©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Kresylpurpursäure.

Von Dr. **Erwin von Sommaruga.**

(*Aus dem Laboratorium des Herrn Prof. Hlasiwetz.*)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1869.)

Die Versuche, nitrirte Verbindungen durch Cyankalium zu reduciren, die zuerst Hlasiwetz und fast gleichzeitig Baeyer mit der Pikrinsäure ausgeführt haben, wobei die isopurpursauren oder pikrocyaminsauren Salze erhalten wurden, sind noch nicht sehr verallgemeinert worden. Man kennt aus spätern Arbeiten nur noch die Umwandlung der Chrysaminsäure zu Chrysocyaminsäure durch Finkh (Ann. CXXXIV. 229) und die der Dinitrophenylsäure zu Metapurpursäure durch Pfaundler und Oppenheim (Bull. soc. chim. IV. 99). Die Formeln, die Hlasiwetz und Baeyer für die nicht isolirbare Isopurpursäure aufgestellt haben, sind zudem nicht ganz dieselben. Hlasiwetz fand $C_8H_5N_5O_6$, Baeyer dagegen $C_8H_3N_5O_5$; sie differiren also um den Betrag von H_2O. Diese Differenz ist insoferne beachtenswerth, als Baeyer, auf die wasserärmere Formel sich stützend, der in den Salzen anzunehmenden Säure die durch die nähere Formel $C_6 \left\{ \begin{matrix} NCy_2 \\ NO_2)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O$ ausgedrückte Constitution vindicirt, das ist die einer Pikrinsäure, in der die Gruppe NO_2 einmal durch die Gruppe NCy_2 (Cyamin) ersetzt ist.

Ich habe zunächst, um die Reihe dieser eigenthümlichen Verbindungen zu vervollständigen, die den Isopurpursäuren, oder wie man sie nennen könnte, phenylpurpursauren Salzen homologen Salze der Kresylpurpursäure dargestellt, und suchte bei dieser Gelegenheit auch über die erwähnte Differenz der Formeln näheres zu ermitteln. Als Material zu meiner Untersuchung benützte ich das im Handel ziemlich rein vorkommende trinitrokresylsaure Ammoniak [1]), reinigte

[1]) Anilingelb, Jaune anglais auch Jaune Victoria genannt. Dieselben Namen werden auch für das Martiusgelb gebraucht.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

es durch Umkrystallisiren und überzeugte mich durch die Analyse von der Zuverlässigkeit seiner Zusammensetzung. Aus der Lösung dieses Salzes in Wasser fällt sofort auf Salzsäure-Zusatz die freie Säure in lichtgelben, feinen Krystallnadeln heraus, die nach dem Umkrystallisiren glänzende Schüppchen bilden.

Man kann sich indeß zur Darstellung der kresylpurpursauren Verbindungen ebenso gut des Ammoniaksalzes wie der freien Säure bedienen. Die Darstellung selbst geschah ganz nach den Angaben und Mengenverhältnissen, wie sie Hlasiwetz für das isopurpursaure Kali angegeben hat. Beim Zusammenbringen der heißen Lösungen von trinitrokresylsaurem Ammoniak und Cyankalium erhält man sofort eine tiefpurpurbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Auskühlen krümmliche Krystallgruppen krustenartig ansetzen.

Die Mutterlaugen liefern beim Eindampfen eine weitere Quantität. Das rohe Kalisalz wurde zuerst durch Pressen und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Das neue Salz gleicht im Äußern dem der Phenylpurpursäure und gibt, wie dieses, eine fast rein purpurroth gefärbte Lösung. Im trockenen Zustande rasch erhitzt, verpufft es. Die Analysen wurden mit bei 100° C. getrockneter Substanz ausgeführt.

0·5110 Substanz gaben	0·6265 CO_2 und 0·0740 H_2O
0·7710	0·2170 schwefelsaures Kali
0·4720	65 CC. Stickstoff bei 751 Mm. und 17·5° C.

Hiernach verhalten sich Rechnung und Versuch

	$C_9H_6N_5KO_6$	Gefunden
C	33·85	33·43
H	1·88	1·61
N	21·94	22·13
K	12·23	12·61

Ammoniaksalz. Ein Gemisch concentrirter Lösungen von Kalisalz und Salmiak setzt sofort beim Stehen eine undeutliche, dunkelbraune Krystallisation dieses Salzes ab, welche wiederholt umkrystallisirt wurde.

An äußerer Schönheit steht es dem phenylpurpursauren Salze nach. Es zersezt sich in höherer Temperatur leichter wie dieses.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·4128 bei 100° C. getr. Subst. gaben 0·5506 CO_2 und 0·1133 H_2O

0·3680 „ „ 81·75 CC. Stickstoff bei 744·2 Mm. und 18·5° C.

	$C_9H_6N_5(NH_4)O_6$	Gefunden
C	36·24	36·38
H	3·35	3·05
N	28·19	27·91

Kalksalz. Aus dem Kalisalz mittelst Chlorcalcium dargestellt. Kleine, dunkle, matte Kryställchen, die beim Drucke grünen Metallglanz annehmen.

0·3245 bei 100° C. getr. Subst. gaben 0·4420 CO_2 und 0·0700 H_2O

0·4400 0·1020 schwefelsaur. Kalk

	$C_9H_6N_5caO_6$ [1]	Gefunden
C	36·00	35·97
H	2·00	2·39
ca	6·66	6·81

Barytsalz. Es fällt aus den Lösungen des Kalisalzes auf Zusatz von Chlorbaryum als dichter, licht rothbrauner Niederschlag heraus, der sich auf einem Filter mit kaltem Wasser auswaschen läßt. Es verpufft mit grünem Lichte.

0·3150 bei 100° C. getr. Substanz gaben 0·3275 CO_2 und 0·490 H_2O

0·3075 0·1030 schwefelsauren Baryt [2])

	$C_9H_6N_5baO_6$ [3])	Gefunden
C	30·98	30·08
H	1·72	1·72
ba	19·64	19·69

---

[1]) Ca = 2ca; ca = 20.

[2]) Die Barytbestimmung mußte auf erstem Wege ausgeführt werden.

[3]) Ba = 2ba; ba = 68·5.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Salze des Silbers und Bleies sind dunkelbraune Niederschläge, die quantitativ nicht untersucht wurden. Die freie Kresylpurpursäure läßt sich aus diesen Salzen eben so wenig isoliren, wie die Phenylpurpursäure. Es verhalten sich ihre Salze auch in allen übrigen Stücken fast genau so, wie die der letzteren. Aus den Analysen der bei 100° C. getrockneten Verbindungen ergibt sich ferner die Formel $C_9H_7N_5O_6$, homolog mit $C_8H_5N_5O_6$.

Nimmt man mit Baeyer an, es sei die Formel der Phenylpurpursäure $C_8H_3N_5O_5$, so müßte das phenylpurpursaure Kali z. B. durch Trocknen über 100° C. noch 5.90 Pct. verlieren. Mit diesem Salze hat Prof. Barth eine Reihe von Trockenversuchen ausgeführt, und, nach seiner freundlichen Mittheilung, fand er, daß, erhöht man die Temperatur beim Trocknen allmählig, man allerdings eine stetige Gewichtsabnahme bemerkt; allein dieser Gewichtsverlust erreicht schließlich 7—8 pCt., und kann wahrscheinlich noch höher steigen. Das Salz hat sich dabei offenbar zersetzt, es erhält eine dunkle Mißfarbe und seine Lösung ist nicht mehr roth, sondern braun. Prof. Barth glaubt, daß diese Zersetzung schon bei 150° C. beginnt, einer Temperatur, bei der das Salz jedoch 1—2 pCt. verliert. Beim phenylpurpursauren Kalk fand er selbst bei 130—140° C. keinen nennenswerthen Wasserverlust, und die Analysen des so hoch getrockneten Salzes stimmten noch mit der Formel überein.

Ich meines Theils kann diese Versuche von Barth nur bestätigen. Phenylpurpursaures Kali, welches Prof. Hlasiwetz 1859 dargestellt hatte, verlor, nachdem es bei 100° C. vorgetrocknet war, bei bis 150° C. steigender Temperatur nur 1.24 pCt., von 150 bis 180° C. bis zu 8.88 pCt.; bei 200° C. betrug der Gesammtverlust 21.85 pCt. [1]).

---

[1]) Substanz bei 100° C. 0·2815

125	0·2795	0.71 %
135	0·2780	1·24
150	0·2780	1·24
170	0·2740	2·63
170	0·2730	3·02
170	0·2700	4·10
170	0·2670	5·15
170	0·2640	6·22
175	0·2605	7·46
180	0·2565	8·88
200	0·2200	21·88

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das zuvor bei 100° C. getrocknete Ammonsalz hatte bei 125° C. noch gar keinen Gewichtsverlust erlitten; weiterhin ergaben sich allmählige Gewichtsabnahmen bis 3.75 pCt. (bei 160° C.). Darüber hinaus (170° C.) erhitzt, verpuffte die Substanz. Durch einen zweiten ebenso verlaufenden Versuch ging die kleine, gerade zur Verfügung stehende Menge der Substanz verloren. Baeyers Formel für das Ammonsalz verlangt 6.34 pCt. H_2O.

Was nun die kresylpurpursauren Salze angeht, so fand ich für das Kalisalz bei 100° C. vorgetrocknet, und dann weiter nur bis 130° C. erhitzt, schon einen Verlust von 8.01 pCt., während die Rechnung für Baeyers Formel 5.64 pCt. verlangt [1]).

Schon der Augenschein lehrte, daß die Substanz nach diesem Trocknen größtentheils zersetzt war, sie hatte ein fast schwarzes, rußiges Äußere, löste sich unvollkommen und mit schmutzig brauner Farbe in Wasser. Es erscheint mir daher gewiß, daß die Formeln $C_8H_5N_5O_6$ und $C_9H_7N_5O_6$ die empirische Zusammensetzung der Phenyl- und Kresylpurpursäure ausdrücken, und demnach ist die Entstehung der letzteren entsprechend dem Schema:

$$\underbrace{C_7H_5N_3O_7}_{\text{Trinitrokresylsäure}} + 3CNH + H_2O = \underbrace{C_9H_7N_5O_6}_{\text{Kresylpurpursäure}} + CO_2 + H_3N$$

Die Kresylpurpursäure ist nicht das einzige Umsetzungsproduct, welches aus der Reaction zwischen Trinitrokresylsäure aus Cyanmetallen hervorgeht. Bei dem rohen Kalisalze, welches man zunächst erhält, befindet sich noch eine zweite Verbindung, in Wasser viel schwerer löslich, wie diese, und darum durch Auskochen des rohen Salzes davon abtrennbar.

Man erhält hierbei stets einen mehr oder minder beträchtlichen amorphen dunkelvioletten bis schwarzblauen Rückstand, der das Ka-

---

[1]) Substanz bei 100° C. 0·9360

105	0·9195	1·76 %
110	0·9110	2·74
120	0·8870	5·23
120	0·8770	6·30
130	0·8670	7·37
130	0·8610	8·01

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

lisalz einer neuen, ganz eigenthümlichen Verbindung zu sein scheint. Mich auf eine vorläufige Anzeige von Hlasiwetz beziehend, der eine ganz ähnliche Substanz auch aus der Einwirkung des Cyankaliums auf Binitronaphtol hervorgehen sah, beschränke ich mich für heute auf die Mittheilung, daß dieser blauen oder violetten Kaliverbindung ein ebenso gefärbter reiner Farbestoff entspricht, der daraus durch Behandeln mit Säuren sich abscheidet, und in dessen Verhalten Einiges an den Indigo erinnert. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, daß aus reiner Pikrinsäure der Körper nicht entsteht, und es kann sein, daß die Bildung solcher Producte, ähnlich der der Anilinfarben, erst bei den Derivaten der Phenylverbindungen ihren Anfang nimmt. Ich bin im Begriffe, diese Verhältnisse genauer zu untersuchen, und behalte mir weitere Mittheilungen vor.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Sommaruga Erwin Franz Freiherr von

Artikel/Article: Über die Kresylpurpursäure . 140-145