

Woker und Maggi, noch kompliziert werden darf, und daß ihre grundsätzlich irrtümlichen Annahmen durch Wiederholung nicht an Beweiskraft gewinnen. Eine Fortsetzung der Diskussion auf Grund der bisherigen Angaben scheint uns daher nicht ersprießlich.

78. R. F. Weinland und Gertrud Baier: Über Ferri-benzhydroxamsäure-Verbindungen.

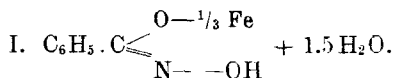
[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. März 1920.)

Schon A. Lossen¹⁾ hat beobachtet, daß Benzhydroxamsäure mit Eisenchlorid zuerst einen roten Niederschlag gibt und daß dieser sich bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid mit tief violetter Farbe löst. Später benutzte E. Bamberger²⁾ diese Eisenchlorid-Reaktion der Benzhydroxamsäure³⁾ zum Nachweis des Hydroxylamins.

Welche Verbindungen Träger dieser Reaktion sind, war bisher nicht bekannt. Auch die oben erwähnte, von Lossen in Form eines Niederschlages erhaltene Verbindung war noch nicht untersucht.

Wir haben zunächst festgestellt, daß diese letztere Verbindung durch Zusatz von Eisenchlorid zur wäßrigen Lösung von benzhydroxamsaurem Alkali als so gut wie unlöslicher, krystallinischer, rein roter Niederschlag erhalten wird. So bildet die Verbindung, unter dem Mikroskop betrachtet, bräunlich rote Stäbchen. Aus 96-proz. Alkohol krystallisiert sie in unregelmäßig sechseitigen, kupferrot glänzenden Täfelchen. Aus verdünnterem Alkohol erhält man das Salz in nadeliger Ausbildung (siehe hierüber auch im Versuchsteil). Sowohl das direkt gefällte, als das umkrystallisierte Salz enthält auf 1 Atom Eisen 3 Benzhydroxamsäure-Reste und außerdem noch 1½ Mol. Wasser. Wie aus seinem Verhalten hervorgeht, hat man es bei ihm mit einem inneren Komplexsalz zu tun. Es enthält, wie viele von diesen, einen fünfgliedrigen Ring:



Daß es zu diesem Typus von Verbindungen gehört, ergibt sich aus seiner großen Beständigkeit. Obgleich es in Wasser sehr schwer

¹⁾ A. 161, 356 [1872]. ²⁾ B. 32, 1805 [1899].

³⁾ welche übrigens die Hydroxamsäuren überhaupt geben.

löslich ist¹⁾, löst es sich leicht in wäßrigen Lösungen von Basen aller Art (Alkalihydroxyd, Ammoniak, Hydrazin, Pyridin usw.), sowie in verdünnten Säuren, wie wir vermuten, unter Bildung von Salzen. Aber diese scheinen nur in der Lösung zu bestehen; denn das Salz scheidet sich aus allen diesen Lösungen unverändert aus, besonders schön krystallisiert aus verdünnter Ammoniaklösung. Auch aus der Lösung in wasserfreiem Pyridin erhält man es unverändert wieder. Ein solches, von dem der gewöhnlichen Ferrisalze abweichendes Verhalten zeigen bekanntlich die inneren Komplexsalze. Konz. Säuren wirken zersetzend, ebenso Laugen in der Hitze, sowie Schwefelalkalien.

Bemerkenswert ist der Wassergehalt der Verbindung, insofern die meisten inneren Komplexsalze wasserfrei sind. Indessen kommt ein solcher auch bei diesen mitunter vor. So haben H. Ley und H. Winkler²⁾ bei den beiden Kobalti-aminoacetaten einen Wassergehalt von 1 bzw. 2 Mol. beobachtet. Das Wasser des Ferri-benzhydroxamates sitzt ziemlich fest, es entweicht nicht über Schwefelsäure.

Während wir, wie oben ausgeführt, aus Lösungen des Ferri-benzhydroxamates in Säuren oder Basen keine andere Verbindung erhielten, als eben dieses Salz selbst, fanden wir, daß man aus alkoholischen Lösungen wechselnder Mengen von Eisenchlorid, Benzhydroxamsäure und Pyridin Verbindungen bekommt, welche aus Eisen, Benzhydroxamsäure, Chlor und Pyridin bestehen.

Bei der Formulierung bezeichnen wir mit $BzxH$ das ganze Molekül Benzhydroxamsäure, den Rest $C_6H_5 \cdot C(N.OH) \cdot O$ dieser Säure dagegen mit Bzx .

- | | |
|---|--------------------|
| II. $FeCl_3, BzxH, Pyr$ kirschrot | } wasserlöslich. |
| III. $FeCl_3, BzxH, Chinolin$ | |
| IV. $FeCl_2(Bzx), Pyr_3$ violett | } wasserunlöslich. |
| V. $Fe_2Cl_4(Bzx)_2, BzxH, Pyr_3 + 5H_2O$ violett | |
| VI. $Fe_3Cl_2(Bzx)_7, Pyr_3 + 6H_2O$ rein rot | |
| VII. $Fe_3Cl_2(Bzx)_6(BzxH)_2, Pyr_6 + 12H_2O$ | |
| VIII. $Fe_3Cl_2(Bzx)_6(BzxH), Chinolin_6 + 6H_2O$ | |

Bezüglich der präparativen Einzelheiten verweisen wir auf den Versuchsteil. Im allgemeinen bekommt man aus den an Benzhydroxamsäure reicheren Lösungen Salze, die an dieser Säure reicher und chlorärmer sind. Ebenso werden die Salze mit gesteigertem Py-

¹⁾ Auch das rote Ferrisalz eines andern Derivates des Hydroxylamins, nämlich des Phenyl-nitroso-hydroxylamins (»Cupferron« genannt), ist bekanntlich sehr schwer löslich. O. Baudisch, Ch. Z. 33, 1298 [1909].

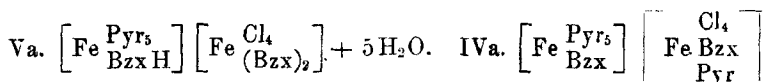
²⁾ B. 42, 3894 [1909].

ridin in der Regel pyridin-reicher, indessen ist auf die Zusammensetzung das Verhältnis der Benzhydroxamsäure zum Pyridin auch von Einfluß.

Was die Farbe betrifft, so sind die Verbindungen teils kirschrot, teils rein rot, teils violett, auch in ihrer alkoholischen Lösung. Die der Benzhydroxamsäure gegenüber und überhaupt an Pyridin reicheren sind violett (IV. und V.), wie auch die Lösungen aller übrigen Salze in Pyridin diese Farbe zeigen. Die an Benzhydroxamsäure dem Pyridin gegenüber reicheren Salze sind rot (VI., VII. und VIII.). Die kirschroten Salze II und III enthalten Pyridin und Benzhydroxamsäure in äquimolekularer Menge.

Sämtliche Salze lösen sich in verdünnten Säuren mit violetter Farbe. Aus diesen Lösungen fällen Alkalien erst beim Erhitzen das Eisen vollständig als Ferrihydroxyd, Ammoniak auch unter diesen Umständen nicht. In Laugen und in Ammoniak lösen sich die Salze mit roter Farbe. Beim Erhitzen dieser Lösungen scheidet sich das Eisen als Ferrihydroxyd mehr oder weniger vollständig aus. Schwefelalkalien zersetzen.

Was die Konstitution der Verbindungen betrifft, so läßt sich darüber Folgendes sagen: Das violette Salz Nr. V muß wegen seines hohen Gehaltes an Pyridin ein Eisen-pyridin-Kation besitzen, wodurch die Aufgabe von einem der beiden Eisenatome bestimmt ist. Es fragt sich sodann, wie die zwei Benzhydroxamsäure-Reste und das ganze Molekül Benzhydroxamsäure sich auf das Kation und Anion verteilen. Hierüber läßt sich vorläufig nichts ganz Sicheres aussagen. Die folgende Anordnung Va ist auf der Grundlage der Koordinationszahl 6 des Eisenatoms so gewählt, daß auch der andern violetten Verbindung IV dasselbe Kation und ein ähnliches Anion zukommen:

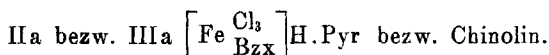


Wie aus der Formel ersichtlich ist, enthält das Kation nicht einen Benzhydroxamsäure-Rest, sondern vielmehr ein ganzes Molekül dieser Säure. Man muß annehmen, daß es durch eine Nebenvalenz des Stickstoff- oder eines Sauerstoff-Atoms der Benzhydroxamsäure mit dem Eisen vereinigt ist. Solche ganzen Moleküle einer Säure oder eines als Säure fungierenden Stoffes wie Acetyl-aceton oder Dimethyl-glyoxim findet man nicht selten in Komplexen.

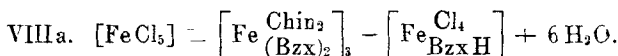
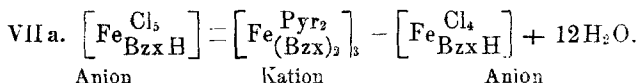
Das wie das Salz V violettfarbige und schwerlösliche Salz IV muß entsprechend konstituiert sein. Daher ist seine Formel fürs erste zu verdoppeln. Nimmt man nun im Kation des Salzes V an Stelle des

ganzen Mol. Benzhydroxamsäure einen Rest dieser Säure an, so besitzt Salz IV ein ähnliches Anion wie Salz V, nämlich IVa.

Ein komplexes Benzhydroxamato-chloro-Anion, welches dem bisher angenommenen ähnlich ist, liegt aber auch den kirschroten, wasserlöslichen Salzen II und III zugrunde, nur mit dem Unterschied, daß als Kation in ihnen nicht ein Ferri-pyridin-Komplex auftritt, sondern vielmehr Pyridin bzw. Chinolin, so daß es sich einfach um das Pyridin- bzw. Chinolin-Salz einer Trichloro-benzhydroxamato-ferrisäure handelt:

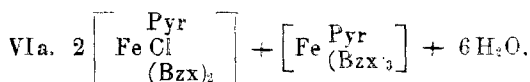


Die dunkelroten, wasserlöslichen Salze VII und VIII enthalten auf 5 Atome Eisen 9 Atome Chlor. Man wird auch in diesen Salzen Ferri-chloro-benzhydroxamato- bzw. Ferri-chloro-Anionen annehmen müssen und zwar in Salz VII ein Tetrachloro-benzhydroxamato- und ein Pentachloro-benzhydroxamato-Anion und im Salz VIII außer dem ersteren ein Pentachloro-Anion. Die übrigbleibenden 3 Eisenatome müssen mit den 6 Mol. Pyridin bzw. Chinolin und den noch übrigen Benzhydroxamsäure-Molekülen Kationen bilden. Die einfachste Annahme ist hier ein Kation aus einem Eisenatom; 2 Mol. Pyridin bzw. Chinolin und 2 Benzhydroxamsäure-Resten:



In diesem Kation hat das Eisenatom die Koordinationszahl 4, es unterscheidet sich demnach von demjenigen der violetten Salze IV und V. Hierdurch erklären wir die Abweichung der Farbe bei ähnlichen Anionen.

Die rote, wasserunlösliche Verbindung Nr. VI ist im Gegensatz zu allen andern sehr arm an Chlor, dagegen reich an Benzhydroxamsäure, insofern sie auf 3 Atome Eisen nur 2 Atome Chlor und 7 Benzhydroxamsäure-Reste besitzt. Sie nähert sich also in der Zusammensetzung dem gleichfalls roten und wasserunlöslichen inneren Komplexsalz Nr. I. Wir möchten daher auch in ihr ein inneres Komplexsalz erblicken, wobei wir es vorläufig als eine Verbindung von 2 Einzelmolekülen formulieren:

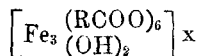


Das Eisen besitzt in diesem wie im inneren Komplexsalz I die Koordinationszahl 6. In demjenigen Molekül, welches 3 Benzhydroxamsäure-Reste und 1 Mol. Pyridin enthält, muß man annehmen, daß ein Benzhydroxamsäure-Rest nur eine Koordinationsstelle besetzt, da sonst für das Eisen die Koordinationszahl 7 herauskäme, was ganz unwahrscheinlich ist.

Was die Wasserlöslichkeit der Verbindungen betrifft, so sind einmal diejenigen unlöslich, welche innere Komplexsalze vorstellen, nämlich die roten Salze I und VI, sodann diejenigen, welche ein pyridin-reiches Kation enthalten wie die violetten Salze IV und V. Dagegen sind diejenigen wasserlöslich, welche ein pyridin-armes Kation besitzen wie die dunkelroten Salze VII und VIII, und endlich die kirschroten Salze I und II, die das Pyridin- bzw. Chinolin-Salz eines chlorreichen Chloro-benzhydroxamato-Anions sind.

Es fragt sich schließlich, was man auf Grund der bisherigen Befunde über das Wesen der Benzhydroxamsäure-Eisen-chlorid-Reaktion aussagen kann. Zunächst ist festzustellen, daß es sich um Chloro-benzhydroxamato-ferri-Anionen, wie sie in den meisten der von uns dargestellten Verbindungen enthalten sind, nicht handeln kann, da die Violettfärbung auch in salpetersaurer Lösung eintritt. Auf der Bildung des inneren Komplexsalzes kann sie auch nicht beruhen, da dieses rein rot ist. Es handelt sich möglicherweise um Benzhydroxamato-ferri-Kationen, welche denjenigen der violetten Salze IV und V analog gebaut sind, aber statt Pyridin Wasser enthalten. Ehe aber wirklich der Träger der Farbe dargestellt ist, läßt sich über die Ursache der Färbung etwas gewisses nicht aussagen.

Endlich sei noch bemerkt, daß wir das für die Carbonsäuren charakteristische mehrkernige Kation



bei der Benzhydroxamsäure nicht beobachtet haben.

Versuche.

I.¹⁾ Ferri-benzhydroxamat (inneres Komplexsalz).

Man löst $\frac{3}{100}$ Mole Benzhydroxamsäure²⁾ (4.1 g) in etwa 300 ccm Wasser, fügt etwas weniger als die berechnete Menge Natriumcarbonat

¹⁾ Die Nummern der Verbindungen im Versuchsteil sind dieselben wie im allgemeinen Teil.

²⁾ Die Benzhydroxamsäure enthält von der Darstellung her häufig etwas Benzoesäure; da dies bei der vorliegenden Untersuchung sehr störend wirkte, mußte die Benzoesäure vorher beseitigt werden.

($1\frac{5}{100}$ Mole), nämlich 3.8 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, hinzu und sodann $\frac{1}{100}$ Mol Eisenchlorid (2.7 g $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$), gelöst in 100 ccm Wasser. Der entstehende, wegen seiner krystallinischen Beschaffenheit etwas flimmernde Niederschlag wird mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung ist so dargestellt ohne weiteres rein. Man kann sie aus 96 proz. oder verdünnterem Alkohol umkrystallisieren, schlecht aus absolutem Alkohol. Die Krystallform s. oben S. 1. Der Strich ist rot. Bemerkenswert ist die Umwandlung der sechsseitigen, aus 96 proz. Alkohol zu erhaltenden Täfelchen unter Wasser in die nadelige Form, die verhältnismäßig schnell verläuft, wie man unter dem Mikroskop beobachten kann. Die Verbindung ist ferner löslich in Methylalkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther. Die Löslichkeit in Säuren und Basen s. oben S. 1. Zur Umkrystallisation eignen sich außer Alkohol Aceton und wäßriges Ammoniak.

1. Aus wäßriger Lösung gefällt.

0.2104 g Sbst.: 0.0341 g Fe_2O_3 ¹⁾.

2. Sechseckige Täfelchen (aus 96-proz. Alkohol).

0.3636 g Sbst.: 0.0582 g Fe_2O_3 . — 0.2320 g Sbst.: 0.0384 g Fe_2O_3 — 0.1884 g Sbst.: 0.0312 g Fe_2O_3 . — 0.1309 g Sbst.: 0.2450 g CO_2 . — 0.1695 g Sbst.: 0.0646 g H_2O .

3. Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

0.2534 g Sbst.: 0.0412 g Fe_2O_3 . — 0.1855 g Sbst.: 0.0298 g Fe_2O_3 — 0.1793 g Sbst.: 0.3392 g CO_2 , 0.0661 g H_2O .

4. Salz aus wäßrigem NH_3 ; 5. aus Hydrazinlösung;

6. aus Überchlorsäure-Lösung.

4. 0.2682 g Sbst.: 0.0442 g Fe_2O_3 . — 5. 0.2384 g Sbst.: 0.0407 g Fe_2O_3 . — 6. 0.1947 g Sbst.: 0.0322 g Fe_2O_3

$\text{Fe}(\text{Bzx})_3 + 1.5\text{H}_2\text{O}$ (491.1). Ber. Fe 11.44, C 51.30, H 4.31.

Gef. 1.	»	11.34,	»	—	»	—	
»	2.	»	11.29,	»	51.06,	»	4.36.
»	»	»	11.57,	»	—	»	—
»	»	»	11.58,	»	—	»	—
»	3.	»	11.37,	»	51.61,	»	4.12.
»	»	»	11.24,	»	—	»	—
»	4	»	11.53,	»	—	»	—
»	5.	»	11.94,	»	—	»	—
»	6	»	11.57,	»	—	»	—

¹⁾ Durch vorsichtiges Veraschen erhalten.

II. Pyridin-trichloro-benzhydroxamato-ferriat.

Man löst 2.7 g $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{1}{100}$ Mol) nebst 1.4 g Benzhydroxamsäure ($\frac{1}{100}$ Mol) und 0.8 g Pyridin ($\frac{1}{100}$ Mol) in 20 ccm 96-proz. Alkohol und läßt die Lösung an der Luft verdampfen. Erst wenn im Laufe mehrerer Tage die Lösung sehr konzentriert geworden ist, scheidet sich die Verbindung aus. Wenn die Lösung, was gelegentlich vorkommt, zu einem Lack verdampft ohne krystallinische Ausscheidung, zerreibt man den Rückstand mit einigen ccm absoluten Alkohols, wodurch ziemlich rasch Krystallisation eintritt. Man streicht auf Ton und trocknet über Chlorcalcium.

Fast schwarzes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop schlecht ausgebildete, braunviolette Blättchen. Der Strich ist kirschrot.

Die analytischen Werte des so dargestellten Salzes weichen etwas von den berechneten ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird hieran nichts geändert. Fügt man jedoch bei der Darstellung $\frac{1}{100}$ Mol Chlorwasserstoff hinzu ¹⁾, so erhält man das Salz rein. Aus der (violetten) Lösung des Salzes in Pyridin krystallisiert die Verbindung IV aus.

1. Salz, ohne Zusatz von HCl erhalten.

0.1682 g Sbst.: 0.0376 g Fe_2O_3 ²⁾. — 0.3435 g Sbst.: 0.0749 g Fe_2O_3 . — 0.2333 g Sbst.: 0.2704 g AgCl ²⁾. — 0.1568 g Sbst.: 0.1814 g AgCl . — 0.4264 g Sbst.: 12.00 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl ²⁾. — 0.6869 g Sbst.: 19.14 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl.

2. Salz, mit Zusatz von HCl erhalten.

0.2784 g Sbst.: 0.0583 g Fe_2O_3 . — 0.2571 g Sbst.: 0.2918 g AgCl . — 0.4382 g Sbst.: 12.10 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. — 0.1866 g Sbst.: 0.2613 g CO_2 .
 $\text{FeCl}_3(\text{BzxH})$, Pyr (378.4). Ber. Fe 14.76, Cl 28.12, Pyr 20.90, C 38.07.
 Gef. 1. » 15.63, » 28.67, » 22.25. —
 » 15.25, » 28.49, » 22.02, —
 » 2. » 14.65, » 28.10, » 21.83, » 38.21.

III. Chinolin-trichloro-benzhydroxamato-ferriat.

Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes entsprechen durch-
 aus denjenigen des vorhergehenden. Statt 0.8 g Pyridin fügt man

¹⁾ Hierzu wurde das Tropfengewicht einer etwa 36-proz. Salzsäure ermittelt und dann die berechnete Tropfenzahl zur alkoholischen Lösung hinzugefügt.

²⁾ Zur Bestimmung des Eisens in diesem und in den folgenden Salzen muß die Benzhydroxamsäure zerstört werden. Dies geschieht in einfacher Weise durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure. Man nimmt dann mit verdünnter Salzsäure auf, fällt mit Ammoniak usw. — Das Chlor läßt sich in der salpetersauren Lösung der Salze mit Silbernitrat fällen. — Pyridin-Bestimmung nach Z. a. Ch. 80, 428 [1913].

1.3 g Chinolin hinzu. Auch in diesem Falle bekommt man ohne Zusatz von Salzsäure das Salz nicht ganz rein. Man setzt dieselbe Menge Salzsäure wie beim Pyridinsalz hinzu.

1. Salz, ohne Zusatz von HCl erhalten.

0.2325 g Sbst.: 0.0473 g Fe_2O_3 . — 0.2575 g Sbst.: 0.2612 g AgCl. — 0.7025 g Sbst.: 17.01 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl.

2. Salz, mit Zusatz von HCl erhalten.

0.2077 g Sbst.: 0.0392 g Fe_2O_3 . — 0.1511 g Sbst.: 0.1496 g AgCl. — 0.2071 g Sbst.: 0.3391 g CO_2 .
 $\text{FeCl}_3(\text{Bz} \times \text{H})$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (428.4). Ber. Fe 13.04, Cl 24.83, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 30.13, C 44.84.
 Gef. 1. » 13.93, » 25.09, » 31.26. —
 » 2. » 13.20, » 24.52, — » 44.67.

IV. Erstes violettes Salz mit komplexem Anion und Kation.

Zur Darstellung löst man 2.7 g $\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\frac{1}{100}$ Mol) und 1.4 g Benzhydroxamsäure ($\frac{1}{100}$ Mol) in 15–20 ccm reinem Pyridin, filtriert durch Glaswolle und läßt an der Luft verdampfen. Erst wenn nach Verlauf einer Woche das meiste Pyridin verdampft ist, scheidet sich die Verbindung in dicken, schwarzen, sehr harten Krusten aus. So erhalten, ist die Verbindung nicht ganz rein, aber auch durch Umkrystallisation aus Pyridin wird hieran nicht viel gebessert. Ein reineres Salz bekommt man, wenn man die obigen Mengen Eisenchlorid usw. in einer Mischung von 15 ccm Alkohol und 7 ccm Pyridin löst, aber hierbei bildet sich mitunter ein lackartiger Verdampfungsrückstand. Zur Befreiung von der Mutterlauge zerreibt man die Krystallkruste und streicht auf Ton. Man trocknet über Chlorcalcium. Das Salz scheidet sich auch aus einer Lösung der Verbindung II in Pyridin aus.

Schwarze Krystallaggregate, unter dem Mikroskop blaßviolette, ungleich sechsseitige Täfelchen. Der Strich des unmittelbar aus der Mutterlauge herausgenommenen Salzes ist blauviolett, aber schon kurze Zeit nachher ist er kirschrot. Das Salz verändert sich nämlich an feuchter Luft, indem es schmierig wird und teilweise in das innere Komplexsalz I übergeht. Das Salz ist zwar in Wasser unlöslich, aber es wird davon sogleich in das innere Komplexsalz I verwandelt. Die alkoholische Lösung ist rotviolett.

1. Salz, direkt aus der Pyridin-Lösung erhalten.

0.1122 g Sbst.: 0.0197 g Fe_2O_3 . — 0.1250 g Sbst.: 0.0694 g AgCl. — 0.4474 g Sbst.: 25.76 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl.

2. Salz, aus Pyridin umkrystallisiert.

0.1231 g Sbst.: 0.0208 g Fe_2O_3 . — 0.1395 g Sbst.: 0.0799 g AgCl. —
0.1672 g Sbst.: 0.3156 g CO_2 .

3. Salz, aus alkoholischer Pyridin-Lösung.

0.4998 g Sbst.: 0.0772 g Fe_2O_3 . — 0.2745 g Sbst.: 0.1558 g AgCl. —
0.1929 g Sbst.: 11.68 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl.

$\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{Bzx})_2, 6 \text{ Pyr}$ (999.9). Ber. Fe 11.16, Cl 14.18, Pyr 47.44, C 52.80.
Gef. 1. » 12.28, » 13.74, » 45.5. —
» 2. » 11.82, » 14.17, — » 51.49.
» 3. » 10.80, » 14.04, » 47.9. —

V. Zweites violetttes Salz mit komplexem Anion und Kation.

Nimmt man statt $\frac{1}{100}$ Mol Benzhydroxamsäure wie beim vorhergehenden Salz $\frac{2}{100}$ oder $\frac{3}{100}$ Mole von dieser, so erhält man das dem letzteren ähnliche, in der Überschrift genannte Salz. Es ist so erhalten direkt rein. Man trocknet es über Chlorcalcium. Man kann das Salz unverändert aus Pyridin umkrystallisieren. Die Eigenschaften stimmen mit denjenigen des vorhergehenden im Wesentlichen überein. Es bildet (bei mikroskopischer Betrachtung) rechteckige, längliche, bräunlich violette Täfelchen.

1. Salz, direkt erhalten.

0.1295 g Sbst.: 0.0180 g Fe_2O_3 . — 0.2300 g Sbst.: 0.0310 g Fe_2O_3 . —
0.1701 g Sbst.: 0.0840 g AgCl. — 0.2383 g Sbst.: 10.87 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. —
0.2104 g Sbst.: 9.69 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. — 0.1492 g Sbst.: 0.2640 g CO_2 , 0.0502 g H_2O .

2. Salz, aus Pyridin umkrystallisiert.

0.1235 g Sbst.: 0.0177 g Fe_2O_3 . — 0.1154 g Sbst.: 0.0587 g AgCl. —
0.3360 g Sbst.: 14.44 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl.

$\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{Bzx})_2, \text{BzxH}, \text{Pyr}_5 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ (1148.2).

Ber. Fe 9.73, Cl 12.35, Pyr 34.43, C 48.10, H 3.86.
Gef. 1. » 9.72, » 12.22, » 36.1, » 48.27, » 3.76.
» 9.65, — » 36.4. — —
» 2. » 10.03, » 12.58, » 34.0. — —

VI. Chlor- und pyridin-haltiges inneres Komplexsalz.

Man löst 2.7 g $\text{FeCl}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ ($\frac{1}{100}$ Mol) und 4.1 g Benzhydroxamsäure ($\frac{3}{100}$ Mole), sowie 2.4 g Pyridin. ($\frac{3}{100}$ Mole) in etwa 20 ccm Alkohol und läßt die Lösung an der Luft verdampfen. Im Laufe von 2—3 Tagen scheidet sich die Verbindung in rotbraunen Krusten aus. Man trocknet das Salz über Schwefelsäure. Der Strich ist rot. Unter dem Mikroskop beobachtet man rotbraune Nadeln oder

schmale, lange, dachförmige begrenzte Tafeln. Das Salz ist luftbeständig. Es löst sich in Alkohol mit roter, in Aceton mit brauner, in Chloroform mit braunroter und in Pyridin mit rotvioletter Farbe. Es läßt sich nicht aus Alkohol umkrystallisieren. Es ist zwar unlöslich in Wasser, wird aber davon rasch in das innere Komplexsalz I verwandelt.

0.1996 g Sbst.: 0.0298 g Fe_2O_3 . — 0.1488 g Sbst.: 0.0219 g Fe_2O_3 . — 0.1622 g Sbst.: 0.0248 g Fe_2O_3 . — 0.1554 g Sbst.: 0.0319 g AgCl. — 0.1782 g Sbst.: 0.0310 g AgCl. — 0.1715 g Sbst.: 0.0319 g AgCl. — 0.3726 g Sbst.: 7.20 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. — 0.2682 g Sbst.: 5.71 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. — 0.1443 g Sbst.: 0.2633 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.1809 g Sbst.: 0.3374 g CO_2 , 0.0743 g H_2O .

$\text{Fe}_3\text{Cl}_2(\text{Bzx})_7, \text{Pyr}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (1536.3).

Ber. Fe 11.04, Cl 4.61, Pyr 15.45, C 50.02, H 4.52.

Gef. » 10.69, » 5.1, » 15.28, » 49.78, » 4.79.

» 10.30, » 4.3, » 16.8, » 50.88, » 4.59.

» 10.70, » 4.6. — — —

VII. Dunkelrotes Salz mit komplexem pyridin-haltigen Kation und komplexem Anion.

Dieses Salz bekommt man aus Lösungen, die auf 1 Mol. Eisenchlorid 2—3 Moleküle Benzhydroxamsäure und 1 Mol. Pyridin enthalten. Man kann sowohl wasserfreies Eisenchlorid, als das von uns sonst benützte Hexahydrat verwenden, ebenso 96-proz. oder absoluten Alkohol. Um das Salz in kurzer Zeit zu erhalten, löst man 1.6 g wasserfreies Eisenchlorid ($\frac{1}{100}$ Mol.) und 2.8 g Benzhydroxamsäure ($\frac{2}{100}$ Mol.), sowie 0.8 g Pyridin in etwa 20 ccm absolutem Alkohol. Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz im Laufe einer halben Stunde aus. Man befreit es durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge. Man kann es nicht aus Alkohol umkrystallisieren. Da die analytischen Werte bei diesem Salze zu keiner einfachen Formel führen, hielten wir es zunächst für möglich, daß ein Salzgemenge vorliege. Indessen ergaben Analysen wiederholter Darstellungen dieselben Werte und außerdem erhält man das Salz, wie oben schon bemerkt, aus Lösungen verschiedener Zusammensetzung. Auch bei Zusatz von Salzsäure ($\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ Mole) scheidet sich dasselbe Salz aus. Endlich läßt sich eine dieser Verbindung fast völlig entsprechende Chinolinverbindung darstellen.

Dunkelrotes, matt glänzendes Pulver. Unter dem Mikroskop braunrote, schlecht ausgebildete Kryställchen. Der Strich ist dunkelrot. Das Salz ist hygroskopisch. Wenn es an gewöhnlicher Luft liegt, wird es bald feucht und klebt zusammen. Aber auch über Chlorcalcium verändert es sich mit der Zeit, insofern es vom Rande

aus verklebt. Das Salz wird von Wasser zersetzt, man beobachtet einerseits die Abscheidung des inneren Komplexsalzes I, andererseits entsteht eine tiefrote Lösung. Die Verbindung ist löslich in Methyl-Alkohol und Chloroform mit roter Farbe. Die Lösung in Pyridin ist tief violett.

1. Salz, aus Lösungen von 1 FeCl_3 :2 BzxH :1 Pyr erhalten.

0.1171 g Sbst.: 0.0200 g Fe_2O_3 . — 0.1348 g Sbst.: 0.0224 g Fe_2O_3 . —
0.1250 g Sbst.: 0.0692 g AgCl . — 0.1025 g Sbst.: 0.0561 g AgCl . —
0.1468 g Sbst.: 0.0799 g AgCl . — 0.2712 g Sbst.: 7.12 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. —
0.2144 g Sbst.: 5.46 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl.

2. Salz, wie 1 erhalten, aber unter Zusatz von 1 Mol. HCl.

0.1231 g Sbst.: 0.0200 g Fe_2O_3 . — 0.1132 g Sbst.: 0.0623 g AgCl . —
0.1112 g Sbst.: 0.0616 g AgCl . — 0.1700 g Sbst.: 4.31 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. —
0.1577 g Sbst.: 0.2570 g CO_2 , 0.0648 g H_2O .

3. Salz, aus Lösungen 1:2.5:1 erhalten.

0.1500 g Sbst.: 0.0261 g Fe_2O_3 . — 0.1936 g Sbst.: 0.0326 g Fe_2O_3 . —
0.1291 g Sbst.: 0.0698 g AgCl . — 0.1305 g Sbst.: 0.0700 g AgCl . —
0.3856 g Sbst.: 9.64 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. — 0.3270 g Sbst.: 8.73 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. —
0.2535 g Sbst.: 6.46 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. — 0.1534 g Sbst.: 0.2450 g CO_2 . —
0.1564 g Sbst.: 25.29 g CO_2 , 0.0625 g H_2O .

4. Salz, aus Lösungen 1:3:1 erhalten.

0.2982 g Sbst.: 0.0487 g Fe_2O_3 . — 0.4016 g Sbst.: 0.2232 g AgCl . —
0.1760 g Sbst.: 0.0948 g AgCl . — 0.3514 g Sbst.: 9.21 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. —
0.2060 g Sbst.: 5.38 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl.

$\text{Fe}_5\text{Cl}_9(\text{Bzx})_6(\text{BzxH})_2$, $\text{Pyr}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$ (2879.4).

Ber. Fe 11.73, Cl 13.42, Pyr 19.94, C 43.38, H 4.41.

Gef. 1.	»	11.95,	»	13.69,	»	20.7.	—	—
		»	11.62,	»	13.53,	»	20.1.	—
		—	»	13.46.	—	—	—	—
»	2.	»	11.36,	»	13.32,	»	20.05,	» 44.5, » 4.64.
		—	»	13.70.	—	—	—	—
»	3.	»	12.17,	»	13.37,	»	19.8,	» 43.6, —
		»	11.78,	»	13.27,	»	22.1,	» 44.1, » 4.47.
		—	—	—	»	20.1.	—	—
»	4.	»	11.4,	»	13.75,	»	20.7.	—
		—	»	13.33,	»	20.6.	—	—

VIII. Dunkelrotes Salz mit komplexem chinolin-haltigem Kation und komplexem Anion.

Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes gleichen denjenigen des vorhergehenden völlig. Man löst 2.7 g $\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\frac{1}{100}$ Mol) und 2.8 g Benzhydroxamsäure ($\frac{2}{100}$ Mole) und 1.3 g Chinolin ($\frac{1}{100}$ Mol)

in etwa 20 ccm absolutem Alkohol und läßt an der Luft verdampfen. Im Verlaufe einiger Tage scheidet sich das Salz aus.

0.1847 g Sbst.: 0.0296 g Fe_2O_3 . — 0.1977 g Sbst.: 0.1046 g AgCl. —
0.2992 g Sbst.: 7.27 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. — 0.1390 g Sbst.: 0.2520 g CO_2 . —
0.1632 g Sbst.: 0.2964 g CO_2 , 0.0646 g H_2O .

$\text{Fe}_5\text{Cl}_9(\text{Bzx})_6\text{BzxH}, (\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (2434.2).

Ber. Fe 11.30, Cl 12.91, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 31.33, C 49.99, H 4.02.

Gef. » 11.21, » 13.08, » 31.37, » 49.46.

— — — » 49.55, » 4.43.

Bei dieser Untersuchung erfreuten wir uns der Unterstützung durch die Gustav Siegle-Stiftung, wofür wir der Verwaltung derselben unseren besten Dank sagen.

Tübingen, 28. Februar 1920.

Berichtigung.

Jahrg. 53, S. 260, Zeile 11 und 12 v. u. lies: »2-[*p*-Methoxy-phenyl]-4.6-diphenyl-pyryliums« statt: »4-[*p*-Methoxy-phenyl]-2.6-diphenyl-pyryliums«.