

und bildet nun eine wahrhaft umgekehrte Flamme, nämlich einen glühenden Kegel, dann einen nicht brennenden Kegel mit brennendem Mantel; gerade das Gegentheil einer Kerzenflamme.

## II. Gewichts-Ab- und Zunahme durch successive Reduction und Oxydation.

Die von Thomsen (d. Ber. III. pag. 932) angegebene Reduktion und Oxydation des Kupferoxyds, kann man auch sehr leicht und höchst lehrreich mit Leuchtgas und Luft zeigen. Man befestigt den Glasstab und Platindrabt mit dem nach Thomsen dargestellten Kupferoxydcylinder an eine Wage und bringt das Ganze in's Gleichgewicht. Nun versenkt man den Cylinder, ohne ihn von der Wage zu nehmen, in die leuchtende Flamme eines einfachen oder besser dreifachen Brenners. Augenblicklich beobachtet man die von Hofmann für eine blanke Kupferoberfläche angegebenen Farbenercheinungen. Nimmt man nun die Flamme weg und lässt einen kalten Gasstrom auf das Kupferoxyd wirken, so glüht dasselbe so lange als noch unzersetztes Oxyd vorhanden ist, dabei wird es bedeutend leichter und die Wage kommt aus dem Gleichgewicht. Oeffnet man nun die Luftzuströmungsöffnungen des Brenners und bespült den Cylinder mit der Oxydationsflamme, so geht die Wage wieder zurück. Dieser Vorgang kann beliebig wiederholt werden.

## III. Verbrennung des Magnesiums in Kohlensäure.

Zur einfachen und sichern Ausführung dieses bekannten Versuches benutze ich folgende Einrichtung: Ein gewöhnliches Sodawasser-Syphon wird umgekehrt an einem eisernen Ringgestell aufgelegt und die Ausströmungsöffnung mit einem Gummischlauch versehen. Der Schlauch wird an ein Glasrohr geschoben, an welchem ein Kork steckt, über den ein gewöhnlicher Argandlampencylinder gestülpt wird. Durch beliebigen Druck mit der Hand kann man verschieden grosse Mengen Kohlensäure in den Cylinder leiten, in welchem man den glühenden Magnesiumdraht versenkt, mit dem man einigemal die Wände des Cylinders berührt, wobei sich Magnesia und Kohle in so grosser Menge an das Glas absetzen, dass man nicht nöthig, hat die letztere erst mit Salzsäure sichtbar zu machen, wie dies angegeben wird.

## 26. E. v. Sommaruga: Ueber die Naphtylpurpursäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 17. Januar 1871; verl. in d. Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Hlasiwetz hatte gefunden, und in einer vorläufigen Notiz veröffentlicht, dass wenn man das Binironaphtol mit Cyankalium in

eine Naphtylpurpursäure verwandelt, sich gleichzeitig ein blauer, Indigo ähnlicher Körper bildet. \*) Die Entstehung einer solchen Verbindung hatte ich später bei der Darstellung der Kresylpurpursäure gleichfalls bemerkt, \*\*) musste aber auf ihre Untersuchung verzichten, da ihre Menge sehr gering und, wie es schien, sehr wechselnd war. Das Binitronaphtol dagegen gab eine reichlichere Ausbeute, und da die blaue Verbindung möglicherweise aus der Naphtylpurpursäure hervorging, so gewann ein genaueres Studium der ganzen Reaction ein erhöhtes Interesse. Im folgenden theile ich die Resultate einer hierauf bezüglichen, von Hlasiwetz veranlassten Untersuchung im Auszuge mit.

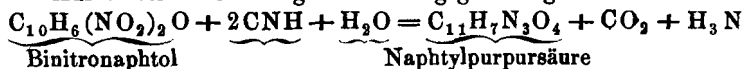
Die naphtylpurpursäuren Salze entstehen genau so, wie die phenyl- und kresylpurpursäuren. Sie sind dunkelgoldbraun mit grünem Metallglanze. Das Kalisalz, aus dem die übrigen dargestellt wurden, ist krystallinisch. Die Säure selbst lässt sich so wenig isoliren, wie die andern bisher bekannten Purpursäuren.

Zersetzt man Binitronaphtol mit Cyankalium in alkoholischer Lösung, so entsteht nur naphtylpurpursäures Salz.

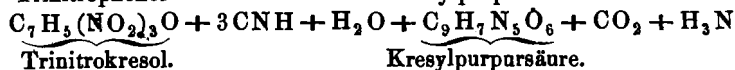
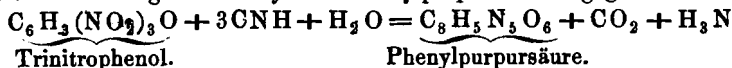
Erfolgt die Umsetzung des Binitronaphtols dagegen in wässriger Lösung, so bildet sich neben der Naphtylpurpursäure auch noch jener blaue Körper, der vorläufig „Indophan“ genannt sein soll.

Die Analysen der naphtylpurpursäuren Salze ergeben für sie die Formel  $C_{11}H_7N_3O_4$

Aus dieser Formel folgt die Bildungsgleichung:

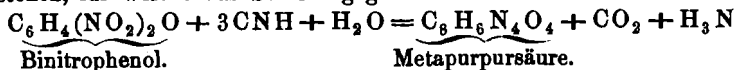


für die Bildung der Phenyl- und Kresylpurpursäure dagegen hat man



Es ergibt sich hiernach, dass die Menge der sich an der Reaction betheiligenden Cyanverbindung sich nach der Anzahl der  $NO_2$  Gruppen richtet, welche die nitrierte Verbindung enthält.

Damit im Widerspruche scheint die Bildung der von Pfaundler und Oppenheim aus Binitrophenol erhaltenen „Metapurpursäure“ zu stehen, für welche das Schema gegeben wurde:

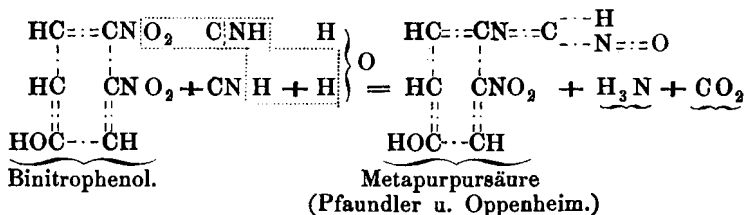
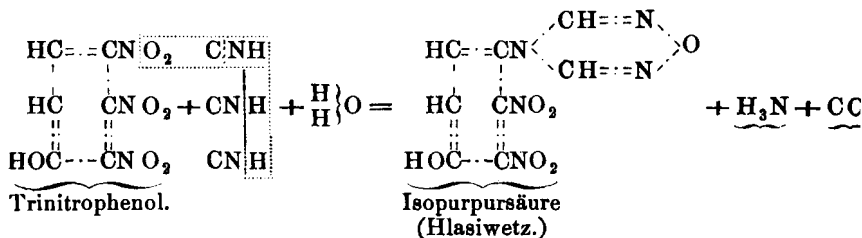


Ich habe mich jedoch bei einer, mit Hrn. Benedikt gemeinschaftlich ausgeführten Wiederholung der Untersuchung von Pfaundler und Oppenheim überzeugt, dass das metapurpursäure Kali die

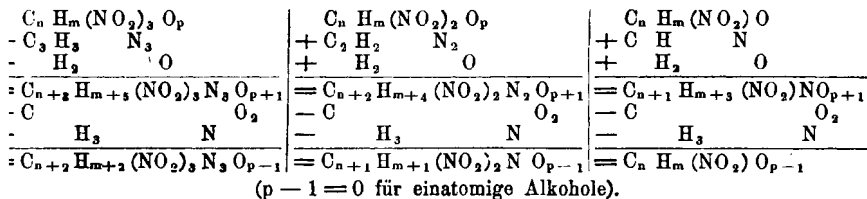
\*) Anzeigen der Wiener Akademie 1869, p. 113.

\*\*) Wiener Akad. Ber. Bd. 60, p. 140.

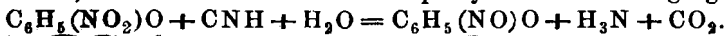
Formel  $C_7H_4KN_3O_4$  und nicht  $C_8H_6KN_4O_4$  besitzt, und es darf als bewiesen betrachtet werden, dass die sogenannten Purpursäuren keineswegs immer von schematisch gleicher Zusammensetzung sind, sondern dass sich diese richtet nach der Nitroverbindung, von der man ausging. Man kann sich beispielsweise die Umsetzung in folgender Weise versinnlichen:



Es wäre sonach die Phenylpurpursäure von dem Trinitrophenol dadurch unterschieden, dass in ihr  $C_2H_2N_3O$  für  $NO_2$  steht; in der Metapurpursäure dagegen befände sich für  $NO_2$ :  $CHN_2O$ . Die Purpursäuren sind ohne Zweifel zugleich Nitroverbindungen, und zwar enthalten sie um 1 Molekül  $NO_2$  weniger, als die Nitroverbindungen, aus denen sie entstanden sind. Die Umsetzung von Tri-, Bi- und Mononitroverbindungen verliefte nach folgenden allgemeinen Schematen:



Hieraus würde folgen, dass einfach nitrierte Verbindungen Derivate geben müssten, welche statt der Gruppe  $NO_2$  die Gruppe  $NO$  enthalten, und z. B. wäre für Mononitrophenylalkohol der Vorgang:



Der direkte Versuch, den ich mit den beiden isomeren Mononitrophenolen ausgeführt habe, zeigt jedoch, dass sie unter denselben

Bedingungen, wie den bei Bi- und Trinitroverbindungen eingehaltenen, gar nicht umsetzbar sind, sondern nur in die Kalisalze verwandelt werden. Die Umsetzung scheint erst dann erfolgen zu können, wenn durch das Vorhandensein zweier oder mehrerer ( $\text{NO}_2$ ) Gruppen die ganze Verbindung zersetztlicher geworden ist.

Die naphthylpurpursäuren Salze geben mit Salpetersäure oxydirt ein Gemenge von Mono- und Binitronaphtol.

Mit Aetzkali in der Hitze behandelt, entsteht aus ihnen Hemimellithsäure, Phtalsäure und Benzoëssäure.

Auch das Indophan mus als ihr Umsetzungsprodukt betrachtet werden.

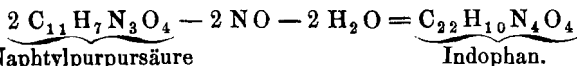
Die beste Methode, diese interessante Verbindung rein zu gewinnen, ist folgende: Man bringt in einen geräumigen Kolben etwa 30 Gramm Binitronaphtol, dazu etwa 2 Liter Wasser, erhitzt bis zum Sieden, und trägt soviel Ammoniak ein, bis man eine vollständige Lösung erzielt hat. In diese tröpfelt man die heisse, concentrirte Lösung von 45 Gramm reinem Cyankalium. In etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Man bringt sofort alles auf ein gut durchlassendes Filter, und wäscht den Niederschlag, der zurückbleibt, solange mit siedendem Wasser, bis dieses ungefärbt abläuft. Das Präparat erscheint nun als ein violetter Schlamm mit prächtig grünem Metallglanze. Es ist inzwischen noch keineswegs rein, sondern im Wesentlichen ein Gemenge von freiem Indophan und dessen Kaliumverbindung. Wäscht man es lange noch mit siedendem Wasser, so beginnt dieses sich wieder zu färben, von einer Spur aufgelöster Verbindung; ein kleiner Zusatz von kohlenurem Kalium zu dem Waschwasser verhindert diese Lösung, während doch eine kleine Menge das Ablaufende bräunlich färbender Verunreinigung entfernt wird. Zur Gewinnung des reinen Indophan's wird nun der Niederschlag vom Filter genommen, und in einem Kolben mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt, wieder filtrirt und so lange gewaschen, bis im Filtrat keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist. Soll die Kaliumverbindung dargestellt werden, so wird das gut ausgewaschene Rohpräparat ebenso in einem Kolben mit wässriger Kalilauge erhitzt, filtrirt und bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion gewaschen. Ebenso erzeugt man aus einem Schlamm von reinem Indophan durch Behandlung mit Natronlauge die Natriumverbindung. Diese beiden Verbindungen sind es vornehmlich, die so Indigo-ähnlich aussehen. Bei der trockenen Substanz tritt der starke Kupferschimmer noch viel schöner hervor. Das reine Indophan ist von violetter Farbe und hat einen grünen Metallglanz.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff ist das Indophan unlöslich. Nur in englischer Schwefelsäure und warmem Eisessig löst sich die Verbindung

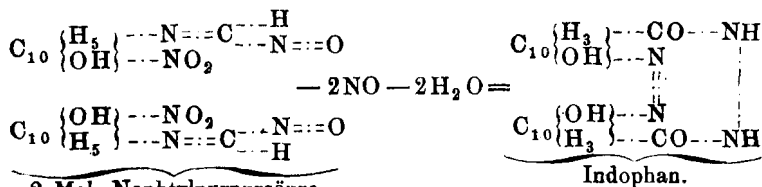
ziemlich leicht; auch geschmolzenes Naphtalin löst, wengleich nicht viel, auf. Die Lösungen sind purpurroth. Aus keiner jedoch scheidet sich der Körper krystallinisch ab, noch ist er nach Art des Indigo's sublimirbar.

Salpetersäure verwandelt ihn beim Erhitzen in einen braunrothen Körper, der sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe löst, der kein Nitro-, sondern ein Oxydationsprodukt zu sein scheint, welches vielleicht in einer ähnlichen Beziehung zum Indophan steht, wie das Isatin zum Indigo. Das Indophan mit Kalk und Eisenvitriol zu reduciren, gelang nicht. Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, verwandelt es sich in einen dunkelgrünen Körper; es ist jedoch schwer, die Reaktion auf einem bestimmten Punkte einzuhalten. In ihrem weitern Verlaufe erhält man braungelbe Lösungen, die beim Absättigen humusartige Körper fallen lassen. Schmelzendes Kali giebt dieselben Zersetzungsprodukte, wie bei der Naphtylpurpursäure. Die Formel der reinen Verbindung ist meinen zahlreichen Analysen zufolge  $C_{22}H_{10}N_4O_4$ , die der Kaliumverbindung  $C_{22}H_9KN_4O_4$ , der Natriumverbindung  $C_{22}H_9NaN_4O_4$ .

Es ist nicht leicht, die Constitution einer Verbindung zu erklären, für deren Vergleich es an ähnlichen, genauer bekannten bisher vollständig fehlt. Bis man eine grössere Zahl kennt, dürfte jedoch das folgende Schema die Bildung und Struktur des Indophan's zu erklären geeignet sein. Das Indophan entsteht offenbar aus der Naphtylpurpursäure. Es ist erwähnt, dass seine Bildung, wenn man in weingeistiger Lösung operirt, ganz vermieden werden kann; man findet ferner, dass Lösungen der Naphtylpurpursäure bei langem Kochen und besonders bei Gegenwart von freiem Alkali, sich unter Ausscheidung von Indophan zersetzen. Ebenso bemerkt man seine Bildung, wenn man naphtylpurpursäures Kali mit Aetzkali zu schmelzen beginnt. Nach der, empirisch festgestellten, Formel des Indophan's mussten sich 2 Moleküle der Naphtylpurpursäure bei seiner Bildung umsetzen, und man hätte dann



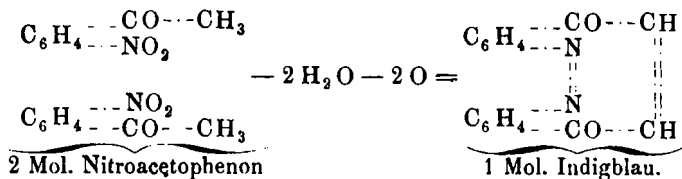
In ein Strukturschema übersetzt:



Emmerling und Engler\*) ist es bekanntlich durch eine scharf-

\*) Ber. der Deutschen chem. Gesellsch. Bd. 3, pag. 885.

sinnig ausgedachte Reaktion gelungen, das Indigblau aus einer Nitroverbindung, dem Nitroacetophenon, dadurch darzustellen, dass dem letztern Wasser und Sauerstoff entzogen wird. Bei der Bildung des Indophan's geschieht die Reduktion der Nitroverbindung durch eine Cyanverbindung; es tritt auch hier Wasser aus, aber statt, wie dort Sauerstoff, eine Sauerstoffstickstoffverbindung (die sich bei Gegenwart von Wasser und Alkali weiter umsetzt). Das Produkt kann daher dem Indigo nicht völlig analog sein; wohl aber kann es noch den chemischen Habitus desselben besitzen, und ein solcher lässt sich wohl erkennen, wenn man das Bildungsschema des Indigoblaues mit dem obigen vergleicht.



Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

## 27. Ad. Claus und W. Krall: Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 23. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In diesen Berichten (III., 527) theilten wir eine vorläufige Notiz über die chemische Umsetzung zwischen Anilin und Chlorschwefel mit. Wir hatten wegen der sehr energischen Einwirkung, welche beim Zusammenbringen der beiden reinen Körper erfolgt, zur Mässigung der Reaction Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel angewandt und unter diesen Bedingungen bei den ersten Vorversuchen als Produkte 3—4, theils schwefelhaltige, Verbindungen erhalten, in denen wir neue Substanzen begrüßen zu dürfen glaubten. Leider hat sich diese Hoffnung bei unseren eingehenden Untersuchungen nicht bestätigt; allein wenn wir auch nur schon bekannte Produkte aus der genannten Reaction erhielten, so ist deren Verlauf eigentlich doch nicht minder interessant. — Die Substanzen, die wir in unserer früheren Mittheilung erwähnten, stammen nämlich nicht aus einer einfachen Reaction her, sondern es wirkt der Chlorschwefel, wenn 1 Mol. desselben mit einem Mol. Anilin in Schwefelkohlenstofflösung zusammengebracht wird, in zwei aufeinander folgenden Phasen ein: In der ersten Phase kommen 2 Mol. Chlorschwefel auf 4 Mol. Anilin und gleichzeitig 1 Mol. Schwefelkohlenstoff zur Umsetzung, und diese geht fast quantitativ genau nach der folgenden