

Das bei der Reinigung des Krypto-brucinolons durch Aufnehmen in Benzol gewonnene, darin schwer lösliche Produkt wurde zunächst aus 2 ccm warmem Aceton umkrystallisiert. Die bei starker Kühlung ausgefallenen, farblosen, länglichen Blättchen wurden dann aus 4 ccm heißem Wasser umgelöst. Man erhielt seideglänzende, breite Nadeln oder Blättchen, die bei 220° sinterten, bei 227—228° schmolzen.

Das 2 Tage lang an der Luft getrocknete Präparat verlor im Vakuum über Schwefelsäure Wasser:

0.1511 g Sbst.: 0.0310 g H₂O.

C₂₁H₂₄O₆N₂ + 6 H₂O (508). Ber. H₂O 21.26. Gef. H₂O 20.51.

0.1087 g Sbst. (bei 78° getr.): 0.2387 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 6.28 mg Sbst. (bei 78° getr.): 0.396 ccm N (23°, 764 mm) (Mikroanalyse nach F. Pregl).

C₂₁H₂₄O₆N₂ (400). Ber. C 63.00, H 6.00, N 7.00.

Gef. » 62.78, » 6.02, » 7.11.

Die Substanz ist in Soda nicht löslich, jedoch leicht in verdünnter Lauge. Von verdünnter Salzsäure wird sie nicht aufgenommen; sie gibt die Brucin-Reaktion.

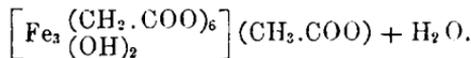
Nach der Analyse liegt eine mit dem Ausgangsmaterial isomere Substanz vor: wir bezeichnen sie als Nebenprodukt II C₂₁H₂₄O₆N₂.

348. R. F. Weinland und Alfred Herz: Über Ferribenzoate.

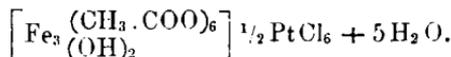
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen].

(Eingegangen am 14. August 1912.)

In Gemeinschaft mit E. Gussmann¹⁾ hatte der eine von uns früher nachgewiesen, daß der bekannten Essigsäure-Eisenchlorid-Reaktion die Bildung einer komplexen Hexaacetato-triferribase zugrunde liegt, und daß die in krystallisiertem Zustande erhaltenen Ferriacetate²⁾ Acetate jener Base vorstellen. Man erhält z. B. aus einer Lösung von Ferrihydroxyd in Eisessig das Monoacetat der Base:



Wir erwähnen von Salzen dieser Base noch das sehr charakteristische, ausgezeichnet krystallisierte, ziegelrote Chloroplatinat:



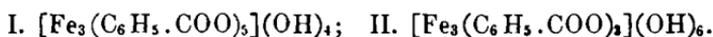
¹⁾ B 42, 3881 [1909]; Z. a. Ch. 66, 157 [1910]; 67, 250 [1910].

²⁾ Die Konstitution eines neuerdings von E. Späth (M. 33, 235 [1912]; C. 1912, I, 1985) aus Ferrinitrat und Essigsäureanhydrid dargestellten Ferriacetates der Formel Fe(CH₃.COO)₃ ist noch nicht geklärt.

Wir haben nun eine aromatische Säure, nämlich die Benzoesäure, in Beziehung auf die Fähigkeit, mit Eisen derartige basische Komplexe zu bilden, untersucht und hierbei festgestellt, daß den Ferribenzoaten gleichfalls komplexe Benzoato-triferribasen zugrunde liegen, und zwar der Mehrzahl von ihnen die der obigen Acetatbase durchaus analoge Hexabenzoato-triferribase:



Außerdem aber beobachteten wir noch benzoessäureärmere Ferribenzoate, welche vielleicht Benzoate einer Pentabenzoato-(I) und einer Tribenzoato-ferribase (II) vorstellen:



Es hat sich gezeigt, daß besonders die Hexabenzoatobase zur Bildung einer großen Anzahl von ausgezeichnet krystallisierten Benzoaten, sowie von Salzen anorganischer Säuren befähigt ist. Aber auch von der Penta- und Tribenzoatobase konnten sehr schön krystallisierte Benzoate erhalten werden.

Was zunächst die Angaben der Literatur über Ferribenzoate betrifft, so stammen sie größtenteils von Berzelius¹⁾. Er beschreibt mehrere amorphe Benzoate, die er durch Zusatz von Alkalibenzoat zu Eisenchloridlösungen, die mit mehr oder weniger Ammoniak bzw. Alkali versetzt waren, darstellte. In einem derselben fand Hisinger einen Eisengehalt von 16.8 %, die Benzoesäure scheint er nicht bestimmt zu haben. Dann gibt Berzelius an, durch Auflösen von Eisenoxyd in wäßriger Benzoesäure gelbe Krystallnadeln erhalten zu haben. Auch von diesen scheint eine Analyse nicht ausgeführt worden zu sein. Nach unseren Beobachtungen kann man auf diese Weise nicht zu einem krystallisierten Ferribenzoat gelangen: Beim Kochen von Ferrihydroxyd mit einer wäßrigen Lösung von Benzoesäure wird jenes anscheinend nicht verändert, und es geht keine Spur Eisen in Lösung.

Viel später schreibt Sestini²⁾ in einer Arbeit über Benzoate, daß er krystallisierte Ferri-benzoate nicht habe darstellen können. Weitere Angaben über Ferri-benzoate in präparativer Hinsicht haben wir nicht finden können, auch der bekannte fleischrote Niederschlag, den man aus Ferrisalz und Alkalibenzoat er-

¹⁾ Diese älteren Angaben finden sich am ausführlichsten mitgeteilt in dem Handbuch der organischen Chemie von L. Gmelin, 3. Band, S. 32 [1859]; in den neueren Handbüchern von Beilstein und Fehling ist darüber ziemlich kurz referiert.

²⁾ Bl. 13, 448 [1870]; Z. 6, 668 [1870].

hält und der zum qualitativen Nachweis der Benzoesäure dient, scheint noch nicht analysiert worden zu sein.

Wir haben die Untersuchung der Ferri-benzoate von dem zuletzt genannten, leicht zugänglichen, amorphen Benzoat aus begonnen.

Fügt man zu einer verdünnten Lösung von Natriumbenzoat (3 Mol.) eine solche von Eisenchlorid (1 Mol.) und saugt den erhaltenen fleischroten Niederschlag ab, so reagiert die ablaufende, farblose Flüssigkeit sauer infolge eines Gehaltes an freier Benzoesäure. Hieraus geht hervor, daß der Niederschlag nicht ein neutrales Ferri-benzoat vorstellen kann. Wäscht man nun dieses Ferri-benzoat so lange mit kaltem Wasser aus, bis eine Probe des Niederschlags, in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Silbernitrat nur noch eine Opalescenz zeigt, dann enthält es auf 3 Atome Eisen etwas mehr als 7 Benzoesäurereste¹⁾:



Dieses Benzoat (sorgfältig getrocknet) diente uns als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller andern Salze. Während es in Wasser so gut wie unlöslich ist, wird es, wie wir gefunden haben, von den meisten organischen Lösungsmitteln gelöst, insbesondere von Chloroform, Aceton und absolutem Alkohol, weniger von Benzol und Äther²⁾. Aus diesen Lösungen erhält man, zum Teil unter Zusatz von Benzoesäure, die krystallisierten Benzoate.

Im folgenden sind zunächst die außer Benzoesäure noch eine andere Säure enthaltenden Salze beschrieben, weil aus ihrer Zusammensetzung hervorgeht, daß die ihnen zugrunde liegende Base eine Hexabenzoato-triferribase ist. Sodann werden wir die Benzoate dieser Base und schließlich diejenigen der Penta- und Tribenzoato-triferribase besprechen.

I. Salze der Hexabenzoato-triferribase.

Aus Lösungen des Ausgangsbenzoats in mit Überchlorsäure versetztem Alkohol konnten wir, je nachdem der alkoholischen Lösung noch Wasser hinzugefügt wurde, die folgenden vier Überchlorsäure enthaltenden Ferribenzoate isolieren:

1. $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO})_6(\text{OH})_2(\text{ClO}_4) + 3\text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO})_7(\text{OH})(\text{ClO}_4) + \text{H}_2\text{O}$,
3. $\text{Fe}_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO})_{13}(\text{OH})_3(\text{ClO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$,
4. $\text{Fe}_9(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO})_{19}(\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Genau 7.12, s. unten S. 2672.

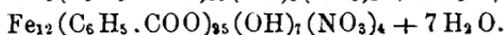
²⁾ Die Löslichkeit dieses Ferribenzoats in fetten Ölen ist bekannt: derartige Lösungen werden medizinisch verwendet.

Diese Salze sind vorzüglich kristallisiert, drei von ihnen sind orange, eins ist rot gefärbt.

Aus einer Lösung des Ausgangsbenzoats in starkem Alkohol, in welchem Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure gelöst ist, erhält man ein in braunen, langen, rechtwinkligen Tafeln kristallisierendes Salz folgender Zusammensetzung:



Lösungen des Ausgangsbenzoats in Alkohol, dem Salpetersäure hinzugefügt wurde, liefern ohne Zusatz von Wasser das erste, mit Zusatz davon das zweite der beiden folgenden rötlichgelben, sehr schön kristallisierten Nitrate:

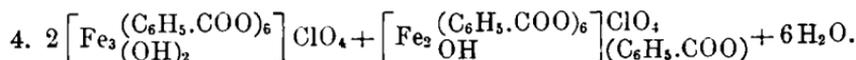
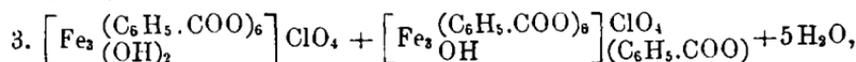
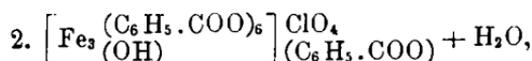
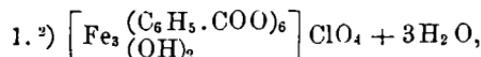


Von allen diesen Salzen enthält keines weniger als 6 Benzoesäurereste auf 3 Eisenatome; hieraus glauben wir schließen zu können, daß diese 6 Benzoesäurereste nicht-ionogen an die 3 Eisenatome gebunden sind, daß demnach dem Kation (I) bzw. der Base (II) dieser Salze folgende Zusammensetzung zukommt:

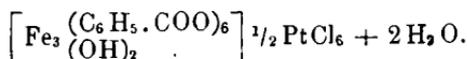


Hierfür spricht auch die analoge Zusammensetzung des Ferri- und Chromi-acetato-Kations (s. oben S. 2662).

Hiernach ist das erste der obigen Perchlorate als Perchlorat, das zweite als Perchlorat-benzoat jener Base anzusehen; die beiden anderen repräsentieren Verbindungen von einem bzw. zwei Mol. Perchlorat mit je ein Mol. Perchlorat-benzoat¹⁾:



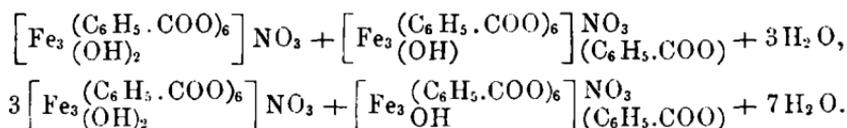
Das mit Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure erhaltene Salz ist das Chloroplatinat der Base:



¹⁾ Derartige Doppelverbindungen wurden auch bei den Salzen der Hexa-acetato-triferri(chromi)base beobachtet; s. z. B. B. 42, 3002 [1909]; Z. a. Ch. 67, 250 [1910]; ebenda 75, 326 [1912].

²⁾ Die Reihenfolge ist dieselbe wie oben S. 2664.

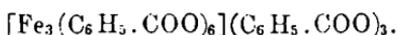
Die beiden Nitrate sind Verbindungen eines, bzw. dreier Mol. Nitrat mit je einem Mol. Nitrat-benzoat:



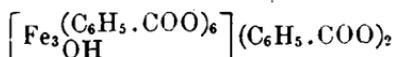
In diesen Salzen tritt die Base, wie man sieht, ein- und zwei-säurig auf.

Von dieser Hexabenzozoato-triferribase leiten sich nun auch die folgenden, krystallisiert erhaltenen Ferribenzoate ab.

Löst man das Ausgangsbenzoat in Chloroform, das mit Benzoesäure kalt gesättigt wurde, in der Hitze, so scheidet sich bei fortgesetztem Kochen am Rückflußkühler das Tribenzoat der Base in hellorange gefärbten Blättchen aus:



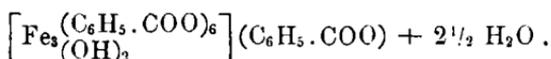
Ein wasserfreies Dibenzoat der Base



erhielten wir auf folgende Weise: Man bringt das Ausgangsbenzoat in einer Patrone in einen Soxhletschen Extraktionsapparat und extrahiert mit Benzol, das bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzoesäure gesättigt wurde, mehrere Tage lang. Hierbei scheidet sich aus dem im Kölbchen befindlichen, siedenden Benzol das Benzoat aus. Es bildet feine, hellorange gefärbte, mattglänzende Nadeln.

Dasselbe Benzoat, aber mit 2 Mol. Wasser, erhält man, wenn man ebenso wie bei dem ersteren verfährt, aber statt mit Benzol mit Äther extrahiert. Es bildet orange gefärbte Säulen.

Zu einem Monobenzoat mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser gelangt man, indem man das Ausgangsbenzoat mit Aceton, welches in der Kälte mit Benzoesäure gesättigt wurde, in der Siedehitze am Rückflußkühler während mehrerer Stunden behandelt:



Es bildet nach dem Trocknen ein glänzendes, dunkelrot-orange gefärbtes Krystallmehl.

Ein Monobenzoat mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser erhält man auf einem umständlichen Wege, den wir im experimentellen Teil beschreiben werden (S. 2674).

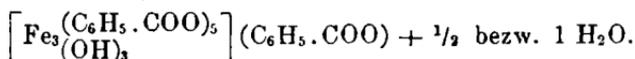
Außerdem gehört hierher das Ausgangsbenzoat, das im wesentlichen ein wasserfreies Monobenzoat der Base vorstellt (S. 2672).

Das erstere scheidet sich aus einer Lösung der oben (S. 2667) angeführten Doppelverbindung je eines Moleküls Mono- und Dibenzoat der Hexabenzooatobase in Aceton aus¹⁾.

Wie man aus der Bildungsweise dieses und der beiden vorhergehenden Salze ersieht, besteht bei den Salzen der Hexabenzooatobase eine Tendenz, in ihren Lösungen in Chloroform und Aceton Benzoesäure abzugeben.

Das Benzoat mit 6 Benzoesäureresten auf 3 Eisenatome konnte entweder die freie Hexabenzooatobase sein, oder aber es konnten einer bzw. mehrere Benzoesäurereste ionogen, d. h. durch andere Säurereste ersetzbar, gebunden sein. Um diese Frage zu entscheiden, untersuchten wir, ob Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure mit dem Benzoat das Chloroplatinat der Hexabenzooatobase (s. oben S. 2665) oder das Chloroplatinat einer benzoesäureärmeren Base liefert. Es zeigte sich, daß das erstere der Fall ist. Hieraus könnte man schließen, daß das Benzoat die freie Hexabenzooatobase vorstellt. Dieser Schluß ist indessen nicht berechtigt, da, wie wir im nächsten Abschnitt mitteilen werden (S. 2669), auch Ferribenzoate, die an Benzoesäure noch wesentlich ärmer sind und mit Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure das Chloroplatinat der Hexabenzooatobase geben. Desgleichen erhält man durch Einwirkung von Überchlorsäure auf die an Benzoesäure ärmeren Ferribenzoate Perchlorate der Hexabenzooatobase. Diese anorganischen Säuren begünstigen die Bildung der letzteren Base. Erhitzt man nämlich Ferrihydroxyd mit einer alkoholischen Lösung von Benzoesäure und Überchlorsäure, so erhält man ein Perchlorat der Hexabenzooatotriferribase.

Daß Benzoesäurereste aus dem Kation der Hexabenzooatobase leicht auswandern, ist daraus ersichtlich, daß das im nächsten Abschnitt (S. 2669) beschriebene Ferri-benzoat, welches auf 3 Eisenatome nur 4 Benzoesäurereste enthält, aus dem Ausgangsbenzoat (3:7) durch wäßrigen Alkohol entsteht. Hiernach ist es nicht auffallend, wenn auch in Aceton Benzoesäurereste aus dem Kation auswandern. Wir sind daher geneigt, in dem Benzoat 3:6 einen Benzoesäurerest ionogen anzunehmen und es somit als Benzoat einer Pentabenzooatotriferribase anzusehen:



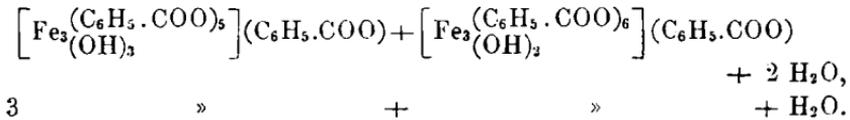
Hierfür möchten wir noch anführen, daß die analoge Base bei den Chromi-propionaten²⁾ mit Sicherheit, bei den Chromi-acetataten³⁾ mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen ist.

¹⁾ Die Darstellung des zweiten s. im experimentellen Teil S. 2679.

²⁾ Weinland und Höhn, Z. a. Ch. **69**, 158 [1910].

³⁾ Weinland und Büttner, ebenda **75**, 304 [1912].

Die beiden oben S. 2667 angeführten Ferribenzoate 6:13 und 12:25 sehen wir als Verbindungen der Monobenzoate der Penta- und der Hexabenzoatobase an, und zwar das erstere als eine Verbindung von je 1 Mol. des Monobenzoates der beiden Basen und das letztere als eine solche von 3 Mol. Monobenzoat der Pentabase und 1 Mol. Monobenzoat der Hexabase:



III. Benzoat der Tribenzoato-triferribase.

Aus dem im vorhergehenden Abschnitt Mitgeteilten ergab sich, daß die Hexabenzoatobase in Acetonlösung die Neigung besitzt, Benzoesäurereste abzuspalten, so daß eine Pentabenzoatobase entsteht. Diese Eigenschaft zeigt die Hexabenzoatobase in wäßrigem Alkohol in noch größerem Maße als in Aceton. Der Alkohol muß wenigstens 4% Wasser enthalten, in absolutem Alkohol und in solchem von 98% findet eine Abspaltung von Benzoesäure nicht statt. Wir haben die Menge des Wassers bis auf 25% gesteigert und hierbei gefunden, daß die Zusammensetzung des Benzoates von der Menge des Wassers im Verhältnis zum Benzoat und von der Temperatur abhängt. Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Abspaltung der Benzoesäure nur langsam statt, rascher beim Sieden. Die so erhaltenen Benzoate bilden braune bis ockerfarbene, mikrokristallinische Pulver; sie stellen aber kein einheitliches Benzoat vor, insofern der Eisengehalt zwischen 26.8 und 30.5% schwankt. Daß sie aber viel benzoesäureärmer sind, als die Benzoate der Hexa- und Pentabenzoatobase, geht daraus hervor, daß einem solchen Eisengehalt Ferribenzoate entsprechen, welche nicht mehr als 3 Benzoesäurereste auf 3 Eisenatome enthalten können.

Aus der Lösung dieses Gemenges basischer Benzoate in Aceton erhielten wir nun ein ausgezeichnet kristallisiertes Benzoat, welches auf 3 Atome Eisen 4 Benzoesäurereste enthält, und welches infolge von Wasseraustritt aus den Hydroxylgruppen teilweise anhydriert ist:

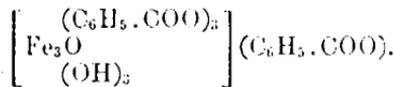


Es bildet braune, sechseitige Säulen mit aufgesetzter Pyramide.

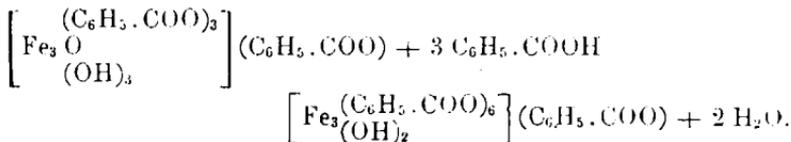
Die Mutterlauge liefert zunächst noch einige kristallisierte, aber nicht einheitliche Benzoate und schließlich einen lackartigen Rückstand.

Das an Benzoesäure ärmste, in kristallisiertem Zustande von uns erhaltene Ferri-benzoat ist somit das säulenförmige Benzoat 3:4.

Um darüber Aufschluß zu bekommen, ob vielleicht einer der Benzoessäurereste dieses Benzoates als Ion fungiert, oder ob alle nicht-ionogen gebunden sind, untersuchten wir, welches Salz dasselbe mit Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure gibt. Dabei erhielten wir, wie schon oben S. 2668 erwähnt wurde, eigentümlicher Weise das Chloroplatinat der Hexabenzooatobase. Ganz entsprechend lieferte das braune basische Benzoat mit etwa 28% Eisen mit Überchlorsäure in alkoholischer Lösung ein Perchlorat der Hexabenzooatobase. Hierbei wird also ein Teil des Benzoates total zersetzt, und die dabei frei werdende Benzoessäure dient zur Bildung von Hexabenzooatobase. Auf diese Weise läßt sich daher die Funktion der Benzoessäurereste in dem braunen, krystallisierten Benzoat nicht ermitteln. In Analogie mit einem violetten, basischen Chromi-acetat¹⁾, $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{.COO})_{4.5}(\text{OH})_{1.5} + 14 \text{H}_2\text{O}$, in welchem höchstwahrscheinlich 3 Essigsäurereste nicht-ionogen gebunden sind, halten wir es für möglich, daß auch in dem basischen Benzoat 3:4 drei Benzoessäurereste zum Kation gehören, und wir haben vorläufig einmal dieses Benzoat als ein Monobenzooat der Tribenzooato-triferribase formuliert:



Durch Einwirkung von Benzoessäure in Acetonlösung geht das Kation dieses Salzes in dasjenige mit 6 Benzoessäureresten über:



In der folgenden Tabelle (S. 2671) sind die bis jetzt von uns in krystallisiertem Zustande erhaltenen Ferri-benzoate zusammengestellt, es sind im ganzen 10 und mit den verschiedenen Hydraten 13. Während nur etwa 4 krystallisierte Ferri-acetate bis jetzt bekannt sind, die sich sämtlich von der Hexaacetato-triferribase ableiten²⁾, zeigen die Ferribenzoate ein viel größeres Krystallisationsvermögen, so daß außer dem Hexabenzooato-Komplex auch noch benzoessäureärmere Komplexe sich realisieren ließen. Es existieren indessen unseren Beobachtungen zufolge noch andere Ferri-benzoate; denn wir erhielten gelegentlich Krystallisationen, welche mit der Form der anderen Benzoate nicht übereinstimmten; wir haben sie nicht weiter untersucht. Außerdem muß zu den einheitlichen Benzoaten

¹⁾ Weinland und Büttner, Z. a. Ch. 75, 316 [1912].

²⁾ Vergl. Anmerkung 2 auf S. 2662.

das amorphe Ausgangsbenzoat als ein wasserfreies Hexabenzozoato-triferri-monobenzoat hinzugerechnet werden.

Statt Benzoesäure andere Säuren in das Anion zu bringen, gelang bis jetzt nur bei dem Hexabenzozoato-Kation, nicht jedoch bei den benzoessäure-ärmeren Kationen.

Tabelle der Ferribenzoate.

Fe:C ₆ H ₅ .COO	Formel
3:9	$[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6](\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_3$ Tribenzoat der Hexabenzozoato-triferribase
3:8	$\left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6 \\ \text{OH} \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_2$, wasserfrei und mit 2 H ₂ O Dibenzoat der Hexabenzozoato-triferribase
6:15	$\left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6 \\ \text{OH} \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_2 + \left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})$ Dibenzoat + Monobenzoat der Hexabase
9:22	$\left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6 \\ \text{OH} \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_2 + 2 \left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ Dibenzoat + 2 Monobenzoat der Hexabase
12:29	$\left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6 \\ \text{OH} \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_2 + 3 \left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}) + 6 \text{H}_2\text{O}$ Dibenzoat + 3 Monobenzoat der Hexabase
3:7	$\left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})$, 1/2 bzw. 2 1/2 H ₂ O Monobenzoat der Hexabenzozoato-triferribase
6:13	$\left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}) + \left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_5 \\ (\text{OH})_3 \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ Monobenzoat der Hexabase + Monobenzoat der Pentabase
12:25	$\left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}) + 3 \left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_5 \\ (\text{OH})_3 \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}) + \text{H}_2\text{O}$ Monobenzoat der Hexabase + 3 Monobenzoat der Pentabase
3:6	$\left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_5 \\ (\text{OH})_3 \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}) + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. 1 H ₂ O Monobenzoat der Pentabenzozoato-triferribase
3:4	$\left[\text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_3 \\ \text{O} \\ (\text{OH})_3 \end{matrix} \right] (\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})$ Monobenzoat der Tribenzoato-triferribase

Was die Farbe der Ferribenzoate betrifft, so sind die benzoessäure-reicheren orange, die mittleren rotorange gefärbt, während bei den basischeren Gliedern die Farbe in braun übergeht. Im übrigen schwankt die Tiefe der Farbe bei einem und demselben Benzoat je nach der Größe der Krystalle.

Die Löslichkeit der Ferribenzoate in organischen Lösungsmitteln nimmt mit steigender Basizität teils zu, teils ab. In absolutem Alkohol sind die benzoessäure-reicheren mehr löslich als die basischen; umgekehrt sind in Chloroform und in Aceton die basischen viel leichter löslich als diejenigen mit höherem Benzoessäure-Gehalt.

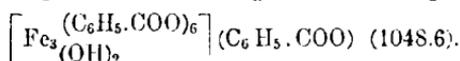
In Wasser sind sämtliche Ferribenzoate praktisch unlöslich, sie werden aber beim Kochen damit zersetzt.

Experimenteller Teil.

I. Salze der Hexabenzozoato-triferribase.

Das Ausgangsbenzoat zur Darstellung aller übrigen Salze bereiteten wir auf folgende Weise: Eine Lösung von 135 g Eisenchlorid-hexahydrat ($\frac{1}{2}$ Mol.) in etwa $\frac{1}{2}$ l Wasser wurde in eine filtrierte Lösung von 250 g Natriumbenzoat (1.5 Mol.) in 3 l Wasser langsam unter kräftigem Umrühren einfiltriert. Der amorphe, fleischrote Niederschlag wurde dann auf einer Nutsche abgesaugt und mit 20—25 l kaltem Wasser ausgewaschen. Seine Lösung in verdünnter Salpetersäure gibt dann noch mit Silbernitrat eine deutliche Opalescenz. Wir trockneten ihn bei etwa 40°. Er bildet dann ein feines, leichtes, fleischrotes Pulver.

0.3832 g Sbst.: 10.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$ ¹⁾. — 0.3710 g Sbst.: 10.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.2266 g Sbst.: 6.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.8091 g Sbst.: 0.1825 g F_2O_3 . — 0.1614 g Sbst.: 0.3331 g CO_2 .



Ber. Fe 15.98,

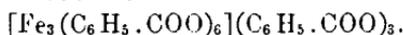
$C_6H_5.COO$ 80.78.

Gef. » 15.74, 15.80, 15.77, 15.78,

» 81.11.

Das Verhältnis Fe : $C_6H_5.COO$ in diesem Benzoat ist wie 3 : 7.12, es stellt also ein nicht ganz reines Monobenzoat der Hexabenzozoato-triferribase dar.

1. Hexabenzozoato-triferri-tribenzoat,



10 g des Ausgangsbenzoates werden mit 60 g Chloroform, welches in der Kälte mit Benzoessäure gesättigt wurde, am Rückflußkühler erhitzt. Es findet

¹⁾ Das Eisen wurde durch Erhitzen der Salze mit Salzsäure und Jodkalium unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat, Einleiten der Joddämpfe in Jodkaliumlösung und Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

allmählich Lösung statt, und bei fortgesetztem Kochen beginnt nach 1–2 Stdn. die Abscheidung des Benzoates, dessen Menge sich bei weiterem Kochen noch vermehrt. Man wäscht es mit kaltem Chloroform und trocknet es mehrere Tage bei 35–40°, um das anhaltende Chloroform zu vertreiben. Diese Benzoate halten das Lösungsmittel, aus welchem sie auskristallisiert sind, ziemlich hartnäckig zurück, sei es Chloroform, Benzol, Aceton oder Äther; sie mußten daher auf die angegebene Weise davon befreit werden.

Orange gefärbtes Pulver, unter dem Mikroskop dünne, symmetrisch-sechsseitige, hellorange gefärbte Blättchen.

0.4082 g Sbst.: 9.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.4896 g Sbst.: 0.0921 g Fe_2O_3 . — 0.3422 g Sbst.: 8.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.2686 g Sbst.: 0.5884 g CO_2 .

$Fe_3(C_6H_5.COO)_9$ (1256.9). Ber. Fe 13.33, $C_6H_5.COO$ 86.67.
Gef. » 13.48, 13.16, 13.31, » 86.1.

2. Hexabenzoato-triferri-dibenzoat, [$Fe_3(C_6H_5.COO)_6OH$]($C_6H_5.COO$)₂.

a) Wasserfrei. Man bringt 10 g Ausgangsbenzoat in einer Patrone in einen Soxhletschen Extraktionsapparat und extrahiert mit der nötigen Menge Benzol (etwa 100 ccm), welches in der Kälte mit Benzoesäure gesättigt wurde, mehrere Tage lang. Hierbei scheidet sich das Benzoat allmählich aus dem Benzol aus. Man wäscht es mit Benzol und trocknet es wie das vorhergehende Salz.

Orange gefärbtes Pulver, unter dem Mikroskop hellorange, durchsichtige Nadeln.

0.1882 g Sbst.: 4.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.1895 g Sbst.: 0.0396 g Fe_2O_3 . — 0.6086 g Sbst.: 15.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.1480 g Sbst.: 0.3172 g CO_2 .

$Fe_3(C_6H_5.COO)_6(OH)$ (1152.9). Ber. Fe 14.53, $C_6H_5.COO$ 83.99.
Gef. » 14.37, 14.61, 14.37, » 84.23.

b) Mit $2H_2O$. Man verfährt wie bei a, aber unter Benutzung von Äther, der mit Benzoesäure kalt gesättigt wurde.

Orangerotes Pulver, unter dem Mikroskop anscheinend sechsseitige, mehrflächig begrenzte, durchsichtige, hellorange gefärbte Säulen.

0.2854 g Sbst.: 0.0578 g Fe_2O_3 . — 0.3396 g Sbst.: 8.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.1756 g Sbst.: 0.3613 g CO_2 . — 0.3512 g Sbst.: 8.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$.

$Fe_3(C_6H_5.COO)_6(OH) + 2H_2O$ (1188.9).

Ber. Fe 14.09, $C_6H_5.COO$ 81.45.
Gef. » 14.17, 14.39, 14.23, » 80.7.

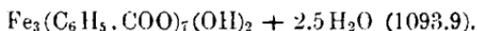
3. Hexabenzoato-triferri-monobenzoat, [$Fe_3(C_6H_5.COO)_6(OH)_2$]($C_6H_5.COO$).

Mit $2\frac{1}{2} H_2O$. Man erhitzt 3–10 g Ausgangsbenzoat mit 40–50 g Aceton, das in der Kälte mit Benzoesäure gesättigt wurde, mehrere Stunden

lang am Rückflußkühler. Hat man wenig Benzoat genommen, so findet Lösung statt, und bei fortgesetztem Kochen scheidet sich das Monobenzoat aus. Bei Anwendung größerer Mengen Ausgangsbenzoat tritt scheinbar keine Lösung ein, es findet aber trotzdem die Verwandlung in das neue Benzoat statt, indem sich jenes vorübergehend löst. Man entfernt die Benzoesäure durch Waschen mit Aceton und trocknet das Salz bei 40° längere Zeit (wie die vorhergehenden Salze).

Glänzendes, dunkelrot-orange gefärbtes Krystallmehl, unter dem Mikroskop vielfächige, vorzüglich ausgebildete, durchsichtige, hellorange gefärbte Krystalle.

0.5216 g Sbst.: 0.1152 g Fe₂O₃. — 0.3872 g Sbst.: 10.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S₂O₃Na₂. — 0.1723 g Sbst.: 0.3397 g CO₂. — 0.1568 g Sbst.: 0.3088 g CO₂. — 0.3098 g Sbst.: 8.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S₂O₃Na₂. — 0.1674 g Sbst.: 0.3296 g CO₂.



Ber. Fe 15.32,

C₆H₅.COO 77.46.

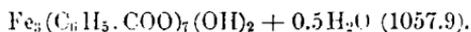
Gef. » 15.45, 15.43, 15.42,

» 77.48, 77.40, 77.38.

b) Mit $\frac{1}{2}$ H₂O. Man löst 5 g des ockerbraunen, sehr basischen Benzoates mit rund 28% Eisen (s. unten S. 2679) in 30 g mit Benzoesäure kalt gesättigtem Aceton durch Erhitzen am Rückflußkühler. Beim Erkalten und beim Verdunsten des Acetons scheidet sich der neue Körper aus.

Je nach der Größe der Krystalle mehr oder weniger dunkelrot-oranger, glänzender Körper, unter der Lupe nach einer Achse gestreckte, vielfächige, vorzüglich ausgebildete, rote Krystalle.

0.4124 g Sbst.: 0.0931 g Fe₂O₃. — 0.3890 g Sbst.: 0.0882 g Fe₂O₃. — 0.1541 g Sbst.: 0.3127 g CO₂.



Ber. Fe 15.84,

C₆H₅.COO 80.09.

Gef. » 15.80, 15.86,

» 79.75.

4. Verbindungen von 1 Mol. Dibenzoat der Hexabenzooato-Base mit 1, 2 und 3 Mol. Monobenzoat derselben Base.

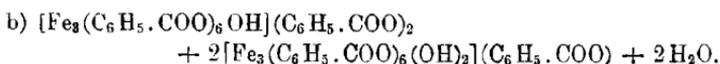
a) [Fe₃(C₆H₅.COO)₆(OH)](C₆H₅.COO)₂ + [Fe₃(C₆H₅.COO)₆(OH)₂](C₆H₅.COO).

Man erhitzt 10 g Ausgangsbenzoat mit 100 g 96-prozentigem Alkohol in welchem Benzoesäure bis zur Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst wurde, am Rückflußkühler bis zur Lösung, filtriert heiß und kocht dann weiter (immer am Rückflußkühler), worauf nach einiger Zeit die Ausscheidung von Krystallen beginnt, was mit heftigem Stoßen verknüpft ist. Nach einigen Stunden vermehrt sich die Ausbeute nicht mehr. Man wäscht das Salz mit starkem Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

Rot-orange gefärbtes, glänzendes Krystallmehl, unter dem Mikroskop orangefarbene, vierseitige, hemimorphe Säulen, nach einer Richtung quaderartig, rechtwinklig entwickelt, nach der anderen an einigen Flächen sich verjüngend.

0.5364 g Sbst.: 0.1162 g Fe₂O₃. — 0.1624 g Sbst.: 0.3390 g CO₂. — 0.2019 g Sbst.: 0.0439 g Fe₂O₃.

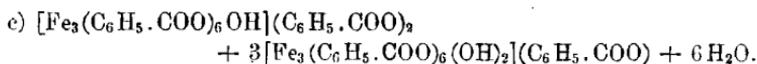
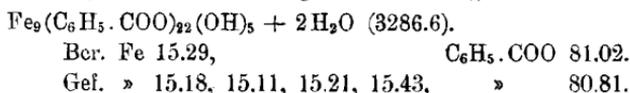
$\text{Fe}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{.COO})_{15}(\text{OH})_3$ (2201.7). Ber. Fe 15.22, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COO}$ 82.46.
Gef. » 15.15, 15.21, » 82.00.



Man extrahiert 10 g Ausgangsbenzoat mit etwa 100 g Benzol in einem Soxhletischen Extraktionsapparat 2–3 Tage lang. Das neue Benzoat scheidet sich hierbei ab.

Matt seidenglänzendes, gelblich-orange gefärbtes Pulver, unter dem Mikroskop nadelförmige Krystalle.

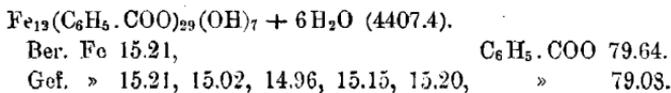
0.3330 g Sbst.: 9.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.2514 g Sbst.: 6.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.3086 g Sbst.: 8.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.3428 g Sbst.: 0.0758 g Fe_2O_3 . — 0.1812 g Sbst.: 0.3726 g CO_2 .



Man erhitzt 5 g Ausgangsbenzoat mit 50 g absolutem Alkohol an einem Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist, etwa 3 Stunden lang. Hierbei verwandelt sich das amorphe Benzoat unter vorübergehender Lösung in das neue Salz.

Glitzerndes, rötlich-orange gefärbtes Krystallmehl, unter dem Mikroskop rechtwinklig vier- und gleichseitige, dicke Täfelchen, bzw. rechtwinklige, kurze Säulen.

0.4738 g Sbst.: 12.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.4984 g Sbst.: 13.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.1510 g Sbst.: 0.3111 g CO_2 . — 0.3878 g Sbst.: 0.0840 g Fe_2O_3 . — 0.5322 g Sbst.: 0.1156 g Fe_2O_3 .



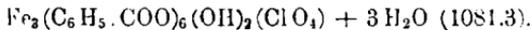
5. Hexabenzoato-triferri-perchlorat,



Man löst 2 g Ausgangsbenzoat in 27 g 96-prozentigem Alkohol und 6 g Überchlorsäure von 20% unter Erwärmen auf und fügt zur heißen, filtrierten Lösung 35 g siedendes Wasser. Die Krystallisation beginnt sogleich. Man wäscht das Salz mit verdünntem Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

Orange gefärbtes, glänzendes, krystallinisches Pulver, welches nach einiger Zeit matt wird. Unter dem Mikroskop entweder flache, parallel aggregierte, lange Tafeln oder bei längerem Verweilen unter der Mutterlauge einzelne Säulen.

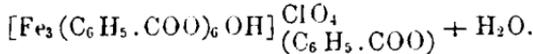
0.6469 g Sbst.: 18.05 cem $\frac{1}{10}$ n. $S_2O_3Na_2$. — 0.3466 g Sbst.: 9.55 cem $\frac{1}{10}$ n. $S_2O_3Na_2$. — 0.2644 g Sbst.: 0.0596 g Fe_2O_3 . — 0.1432 g Sbst.: 0.2445 g CO_2 . — 0.5537 g Sbst.: 0.0716 g $AgCl$.



Ber. Fe 15.50, $C_6H_5.COO$ 67.16, ClO_4 9.20.

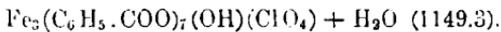
Gef. » 15.58, 15.40, 15.70, » 67.10, » 8.97.

6. Hexabenzozoato-triferri-perchlorat-benzoat.



Man löst 5 g Ausgangsbenzoat in 50 cem 96-prozentigem Alkohol unter Zusatz von 10 g Überchlorsäure von 20% in der Hitze, filtriert und konzentriert in einer Porzellanschale auf schwach angeheiztem Wasserbade. Hierbei krystallisiert das Perchlorat-benzoat am Rande der Schale in schönen, roten Kryställchen aus, welche unter der Lupe dicke, regelmäßig sechsseitige Platten bilden. Man wäscht sie mit verdünntem Alkohol.

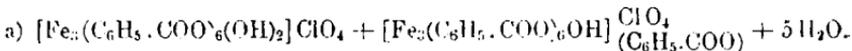
0.6399 g Sbst.: 17.0 cem $\frac{1}{10}$ n. $S_2O_3Na_2$ — 0.1484 g Sbst.: 0.3268 g CO_2 . — 0.5589 g Sbst.: 0.0706 g $AgCl$. — 0.7950 g Sbst.: 0.1684 g Fe_2O_3 . — 0.8206 g Sbst.: 7.25 cem $\frac{1}{10}$ n. $AgNO_3$.



Ber. Fe 14.58, $C_6H_5.COO$ 73.72, ClO_4 8.66.

Gef. » 14.84, 14.82, » 73.73, » 8.76, 8.79.

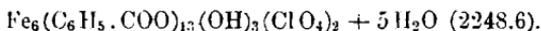
7. Verbindungen von Perchlorat mit Perchlorat-benzoat.



Die heiße, filtrierte Lösung von 3 g Ausgangsbenzoat in 35 g 96-proz. Alkohol und 9 g Überchlorsäure von 20% wird mit 65 g kochendem Wasser langsam unter Umrühren vermischt. Die Krystallisation beginnt sofort und ist nach etwa 1 Stunde beendet. Man befreit das Salz von etwa mitausgeschiedener Benzoesäure durch Waschen mit verdünntem Alkohol.

Gelborange gefärbtes, glänzendes Krystallpulver, unter dem Mikroskop sowohl 4-seitige Platten von rhombischem Umriß, die häufig parallel aggregiert sind, als auch 6-seitige Platten.

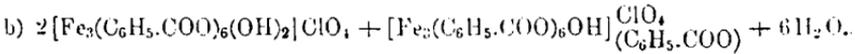
0.3866 g Sbst.: 0.0842 g Fe_2O_3 . — 0.4531 g Sbst.: 0.0570 g $AgCl$. — 0.5502 g Sbst.: 14.8 cem $\frac{1}{10}$ n. $S_2O_3Na_2$. — 0.3733 g Sbst.: 9.9 cem $\frac{1}{10}$ n. $S_2O_3Na_2$. — 0.6129 g Sbst.: 0.0738 g $AgCl$. — 0.1457 g Sbst.: 0.2583 g CO_2 . — 0.3314 g Sbst.: 0.0706 g Fe_2O_3 .



Ber. Fe 14.90, $C_6H_5.COO$ 69.98, ClO_4 8.85.

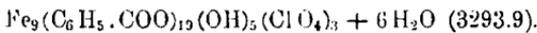
Gef. » 15.23, 15.02, 14.81, 14.90, » 69.67, » 8.73, 8.4.

¹⁾ Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurde mit Natriumcarbonat etwa 3 Stunden lang schwach geglüht.



Man löst 5 g Ausgangsbenzoat in 60 g 96-prozentigem Alkohol und 12 g Überchlorsäure von 20 % in der Hitze, filtriert und fügt 20 g heißes Wasser hinzu. Nach kurzer Zeit schießen braune, 6-seitige Säulen mit aufgesetzter Pyramide an. Sie sind in der Mutterlauge vollkommen klar und sehr schön glänzend, verlieren aber nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol ziemlich rasch ihren Glanz und zerfallen dann zu einem mattbraunen Pulver. Dieses letztere wurde analysiert. Es gibt im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser ab.

0.4512 g Sbst.: 0.0981 g Fe_2O_3 . — 0.5165 g Sbst.: 0.0696 g AgCl. — 0.1548 g Sbst.: 0.3078 g CO_2 . — 0.7703 g Sbst.: 0.1677 g Fe_2O_3 . — 0.5206 g Sbst.: 0.1119 g Fe_2O_3 .



Ber. Fe 15.26,

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}$ 69.82, ClO_4 9.06.

Gef. » 15.21, 15.23, 15.04, » 69.75, » 9.35.

8. Hexabenzooato-triferri-chloroplatinat,



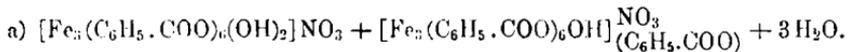
Man löst 6 g Ausgangsbenzoat und 2 g $\text{PtCl}_6\text{H}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ unter Erwärmen in 50 g 96-prozentigem Alkohol, filtriert und läßt über Schwefelsäure verdunsten. Das Chloroplatinat krystallisiert in Form großer, brauner, rechtwinkliger, langer Tafeln, die in der Mutterlauge glänzend und durchsichtig sind. Beim Waschen mit verdünntem Alkohol, sowie beim Trocknen (auch an der Luft) werden sie jedoch rasch matt und zerfallen. Wir haben das über Schwefelsäure getrocknete Salz analysiert.

1.1569 g Sbst.: 0.0951 g Pt^1), 0.2349 g Fe_2O_3 .

$\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO})_6(\text{OH})_2(1/2\text{PtCl}_6) + 2\text{H}_2\text{O}$ (1167.8). Ber. Fe 14.35, Pt 8.36.

Gef. » 14.20, » 8.22.

9. Verbindungen von Nitrat mit Nitrat-benzoat.

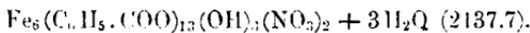


Man löst 2 g Ausgangsbenzoat in 20 g 96-prozentigem Alkohol unter Zusatz von 1 g 20-prozentiger Salpetersäure unter Erwärmen, filtriert und läßt über Schwefelsäure verdunsten. Das Salz scheidet sich in glänzenden Krystallen aus, die jedoch nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol beim Trocknen zu einem orange gefärbten Pulver zerfallen. Die unverwitterten Krystalle bilden dicke Platten von rhomboedrischem Habitus.

¹⁾ Das Platin wurde in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Magnesium abgeschieden.

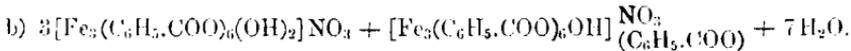
²⁾ Die Salpetersäure wurde durch Reduktion zu Ammoniak mit Dewardascher Legierung in alkalischer Lösung bestimmt.

0.4690 g Sbst.: 0.1063 g Fe_2O_3 . — 0.1596 g Sbst.: 0.2980 g CO_2 . — 0.5804 g Sbst.: 5.75 cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl^2). — 0.5154 g Sbst.: 0.1144 g Fe_2O_3 .



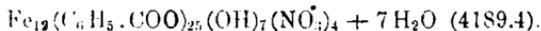
Ber. Fe 15.68, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COO}$ 73.61, NO_2 5.80.

Gef. » 15.85, 15.88. » 73.38, » 6.14.



Man löst 2 g Ausgangsbenzoat in 20 g 96-prozentigem Alkohol unter Zusatz von 3 g 20-prozentiger Salpetersäure in der Wärme, filtriert und setzt 10 g heißes Wasser hinzu. Die Ausscheidung des Salzes beginnt sofort. Die Krystalle bilden parallel aggregierte und zu vielen aufeinander geschichtete, gerade abgeschnittene Tafeln, welche beim Trocknen in ein mattbraunes, grobes Pulver zerfallen.

0.4942 g Sbst.: 0.1144 g Fe_2O_3 . — 0.0974 g Sbst.: 0.1792 g CO_2 . — 0.4894 g Sbst.: 4.95 cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl . — 0.4991 g Sbst.: 0.1143 g Fe_2O_3 . 0.1688 g Sbst.: 0.3096 g CO_2 .

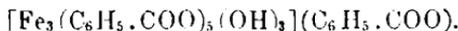


Ber. Fe 16.00, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COO}$ 72.23, NO_2 5.92.

Gef. » 16.19, 16.02. » 72.31, 72.03, » 6.29.

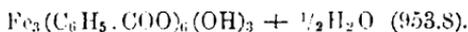
II. Benzoate der Pentabenzooato-triferribase.

I. Pentabenzooato-triferri-monobenzoat,



a. Mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Man erhitzt 5 g Ausgangsbenzoat mit 30 g Aceton mehrere Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden. Hierbei findet die Umwandlung in das neue Salz statt. Es bildet ein braunorange gefärbtes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop sehr gut ausgebildete, durchsichtige Würfel.

0.3990 g Sbst.: 12.6 cem $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.4429 g Sbst.: 0.112 g Fe_2O_3 . — 0.1648 g Sbst.: 0.3162 g CO_2 .



Ber. Fe 17.57, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COO}$ 76.14.

Gef. » 17.64, 17.69, » 75.40.

b. Mit $1\text{H}_2\text{O}$. Man löst 10 g Ausgangsbenzoat in 100 g Aceton in der Wärme, filtriert und läßt in der Kälte krystallisieren. Dieses Benzoat ist nicht einheitlich, aber aus seiner Lösung in heißem Chloroform erhält man beim Erkalten und Verdunsten des Chloroforms das obige Benzoat in reinem Zustand.

Braunorange gefärbtes Pulver, etwas dunkler als das vorhergehende Salz, unter dem Mikroskop Krystalle vom Habitus von Bipyramiden, die teilweise gerade abgeschnitten sind.

0.2990 g Sbst.: 0.0744 g Fe₂O₃. — 0.5539 g Sbst.: 0.1372 g Fe₂O₃. —
0.1603 g Sbst.: 0.3071 g CO₂.

Fe₃(C₆H₅.COO)₆(OH)₃ + H₂O (962.8). Ber. Fe 17.40, C₆H₅.COO 75.43.
Gef. » 17.40, 17.33, » 75.29.

2. Verbindungen der Monobenzoate der Penta- und der Hexabenzoato-triferribase.

a) [Fe₃(C₆H₅.COO)₅(OH)₃](C₆H₅.COO) + [Fe₃(C₆H₅.COO)₆(OH)₂](C₆H₅.COO)
+ 2H₂O.

Man löst 7 g des Ferribenzoates 6:15 (Nr. 4, a, S. 2674) in 50 g Aceton in der Hitze, filtriert und läßt auskrystallisieren.

Krystallinische, braunrote Krusten, zerrieben zimtbraun; einzelne Individuen zeigen dickplattigen, scheinbar rhomboedrischen Habitus.

0.7426 g Sbst.: 0.1779 g Fe₂O₃. — 0.4726 g Sbst.: 0.1141 g Fe₂O₃. —
0.4076 g Sbst.: 0.0969 g Fe₂O₃ — 0.1679 g Sbst.: 0.3300 g CO₂.

Fe₆(C₆H₅.COO)₁₁(OH)₅ + 2H₂O (2029.7).

Ber. Fe 16.51, C₆H₅.COO 77.53.
Gef. » 16.76, 16.89, 16.63, » 77.24.

b) 3[Fe₃(C₆H₅.COO)₅(OH)₃](C₆H₅.COO) + [Fe₃(C₆H₅.COO)₆(OH)₂](C₆H₅.COO)
+ H₂O.

Man läßt die bei der Darstellung des sehr basischen Benzoates mit rund 28 % Eisen (s. unten S. 2680) erhaltene Mutterlange in offenen Gefäßen während mehrerer Tage verdunsten. Die hierbei sich bildende krystallinische Kruste, die keinen einheitlichen Körper vorstellt, wird getrocknet und aus Aceton umkrystallisiert.

Braune, krystallinische Kruste, einzelne Individuen sind dickplattig, ungleich 6-seitig.

0.5475 g Sbst.: 16.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S₂O₃Na₂. — 0.4396 g Sbst.: 13.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S₂O₃Na₂. — 0.5274 g Sbst.: 0.1296 g Fe₂O₃. — 0.1492 g Sbst.: 0.2932 g CO₂.

Fe₁₂(C₆H₅.COO)₂₅(OH)₁₁ + H₂O (3901.3).

Ber. Fe 17.18, C₆H₅.COO 77.56,
Gef. » 17.14, 17.15, 17.19. » 77.23.

III. Benzoat der Tribenzoato-triferribase.

Wie oben (S. 2669) ausgeführt wurde, wird den Benzoaten der Hexabenzoatobase durch Erwärmen mit wäßrigem Alkohol Benzoesäure entzogen. Man erhält hierbei braune, mikrokristallinische Körper, deren Eisengehalt zwischen 26.8 und 30.5 % schwankt. Löst man z. B. 10 g Ausgangsbenzoat in 300 g 90-prozentigem Alkohol in der Hitze, so beobachtet man, daß nach erfolgter Lösung bald die Abscheidung eines braunen, pulverförmigen Körpers eintritt. Dieser enthält 30.5 % Eisen (0.4348 g verbrauchten 23.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung). Erhitzt man andererseits 40 g Ausgangsbenzoat mit 300 g Alkohol von 75 %, so findet keine sichtbare Lösung statt, aber das

Benzoat verwandelt sich trotzdem in ein basisches mit 26,8% Eisen (0.1802 g verbrauchten 8.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung).

Bei einem weiteren Versuch mit 94-prozentigem Alkohol erhielten wir ein Benzoat mit 28.8% Eisen (0.3846 g verbrauchten 19.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung).

Wenn man nun die Lösung dieses nicht einheitlichen, basischen Benzoates in Aceton (5 g Benzoat in 30 g Aceton) bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt, krystallisiert das oben (S. 2678) beschriebene Monobenzoat der Triferribase aus. Man wäscht es rasch mit wenig Aceton und trocknet es bei 40°. Dunkelbraune, 6-seitige Säulen mit Pyramiden.

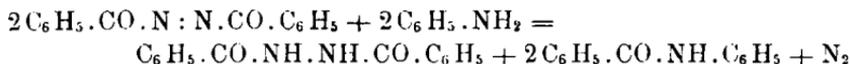
0.2715 g Stbst.: 11.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.1546 g Stbst.: 0.2646 g CO_2 . — 0.3652 g Stbst.: 0.1199 g Fe_2O_3 .

$Fe_2(C_6H_5.COO)_4(OH)_2O$ (718.7). Ber. Fe 23.31, $C_6H_5.COO$ 67.37.
Gef. » 22.94, 22.97, » 67.26.

349. R. Stollé: Über 4-Dimethylamido-diazobenzolchlorid.

(Eingegangen am 15 August 1912.)

Azodicarbonsäure-diäthylester liefert mit Anilin und Dimethylanilin, wie O. Diels und P. Fritzsche¹⁾ gezeigt haben, Anlagerungsprodukte. Während Azodibenzoyl sich mit Anilin im Sinne der Gleichung:



umsetzt, konnte bei der Einwirkung von Dimethyl-anilin auf Azodibenzoyl neben viel Dibenzhydrazid Di-(4-dimethylamidophenyl)-methan als Oxydationsprodukt des Dimethylanilins gefaßt werden. In geringer Menge wurde noch ein bei 199° schmelzender Körper herausgearbeitet, dessen Analysenzahlen auf ein Anlagerungsprodukt Azodibenzoyl + Dimethyl-anilin hinwiesen.

0.2015 g Stbst.: 0.5456 g CO_2 , 0.1106 g H_2O . — 0.1376 g Stbst.: 13.5 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{22}H_{21}O_2N_3$. Ber. C 73.53, H 5.84, N 11.69.

Gef. » 73.85, » 6.14, » 11.39.

Für die Formel $C_6H_5.CO.N-NH.CO.C_6H_5$ schien mir die intensive Rotfärbung zu sprechen, die bei Zusatz von etwas Chlorkalklösung zur alkoholischen Lösung des Körpers entsteht; salzsaures Amido-dimethylanilin zeigt eine ganz ähnliche Reaktion²⁾.

$C_6H_4.N(CH_3)_2$

¹⁾ B. 44, 3021 [1911].

²⁾ Dimethylanilin liefert mit Chlorkalklösung und Wasserstoffsperoxyd schöne Rotfärbung, die mit keinem der beiden Reagenzien allein eintritt.