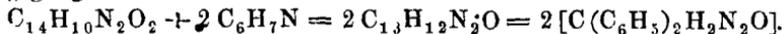


biuret noch 2 Mol. Anilin fixirt hat und in Diphenylharnstoff übergegangen ist.



Ich habe die Absicht diese Versuche, bei denen mir, wie bei den früheren, Hr. Friedrich Hübner hat freundlichst assistiren wollen, noch auf den Körper auszudehnen, welcher durch die Polymerisirung des Methylcyanats entsteht.

80. A. A. de Aguiar und Al. G. Bayer: Zur Geschichte des Naphtazarins.

(Eingegangen am 17. März.)

Im III. Bande (S. 905) dieser Berichte giebt Hr. C. Liebermann die Darstellung und Beschreibung des Naphtazarins, wobei er jedoch die Frage offen lässt, von welcher der beiden bis jetzt bekannten Modificationen des Dinitronaphtalins dieser Körper herkommt. Da der eine von uns in Besitz einer etwas reichlicheren Menge dieser Verbindungen war, so entschlossen wir uns, diese Frage zu entscheiden. Wir glauben damit keineswegs den Untersuchungen Hrn. Liebermann's vorzugreifen, da es der erwähnten Abhandlung nach nicht scheint, dass von seiner Seite Versuche auf diesem Gebiete fortgesetzt würden.

Die beiden Dinitronaphtaline wurden nach einer, von den bekannten verschiedenen Methode, gereinigt und in einem Zustande von Reinheit angewendet, welchen man durch dieselben nur mit äusserster Mühe und grossem Aufwand von Zeit erlangen kann.

Unser erster Versuch erstreckte sich auf die Modification α , (in sechsseitigen Nadeln krystallisirt, Schmelzpunkt 214°) und wurden die Verhältnisse so genommen, wie sie Hr. Liebermann nach Roussin's Vorschrift angiebt. Nur das Zink wandten wir in noch kleinerer Menge an, da, wie es uns schien, die Reaction in den meisten Fällen zu weit ging.

Schon beim Eintragen in die 200° heisse Schwefelsäure, und beim Lösen, der gezogenen Proben in Wasser, bemerkten wir die Charaktere, welche als dem Naphtazarin zugehörig, angegeben sind. Es sei uns gestattet, an diesem Orte die Darstellung des Naphtazarins mitzutheilen, wie wir sie verfolgten, um die Identität des Produktes mit dem schon bekannten festzustellen.

In die auf 200° erhitzte Schwefelsäure wird alles Dinitronaphtalin und dann in kleinen Portionen der Zinkstaub eingetragen, worauf die Temperatur noch etwa 20 Minuten lang konstant erhalten, dann aber die Substanz vom Feuer weggenommen wird. Man trägt, wenn dieselbe erkaltet, in kochendes Wasser ein, worauf man die Flüssigkeit

48 Stunden der Ruhe überlässt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser ein wenig aus, und behandelt denselben mit ziemlich starker, wässriger Kalilauge; Alles unangegriffene Dinitronaphtalin, falls sich solches vorfindet, kann man nun durch Filtration trennen. Uebersättigt man die schön blau gefärbte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so schlägt sich rohes Naphtazarin nach einiger Zeit nieder; man filtrirt ab, wäscht aus und trocknet bei 100°.

Es handelt sich nun darum, ein zweites Reaktionsprodukt von dem gebildeten Naphtazarin zu trennen. Es ist dies der schwarze Körper, schwer-, fast unlöslich in kochendem Wasser, welchen Hr. Liebermann erwähnte, und welcher auch uns in keinem unserer Versuche fehlte. Er wird zwar durch Erhitzen zersetzt; dennoch kann man, wie es scheint, durch Sublimation nicht alles Naphtazarin gewinnen, da, gemischt mit einer so grossen Menge unsublimirbarer Substanz, jedenfalls auch ein Theil unseres Farbstoffes verkohlt. Als Beweis könnte die immer sehr geringe Menge sublimirten Naphtazarins dienen, welche man auch aus dem besten Rohprodukte erhält. Aus 6 Gr. eines genau nach Roussin's Vorschrift dargestellten guten Roh-Naphtazarins, erhielten wir als Sublimat nur 0,35 Gr.

Es war uns daher sehr willkommen, als sich uns ein Mittel bot, die Sublimation zu umgehen und durch concentrirte Essigsäure diese Trennung, wenn auch nicht ganz vollständig, zu bewerkstelligen. Man hat nur nöthig, rohes Naphtazarin mit Eisessig zu erwärmen, abzufiltriren, und, da diese Lösung nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, in Sandbad, bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur, abzudestilliren.

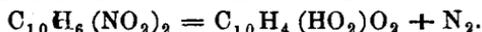
So dargestellt, bildet das Naphtazarin eine krystallinische, metallisch grünlänzende Masse, welche alle die charakteristischen, schon bekannten Farbenreaktionen, als die blaue Färbung mit Ammoniak, die prachtvoll rothe Schwefelsäurelösung u. a. zeigt.

Was den so eben angeführten schwarzen Körper anbetrifft, so ist dessen Reinigung sehr schwierig. Ob es eine einzige Substanz ist, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden. Da er beinahe unlöslich in fast allen Reagentien ist, so war es uns nur möglich, durch Kochen mit Eisessig alles Naphtazarin davon zu trennen. Selbst da zeigt sich eine eigenthümliche Schwierigkeit. Macht man diese Operation in einem offenen Gefäss, so färbt die Flüssigkeit sich roth mit einem Stich in's violette. Diese Färbung könnte man leicht noch vorhandenem Naphtazarin zuschreiben; Ammoniak jedoch giebt dieser Lösung nie eine blaue Farbe. Er scheint eine Stickstoffverbindung, ein Zwischenglied des Dinitronaphtalins und des Naphtazarins zu sein, wenigstens erhielten wir bei der Verbrennung derselben etwa 6 pCt. Stickstoff. Da es von dem höchsten Interesse ist, diesen Körper, als eines der Hauptprodukte bei dieser Reaction, in Naphtazarin überzuführen oder

seine Bildung ganz zu vermeiden, so werden wir noch mehrere darauf hinielende Versuche machen.

Wendet man bei der Darstellung unseres Farbstoffes kein Zink an, sondern lässt nur Schwefelsäure allein auf das Dinitronaphtalin wirken, so erzielt man dieselben Resultate. Persoz giebt an, dass die Reactions-Temperatur in diesem Falle viel höher liegt. Durch unsere Versuche konstairten wir, dass diese Erhöhung nicht nothwendig ist. Bei 200° vollzieht sich die Reaction eben so gut; allerdings ist dann die Zeit bis zur völligen Umwandlung etwa das Dreifache der bei dem gewöhnlichen Prozess angewendeten. Das so erhaltene Naphtazarin enthielt weniger von dem oben erwähnten schwarzen Körper.

Bei Vergleichung dieser beiden Operationen hatten wir Gelegenheit, noch eine andere Bemerkung zu machen. Effectuirt sich die Reaction bei Gegenwart von Zink, so entweicht schweflige Säure, was man nach derselben, wenn die Schwefelsäuredämpfe nachgelassen haben, sehr gut erkennen kann. Bei Weglassung des Zinkes ist dies nicht der Fall. Es scheint also, als ob der Sauerstoff der beiden Nitrogruppen geradeauf nöthig wäre, um das Naphtazarin zu bilden; wird daher, wie hier durch das Zink Sauerstoff entzogen, so muss ihn die Schwefelsäure liefern, welche dann, durch diese hohe Temperatur begünstigt in schweflige Säure übergeht. Der Stickstoff müsste dann frei als Gas entweichen nach der Formel:



Und in der That, während der ganzen Operation, sowohl mit als ohne Zink, sieht man fortwährend Gas in kleinen Bläschen entweichen, welches möglicherweise Stickstoff ist. Untersalpetersäure oder Stickoxyd gab sich niemals zu erkennen.

Vielleicht wird es möglich sein, nächstens einen direkten Beweis für diese Anschauung in der qualitativen Bestimmung des Stickstoffs zu geben. Bei derselben Gelegenheit werden wir auch Mittheilungen über den von β -Dinitronaphtalin abstammenden Farbstoff machen, den wir mittlerweile erhalten haben.

Chem. Laboratorium d. polytechn. Schule zu Lissabon,
9. März 1871.

81. A. Bannow: Ueber isomeres Kaliumcyanat.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXXII; vorgetr. vom Verf.)

Die in No. 4 dieser Berichte IV. enthaltene Mittheilung über die Entstehung der Isosulfocycansäure aus Persulfocycansäure und Kaliumhydrat veranlasst mich, einige in ganz analoger Weise mit dem Para-