

Die Alkylierung der Ferrozyanwasserstoffsäure

Von

Franz Hölzl

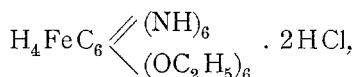
Nach Versuchen mit Willibald Hauser und Mara Eckmann

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Jänner 1927)

Den ersten Versuch einer Esterifizierung der Ferrozyanwasserstoffsäure unternahm Buff¹ bereits im Jahre 1854, indem er in eine absolut alkoholische Lösung der Säure trockenen Chlorwasserstoff einleitete. Die sich abscheidenden leicht zersetzlichen Krystalle bezeichnete er als Ester und schrieb ihnen die Formel $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6 \cdot 2C_2H_5Cl \cdot 6H_2O$ zu.

Freund² beschrieb die so darstellbaren Produkte als salzsaure Imidoäther



als welche sie auch in der späteren Literatur wiederholt bezeichnet werden.

Adolf Bayer und Viktor Villiger³ halten auch die Bildung eines Imidoäthers für unwahrscheinlich und bezeichnen das Reaktionsprodukt als eine Doppelverbindung: $H_4Fe(CN)_6 \cdot (C_2H_5OH)_4 \cdot 2C_2H_5OH \cdot HCl$.

Zu einem Stoffe, der auch später noch als ester- oder ätherartig bezeichnet wird, gelangte Freund 1888⁴ durch Einwirkung von Äthyljodid auf Silberferrozyanid. Durch Ausziehen der Reaktionsmasse mit Äthylalkohol gelangte er zu einem Produkte, das sich aus Chloroform umkrystallisieren läßt und das gebundene Krystallchloroform an der Luft rasch abgibt. Freund formulierte die so erhaltene Verbindung als $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6$, für die eine Molekulargewichtsbestimmung von G. Buchböck⁵ die einfache Formelgröße bewies.

E. G. Hartley⁶ führt an Stelle des Säurewasserstoffs Methylgruppen ein und untersucht in einer Reihe schöner Arbeiten weitgehend die erhaltenen Alkylierungsprodukte. Durch Einwirkung von

¹ Buff, Ann. Chem. Pharm. 91. 253.

² B. 1888, I, 934.

³ B. 34, 2679, 3612; C. 1901, II, 973, 1249.

⁴ L. c.

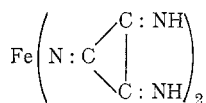
⁵ Z. f. phys. Chem. 1897, 23, 157.

⁶ C. 1912, II, 329. Journ. Chem. Soc. London 101, 705.

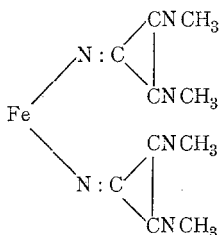
Jodmethyl auf Silberferrozyanid erhält er Krystalle, denen er die Formel $(\text{CH}_3)_6\text{Fe}(\text{CN})_6\text{J}_2 \cdot 4\text{AgJ}$ zuschreibt. Durch Behandlung mit verdünnter HNO_3 oder mit Silbernitrat läßt sich eine Substanz $(\text{CH}_3)_6\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO}_3)_2$ gewinnen, die als Molekularverbindung von Methylnitrat und Tetramethylferrozyanid angesehen wurde.

Entsprechende Produkte gewinnt E. G. Hartley¹ bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf trockenes gepulvertes Kaliumferrozyanid. Es entsteht Hexamethylferrozyanmethylsulfat $(\text{CH}_3)_6\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2$, das Hartley durch Behandeln mit Schwefelsäure in das Sulfat und durch Fällung mit Bariumchlorid in das Hexamethylferrozyanchlorid überführt. Durch Erhitzen auf 145° wird daraus die esterartige Verbindung $(\text{CH}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ gewonnen, die nach späteren Untersuchungen Hartley's² in zwei isomeren Formen existiert, die sich durch ihre Löslichkeit in Chloroform und ihr Bindevermögen von Kristallwasser unterscheiden.

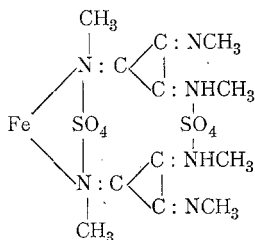
Zu erwähnen sind eine Reihe von Versuchen, diese Verbindungen zu formulieren. So schreibt Bröwning³ auf Grund der Abspaltung von Äthylisonitril aus dem Ferrozyanaethyl Freund's der Ferrozyanwasserstoffsäure die Konstitution



zu, und Hartley, der auch andere Formelbilder in Erwägung zieht⁴, schließt sich der Anschauung Bröwning's an und schreibt für seine Verbindungen⁵ z. B.:



Tetramethylferrozyanid



Saures Hexamethylferrozyansulfat.

Durch diese Formulierung kommen die elektrolytischen Dissoziationsverhältnisse nur wenig zum Ausdruck.

1 C., 1910, II, 292, 1373. Journ. Chem. Soc. London 97, 1066, 1725.

2 C., 1913, II, 1036. Journ. Chem. Soc. London 103, 1196.

3 C., 1900, II, 1151. Journ. Chem. Soc. London 77, 1238.

4 C., 1910, II, 292, 1373. Journ. Chem. Soc. London 97, 1066, 1725.

5 C., 1911, II, 1126. Journ. Chem. Soc. London 99, 1549.

Diese Arbeiten lassen bereits eine Gesetzmäßigkeit erkennen. Bei den Methylierungen treten Produkte auf, die noch weiter Methylhaloide, Methylsulfat oder Nitrat und selbst Silberjodid, beziehungsweise Silbernitrat zu binden vermögen. Bei den Äthylierungen sind derartige Additionsverbindungen kaum bekannt, vorausgesetzt daß, wie es wohl der Fall ist, die Versuche Buff's zu anderen, mit den Freund'schen und mit den Hartley'schen Körpern nicht identischen Produkten führen. Nur die Möglichkeit Krystallchloroform zu binden, bleibt der äthylierten Säure erhalten. Der später angeführte Pföpylierungsversuch zeigt diese Abhängigkeit des Verhaltens von der Größe der eingeführten Alkyle noch deutlicher.

Ebenso geben die angeführten Untersuchungen bereits über eine Reihe von Eigenschaften der entsprechenden Produkte Auskunft, ohne aber deren Konstitution befriedigend oder das Wesen der beobachteten Isomerie überhaupt aufzuklären. Um in diese Verhältnisse und womöglich auch in den Reaktionsverlauf einen Einblick zu gewinnen stellte ich unter teilweiser Wiederholung der Hartley'schen und Freund'schen Versuche die nachstehenden Untersuchungen an.

Die Methylierung.

Wurde die Methylierung der Ferrozyanwasserstoffsäure nach den Angaben von Hartley durch Einwirkung von Methyljodid auf trockenes Ferrozyansilber ausgeführt,¹ so wurden der Reihe nach die dort beschriebenen Produkte $(\text{CH}_3)_6\text{Fe}(\text{CN})_6\text{J}_2 \cdot 4\text{AgJ}$, $(\text{CH}_3)_6\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO}_3)_2$ und schließlich auch Krystalle aus Chloroform der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ erhalten, die im Verhalten und in den Reaktionen dem später angeführten chloroformlöslichen Methylierungsprodukte aus Kaliumferrozyanid und Dimethylsulfat entsprechen.

Zu diesem Körper konnte auch in Abänderung der Hartley'schen Versuchsanordnung durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silberferrozyanid in absolut methylalkoholischer Aufschlemmung direkt, d. h. ohne faßbare Zwischenprodukte, gelangt werden. Nach dem Eindampfen des methylalkoholischen Filtrates konnte aus dem Rückstand durch Extraktion mit Chloroform ein krystalliner Körper gewonnen werden, der sich als jod- und silberfrei und in allen Reaktionen dem Freund'schen Äthylferrozyanid analog erwies. Wie dieser gab er beim Kochen mit Lauge starken Isonitritgeruch, der in geringerem Maße bereits auch den wässrigen Lösungen eigen ist. Mit Ferrichlorid gibt die wässrige Lösung eine intensive Blauviolett-färbung, deren Auftreten bereits Freund als charakteristisch für sein Äthylprodukt beim Zusammenbringen mit Eisenchlorid angibt. Wie dieses bindet es auch Krystallchloroform, jedoch etwas fester als der Äthylkörper von Freund. Mithin wurde unmittelbar Tetramethylferrozyanid gewonnen. Beim anhaltenden Kochen mit Alkohol und überschüssigem Silberferrozyanid wurde das zur Bildung der

¹ Chem. Centr., 1912, II, 329. Journ. Chem. Soc. London 101, 705.

Additionsverbindungen Hartley's nötige Jodmethyl aufgebraucht, beziehungsweise der Verbindung entrissen. Es kann wohl angenommen werden, daß Methylalkohol vorübergehend an die Stelle des addierten Jodmethyls tritt, daß es also intermediär zur Bildung der von Hartley angegebenen Hexamethylferrozyanbase kommt, die alsbald in Tetramethylferrozyan und Alkohol zerfällt.

Die fortschreitende Methylierung verrät sich bei diesem und allen anderen Versuchen durch gleichzeitige Blaufärbung der Reaktionsmasse und ist deutlich an der Entwicklung eines starken Isonitrilgeruches kenntlich. Aus der blauen Masse läßt sich aber ein rein gelblicher alkoholischer Auszug gewinnen, der ein Methylierungsprodukt enthält. Beim Einengen tritt jedoch abermals Blaufärbung auf, und es scheidet sich ein dunkelblauer Körper ab, der nicht reines Berlinerblau vorstellt, denn er entwickelt mit Lauge gekocht, Isonitril. Er enthält zweifellos methylierte Isozyanreste und kann wohl mit dem von K. A. Hoffmann¹ beschriebenen Körper verglichen werden, der durch zehnstündiges Kochen von Ferrozyanwasserstoff und Ferrichlorid in wasserfreiem Alkohol gewonnen und tiefblau gefärbt ist, mit Lauge Isonitril entwickelt und als Ferrisalz der Ferrozyanwasserstoffsäure, das gleichzeitig deren Ester vorstellt, beschrieben wurde. In dem aus der alkoholischen Lösung sich beim Einengen abscheidenden Körper liegt wohl auch eine Ferrozyanwasserstoffsäure vor, deren Wasserstoffatome teilweise durch Eisen (3), das durch Luftoxydation entstanden ist, und teilweise durch Methylgruppen (unter Änderung der ursprünglichen Stelle) ersetzt sind.

Ein ähnliches Produkt läßt sich auch bei der Methylierung von Kaliumferrozyanid mit Methylsulfat bei Gegenwart von wasserfreiem Alkohol gewinnen. Es ist hell gefärbt (in ganz reinem Zustande wohl farblos), färbt sich aber infolge ständiger Zersetzung rasch blau. Infolge seiner Unlöslichkeit in Chloroform kann es aus dem methyalkoholischen Auszug mit Chloroform ausgefällt werden und zeigt dann große Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in Äthylalkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Er zeigt infolge seiner großen Zersetzlichkeit wenig Neigung zur Krystallisation und gibt nach dem Kochen mit Salzsäure die Sulfatreaktion. Beim Kochen mit Lauge wird Isonitril entwickelt; mit Silbernitrat oder Zinksulfat entstehen die entsprechenden Schwermetallsalze in Form voluminöser heller Niederschläge, die sich beim Absaugen rasch blau färben. Hierbei und besonders beim Kochen mit Lauge beobachtet man Isonitrilentwicklung. Da auf Grund der Analyse der erhaltene Stoff kaliumfrei ist und auch dessen Silbersalze noch zur Isonitrilentwicklung befähigt sind, fand der Eintritt von Silber an Stelle von nicht methylierten Wasserstoffatomen statt. Es handelt sich also wieder um ein teilweises Methylierungsprodukt der Ferro-

¹ Ann. d. Chemie, 337, 1, 1904.

zyanwasserstoffsäure von so großer Zersetzlichkeit, daß auch die Analyse nicht eindeutige Resultate liefern kann. Gefunden wurden:

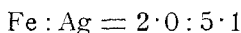
Fe 17·9, N 30·0, C 34·2, H 3·9, SO₄ 16·10/0.

Die Werte nähern sich einigermaßen den für

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \frac{\text{H}_5}{(\text{CH}_3)_3} \cdot (\text{CH}_3)_2 \text{SO}_4$ berechneten Zahlen:

Fe 18·6, N 28·0, C 34·0, H 3·0, SO₄ 16·90/0.

Für den Umstand, daß von den 8 Wasserstoffatomen eines Doppelmoleküls Ferrozyanwasserstoffsäure 3 methyliert seien und noch 5 frei und durch Metall ersetzbar bleiben, spricht auch die Analyse des daraus gewonnenen Silbersalzes. Es wurden 0·1205 g Fe₂O₃ und 0·3143 g AgCl gefunden, was dem molaren Verhältnis



entspricht.

Die Analyse soll hier nur hinweisen, daß es sich um einen Stoff vom angegebenen Typus handelt, wozu noch bemerkt sei, daß sich das Verhältnis von 5:3 auch bei einem von K. A. Hoffmann, O. Heine und F. Höchteln beschriebenen Derivat von teilweise veresterter Ferrozyanwasserstoffsäure vorfindet.¹ Für die Einheitlichkeit des Stoffes spricht, daß die Substanz eine viel größere Zersetzlichkeit als ein entsprechendes Ester-Säure-Gemisch aufweist und durch Alkohol und andere Lösungsmittel nicht zerlegt werden konnte.

Aber auch die Methylierung mit Dimethylsulfat bei Abwesenheit von Alkohol führte zu interessanten Ergebnissen. Das von Hartley² beschriebene und nach seinen Angaben gewonnene Hexamethylferrozyanmethylsulfat wurde in Abänderung des beschriebenen Verfahrens durch Kochen mit Salzsäure und wässrigem Bariumchlorid direkt in das Chlorid übergeführt.

Die leichte Umwandelbarkeit der Hexamethylferrozyanverbindungen, die bereits Hartley beobachtete, beweist die Existenz eines beständigen Kations in diesen Salzen, das, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sie bei der Zersetzung nur Isonitril bzw. nur Methylammonium- (und keine NH₄-) Salze liefern³, als Hexamethylisonitrilferroion $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^+$ zu bezeichnen ist und von dem sich alle sechsfach methylierten Derivate, z. B. auch das saure Hexamethylisonitrilferrosulfat $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6](\text{HSO}_4)_2$ (vgl. S. 2) ableiten.

¹ Ann. d. Chem., 337, 1—38, 1904.

² Chem. Centr., 1910, II., 292. Journ. Chem. Soc. London 97, 1066. 1725.

³ Hartley, Journ. Chem. Soc. London, 99, 1549.

Aus dem Hexamethylisonitrilferrochlorid wird durch andauerndes Erhitzen auf 150° im Vakuum ein Produkt gewonnen, das fast vollständig in Chloroform löslich ist. Aus dieser Lösung scheiden sich aber alsbald bereits im Extraktionsaufsatz Krystalle aus, die Hartley¹ mit β -Tetramethylferrozyanid bezeichnet. Beim Abdampfen des Chloroforms tritt besonders in der Kälte eine Vermehrung dieser Krystalle ein. Eine vollständige Ausscheidung der gesamten in Chloroform gelösten Substanz, aus der Hartley das isomere α -Derivat gewinnt, in Form der β -Verbindung ist nicht zu erreichen. Der Grund ist wohl der, daß der in Chloroform lösliche Anteil von Haus aus nicht einheitlich zu sein scheint, wie weiter unten ausgeführt wird.

Zur Klärung der Konstitution der β -Form ist der Umstand von Bedeutung, daß sie aus Chloroform, d. i. einem Lösungsmittel für Nichtelektrolyte zur Abscheidung kommt und darin nicht wieder in Lösung geht. Primär wird sie in isomerer Form als Nichtelektrolyt gelöst und nimmt unter enormem Löslichkeitsrückgang den Charakter eines Salzes an, als welches es aus Chloroform in dem Maße, wie es sich bildet, auskrystallisiert. Der α -Form kann auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse der Charakter eines Elektrolyten nicht zugesprochen werden. Hiemit stimmt auch die Löslichkeit in Wasser überein, die nach meinen Beobachtungen für die α -Form geringer ist oder zumindest viel langsamer als bei der β -Form eintritt.

Zum selben Schluß führt auch das chemische Verhalten der beiden Isomere. Die β -Form scheidet auf Zusatz von Silbernitrat sofort Zyan Silber aus, während die α -Form (auch schon in dem rohen Zustand, wie sie direkt aus Chloroform durch Eindampfen in der Wärme und Abpressen von der Mutterlauge zu erhalten ist) bei der gleichen Behandlung nur ganz langsam eine schwach und mit der Zeit stärker opaleszierende Flüssigkeit gibt. Das Eintreten der Opaleszenz kann durch Zusatz von Salpetersäure oder Erhitzen beschleunigt, die Fällungsgeschwindigkeit des anderen Isomeren aber nicht erreicht werden.

Endlich seien noch die Leitfähigkeitsmessungen erwähnt, die die α -Form in Lösung als äußerst schwach leitend und die β -Form als Elektrolyten erweisen.

Die quantitative Bestimmung der Zyanionen mit Silbernitrat in der Kälte ergab für die β -Form 19.31% CN', was der Formel $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_4](\text{CN})_2$, dem Tetramethylisonitrilferrozyanid entspricht, wofür sich 19.13% CN' berechnen. — Diese Verbindung gibt mit Eisenchlorid keine Rot- oder Violett färbung.

Behandelt man aber das rohe Hexamethylisonitrilferrochlorid, das durch Einwirkung von Salzsäure und Bariumchlorid aus dem Hexamethylisonitrilferromethylsulfat erhalten wurde, mit nicht absolutem Methylalkohol und führt wie oben die thermische Zer-

¹ Journ. Chem. Soc. London (1913), 103, 1196.

setzung des Chlorides bei 140—150° im Vakuum durch, so scheiden sich aus der Auflösung des Reaktionsproduktes in Chloroform an Stelle der beschriebenen β -Form derbere, in Chloroform nunmehr kaum lösliche Krystalle aus, während die sehr lösliche α -Form abermals in Lösung verbleibt. Die Ausscheidung erweist sich nach dem Absaugen als weiße bis schwach gelbliche krystalline Masse, die in ihrem chemischen Verhalten eine große Ähnlichkeit mit dem Tetramethylisonitrilferrozyanid aufweist. Sie gibt mit Eisenchlorid keine Violettfärbung, hingegen mit Silbernitrat sofort eine Fällung von Silberzyanid. Mit Lauge entwickelt sie Isonitril. Sie ist in Wasser äußerst löslich. Ihr salzartiger Charakter wird schließlich durch das Leitvermögen ihrer Lösungen bestätigt. Die Leitfähigkeit beträgt für 1 Grammäquivalent in v Litern bei 25° in rez. Ohm:

$$\begin{aligned} v &= 23 \cdot 58 & 760, \\ \lambda &= 89 \cdot 5 & 112 \cdot 3, \\ \Delta &= \lambda_{760} - \lambda_{23 \cdot 58} = 22 \cdot 8. \end{aligned}$$

Δ spricht für eine zwei-einwertige salzartige Verbindung.

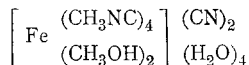
Die Analyse ergab:

Gef.: Fe 13·6, C 35·1, N 20·2, H 6·7, O 24·40%;

ber.: Fe 13·8, C 35·5, N 20·6, H 6·5, O 23·70% für $\text{FeC}_{12}\text{N}_6\text{H}_{26}\text{O}_6$.

(Die Substanz ist etwas hygroskopisch.)

Unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens und der anderen angegebenen Daten läßt sich die Formel



aufstellen. Sie wird durch die quantitative Fällung der Zyanionen mit Silbernitrat in der Kälte gestützt: es wurden 13·00% CN' an Stelle der berechneten 12·75% gefunden.

Dieser Körper ist dem Tetramethylisonitrilferrozyanid an die Seite zu stellen, doch liegt hier wieder die Koordinationszahl Sechs vor.

Der chloroformlösliche Anteil (α -Rohprodukt) zeigt in trockenem Zustand die Eigenschaft, sich an feuchter Luft sehr rasch rot zu färben. Beim Übergießen mit Wasser erhält man eine tiefrote Lösung unter Ausscheidung einer ganz geringen Menge eines bräunlichen Zersetzungsproduktes. Nach dem Abfiltrieren kann aus der roten Lösung mit viel Chloroform eine Substanz ausgeschüttelt werden, die daraus in gelblichen Nadeln krystallisiert und sich beim Befeuchten mit Wasser nicht mehr rot färbt, sondern langsam fast farblos in Lösung geht. Sie ist in Chloroform und in Alkohol löslich und entspricht in allem dem α -Isomer Hartley's. Sie gibt wie das Roh- α mit Silbernitrat nur ganz allmählich eine schwache Opaleszenz und erweist sich bei der konduktometrischen Untersuchung als Nichtelektrolyt:

$$t = 25^\circ,$$

$$v = 64 \quad 128 \quad 256 \quad 512 \quad 1024,$$

$$\mu = 1.50 \quad 1.59 \quad 1.80 \quad 1.88 \quad 2.04.$$

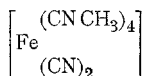
Sie gibt mit Ferrichlorid die charakteristische Violettfärbung.

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

Gef.: Fe 20.63, C 44.26, N 30.53, H 4.45%;

Ber.: Fe 20.53, C 44.12, N 30.90, H 4.45 für $\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_4(\text{CN})_2$.

Analyse und Verhalten kennzeichnen mithin das α -Isomere als



d. i. als Dizyanotetramethylisonitrileisen.

Die wässrige Schicht wird nach dem Abtrennen von der Chloroformlösung gleichfalls filtriert und hinterläßt beim Eindampfen am Wasserbad einen roten Lack, der sich in Chloroform nicht mehr löst, wohl aber wieder mit Wasser, Äthyl- und Methylalkohol in Lösung geht. Die konzentrierten Lösungen sind prachtvoll rot (ähnlich dem Rhodaneisen, die Rotfärbung geht jedoch nicht in Äther) und werden beim Verdünnen goldgelb bis farblos. Gegen Silbernitrat verhalten sie sich wie der Nichtelektrolyt Rein- α , sie geben jedoch mit Ferrizyankalium ganz langsam eine reine Blaufärbung: bei langem Stehen fällt allmählich aus den verdünnten Lösungen mit rotem Blutlaugensalz Berlinerblau. Mit Ferrozyankalium entsteht eine blaugrüne Färbung. Mit Natronlauge erwärmt, tritt ebenso wie beim trockenen Erhitzen auf etwa 130 bis 160° starker Isotrilgeruch auf.

Die Analyse ergab:

Gef.: Fe 20.2, C 35.6, N 25.2, H 4.7, O 14.3%;

Die Werte entsprechen in Anbetracht der schwierigen Analyse befriedigend den für $\text{Fe}(\text{CH}_3)_3(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})_2$ berechneten:

Fe 20.9, C 35.9, N 26.2, H 4.9, O 12.9%.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol ergab 288.

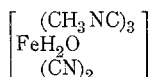
Beim Erwärmen auf 100° wurden aber 7.93% Wasser abgegeben und die Zusammensetzung der so entwässerten Substanz mit

Fe 22.3, C 38.5, N 27.8, H 4.4, O (7.0)%

gefunden. Die Theorie verlangt für $\text{Fe}(\text{CH}_3)_3(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}$:

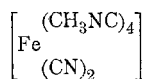
Fe 22.5, C 38.6, N 28.2, H 4.5, O 6.2%.

Mithin ist der rote Körper Aquodizyanotrimethylisonitrileisen



aus dem bei weiterem Erhitzen abermals Wasser, aber auch gleichzeitig Isonitril abgegeben wird; der Rückstand ist nach dem Aufnehmen in Wasser, worin er eine blaue Tinte bildet, die bei weiterem Verdünnen nicht mehr aufhellt und suspendierte Teilchen erkennen läßt, mit dem Ausgangsmaterial nicht mehr identisch.

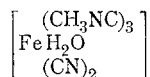
Auf Grund der Analysen und des angegebenen Verhaltens lassen sich die vier isolierten Produkte folgendermaßen formulieren:



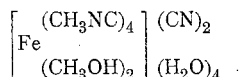
α -Form.



β -Form.



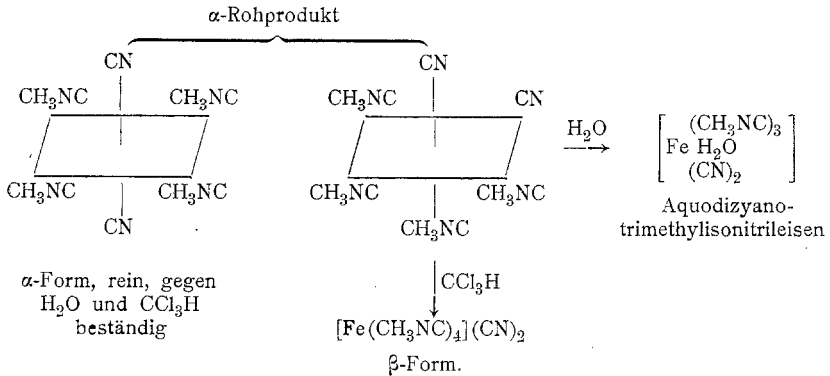
Rote Substanz.



Zyanid.

Mithin besteht zwischen der α - und β -Form keine Cis- und Transisomerie, die anzunehmen das nächstliegende gewesen wäre. Die Isomerie beruht auf einem Wechsel der Koordinationszahl des Eisens, das in der α -Form sechszählig, in der β -Form vierzählig auftritt. Da aber der rote Körper auch ursprünglich in Chloroform löslich war und die Bruttozusammensetzung des Rohproduktes (Roh- α) von jener des reinen durch Ausschütteln mit Chloroform erhaltenen Produktes anscheinend nur innerhalb der Fehlergrenzen derartiger Analysen abweicht, dürfte auch die Muttersubstanz des Aquodizyanotrimethylisonitrileisens, deren Isolierung bis jetzt nicht gelang, der reinen α - und der β -Form isomer sein.

Es scheinen demnach im Chloroformauszug zwei lösliche Isomere vorhanden zu sein und es kann wohl angenommen werden, daß es sich in diesem Falle um Cis- und Transisomerie handelt. Damit ist auch die Beobachtung erklärt, daß sich der ursprüngliche Chloroformauszug des Reaktionsproduktes nicht vollständig in die β -Form überführen läßt. Die Umwandelbarkeit kommt eben nur dem einen der beiden Isomere zu. Ebenso ist die relative Ausbeute an Aquodizyanotrimethylisonitrileisen von der umgewandelten Menge β -Form abhängig. Anzunehmen wäre, daß sich die weniger stabile Form, also der Cis-Körper, leichter umwandeln und mithin in Chloroform in das β -Salz, durch die Einwirkung von Wasser in die angeführte Aquoverbindung übergehen sollte, so daß für den zurückbleibenden gegen Wasser beständigen α -Körper die Transform überigen würde:



Auch das Zyanid des sechszähligen Eisens $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{NC})_4 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ dürfte durch Einwirkung von wässrigem Alkohol auf die Cis-Form des Nichtelektrolyten entstanden sein.

Eine andere denkbare Art der Isomerie könnte durch die Anwesenheit von Acetonitril in dem einen, von Methylisonitril in dem anderen Falle hervorgerufen werden. Diese Isomerie ist aber durch das Verhalten der Stoffe ausgeschaltet, den alle entwickeln beim Erwärmen mit Lauge Isonitril. Auch Enklaar¹ hat durch seine Versuche dargetan, daß Ferrozyankalium in der Hauptsache Isoblausäure entwickelt.

Eine letzte Isomeriemöglichkeit könnte noch auf das bis jetzt noch nicht völlig geklärte Vorkommen des Kaliumferrozyanids in zwei Formen² zurückgeführt werden. Hierüber sind weitere Versuche im Gang.

Die Äthylierung.

Auch auf die Konstitution des von Freund beschriebenen Äthylkörpers lassen sich Schlüsse ziehen. Er wurde nach dessen Angaben aus Jodäthyl und Silberferrozyanid hergestellt. Hierbei konnte in Übereinstimmung mit der Literatur keine β-Form beobachtet, sondern nur in Chloroform lösliche und darin krystallisierbare Substanz isoliert werden. Es ist naheliegend, dem Äthylprodukt auf Grund seiner Chloroformlöslichkeit auch den salzartigen Charakter abzusprechen, Eisen mit der Koordinationszahl Sechs anzunehmen und den Krystallen vielleicht die Transkonfiguration zu erteilen, für die ja auch Symmetriegründe sprechen. Äthylisonitril unterscheidet sich in Molekulargewicht und Volumen mehr von Zyanresten als Methylisonitril, so daß unsymmetrisch gebautes Äthylferrozyanid noch instabiler als der betreffende Methylkörper sein müßte. Das Ausbleiben der leicht umwandelbaren Cis-Form kann auch Ursache sein, daß die daraus entstehen-

¹ Rec. d. Tr. d. P. B., 44, 889, 1925.

² Briggs, Journ. Chemie Soc., 99, 1019 (1911).

den Isomere (β -Form beim Methylkörper) und die beim Methylierungsversuch erhaltene Aquoverbindung nicht auffindbar oder dargestellt sind.

Für diese Auffassung sprechen auch die Reaktionen des Äthylproduktes. Die Zyanreaktion erscheint mit Silbernitrat äußerst langsam als schwache Opaleszenz, die Eisenreaktion mit Ferro- oder Ferrizyankali ist negativ. Mit Lauge wird Isonitril entwickelt usw.

Leitfähigkeitsmessungen kennzeichnen das »Tetraäthylferrozyanid« Freund's gleichfalls als Nichtelektrolyten:

$$t = 25^\circ,$$

$v = 32$	64	128	256	512	1024,
$\mu = 1.99$	1.12	1.26	1.48	1.88	2.78.

Das beobachtete Leitvermögen entspricht etwa dem Dichlorodiamminplatin, dem Trinitrotriämminkobalt und anderen Nichtelektrolyten oder aber auch dem Acetessigester¹ der durch seine Enolform zum typischen ganz schwachen Elektrolyten wird.

Die restierende Leitfähigkeit könnte ähnlichen Ursachen wie beim Acetessigester entstammen oder aber auch durch einen teilweisen Zerfall des Komplexes hervorgerufen werden. Hierüber sollen später Untersuchungen entscheiden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß der Äthylkörper annähernd die gleiche molare Leitfähigkeit wie das α -Methylderivat aufweist, was sich unter der Annahme, die Restleitfähigkeit entstamme einer geringfügigen Dissoziation des Komplexes, mit der Beobachtung deckt, der zufolge Zyan- und Eisenreaktion bei den beiden Derivaten beim Kochen ungefähr in der gleichen Zeit mit gleicher Intensität auftreten. Das Propylierungsprodukt hingegen leitet, wiewohl sich seine Leitfähigkeit ganz in den Grenzen des Leitvermögens der typischen Nichtelektrolyte der anorganischen Komplexchemie hält, am besten von den drei Derivaten in Lösung und gibt auch beim andauernden Kochen am raschesten und deutlichsten die Zyan- und Eisenreaktion.

Dem Tetraäthylferrozyanid von Freund ist somit die Formel $[(C_2H_5NC)_4Fe(CN)_2]$ zuzuerkennen, und es scheint wahrscheinlich, daß es die Transform ist, in welcher das »Dizyanotetraäthylisonitrileisen« vorkommt.

Die Propylierung.

Endlich sei auch der Propylierungsversuch angeführt, da dieser zur Erkenntnis weiterer Gesetzmäßigkeiten leitet.

Propyljodid wurde mit frisch bereitetem Silberferrozyanid durch 1 bis 2 Stunden vor Feuchtigkeit geschützt am Wasserbad erhitzt. Die blaugefärbte Reaktionsmasse läßt einen alkoholischen

¹ Goldschmiedt, Ber., 32, 3397, 33, 1900.

Auszug gewinnen, der beim Einengen einen in Chloroform und Wasser unlöslichen Körper in geringer Menge ausscheidet. Er zeigte kristalline Struktur: kleine, unter dem Mikroskop durchscheinende, rhombische Körnchen.

Aus dem Filtrat von diesem scheiden sich herrlich ausgebildete Krystallnadeln, die aus Chloroform umkrystallisiert schöne sphärolitische Krystallaggregate bilden, aus. Sie enthalten kein Krystallchloroform, denn der Trockenverlust bei 100° der auf Ton abgepreßten Substanz beträgt nur 2·30/0, während der Abgabe von einem Krystallchloroform 23·60/0 Gewichtsverlust entsprechen würden.

Die Substanz ist in Propyl-, Äthyl- und Methylalkohol sowie in Chloroform gleichmäßig löslich und gibt mit Eisenchlorid unter gleichzeitiger teilweiser Zersetzung eine ähnliche Violettfärbung wie die anderen Tetraalkylisonitrileisenverbindungen. Die Analyse liefert Werte, die in Anbetracht ihrer schwierigen Ausführung den für $\text{FeC}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_6$, d. i. $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NC})_4(\text{CN})_2$ berechneten annehmbar nahekommen:

Gef.: Fe 14·75, C 55·80, H 7·37, N 21·380/0;

ber.: Fe 14·54, C 56·22, H 7·35, N 21·890/0.

Die Substanz erweist sich aber trotz der hinreichend übereinstimmenden Analyse und ihres krystallinen Aussehens nicht als einheitlich, denn sie zersetzt sich auf Wasserzusatz teilweise unter Ausscheidung weißer Flocken schon während des Lösungsvorganges. Das Filtrat von den Zersetzungsprodukten hinterläßt beim Einengen nadelförmige Krystalle, die getrocknet dasselbe Schmelzintervall 107 bis 111° wie die rohe Muttersubstanz aufweisen. Sie sind in Chloroform und in Wasser löslich und zeigen beim Lösungsvorgang keine oder nur kaum merkliche Zerfallserscheinungen. Die Analyse führt zu folgenden Zahlen:

Gef.: Fe 14·71, C 55·61, H 7·28, N 21·450/0;

ber.: Fe 14·54, C 56·22, H 7·35, N 21·890/0 für $[\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NC})_4(\text{CN})_2]$.

Diese Werte sprechen wieder für Dizyanotetrapropylisonitrileisen, und auch das chemische Verhalten entspricht dieser Formel: beim Kochen mit Lauge Isonitrilgeruch, mit Silbernitrat keine oder nur eine ganz allmähliche Fällung, mit Eisenchlorid Violettfärbung usw. Die Mischschmelzpunkte dieses reinen nunmehr in Chloroform und darauf wieder in Wasser löslichen Propylkörpers mit dem fast gleich zusammengesetzten und bei derselben Temperatur schmelzenden Röhprodukt liegen bei 100 bis 107°. Es hat den Anschein, als wäre das Rohprodukt ein Gemisch zweier Isomere, von denen sich die eine Form mit Wasser zersetzt, die andere nicht.

Die durch diese Zersetzung erhaltenen Produkte sind in ihrer Zusammensetzung von den Versuchsbedingungen stark abhängig. Die Analysen geben wechselnde Zusammensetzungen: Bei der Zer-

setzung mit reinem Wasser sind die Eisenwerte höher als bei Anwendung von Alkohol-Wasser-Gemischen. Der Versuch, einzelne chemische Individuen daraus abzutrennen, scheiterte an der Schwerlöslichkeit der Substanzen.

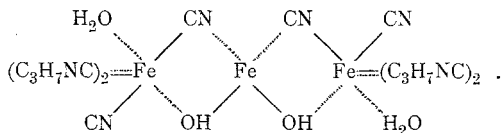
Von derselben Art scheint jedoch auch das körnig krystalline Produkt zu sein, das, wie oben erwähnt, aus dem mit gewöhnlichem (wasserhaltigem) Alkohol bereiteten Auszug der Reaktionsmasse des Propylierungsversuches durch Eindampfen gewonnen wird, indem es beim Kochen der Lösung allmählich ausfällt. Es zeigt, wie bereits angeführt wurde, körnige, rhombische Krystalle, die getrocknet analysiert wurden:

Gef.: Fe 27·3, C 39·4, N 18·0, H 5·3, O 10·00%;

ber.: Fe 27·2, C 39·0, N 18·2, H 5·3, O 10·30% für $\text{Fe}_3\text{C}_{20}\text{N}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Anzuführen ist die Schwer- bis Unlöslichkeit des Körpers in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wodurch die Annahme der sich aus der Analyse ergebenden Molekulargröße eine Stütze gewinnt. Er gibt mit Lauge versetzt, besonders beim Kochen, starken Isotriilgeruch unter Abscheidung brauner Flocken und ist selbst in Salzsäure sehr schwer löslich, so daß basische Gruppen (Hydroxogruppen) ausgeschlossen erscheinen. Hingegen ist er durch Erwärmen mit Pyridin ganz allmählich in Lösung zu bringen, so daß wohl Aquogruppen, die dem Körper schwach saure Eigenschaften verleihen, angenommen werden dürften.

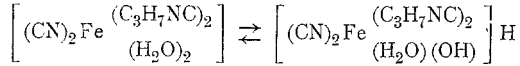
Bei der Aufstellung der Formel ist noch zu beachten, daß das Eisen durchgehends zweiwertig vorkommt. Für die Gleichwertigkeit der Eisenatome spricht die helle Farbe der Krystalle (weiß durchscheinend), für die Zweiwertigkeit ihre teilweise Umwandbarkeit in Ferrozyankalium durch andauerndes Kochen mit Kaliumcyanid. Die auf diese Weise durch Abfiltrieren gewonnene Lösung gibt mit ferroeisenfreiem Eisenalaun und Austreiben der überschüssigen Blausäure mit Chlorwasserstoff die typische Blaufärbung. Ferriionen lassen sich hingegen nach verschiedenartiger Zersetzung des Komplexes nicht nachweisen, wenn stets in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet wurde. Unter Berücksichtigung dieser Daten und der Analysenwerte kann folgende Formel, in der die Hydroxylgruppen als nicht basische ol-Gruppen vorkommen, aufgestellt werden:



Hierin sind sämtliche Eisenatome zweiwertig, hingegen wechselt ihre Koordinationszahl zwischen Sechs und Vier. Vierzähliges Eisen wurde aber neben sechszähligem bereits in dieser

Verbindungsgruppe beim Tetramethylisonitrilferrozyanid (= β -Methylferrozyanid) beobachtet.

Die Bildung der Diolverbindung aus Dizyanotetrapropylisonitrileisen unter dem Einfluß von feuchtem Alkohol dürfte über die Diaquoverbindung verlaufen, die durch Verdrängung von 2 Molekülen Isonitril durch Wasser entsteht. Die saure Reaktion dieser Verbindung



führt zur Freisetzung von Blausäure aus Ferrozyanid, das sich vorübergehend durch Abspaltung aller Isonitrilgruppen bildet. Die Vereinigung von zwei Diaquokomplexen mit einem Molekül Ferrozyanid auf Grund der angegebenen Reaktion führt nach Betätigung zweier Nebervalenzen des einen Eisenatoms zur Bildung der dreikernigen Dioleisenverbindung.

Oben wurde bereits erwähnt, daß die Propylkörper am leichtesten beim Kochen die Zyanopaleszenz geben. Eine etwas höhere Leitfähigkeit, trotz der das Zyanopropylisonitrileisen noch in die Gruppe der Nichtelektrolyte zu zählen ist, würde vereint mit der angeführten Beobachtung auf eine geringere Komplexfestigkeit der Verbindung schließen lassen, falls man das vorhandene Leitvermögen keinen anderen Ursachen zuschreibt. Es wurde gemessen:

$$\begin{array}{l} t = 25^\circ, \\ v = 128 \quad 256 \quad 512 \quad 1024, \\ \mu = 3.2 \quad 3.5 \quad 4.4 \quad 5.0. \end{array}$$

Die Werte sind etwas höher als beim entsprechenden Methyl- und Äthylderivat.

Das Verhalten der Alkylierungsprodukte zeigt eine gesetzmäßige Abhängigkeit von der Größe des eingeführten Restes. Diese gibt sich vor allem in der Additionsfähigkeit der gebildeten Produkte sowie auch in ihrem Verhalten gegen Wasser zu erkennen. Zur Verdeutlichung dient die folgende

Übersicht

über die Additionsfähigkeit und Wasserbeständigkeit der Dizyanotetraalkylisonitrileisenverbindungen vom Typus $[(\text{RNC})_4(\text{NC})_2\text{Fe}]$.

$\text{R} = \text{CH}_3$: Addiert CH_3X , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, AgJ . Bildet komplexe Kationen der Form $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{++}$; außerdem addiert (in die äußere Sphäre) die α -Form zwei Krystallwasser¹ (die β -Form, krystallisiert mit 6 H_2O , gehört aber nicht dem angeführten Typus an).

Bildet Krystallhydrate.

¹ Hartley l. c.

$R = C_2H_5$: Einlagerungsverbindungen der oben angeführten Art sind nicht bekannt. Unbeständige Krystalle mit Chloroform sind beschrieben.¹

Ist wasserbeständig.²

$R = C_3H_7$: Weder Ein- noch Anlagerungsverbindungen sind bisher bekannt. Sie bilden sich nicht unter den für die leichter alkylierten Produkte hinreichenden Bedingungen.

Mit Wasser tritt (beim Kochen) nachweisbare Zersetzung ein.

Wie die Übersicht zeigt, nimmt die Additionsfähigkeit und die Wasserbeständigkeit der Verbindungen vom vorliegenden Typus mit zunehmendem Molekulargewicht ab. Cis(?) -Dizyanotetramethylisonitrileisen bildet bei der Einwirkung von Wasser eine Aquoverbindung, und es ist nicht ganz von der Hand zu weisen, daß es gleichfalls ein isomeres des entsprechenden Propylderivats ist, das unter ähnlichen Bedingungen unter Propylisonitrilverlust den mehrkernigen Komplex bildet, der oben als Diolverbindung bezeichnet wurde.

Alle diese Tatsachen lassen sich durch das Streben nach gleichmäßiger Raumerfüllung erklären. Die Methylprodukte $[Fe(CH_3 \cdot NC)_4(CN)_2]$ gewähren noch Methylresten Eintritt in die innere Sphäre (Bildung der Hexamethylderivate), wodurch das Zentralatom von vollkommen gleichen und gleichwertigen Resten umlagert wird. Wird aus dem Tetramethylprodukt eine Isonitrilgruppe durch Reagenzien, z. B. durch Wasser, abgespalten, so tritt in diesem Fall an ihre Stelle unter Bildung einer Aquoverbindung ein Wassermolekül ein. Erfolgt eine analoge Abspaltung beim Propylkörper, so vereinigen sich die Reste durch die freigewordenen Nebervalenzen, ohne die entsprechende Zahl von Wassermolekülen aufzunehmen, unter Aufrichtung von σ -Bindungen zu mehrkernigen Komplexen. Die raumerfüllenden Propylisonitrile verwehren dem Wasser die Anlagerung an das Eisen, und es kommt dadurch selbst bei einem der drei Kerne zu einer Verringerung der Koordinationszahl auf Vier.

Das Methylisonitrilferrozyanid mit vierzähligem Eisen nimmt, wie die Existenz der Verbindung $[(CH_3OH)_2Fe(CH_3NC)_4](CN)_2 \cdot 4H_2O$ zeigt, bei Gegenwart von Wasser und Alkohol 2 Moleküle des letzteren auf, wodurch eine möglichst symmetrische Umlagerung des Zentralatoms erreicht und die Koordinationszahl Sechs erfüllt wird.

Wie die experimentellen Daten zeigen, erhält man bei der Esterifizierung der komplexen Säuren Verbindungen, die anders als die entsprechenden Salze gebaut sind. Verbindungen, die durch Ersatz der Metallatome der komplexen Salze oder der Wasserstoffatome der ihnen zustehenden Säuren durch die entsprechende Zahl von Alkylresten entstanden sind, sind Nicht-

¹ Freund l. c.

² Buchböck l. c.

elektrolyte und entsprechen mit dieser Eigenschaft den Estern. Die Alkylreste treten mithin in die innere Sphäre ein. Die Alkylierung der Ferrozyanwasserstoffsäure führt durch die Vereinigung der Zyanreste mit den Alkylgruppen zu Alkylisonitril zu Verbindungen, die identisch sind mit Komplexen, die Eisen als Zentralatom und neben den beiden Zyangruppen 4 Moleküle der Isoblausäureester in der inneren Sphäre enthalten und Nichtelektrolyte vorstellen. Sie verseifen nicht in freie Säure und Alkohol, sondern zerfallen unter der Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung der angelagerten alkylierten Blausäure.

In welcher Art die Verbindungen Buff's esterartig erscheinen, soll eine folgende Abhandlung dartun.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal den aufrichtigsten Dank auszusprechen, der durch Überlassung von Räumlichkeiten die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte und deren Fortschritt durch das entgegengebrachte Interesse und durch wertvolle Ratschläge wesentlich förderte.
