

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Binitronaphtalin*);

von Dr. A. Mühlhäuser,

Assistent der Chemie am Polytechnikum zu Karlsruhe.

Die Einwirkung des Cyankaliums auf organische Nitroverbindungen ist bekanntlich zuerst im Jahr 1859 von Hlasiwetz **) studirt worden; er hatte gefunden, dafs beim Vermischen heifser wässeriger Lösungen von Trinitrophenylsäure und Cyankalium das Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure entsteht, welchem er die Formel $C^8H^4KN^5O^6$ ertheilte. Die Aehnlichkeit der Salze dieser übrigens für sich nicht isolirbaren Säure mit denen der Purpursäure bestimmte ihn, dieselben mit dem Namen der isopurpursäuren zu bezeichnen. Baeyer ***), der fast zu gleicher Zeit dieselbe Einwirkung studirte, nannte die Säure nach ihrer Entstehungsweise Pirocyaminsäure, stellte für deren Kaliumsalz die Formel $C^8H^2KN^5O^5$ auf und vermuthete, dafs in den von Hlasiwetz untersuchten Salzen noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten sei.

In der neuesten Zeit fand Finckh †), dafs die Chrysaminsäure bei derselben Behandlung das Kaliumsalz einer isolirbaren Säure von der Formel $C^9H^3N^3O^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$ bildet, welche er Chrysocyaminsäure nannte.

Eben so ist es Pfaundler und Oppenheim ††) bei der Einwirkung des Cyankaliums auf die Dinitrophenylsäure gelungen, das Kaliumsalz einer neuen Säure zu erhalten,

*) C = 12, O = 16.

**) Diese Annalen CX, 289.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1859, S. 458.

†) Diese Annalen CXXXIV, 229.

††) Bullet. de la soc. chim. de Paris 1865, 499.

dessen Formel $C^8H^5KN^4O^4 + H^2O$ sich von der für das Kaliumisopurpurat von Hlasiwetz aufgestellten Formel gerade so unterscheidet, wie sich die Dinitrophenylsäure von der Trinitrophenylsäure unterscheidet, d. h. durch den Mehrgehalt von 1 H und den Mindergehalt von NO^2 . Sie bringen deshalb die Benennung Metapurpursäure für ihre Säure in Vorschlag.

Allen diesen bisher angestellten Untersuchungen lagen nitrierte Säuren zu Grunde; es war deshalb von Interesse, wie sich wohl bei analoger Behandlungsweise anders constituirte nitrierte Verbindungen, besonders nitrierte Kohlenwasserstoffe, verhalten würden. Ich hatte deshalb schon vor einiger Zeit einen leicht rein und in größerer Menge darstellbaren nitrierten Kohlenwasserstoff, das Binitronaphtalin, in weingeistiger Lösung mit Cyankalium behandelt und als Product der Einwirkung jedesmal eine grüne Flüssigkeit erhalten, die im Wasserbad eingedampft einen dunkeln, spröden, harzartigen Rückstand liefs, der sich leicht in Alkohol mit sehr schön grüner Farbe löste. Es war damals der Gedanke in mir aufgetaucht, mit diesem Körper Färberversuche an Seide und Wolle anzustellen, allein es zeigte sich, dafs die so erhaltene Färbung durchaus nicht meinen Hoffnungen entsprach; sie war sehr unschön und äufserst ungleich, sich bald mehr einem gelben oder braunen, bald mehr einem blauen Ton zuneigend. Diefs liefs mich vermuthen, dafs der grüne Farbstoff keine reine Verbindung, sondern ein Gemisch eines blauen Farbstoffes mit einer gelben oder bräunlichen Substanz sei; eine Vermuthung, die sich in der Folge als richtig erwies.

Pfaundler und Oppenheim führen am Schlusse ihrer oben erwähnten Abhandlung „über die Einwirkung von Cyankalium auf Dinitrophenylsäure“ an, dafs sie u. A. auch Binitrobenzin und Binitronaphtalin mit Cyankalium behandelt

hätten, und dafs ersteres dadurch in eine rothe, letzteres in eine grüne Substanz verwandelt würde, dafs jedoch beide Körper sich durch ihre leichte Zersetzbarkeit der Untersuchung entzögen. Sie waren zweifelsohne zu der auch von mir erhaltenen Verbindung gelangt und hatten vermuthlich bei deren Analyse nicht übereinstimmende Werthe erhalten.

Durch die Arbeit der letztgenannten Verfasser angeregt, beschlofs ich meine einige Zeit unterbrochen gewesene Untersuchung wieder aufzunehmen, in der Absicht, die Reindarstellung der entstehenden Verbindung zu versuchen und durch die Analyse deren Zusammensetzung festzustellen. Nach mehrfachen Versuchen fand ich meine Vermuthung, dafs die grüne Substanz das Gemisch einer blauen und gelben sei, bestätigt, und es gelang mir, die blaue Verbindung zu isoliren, welche sich dann als das Kaliumsalz einer neuen Säure ergab.

Behufs Darstellung dieser Verbindung thut man gut daran, immer nur kleinere Quantitäten von Material auf einmal in Arbeit zu nehmen. Am Besten verfährt man so, dafs man in einem kleinen Kolben 3 Grm. feingepulverten Binitronaphtalins *) mit 38 Grm. Weingeist übergiefst, gut schüttelt und dann eine Lösung von 6 Grm. Liebig'schen Cyankaliums in 57 Grm. Wasser zufügt, wobei sofort eine lebhaft rothe, schon in der Kälte bald dunkelroth und schliesslich rothbraun werdende Färbung eintritt. Man erhitzt nun das Gemenge auf einem Sandbade unter öfterem Umschütteln bis zum Sieden; unter Ammoniakentwicklung nimmt die Anfangs

*) Das zu dieser Arbeit dienende reine Naphtalin stellte ich mir aus rohem, aus der hiesigen Gasfabrik stammendem Naphtalin durch fractionirte Destillation, Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus Aetheralkohol dar.

rothbraune Flüssigkeit allmählig eine braune, bräunlichgrüne, gelblichgrüne und schliesslich eine sehr schöne blaugrüne Farbe an. Ich will hier gleich anführen, dass die Mengenverhältnisse der angewendeten Materialien durchaus nicht gleichgültig sind; ist z. B. der Wasserzusatz verhältnissmässig zu gross, oder sind die Lösungen zu concentrirt, so tritt die charakteristische schön blaugrüne Färbung schliesslich nicht ein, die Flüssigkeit nimmt einen schmutziggelben oder gelblichgrünen Ton an und es resultiren dann gewöhnlich weiter gehende Zersetzungsproducte, schwarze, pechglänzende, spröde Massen, die sich in heissem Alkohol mit grüner oder violettbräunlicher Farbe lösen.

Sobald also die erwähnte schön blaugrüne Färbung eingetreten ist, nimmt man den Kolben vom Sandbad weg, lässt ihn einige Minuten ruhig stehen, damit noch etwas unzersetztes Binitronaphtalin sich gut absetzen kann, und gießt dann die noch heisse Flüssigkeit vom Bodensatz ab in ein Becherglas. Nach etwa zwölfstündigem Stehen hat sich das rohe Kaliumsalz am Boden des Becherglases als eine dunkle, kupferglänzende Masse abgesetzt: man gießt nun die überstehende bräunlichgelbe, paracyanartige Producte enthaltende Flüssigkeit ab und wäscht das hinterbliebene Kaliumsalz so oft mit kaltem Wasser, bis dieses rein blau abläuft.

Zur weiteren Reinigung löst man dasselbe in heissem Wasser, filtrirt noch heiss durch ein genästes Filter, lässt das Filtrat erkalten und versetzt es dann mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat, wodurch die Verbindung unverändert als ein dunkelblauer Niederschlag gefällt wird. Letzteren löst man in heissem Wasser, versetzt nach dem Erkalten abermals mit Kaliumcarbonat, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, sammelt ihn auf einem Filter und trocknet ihn schliesslich über Schwefelsäure. Trotz dieser vielen Reinigungsoperationen enthält aber die Verbindung

immer noch etwas unzersetztes Binitronaphtalin, sowie eine bräunliche theerartige Substanz, von welchen Verunreinigungen sie nur durch oft wiederholtes Behandeln mit heissem Aether befreit werden kann. Schliesslich über Schwefelsäure getrocknet, stellt sie eine dunkle Masse dar von starkem metallischem Kupferglanz, der besonders beim Reiben hervortritt.

Die Verbindung ist unlöslich in Aether, etwas löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, so wie in Alkohol mit prachtvoller blauer Farbe. Die tingirende Kraft ist sehr bedeutend, so dass wenige Stäubchen der Verbindung genügen, um eine schon beträchtliche Menge von Wasser oder Alkohol noch deutlich blau zu färben. Aus der Lösung in heissem Wasser wird sie durch eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat unverändert gefällt. Eine concentrirte heisse Lösung erstarrt oft bei langsamem Erkalten zu einer steifen Gallerte, ein Verhalten, wie es das chrysaminsaure Kalium zeigt.

In einer Probirröhre erhitzt, verpufft die Verbindung plötzlich mit röthlichem Licht, unter Verbreitung eines eigenthümlichen aromatischen, zugleich etwas an Cyanwasserstoffsäure erinnernden Geruches und unter Zurücklassung einer höchst voluminösen Kohle. Mit concentrirter Kalilauge erwärmt zersetzt sie sich mit tiefbraunrother Färbung und Ammoniakentwicklung. Mit concentrirter Schwefelsäure wird sie ebenfalls unter Zersetzung braunroth gefärbt, und auf Zusatz von Wasser fallen braune Flocken nieder.

Die nachfolgenden Analysen sind mit der bei 100° getrockneten Verbindung von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

1. 0,5013 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,9250 CO^2 und 0,1300 H^2O .

2. 0,3163 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,577 CO² und 0,0802 H²O.
3. 0,3924 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,7357 CO² und 0,1140 H²O.
4. 0,3644 Grm. Substanz gaben 54,5 CC. N bei 748,5^{mm} Barometerstand und 19,5° C.
5. 0,5810 Grm. Substanz gaben 0,0600 KCl *).
6. 0,3165 Grm. Substanz gaben 0,0396 K²SO⁴ **).

In 100 Theilen :

	1.	2.	3.	4.	5	6.
C	50,30	49,73	50,96	—	—	—
H	2,87	2,81	3,21	—	—	—
K	—	—	—	—	5,40	6,47
N	—	—	—	16,87	—	—

Hieraus berechnet sich die Formel C²⁸H¹⁹KN⁸O¹⁰ :

*) Die angewandte Menge Kaliumsalz wurde hierzu in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, filtrirt und das Filtrat eingedampft und gegläht.

**) Der Alkaligehalt wurde hier durch Einäschern der Substanz bestimmt. Die Eigenschaft der letzteren, beim Erhitzen zu explodiren, macht grofse Vorsicht nothwendig und es ist selbst bei Anwendung grofser Tiegel kaum ein Verlust, veranlaßt durch Umherfliegen von Aschentheilchen, zu vermeiden. Um letzterem vorzubeugen, wandle ich ein Verfahren an, das für die Alkalibestimmung vieler, derart sich verhaltender organischer Körper empfehlenswerth sein dürfte. Ich brachte die abgewogene Substanz in den gewogenen Platintiegel, versetzte sie mit etwas concentrirter Schwefelsäure, wodurch besonders beim Erwärmen im Wasserbade eine Zersetzung eintritt, dampfte die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig ab, mengte nun die zurückbleibende schwer verbrennliche Kohle mit etwas gelbem Quecksilberoxyd, glühte, bis der Rückstand vollständig weifs geworden, setzte nach dem Erkalten noch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, glühte nach dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure abermals und bestimmte schliesslich das Gewicht des zurückgebliebenen Kaliumsulfats.

	berechnet		gefunden (Mittel der Versuche)
C ²⁸	336	50,44	50,33
H ¹⁹	19	2,85	2,96
K	39,2	5,88	5,93
N ⁸	112	16,81	16,87
O ¹⁰	160	24,02	—
	666,2	100,00.	

Es ist diese Verbindung also das Kaliumsalz einer neuen Säure, für die ich, ihrer Bildungsweise entsprechend und analog den Bezeichnungsweisen Baeyer's und Finckh's, die Benennung Naphtocyaminsäure in Vorschlag bringe.

Das entsprechende Ammoniumsalz erhält man durch Zusatz einer concentrirten Salmiaklösung zu einer Lösung des Kaliumsalzes als einen krystallinischen, in heifsem Wasser, sowie in Alkohol löslichen Niederschlag.

Baryumsalz. — Wenn man eine wässrige Lösung des Kaliumnaphtocyaminats mit einer Lösung eines Baryumsalzes, z. B. Chlorbaryum versetzt, so fällt das Baryumsalz als ein tief dunkelblauer Niederschlag heraus. Getrocknet nimmt es, wie die Kaliumverbindung, einen schönen kupferrothen Metallglanz an; es ist in kaltem Wasser und in Aether unlöslich, etwas mehr löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in heifsem Weingeist, sowie in einer Mischung von Weingeist und Wasser. Gegen kochende Kalilauge scheint es weniger empfindlich zu sein, als das Kaliumsalz; es scheidet sich dabei Anfangs eine dunkle theerige Masse aus, die sich in Alkohol wieder mit blauer Farbe löst, wie es scheint unverändertes Baryumsalz. Erst nach längerem Kochen zersetzt sich das Salz unter Ammoniakentwicklung. Beim Erhitzen im Röhrchen verpufft es unter denselben Erscheinungen, wie das Kaliumsalz.

Die Analyse wurde mit bei 100° C. getrocknetem Salz angestellt :

1. 0,3895 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,701 CO² und 0,1086 H²O.
2. 0,3258 Grm. Substanz gaben 47 CC. N bei 19,5° C. und 745^{mm} Barometerstand.
3. 0,6676 Grm. Substanz gaben 0,1079 BaSO⁴.

Es ergibt sich hieraus die Formel C²⁸H¹⁶BaN⁸O⁹ :

	berechnet		gefunden
C ²⁸	336	49,67	49,03
H ¹⁶	16	2,36	3,08
Ba	68,5	10,13	9,49
N ⁸	112	16,55	16,20
O ⁹	144	21,29	—
	676,5	100,00.	

Chlorcalciumlösung erzeugt in der Kaliumverbindung keinen Niederschlag; das Calciumsalz ist demnach in Wasser löslich.

Eine Lösung von Bleiacetat bringt in der Lösung des Kaliumnaphtocyaminats einen sehr voluminösen Niederschlag des Bleisalzes hervor; dasselbe ist in kochendem Wasser unlöslich, dagegen löslich in heifsem Alkohol.

Sublimatlösung giebt mit dem Kaliumsalz eine schmutzig-rothe Färbung.

Ferner giebt das Kaliumsalz Niederschläge mit Kupfer- und Silbersalzen.

Das *Silbersalz* bildet nach dem Trocknen eine spröde, bronceartig metallisch glänzende Masse, die beim Erhitzen mit grofser Lebhaftigkeit verpufft. Es ist selbst in heifsem Wasser unlöslich und eben so fast unlöslich in heifsem Alkohol, der übrigens hierdurch etwas violett gefärbt wird.

0,6336 Grm. Silbersalz gaben 0,1605 metallisches Silber = 25,33 pC. Silber; die Formel C²⁸H¹⁶Ag²N⁸O⁹ würde 26,21 pC. Silber verlangen.

Naphtocyaminsäure. — Das Kaliumsalz ist aufserordentlich empfindlich gegen freie Säuren; eine Spur Säure ist

schon im Stande, die rein blaue Färbung dessen Lösung grünstichig zu machen. Bei Zusatz einer genügenden Menge einer verdünnteren Säure, z. B. verdünnter Chlorwasserstoffsäure, zu einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes färbt sich die Flüssigkeit sofort bräunlichgelb, unter gleichzeitiger Abscheidung eines tief dunkelbraunen Niederschlags, der freien Naphtocyaminsäure. Getrocknet stellt dieselbe eine schwarze glänzende Masse dar, unlöslich in Aether, äußerst wenig löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, sowie in einer Mischung von Alkohol und Wasser, diesen Lösungsmitteln eine hell bräunlichgelbe Farbe ertheilend. Leicht löslich ist sie dagegen in Amylalkohol und zwar mit dunkelrothbrauner Farbe. Ihre Lösung ist äußerst empfindlich gegen Basen; die Anwesenheit schon sehr geringer Mengen letzterer färben dieselbe grün bis blau.

Behufs der Analyse wurde die Säure bei 100° getrocknet.

1. 0,4045 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,8219 CO² und 0,1377 H²O.
2. 0,2589 Grm. Substanz gaben 42,5 CC. N bei 17° C. und 745^{mm} Barometerstand.

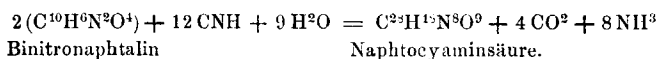
Diese Zahlen entsprechen der Formel C²⁸H¹⁸N⁸O⁹ :

	berechnet		gefunden
C ²⁸	336	55,08	55,37
H ¹⁸	18	2,95	3,78
N ⁸	112	18,36	18,65
O ⁹	144	23,61	—
	610	100,00.	

Bei der Vergleichung der empirischen Formel der Naphtocyaminsäure mit den empirischen Formeln ihrer entsprechenden Verbindungen mit Kalium, Baryum und Silber zeigt es sich, daß die Säure eine zweibasische ist und daß das Kaliumsalz noch 1 Wasser enthält, während das Baryum- und Silbersalz wasserfrei sind.

Naphtocyaminsäure	$C^{28}H^{18}N^8O^9$
Kaliumsalz	$C^{28}H^{17}KN^8O^9 + H^2O$
Baryumsalz	$C^{28}H^{16}BaN^8O^9$
Silbersalz	$C^{28}H^{16}Ag^2N^8O^9$.

Was die Bildung der Säure betrifft, so läßt sie sich einfach ausdrücken durch die Gleichung :



Die bereits erwähnte grofse Empfindlichkeit des Kaliumsalzes gegen Säuren lassen trotz der schönen Farbe seiner Lösung eine Verwendung desselben in der Färberei nicht zu. Aber gerade diese Eigenschaft macht das Kaliumnaphtocyaminat einerseits und die Naphtocyaminsäure andererseits zu äufserst scharfen und darum werthvollen Reagentien zur Nachweisung von Säuren und Basen.

v. Babo *) und kürzlich Schönbein **) haben gelegentlich ihrer ausführlichen Untersuchungen über die Irisine und das Cyanin gezeigt, dafs diese Farbstoffe rücksichtlich ihrer Empfindlichkeit gegen Säuren und alkalische Basen alle bisher bekannten derartigen Reagentien weit übertreffen. Vergleichsweise habe ich einige Versuche Schönbein's mit Anwendung der von mir erhaltenen Verbindungen wiederholt und gefunden, dafs die letzteren dem Cyanin in diesem Verhalten kaum nachstehen dürften. Eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung der Naphtocyaminsäure, die eine hell nankinggelbe Farbe besitzt, wurde mit Wasser, das unmittelbar vorher mit Bleiglätte zusammengerieben und hierauf von letzterer wieder abfiltrirt worden war, versetzt; die Flüssigkeit nahm sofort einen blauen Ton an. Magnesia verhält sich eben so.

*) Journ. f. pract. Chem. LXXII, 78.

**) Dasselbst XCV, 385 und besonders 449.

Es dürfte sich somit auch die Anwendung des Kaliumsalzes, sowie der freien Naphtocyaminsäure an Stelle des Lackmusfarbstoffes empfehlen, besonders da es hierzu nicht der vollkommenen Reinheit des Naphtocyaminats bedarf.

Carlsruhe, im September 1866.

Ueber Styphninsäure- oder Oxypikrinsäure-
äther;
von J. Stenhouse *).

Die Styphninsäure, welche ich für die Darstellung dieser Verbindung anwendete, war erhalten durch die Einwirkung von Salpetersäure auf den concentrirten Extract von Sapanholz, welcher in grossen Mengen für die Anwendung in Kattundruckereien dargestellt wird. Für die Bereitung der Styphninsäure aus Sapanholz-Extract befand ich das folgende Verfahren als das beste.

20 Volumtheile Salpetersäure, von 1,36 spec. Gew., werden in einer geräumigen, mit guter Kühlvorrichtung versehenen Retorte erhitzt; 120 Volumtheile des concentrirten wässerigen Extractes werden nach und nach zugesetzt, und das Ganze wird 3 bis 4 Stunden lang digerirt, unter Zurückgießen der übergegangenen schwachen Säure. — Die so erhaltene gelbe Lösung wird zuerst über freier Flamme, dann auf dem Wasserbade eingedampft, bis sie die Consistenz eines dicken Syrops angenommen hat. — Dieser Syrup wird

*) Journal of the Chemical Society [2] IV, 236.