

395. Wilhelm Manchot und Julius Haas: Über Kachlers Äthylen-Eisenchlorür.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1912.)

Während der rote Blutfarbstoff die Fähigkeit besitzt, außer Kohlenoxyd, wie ich gezeigt habe, auch Äthylen¹⁾ zu binden, kommt den normalen Eisensalzen diese Eigenschaft nicht zu. Ich konnte in wäßrigen und in alkoholischen Lösungen von Ferrochlorid eine Bindung von Äthylen ebensowenig beobachten wie eine Bindung von Kohlenoxyd. Andererseits ist in seiner Verbindung mit dem roten Blutfarbstoff das Äthylen viel lockerer gebunden als Kohlenoxyd, d. h. unter gleichen Bedingungen ist die Äthylenverbindung des Blutfarbstoffes viel stärker dissoziiert als die Kohlenoxydverbindung. Analoges ergab sich für das Kupferchlorür. Auch hier ist die Äthylenverbindung²⁾ viel zersetzlicher, d. h. viel stärker dissoziiert, als die entsprechende Kohlenoxydverbindung.

Nimmt man nun hinzu, daß, wie in der letzten Mitteilung³⁾ angegeben wurde, selbst die Kohlenoxyd bindenden Salze des Ferropentacyan-monammins, $R_3FeCy_5NH_3$, Äthylen nicht zu binden vermögen, so werden vermutlich Äthylenverbindungen des Eisens noch schwieriger zugänglich und noch zersetzlicher sein als Kohlenoxydverbindungen. Es ist unmöglich, mit diesen Erfahrungen die Angaben von Kachler⁴⁾ über ein von ihm dargestelltes Äthyleneisenchlorür, $C_2H_4FeCl_2 + 2H_2O$, in Einklang zu bringen. Insbesondere ist schwer zu verstehen, daß eine solche Substanz, wenn entstanden, die von diesem Autor angewandte Behandlung ausgehalten hätte. Es erschien von Interesse, im Zusammenhang mit den eben skizzierten Gesichtspunkten die von Kachler beschriebene Substanz darzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen, zumal diese Angabe von Kachler auch in Beilsteins Handbuch aufgenommen worden ist und sich selbst in einer sehr bestimmten Form bis zur Gegenwart erhalten hat. Auch ist gelegentlich schon von anderer Seite auf die Existenz dieser Verbindungen hingewiesen worden⁵⁾. Es scheint also, daß ihre Existenz niemals nachgeprüft oder in Frage gestellt worden ist.

Kachler erhitzte eine ätherische Lösung von Eisenchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden auf 140—150° und erhielt so

¹⁾ A. 370, 241 [1909]. ²⁾ Manchot und Brandt, A. 370, 286 [1909].

³⁾ B. 45, 2875 [1912].

⁴⁾ B. 2, 510 [1869].

⁵⁾ Vergl. Hofmann und Sand, B. 33, 1341 [1900]. Werner, »Neuere Anschauungen« [1909], S. 170.

— noch besser unter Zusatz von Phosphor in Schwefelkohlenstofflösung — eine in Nadeln krystallisierte, grau gefärbte Substanz. In der Tat haben wir, nach dieser Vorschrift arbeitend, ein den Angaben von Kachler äußerlich entsprechendes Produkt erhalten. Das Resultat war ohne Anwendung von Phosphor wenig befriedigend, während bei Gegenwart desselben eine reichliche Menge der Kachlerschen Krystalle entstand. Diese wurden nach der Vorschrift von Kachler zunächst mit warmem Schwefelkohlenstoff, dann mit Äther vollständig ausgewaschen. Das Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff ist durchaus notwendig, weil sonst nach kurzer Zeit unfehlbar Selbstentzündung durch den unverbrauchten Phosphor eintritt. Die auf Ton abgepreßten und getrockneten Krystalle erscheinen für das bloße Auge bereits blind, wie auch Kachler bemerkt; unter dem Mikroskop sind sie trübe und zeigen Auswüchse, Erscheinungen, die bereits auf eine teilweise Verwitterung oder Zersetzung hinweisen. Das Produkt ließ sich nicht an der Luft, wohl aber über Chlorcalcium gewichtskonstant erhalten. Beim Wägen im offenen Gefäß nahm sein Gewicht schon auf der Wage fortgesetzt zu. Bezüglich der Zusammensetzung der Verbindung gibt Kachler an, daß die Analyse zu der Formel $C_2H_4FeCl_2 + 2H_2O$ führte. Er hat aber nur für den Krystallwassergehalt eine Zahl — nämlich berechnet 18.8%, gefunden 17.6% — mitgeteilt. Ob eine Verbrennung ausgeführt wurde, ist nicht recht ersichtlich, wenn auch am Anfang der Mitteilung von einem qualitativen Verbrennungsversuch mit Kupferoxyd die Rede ist. Wir haben Substanzen zweier verschiedener Darstellungen (I, II) mit Bleichromat verbrannt.

I. 0.6279 g Sbst.: 0.0485 g CO_2 , 0.1490 g H_2O . — 0.3898 g Sbst.: 0.5956 g AgCl, 0.1920 g Fe_2O_3 . — II. 0.5919 g Sbst.: 0.0674 g CO_2 , 0.1448 g H_2O . — 0.2113 g Sbst.: 0.0225 g CO_2 , 0.0549 g H_2O . — 0.4089 g Sbst.: 0.6220 g AgCl, 0.1986 g Fe_2O_3 .

$C_2H_4FeCl_2 + 2H_2O$.	Ber.	C 12.58,	H 4.23,	Fe 29.27,	Cl 37.16.
	Gef. I	» 2.11,	» 2.66,	» 34.45,	» 37.80.
	» II	» 3.11, 2.90,	» 2.74, 2.91,	» 33.97,	» 37.63.

Wie man sieht, ist sehr wenig Kohlenstoff vorhanden, nicht annähernd so viel wie die Äthylenverbindung verlangt. Dagegen entspricht der Chlorgehalt — offenbar zufälligerweise — ungefähr der Formel von Kachler. Er ist aber kleiner als dem Atomverhältnis von Fe zu Cl in $FeCl_2$ entspricht. Bei der qualitativen Prüfung erwies sich das Produkt in der Tat als eine Ferroverbindung. Beim Glühen an der Luft, ebenso beim Erhitzen über freier Flamme in einer Wasserstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre, entwickelte es ein Gas, welches, wie Kachler angibt, mit grüner Flamme brannte. Es scheint

dabei neben Salzsäure etwas Chloräthyl aufzutreten, da das Gas auch beim Hindurchleiten durch Wasser etwas chlorhaltig blieb. In der Tat wurde beim Hindurchleiten durch ein mit fester Kohlensäure und Aceton gekühltes U-Rohr einmal eine Flüssigkeit erhalten, welche ihrem niedrigen Erstarrungspunkt zufolge wahrscheinlich Chloräthyl war, doch reichte die Menge nicht aus, um dies genau festzustellen. Eine solche Entstehung von Chloräthyl bei starkem Erhitzen ist unter diesen Umständen auch weder besonders auffallend, noch hat sie ein besonderes Interesse, denn wenn das Reaktionsprodukt in einer Wasserstoffatmosphäre statt über freier Flamme in einem Bad von 100° erhitzt wurde, so erhielt man als Zersetzungsprodukt nur eine Flüssigkeit, welche nach ihrem Geruch und ihrem Siedepunkt leicht als Äther zu identifizieren war. Die Grünfärbung der Flamme beim trocknen Erhitzen ist daher jedenfalls zum größten Teil auf die gleiche Ursache zurückzuführen, wie wenn man in die Flamme brennenden Äthers Chlorwasserstoff einleitet.

Es kann somit gar kein Zweifel sein, daß nicht eine Äthylenverbindung des Eisenchlorürs vorlag, sondern ein Ätheradditionsprodukt, welches aber, bis es zur Analyse gebracht werden konnte, größtenteils schon zerfallen war, weshalb auch die C- und H-Bestimmungen bei verschiedenen Präparaten von einander ziemlich abweichen. Aus Eisenchlorür und Äther konnte diese Verbindung nicht erhalten werden. Es hängt dies wahrscheinlich damit zusammen, daß bei der Kachlerschen Darstellung für die Bildung der Substanz ganz besonders günstige Bedingungen vorhanden sind, indem das Eisenchlorid innerhalb der ätherischen Lösung durch den Phosphor reduziert wird und dann das in Äther schwer oder nicht lösliche Eisenchlorür mit Äther verbunden auskrystallisieren kann, während bei Anwendung von Eisenchlorür eben diese Unlöslichkeit in Äther die Bildung der Verbindung erschwert. Auch durch Erhitzen von Eisenchlorür mit einer gesättigten Lösung von Äthylen in Äther war die Verbindung nicht erhältlich.

Ebensowenig gelang uns die Darstellung der von Chojnacki¹⁾ beschriebenen Äthylenverbindung des Eisenbromürs, zu deren Darstellung dieser Autor durch den Versuch Kachlers angeregt wurde. Chojnacki hat beim Einleiten von Äthylen in eine wäßrige Lösung von Eisenbromür reichliche Absorption von Äthylen beobachtet und die Lösung in einem lebhaften Kohlensäurestrom eingedampft. Während ersteres sich durch die starke Löslichkeit des Äthylens in Wasser erklärt, ist es andererseits unverständlich, daß

¹⁾ Z. f. Chem. 1870, 419, vergl. Beilstein I, 113; Werner, a. a. O.

eine Äthylenverbindung des Eisenbromürs diese Behandlung vertragen hätte. Den Kohlenstoffgehalt des Produktes hat Chojnacki ebenfalls nicht bestimmt; er teilt nur für Eisen, Brom und Wasser Zahlen mit, auf Grund welcher er die der Kachlerschen Formel für das Chlorür entsprechende Formel $C_2H_4FeBr_2 + 2H_2O$ aufstellt. Es ist uns nicht gelungen, seine Angaben zu bestätigen und ein solches Produkt zu erhalten.

Die Existenz dieser Äthylenverbindungen von Eisenchlorür und -bromür kann hiernach nicht mehr als eine wirkliche angesehen werden.

396. Siegmund Reich, Otto Wetter und Max Widmer¹⁾: Über das 2.4.6-Trinitro-benzylbromid und seine Derivate.

(Eingegangen am 7. Oktober 1912.)

Bis jetzt kannte man noch keine in der Seitenkette substituierten Halogenderivate des 2.4.6-Trinitrotoluols. Es ist zwar schon vor mehreren Jahren von anderer Seite²⁾ versucht worden, daß 2.6-Dinitro- sowie das 2.4.6-Trinitrotoluol in der Seitenkette zu halogenisieren, jedoch ohne Erfolg. Als es unlängst dem einen von uns gelang³⁾, durch Erhitzen des 2.6-Dinitrotoluols mit Brom unter Druck zum 2.6-Dinitro-benzylbromid zu gelangen, dehnten wir diese Methode auch auf das 2.4.6-Trinitrotoluol aus und konnten so das 2.4.6-Trinitro-benzylbromid erhalten.

Von diesem Körper stellten wir verschiedene Derivate dar, insbesondere mehrere Kondensationsprodukte mit verschiedenartig substituierten aromatischen Aminen. Die Reaktion wurde derart ausgeführt, daß man die benzolischen Lösungen von 1 Mol. des Trinitrobenzylbromids und 2 Mol. des Amins zusammenbrachte und auf dem Wasserbade erwärmte. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $(NO_2)_3C_6H_2.CH_2.Br + 2H_2N.C_6H_4.R = (NO_2)_3C_6H_2.CH_2.NH.C_6H_4.R + HBr, NH_2.C_6H_4.R$. Das Hydrobromid schied sich dabei immer in schön krystallisierter Form aus, während das Kondensationsprodukt in Lösung blieb. Mit der größten Leichtigkeit vollzog sich die Reaktion mit den 3 isomeren Toluidinen, mit dem *o*- und *p*-Anisidin, sowie mit dem *m*-Nitranilin. Hingegen ließen sich weder das *o*-, noch das *p*-Nitranilin in Reaktion bringen.

¹⁾ Hr. Widmer bearbeitete die Nitrostilbene und den Dinitrobenzylalkohol und Hr. Wetter den übrigen Teil. Reich.

²⁾ R. 16, 427.

³⁾ B. 45, 804 [1912].