Lösung wieder ausgefällt; er ist unlöslich in Aether. Die kleinen, weissen, zwischen den Nicols unter dem Mikroskope polarisirenden Krystalle zersetzen sich, in der Capillare erhitzt, unter Grünlichfärbung bei ca. 170°. An der Luft ist das Salz ziemlich beständig.



#### β) Ferricyanwasserstoffsäures Trimethylamin.

5 g Trimethylaminchlorhydrat gaben bei der eben beschriebenen Operationsweise mit 50 ccm Ferricyanwasserstoffsäure das gewünschte Salz als kleine, gelbe, polarisirende Krystalle, welche sich mit saurer Reaction ziemlich leicht in Wasser lösten. Es ist schwer löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Die Zersetzung beginnt bei ca. 175°, hierbei geht die gelbe Farbe in eine dunkel grünbraune über.



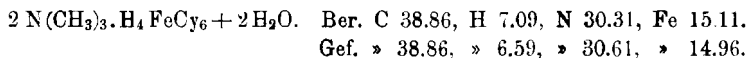
#### γ) Ferrocyanwasserstoffsäures Trimethylamin.

5 g Trimethylaminchlorhydrat gaben mit 30 ccm einer kalt gesättigten Lösung von nach Liebig bereiteter Ferrocyanwasserstoff-

<sup>1)</sup> v. Wissell und Tollens, Ann. d. Chem. 272, 295 [1892].

<sup>2)</sup> Die Einzelzahlen dieser sowie der folgenden Analysen finden sich in der Dissertation.

säure das Salz als fein krystallinischen Niederschlag. Der Körper löst sich mit saurer Reaction nicht allzu leicht in kaltem, dagegen sehr leicht in warmem Wasser, aus dem er beim Erkalten in Gestalt kleiner, gut ausgebildeter, hell grünlicher, polarisirender, octaëderähnlicher Krystalle wieder ausfällt. Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, beinahe unlöslich in Aether. Der Beginn der Zersetzung wurde bei 140° beobachtet, wobei der Rückstand sich dunkelgelb färbte.

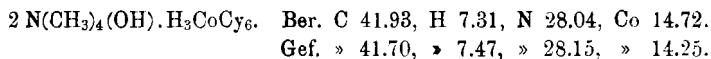


d) Tetramethyl-ammoniumhydroxyd.

α) Kobalticyanwasserstoffsäures Tetramethyl-ammoniumhydroxyd.

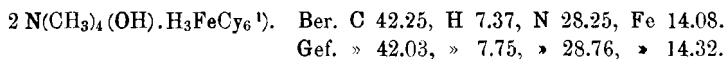
2 g Tetramethylammoniumchlorid gaben, in möglichst wenig Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst, mit Kobalticyanwasserstoffsäure sofort einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Nach Zusatz von 45 ccm der Säure wurde abgesaugt; Alkohol gab mit der abgesaugten Flüssigkeit noch mehr des Productes. Letzteres wurde aus wenig Wasser umkrystallisirt. Der Körper löst sich mit saurer Reaction in kaltem Wasser und besonders leicht in heissem, aus dem er, wenn nur wenig Wasser angewendet wurde, beim Erkalten in kleinen, weissen, polarisirenden Täfelchen wieder ausfällt. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. In der Capillare erhitzt, beginnt die Zersetzung unter Violettfärbung bei ca. 203°.



β) Ferricyanwasserstoffsäures Tetramethyl-ammoniumhydroxyd.

5 g Tetramethylammoniumchlorid gaben, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit wenig Ferricyanwasserstoffsäure geschüttelt, einen dichten, gelben, fein krystallinischen Niederschlag. Die mit 30 ccm der Säure erhaltene Substanz wurde abgesaugt, auf Thon getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Kleine, orange gelbe Täfelchen, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich. Zersetzungspunkt ca. 175°.



<sup>1)</sup> Bernheimer erhielt aus einer neutralen Lösung das Salz mit 3 Mol.  $\text{N}(\text{CH}_3)_4(\text{OH})$  auf 1 Mol.  $\text{H}_3\text{FeCy}_6$ . Diese Berichte 12, 408 [1879].



γ) Ferrocyanwasserstoffsäures Tetramethyl-ammoniumhydroxyd.

5 g Tetramethyl-ammoniumchlorid gaben wie oben mit einer concentrirten Lösung von freier Ferrocyanwasserstoffsäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher, auf gleiche Weise wie das obige Salz behandelt, kleine, hellgrüne Krystalle bildete. Zersetzungspunkt ca. 175°.

2 N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH).H<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub><sup>1)</sup>. Ber. C 42.15, H 7.60, N 28.18, Fe 14.05.  
Gef. » 42.60, » 8.02, » 28.18, » 13.75.

e) Hexamethylentetramin.

α) Kobaltcyanwasserstoffsäures Hexamethylentetramin.

2 g Hexamethylentetramin wurden in 4 g Wasser gelöst, diese Lösung mit der Kobaltcyanwasserstoffsäure versetzt und durchgerührt. Es entstand schon beim Eingiessen der Säure eine milchige, dichte Trübung, die sich nach längerem Stehen in Gestalt kleiner, weisser Krystalle absetzte. Zur völligen Ausfällung waren 16 g der Säure erforderlich. Hierbei trat, in Folge von Zersetzung des Hexamethylentetramins, starker Geruch nach Formaldehyd auf. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit 48-procentigem Alkohol ausgewaschen.

Da der Körper in der Bunsen-Flamme noch die Kaliumreaction zeigte und auch mit Silbernitrat Chlorsilber gab, so wurde er in der eben nöthigen Menge Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst und durch Zusatz desselben Volumens 96-procentigen Alkohols wieder ausgefällt. Nach 6-maliger Umkrystallisation war kein Chlorkalium mehr nachzuweisen. Beim Lösen in Wasser zeigt der Körper etwas Formaldehydgeruch. Er verliert im Exsiccator Wasser. Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 105° färbt er sich gelb, und bei raschem Erhitzen im Capillarrohr tritt bei ca. 160° Zersetzung ein.

Der Körper wurde nach dreitägigem Liegen an der Luft analysirt.

2 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>.H<sub>3</sub>CoCy<sub>6</sub> + 3½ H<sub>2</sub>O. Ber. C 38.44, H 6.11, Co 10.50.  
Gef. » 38.25, » 6.50, » 10.58.

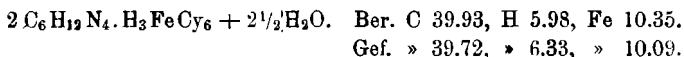
Mehrfach wiederholte, unter einander gut übereinstimmende Stickstoffbestimmungen nach Dumas und Kjeldahl ergaben für obige Formel stets ca. 2 pCt. zuviel Stickstoff, und dies wird von Ammo-

<sup>1)</sup> Barth erhielt bei genauer Sättigung des Tetramethylammoniumhydroxyds mit Ferrocyanwasserstoff das Salz mit 4N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH) auf 1 Mol. H<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub> (diese Berichte 3, 1484 [1875]). Dagegen fand E. Fischer, welcher mit sauren Lösungen arbeitete, genau die von uns angegebene Zusammensetzung (Ann. d. Chem. 190, 184 [1878]).

niak herrühren, welches durch Zersetzung des Hexamethylentetramins entsteht. In der That entwickelte das Salz mit Kalilauge Ammoniak, während reines Hexamethylentetramin dies nicht thut.

β) Ferricyanwasserstoffsäures Hexamethylentetramin.

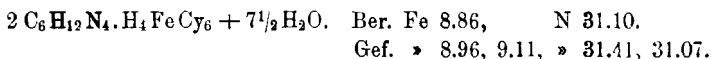
2 g Hexamethylentetramin gaben, in 4 ccm Wasser gelöst, mit 6.5 ccm der v. Baeyer'schen Ferricyanwasserstoffsäure eine krystallinische, eigelbe, beim Stehen rothbraun werdende Fällung, welche wie die obige Kobaltverbindung gereinigt wurde.



Bei der Stickstoffbestimmung betrug die Differenz zwischen berechneten und gefundenen Werthen wieder gegen 2 pCt. Trocknen über Schwefelsäure bewirkte 4.72 pCt. Verlust.

γ) Ferrocyanwasserstoffsäures Hexamethylentetramin.

2 g Hexamethylentetramin, 4 ccm Wasser und 25 ccm der v. Baeyer'schen Ferrocyanwasserstoffsäure gaben das weissgrünliche Salz. Da es sich bei Versuchen, es umzukrystallisiren, zersetzte und durch Auswaschen mit 48-proc. Alkohol nicht von Chlorkalium befreit werden konnte, wurde der Gehalt an letzterem bestimmt, indem das Salz geglüht, dann in Salz- und Salpeter-Säure gelöst, die Lösung durch Fällen mit Ammoniak von Eisen befreit, eingedampft und schnell geglüht wurde. Gefunden im Mittel 0.36 pCt. Chlorkalium.

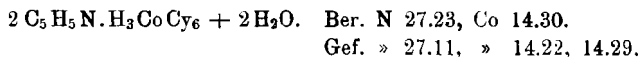


Ueber Schwefelsäure verlor das lufttrockne Salz 6.72 pCt. = 2.3 Mol. Wasser. Bei 100° färbt es sich schwarz.

f) Pyridin.

α) Kobalticyanwasserstoffsäures Pyridin.

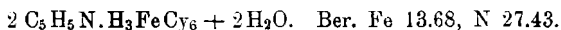
2 g Pyridin lieferten beim Verrühren mit 16 ccm Kobalticyanwasserstoffsäure das gut in weissen, mikroskopischen Prismen krystallisirte Salz, welches leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Zersetzungspunkt ca. 175°. Es wurde über Schwefelsäure getrocknet.



Beim Erhitzen im Platinschiffchen verbrennt es unter Funken-sprühen, was zum Zweck der Analyse durch Ueberstreuen einer gewogenen Menge Quarzsand unschädlich gemacht wurde.

β) Ferricyanwasserstoffsäures Pyridin.

2 g Pyridin und 10 ccm Ferricyanwasserstoffsäure gaben gelbbraune, mikroskopische Prismen, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Sie wurden mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Zersetzungspunkt ca. 125°.



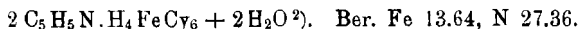
Gef. » 13.68, » 27.49.

Eine annähernde Löslichkeitsbestimmung dieses Salzes wurde durch Digestion eines Ueberschusses desselben mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre bei niederer constanter Temperatur (+ 3°) ausgeführt. Nach längerer Zeit wurde abfiltrirt und ein bestimmter Theil der Lösung in einem Porzellantiegel abgedampft. Da der Rückstand zersetzt aussah, wurde er an der Luft geglüht, so in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verwandelt, gewogen und auf das angewandte Salz umgerechnet.

So erhielt Dr. Wagener aus 2.077 g der Lösung 0.1203 g  $\text{F}_2\text{O}_3$  = 0.6157 g Salz, d. h. 100 g der bei + 3° gesättigten Lösung enthielten 29.6 g des Salzes (oder seiner Dissociationsproducte).

γ) Ferrocyanwasserstoffsäures Pyridin.

Für dieses von Mohler<sup>1)</sup> schon dargestellte Salz können wir die beschriebenen Eigenschaften bestätigen. Wir stellten es durch Verrühren von 1 g Pyridin mit 8 ccm einer concentrirten Lösung von nach Liebig bereiteter Ferrocyanwasserstoffsäure dar als gelbe Prismen, welche schwerer in kaltem und leichter in warmem Wasser löslich sind. Alkohol löst es schwer, Aether nicht. Zersetzungspunkt ca. 135°.

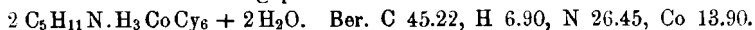


Gef. » 13.63, » 27.28.

g) Piperidin.

α) Kobalticyanwasserstoffsäures Piperidin.

Aus 4 g Piperidin (von Kahlbaum) und 20 ccm Kobalticyanwasserstoffsäure erhalten, bildet es weisse, nadelige Kryställchen, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer und in Aether nicht löslich sind. Zersetzungspunkt ca. 160°.



Gef. » 45.09, » 6.63, » 26.62, » 14.20.

β) Ferricyanwasserstoffsäures Piperidin.

4 g Piperidin und 20 ccm Ferricyanwasserstoffsäure lieferten sehr kleine, gelbe Krystalle, welche in Wasser leicht, in Al-

1) Diese Berichte 21, 1015 [1888]. 2) Auch Mohler fand diese Formel.

kobol schwerer und in Aether spurenweise löslich sind. Sie färben sich am Licht grünlich. Zersetzungspunkt ca. 125°.

$2 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{H}_3\text{FeCy}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 47.57, H 6.76, N 27.83, Fe 13.88.

Gef. » 47.37, » 6.96, » 27.64, » 13.80.

Eine annähernde Löslichkeitsbestimmung dieses Salzes, welche auf gleiche Weise und zu gleicher Zeit, wie diejenige des ferricyanwasserstoffsäuren Pyridins ausgeführt wurde, ergab, dass bei + 3° 100 g der gesättigten Lösung 17.3 g des Salzes (oder seiner Dissociationsproducte) enthalten.

#### γ) Ferrocyanwasserstoffsäures Piperidin.

6 g Piperidin und 42 ccm einer nach Liebig bereiteten Ferrocyanwasserstoffsäure gaben kleine, weissliche, octaëderähnliche, jedoch polarisirende Krystalle, welche leicht in warmem Wasser, schwer in Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Zersetzungspunkt ca. 125°.

$2 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{H}_4\text{FeCy}_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  <sup>1)</sup>. Ber. Fe 13.54, N 27.16.

Gef. » 13.37, » 27.10.

#### h) Chinolin.

##### α) Kobalticyanwasserstoffsäures Chinolin.

2 g frisch destillirtes Chinolin, 5 ccm Wasser und 20 ccm Kobalticyanwasserstoffsäure lieferten kleine, unter dem Mikroskop würfelförmige, weisse Krystalle, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol und fast nicht in Aether löslich waren. Zersetzungspunkt ca. 190°.

$3 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_3\text{CoCy}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 64.43, H 4.11, N 20.55, Co 9.60.

Gef. » 64.55, » 4.75, » 20.43, » 9.82.

##### β) Ferricyanwasserstoffsäures Chinolin.

5 g Chinolin und 20 ccm Wasser lieferten mit Ferricyanwasserstoffsäure kleine, schwefelgelbe, in warmem Wasser leichter als in kaltem Wasser lösliche Krystalle und nach dem Umkrystallisiren gelbliche Rhombentäfelchen. Schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich. Zersetzungspunkt ca. 155°.

$3 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_3\text{FeCy}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 63.81, H 4.23, N 20.36, Fe 9.02.

Gef. » 63.52, » 4.27, » 20.92, » 9.10, 9.15.

##### γ) Ferrocyanwasserstoffsäures Chinolin,

$2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_4\text{FeCy}_6$ .

5 g Chinolin, 20 ccm Wasser und 60 ccm einer Lösung, welche 7.5 g Ferrocyanwasserstoff nach Liebig enthielt, gaben eine rothe,

---

<sup>1)</sup> Hjortdal erhielt beim Arbeiten in neutraler Lösung ein Salz mit 4 Mol. Piperidin auf 1 Mol. Ferrocyanwasserstoff (Zeitschr. für Krystallogr. u. Mineralogie 11, 251).

feinkörnig krystallinische Masse, welche sich beim Auswaschen mit wenig Wasser zu verändern schien. Aus der warmen, wässrigen Lösung schieden sich theilweise gelbbraune Rhombentäfelchen wieder aus.

$2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_4\text{FeCy}_6$ . Ber. C 60.70, H 3.83, N 23.67, Fe 11.80.

Gef. » 61.00, » 4.04, » 23.84, » 11.86, 11.91.

Als ein anderes Mal im Verhältniss zum Chinolin weniger Ferrocyanwasserstoff, nämlich 4 g Chinolin, 2.23 g Säure und 30 ccm Wasser, verwandt waren, wurde ein Salz mit 3 Mol. Chinolin als dunkelrother, krystallinischer Niederschlag erhalten.

$3 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_4\text{FeCy}_6$ . Ber. N 20.93, Fe 9.28.

Gef. » 20.99, » 9.18.

Beim längeren Trocknen scheint das Salz Chinolin zu verlieren und in das Salz mit 2 Mol. Chinolin überzugehen, wenigstens erhöht sich der Gehalt an Eisen (gefunden nach 4 Tagen 9.45 pCt, nach 8 Tagen 9.66 pCt. Eisen). Hierbei wird das Salz orangeroth, und dasselbe findet mit überschüssiger Ferrocyanwasserstoffsäure statt.

### i) Betaïn.

#### a. Kobalticyanwasserstoffsäures Betaïn.

2 g Betaïnchlorhydrat (Kahlbaum'sches Präparat), sehr wenig Wasser und 18 ccm der Kobalticyanwasserstoffsäure gaben kleine, weisse, sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösliche und durch Alkohol aus der wässrigen Lösung fällbare Nadelchen. Zersetzungspunkt ca.  $130^\circ$ .

$2 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_3\text{CoCy}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 12.08, N 22.98, H 6.00.

Gef. » 12.14, 12.21, » 22.46, » 6.41.

#### $\beta$ ) Ferricyanwasserstoffsäures Betaïn.

2 g Betaïnchlorhydrat, wenig Wasser und 8 ccm der Säure geben feine gelbliche Nadeln von ähnlichen Eigenschaften, wie die analogen Salze. Zersetzungspunkt ca.  $130^\circ$ .

$2 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_3\text{FeCy}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Fe 10.73, N 21.53.

Gef. » 10.44, » 21.52.

#### $\gamma$ ) Ferrocyanwasserstoffsäures Betaïn.

2 g Betaïnchlorhydrat, wenig Wasser und 7 ccm der Lösung von Liebig'scher Säure gaben kleine, grünweisse Nadeln, welche in Alkohol schwer löslich sind und durch heisses Wasser zersetzt werden. Zersetzungspunkt ca.  $140^\circ$ .

$2 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_4\text{FeCy}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Fe 10.71, N 21.49.

Gef. » 10.99, » 21.46.

k) **Ferrocyanwasserstoffsäures Phenylhydrazin.**

Phenylhydrazin wurde tropfenweise zu 20 ccm concentrirter, wässriger Lösung von Liebig'scher Ferrocyanwasserstoffsäure gesetzt und gut durchgerührt, wobei schon der erste Tropfen eine weisse, flockige, aus sehr kleinen Blättchen bestehende Abscheidung bewirkte.

4 g Phenylhydrazin waren zur völligen Ausfällung erforderlich. Der breiartige Niederschlag wurde abgesaugt, wiederholt mit Aether ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Hierbei schien der Körper ziemlich beständig geblieben zu sein, an der Luft veränderte er sich dagegen bald unter Röthlichfärbung.

$4(C_6H_5NH.NH_2).H_4FeCy_6$ . Ber. Fe 8.63. Gef. Fe 8.81, 8.74.

**68. Emil Fischer und Friedrich Ach:**  
**Verwandlung des Caffeïns in Paraxanthin, Theophyllin und Xanthin<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 24. Januar 1906.)

Sowohl das Xanthin wie seine Methyl-derivate, Heteroxanthin, Paraxanthin, Theophyllin und Theobromin, gehen bekanntlich bei weiterer Methylierung in Caffeïn über. Umgekehrt war darum die Möglichkeit gegeben, durch die Abspaltung von Methyl aus dem Caffeïn alle diese Producte zurück zu gewinnen. In der That gelang es einem von uns<sup>2)</sup> schon vor 10 Jahren, zwei Methyle aus dem Caffeïn durch Phosphor-pentachlorid bei 178—180° abzuspalten und das 7-Methyltrichlorpurin

<sup>1)</sup> Nach Verabredung mit mir ist der erste Theil der folgenden Versuche unter Leitung des leider so früh verstorbenen Dr. Friedrich Ach im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim ausgeführt und, so weit diese ein technisches Interesse besitzen, in den D. R.-P. 105 050 [1897], 151 190, 145 880 und 153 122 [1902] kurz beschrieben worden. An ihrer Ausführung waren dort meine ehemaligen Schüler und Assistenten, die HHrn. Dr. V. Fritz, H. Hunsalz und L. Beensch theilhaftig. Der Erste hat das 3<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffein aufgefunden und seine Verwandlungen studirt; der Letzte fand das isomere 7<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffein. Für die Mittheilung der Daten nach den Journalen bin ich Hrn. Dr. Lorenz Ach zu Dank verpflichtet. Die Resultate sind dann von mir unter Mitwirkung von Hrn. Dr. Karl Kautzsch im Berliner Institut nachgeprüft und durch die Gewinnung des Tetrachlorcaffeïns, sowie seine Verwandlung in Xanthin wesentlich ergänzt worden. E. Fischer.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte 28, 2489 [1895].