

beim Erhitzen mit Salzsäure durch Wasserabspaltung gewonnene Base ist dementsprechend *N*-Methyl- $\beta$ -vinylpiperidin.

Dem *N*-Methyltetrahydropikolin homologe Basen und ihre Condensationsproducte mit Aldehyden werden in gleicher Richtung untersucht.

München, den 24. Juni 1905.

Gasanalytisches Laboratorium der technischen Hochschule.

433. K. A. Hofmann und W. Metzener:  
Ueber Ultramarinblau.

[Mittheilg. aus d. chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Juni 1905.)

Bekanntlich wird blaues Ultramarin zum Unterschied von anderen blauen Farbstoffen durch verdünnte Säuren oder sauer reagirende Salzlösungen schnell zersetzt, wobei Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und freier Schwefel auftreten. Hieraus hat man geschlossen <sup>1)</sup>, dass der Chromophor im Ultramarin aus einer Polysulfidgruppe. S. S. Na oder einem unvollständigen Oxydationsproducte derselben bestehe, wengleich die blaue Farbe bei anderen Disulfiden oder Thiosulfaten mit ungefärbten sonstigen Bestandtheilen sich nicht wieder findet. Wohl aber ist die von R. Weber <sup>2)</sup> erhaltene Verbindung S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dem Ultramarin ähnlich (grünblau bis blau) gefärbt; doch scheint ihre Entstehung aus Schwefel und rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid auf den ersten Blick hin jeden Gedanken an eine nähere Verwandtschaft der beiden blauen Stoffe auszuschliessen, weil man ja das Ultramarin gegen Säuren überhaupt für unbeständig hält.

Wir fanden nun, dass Ultramarinblau in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure oder Eisessig eine ganz erstaunliche Stabilität besitzt.

Durch eine Schwefelsäure von 98.5 Gewichtsprocent wurde in verschlossener Flasche Ultramarin S <sup>3)</sup> aus den vereinigten Ultramarin-fabriken (Fabrik in Schweinfurt) innerhalb 6 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur nicht sichtbar verändert. Das reinblaue Pulver verlor trotz wiederholtem Schütteln unter der ca. 100-fachen Menge der Säure weder an Nuance noch an Intensität der Farbe. Bei einer

<sup>1)</sup> Genaue Zusammenstellung früherer Arbeiten siehe: Ultramarin, von Dr. Reinhold Hoffmann (1902) Braunschweig Vieweg und Sohn.

<sup>2)</sup> Poggendorff's Annalen 156, 531.

<sup>3)</sup> Analyse siehe später.

Säure von 93 Gewichtsprocent begann erst nach 12 Stunden eine merkbare Veränderung; bei 89 Gewichtsprocent nach 3 Stunden; bei 81 Gewichtsprocent nach 5 Minuten; bei 65 Gewichtsprocent nach 5 Secunden; doch beanspruchte die völlige Entfärbung im letzteren Falle 1 Stunde Einwirkungsdauer.

Voraussichtlich lässt sich auf dieses Verhalten des blauen Ultramarins eine bequeme technische Methode zur annähernden Bewertung der englischen Schwefelsäure gründen, da diese nach Maassgabe ihres Wassergehaltes zersetzend wirkt.

Rauchende, also anhydridhaltige Säure verändert Ultramarinblau bei Zimmertemperatur nicht und schützt dieses sogar gegen rauchende Salpetersäure oder salpetrige Säure, die sonst schnelle Oxydation der Schwefelgruppe herbeiführen. Z. B. blieb das Blau unter einem Gemisch von 4 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur trotz wiederholtem Umschütteln mindestens 2 Wochen lang äusserlich unverändert. Ein Gemisch von 10 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Nitrosylschwefelsäure lieferte innerhalb 8 Wochen keine sichtbare Einwirkung.

Dass Eisessig, eventuell mit einem Gehalte an Essigsäureanhydrid, sich dem Ultramarin gegenüber ähnlich indifferent wie Schwefelsäure oder Oleum verhält, war zu erwarten, und in der That kann man auch nach monatelangem Digeriren mit Eisessig keine Veränderung des blauen Ultramarins beobachten (siehe später den quantitativen Nachweis). Ein Zusatz von Wasser zum Eisessig wirkt auffallender Weise bedeutend stärker, als wenn Schwefelsäure in gleichem Maasse verdünnt wird. Denn wie vorhin erwähnt, lässt die Letztere bei 11 Gewichtsprocent Wasser erst nach 3 Stunden eine Abblässung des blauen Pulvers erkennen, während Eisessig mit 9 Gewichtsprocent Wasser schon nach 30 Minuten, mit 16 Gewichtsprocent Wasser nach 5 Min. sichtbar zersetzend wirkt.

Die grosse Beständigkeit des Ultramarins gegen hochconcentrirte Schwefelsäure oder Essigsäure und die Zersetzbarkeit bei Gegenwart von Wasser gestatten die Anwesenheit des Letzteren oder seine Bildung in einer Reihe von Fällen sichtbar zu constatiren durch die Veränderung der blauen Farbe des zugemischten Ultramarinpulvers; doch soll hierüber an anderer Stelle näher berichtet werden.

Uns schien zunächst die Entscheidung der Frage wichtig, ob durch die concentrirten Säuren das Ultramarinblau als ganzes Molekül unangegriffen bleibt oder ob aus diesem die nichtfarbtragenden Theile herausgenommen werden, sodass allenfalls die farblose »Silicatseite« entfernt und der eigentliche Farbkörper isolirt wird.

Da concentrirte Schwefelsäure durch wasserfreie Mittel schwer zu verdrängen ist, so beschränkten wir uns auf die quantitative Untersuchung der mit Eisessig + 20 pCt. Essigsäureanhydrid und der mit Eisessig-Chlorwasserstoff + 20 pCt. Essigsäureanhydrid behandelten Präparate. Wie erwähnt, benutzten wir Ultramarinblau S, bezogen von den vereinigten Ultramarinfabriken (Fabrik in Schweinfurt), das nach sorgfältigem Waschen mit 1-procentigem Ammoniakwasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Aether I im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Analyse ergab:  $\text{SiO}_2$  41.6 und 41.03 pCt.;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  27.3 pCt.; Na 13.9 pCt.; S 11.00 pCt.

Beim Digeriren mit dem 100-fachen Gewicht einer Mischung aus Eisessig und  $\frac{1}{5}$  Essigsäureanhydrid färbte sich die Flüssigkeit allmählich roth; der anscheinend unverändert blaue Rückstand hatte also eine Beimengung abgegeben, die aber zu geringfügig war, um näher untersucht zu werden. Unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit wurde durch Abhebern die Lösung entfernt und das zurückbleibende Blau neuerdings mit dem Gemisch behandelt, wobei aber keine Rothfärbung der Essigsäure mehr zu beobachten war. Durch nochmaliges Abhebern und darauffolgendes Waschen mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Trocknen im Vacuum wurde das Ultramarin dem Aeusseren nach unverändert zurückgewonnen. Die Analyse ergab:  $\text{SiO}_2$  40.8 pCt.;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  27.1 pCt.; Na 13.6 pCt.; S 11.2 pCt.; also keine nennenswerte Differenz von der Zusammensetzung des Ausgangsmateriales. In den Eisessigauszügen konnten ausser der rothen Substanz nur geringe Mengen Thonerde, Natron und Schwefel nachgewiesen werden, die aus unwesentlichen Beimengungen des käuflichen Ultramarins stammen, während der Farbstoff selbst keine Veränderung erlitten hatte.

Um allenfalls eine intensivere Einwirkung zu erzielen, haben wir dasselbe Ausgangsmaterial 4 Tage lang mit einer an Chlorwasserstoff gesättigten Mischung von Eisessig und  $\frac{1}{5}$  Essigsäureanhydrid bei  $15^\circ$  unter öfterem Schütteln behandelt. Nach wiederholtem Abheben mit dem Säuregemisch unter Vermeidung von Luftfeuchtigkeit wuschen wir der Reihe nach mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und schliesslich mit ammoniakhaltigem Wasser. Das im Vacuum getrocknete Präparat war intensiv rein blau gefärbt und ergab fast genau die gleichen Analysenresultate wie das Ausgangsmaterial, nämlich:  $\text{SiO}_2$  40.32 pCt.;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  27.06 pCt.;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.67 pCt.; Na 14.3 pCt.; S 11.72 und 11.34 pCt.

Wäre bei der Behandlung mit Eisessig Chlorwasserstoff der »Farbtheil« angegriffen worden, so hätte die Färbung sich ändern müssen, was nicht der Fall war; hätte der »Silicattheil« eine auch

nur theilweise Zersetzung erfahren, so wäre dabei hydratische Kieselsäure entstanden. Aber auch dies kann als ausgeschlossen gelten, da 10-procentige Sodalösung, die 1 pCt. freie Natronlauge enthielt, beim Erwärmen auf dem Wasserbade aus 8 g Substanz nur 0.013 g  $\text{SiO}_2$  entfernte.

Es kann demnach als sicher gelten, dass weder Eisessig noch Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von ca. 20 pCt. Essigsäureanhydrid das Ultramarinblau verändern, sondern dass hierdurch nur allfällige Beimengungen entfernt werden.

Wenn aber aus der Luft zu dem Säuregemisch Wasserdampf hinzutritt, oder wenn man kein Essigsäureanhydrid beifügt, dann erfolgt allmählich eine Zersetzung, bei der aber zunächst der Schwefeltheil weniger betroffen wird als der Siliciumtheil. Z. B. wurde ein Ultramarinblau mit 39.5 pCt.  $\text{SiO}_2$ ; 28.10 pCt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 14.4 pCt. Na; 12.1 pCt. Schwefel durch wiederholte Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig ohne Anhydrid und Waschen nach der oben erwähnten Weise so verändert, dass die Analyse 46.96 pCt.  $\text{SiO}_2$ ; 25.15 pCt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 10.4 pCt. Na und 14.4 pCt. Schwefel ergab, wobei aber die Farbe des Präparates noch hell reinblau war. Thonerde und Natrium waren also theilweise ausgetreten, Schwefel dagegen nicht in nachweisbarer Menge; denn auch nach wiederholtem Digeriren mit Schwefelkohlenstoff blieben 14.4 pCt. Schwefel in der Verbindung zurück; von den 46.96 pCt.  $\text{SiO}_2$  waren sodalöslich geworden 7.64 Theile also Procente der analysirten Substanz.

Fügt man zu der mit Chlor- oder Brom-Wasserstoff gesättigten Suspension des Ultramarinblaus Wasser hinzu, so tritt auch bei kleinen Mengen des Letzteren bald eine deutliche Zersetzung ein; doch verschwindet die blaue Farbe auch bei 5 pCt. Wassergehalt erst nach 36 Stunden vollständig.

Da nun, wie bekannt, Ultramarinblau bei höherer Temperatur durch trockne gasförmige Säureanhydride oder Oxydationsmittel in violette und rothe Farbstoffe übergeht, so versuchten wir mit einer Lösung von 5 g Brom in 100 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid das Blau (1 g) zu verändern; aber selbst nach mehrwöchentlichem Digeriren unter oftmaligem Umschütteln bei Zimmertemperatur blieb die blaue Farbe bestehen. Lässt man Brom im Ueberschuss zu einer Suspension von Ultramarinblau in Natronlauge treten, so kann man ebenfalls keine Entfärbung wahrnehmen.

Im Gegensatz zu dieser Widerstandsfähigkeit des blauen Ultramarins gegen starke Oxydationsmittel und concentrirte Säuren steht das Verhalten von Alkali- oder Erdalkali-Polysulfiden und -Thiosulfaten.

So wird z. B. Natriumpolysulfid durch Eisessig, Essigsäureanhydrid, concentrirte und rauchende Schwefelsäure sogleich zersetzt; besonders

heftig wirkt, wie zu erwarten, ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure mit  $\frac{1}{5}$  ihres Gewichtes an rauchender Salpetersäure, also dasselbe Reagens, das nach dem vorhin Mitgetheilten Ultramarinblau nicht angreift.

Trocknes Natriumthiosulfat erweist sich zwar gegen Eisessig und Essigsäureanhydrid widerstandsfähiger als das Polysulfid, wird aber von reiner und auch von anhydridhaltiger Schwefelsäure sogleich zerstört.

Wollte man nun die im Vergleich mit Natriumthiosulfat und Polysulfid auffallende Beständigkeit des Ultramarinblaus gegen die erwähnten Reagentien dadurch erklären, dass man annimmt, das Kieselsäure- und Thonerde-Gerüst schützt die vorhandenen Natriumschwefelgruppen, so muss dagegen eingewendet werden, dass eben dieses Gerüst bei Gegenwart von Wasser den Angriff auch sehr verdünnter Säuren nicht aufzuhalten vermag.

Uns erscheint im Zusammenhalt mit der von den Polysulfiden und Thiosulfaten abweichenden Farbe des blauen Ultramarins seine Beständigkeit gegen hochconcentrirte Säuren als ein deutlicher Hinweis darauf, dass man zum Verständniss des »blauen Wunders der Chemie« als nächstliegende Analogien die Verbindungen des Schwefels mit Anhydriden zu berücksichtigen hat, von denen bis jetzt nur das blaue Sesquioxid  $S_2O_3$  von Weber etwas näher bekannt wurde.

#### 434. P. Engler und Julius Meyer: Ueber Dicyanbernsteinsäureäthylester.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. Juli 1905)

Im Gegensatz zur Weinsäure, resp. Dihydroxybernsteinsäure lassen sich die Dihalogenbernsteinsäuren bekanntlich nicht in optische Isomere spalten. Die Ursache ist wahrscheinlich eine sehr leicht eintretende Autoracemisation, die auf Abspaltung und Wiederanlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff zurückzuführen ist. Wir glaubten nun auf günstigere Verhältnisse zu stossen, wenn wir in die Bernsteinsäure an Stelle der Halogen- oder Hydroxyl-Gruppen die Cyangruppen einführten, da ja im allgemeinen die Bindung zwischen Kohlenstoff und Cyanrest eine relativ feste ist.

Zur Darstellung sind die Ester dieser Verbindung besser geeignet, als die freie Säure selbst. Wir gingen daher vom Cyanessigsäureäthylester aus, den wir in das Mononatriumsalz überführten. Zu diesem Zwecke wurden jedes Mal 2.3 g Natrium in 30 g absolutem