

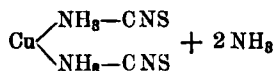
Ueber einige Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Pyridin, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin.

Von F. M. Litterscheid.

(Eingegangen den 10. XII. 1903.)

In früher bereits mitgeteilten Untersuchungen¹⁾ war anknüpfend an die von E. Schmidt und E. Malmberg²⁾ studierten Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Ammoniak gezeigt worden, daß analoge Verbindungen des Kupferrhodanürrhodanids weder mit Ammoniak noch mit Pyridin oder Chinolin, bezw. Isochinolin zu bestehen scheinen. Im folgenden werden die Resultate einer Untersuchung mitgeteilt, die sich auf den Nachweis erstreckt, ob Kupfercyanürcyanid in gleicher Weise wie mit Ammoniak auch mit Pyridin, ferner mit den einfachsten Vertretern der primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminbasen eine in der Zusammensetzung korrespondierende Reihe von Salzstufen zu liefern im stande ist.

Die nahen Beziehungen, die zwischen Ammoniak einerseits, Pyridin und den genannten Aminbasen andererseits obwalten, gelangen in der Tat auch hier wieder in der gemeinsamen Eigenschaft, mit Kupfercyanürcyanid eine größere Zahl Verbindungen mit verschiedenem Gehalt an jenen Basen, und ausgezeichnet durch mannigfaltige Färbungen bilden zu können, zum Ausdruck. In allen diesen Salzen läßt sich die Bindung der Einzelmolekülkomplexe zum Teil zwanglos durch die Annahme des Ueberganges von dreiwertigem Basenstickstoff in fünfwertigen erklären, zum Teil aber auch ferner durch die Annahme, daß diese Basen teilweise in den basenreichsten Verbindungen in Art des Krystallwassers gebunden sind. Hierfür spricht wohl in besonders auffallender Weise das Verhalten der von mir früher beschriebenen ammoniakreichsten Verbindung des Kupferrhodanids,



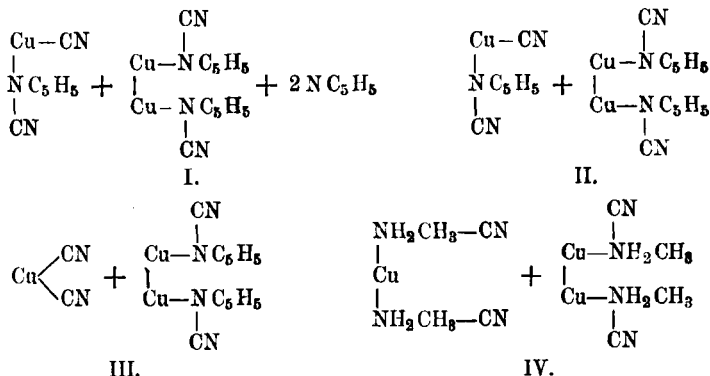
die überhaupt nur in einer Ammoniakosphäre unzersetzt aufgehoben werden kann, während die prächtig ausgebildeten Krystalle beim Liegen an der Luft unter Ammoniakverlust sofort zu zerfallen beginnen. Vergleicht man die bisher studierten Verbindungen unter diesem

¹⁾ Arch. d. Pharm. 239, S. 336 u. ff; 240, S. 74 u. ff; S. 386.

²⁾ Ibid. 236, S. 24 .

Gesichtspunkt, so drängt sich die Vermutung auf, daß wohl die besonderen Eigenschaften der verschiedenen, in das Molekül der Kupferverbindungen aufgenommenen Basen selbst es sind, die zur weiteren Anlagerung von mehr oder weniger Krystallbase Veranlassung geben.

Die Zusammensetzung der unten beschriebenen Salze läßt sich dementsprechend unter Berücksichtigung der jeweiligen Basenabgabe beim Liegen an der Luft oder beim Trocknen in der Wärme in folgender Weise interpretieren:



Die Formel IV gilt in sinngemäßer Abänderung auch für die grünen Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Dimethylamin und Trimethylamin.

Kupfercyanürcyanid und Pyridin¹⁾.

Versetzt man Kupfersulfatlösung (1:10) mit soviel Pyridin, daß der zunächst vorübergehend entstehende Niederschlag wieder völlig in Lösung geht, so entsteht in der nunmehr tiefblau gefärbten Flüssigkeit auf vorsichtigen Zusatz von Cyankaliumlösung (1:10) ein rostbrauner Niederschlag. Vermehrt man den Cyankaliumzusatz, so löst sich dieser Niederschlag allmählich auf und es resultiert eine farblose Flüssigkeit.

Der rostbraune Niederschlag erwies sich bei der Prüfung pyridinhaltig. Zur Analyse wurde er auf einem Filter gesammelt, mit pyridinhaltigem Wasser ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Die Verbindung wurde nach dem Trocknen sofort analysiert, und zwar der Kupfergehalt als Metall durch direktes Glühen im Wasserstoffstrom ermittelt, die Cyanbestimmung in der Art ausgeführt, daß der durch Destillation mit verdünnter Salzsäure ausgetriebene

¹⁾ Eine Verbindung des Kupfercyanür mit Pyridin (4 Mol.) ist von Varet (Compt. rend. 112, 391) dargestellt worden. Sie bildet gelbe Blättchen.

Cyanwasserstoff in verdünnter Natronlauge aufgefangen und mit $\frac{1}{10}$ N.-AgNO₃-Lösung (nach Liebig) titriert wurde. Den Pyridin-gehalt stellte ich in der Weise fest, daß ich die von der Cyanwasserstoffbestimmung restierende Flüssigkeit nach Zusatz eines hinreichenden Ueberschusses von Natronlauge unter Vorlegung von genügend $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure nochmals der Destillation unterwarf, und den Ueberschuß der letzteren durch Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge, Dimethyl-amidoazobenzol als Indikator, zurücktitrierte.

1. 0,3572 g lieferten 0,1004 g Cu = 28,17%.
2. 0,4524 " " 0,1278 " " = 28,24 "
3. 0,2788 " " 0,0780 " " = 27,97 "
4. 0,3358 g verbrauchten (nach Liebig, siehe oben) 9,65 ccm $\frac{1}{10}$ N.-AgNO₃-Lösung = 14,91% CN.

5. Die unter 4. angegebene Menge verbrauchte (siehe oben) 24,2 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl = 0,1911 g C₅H₅N = 56,91%.

Berechnet für Cu ₃ (CN) ₄ + 5 C ₅ H ₅ N:	Gefunden:
Cu = 27,66	28,17; 28,24; 27,97
CN = 15,07	14,91
C ₅ H ₅ N = 57,26	56,91.

Die analytischen Daten weisen auf ein 5 Mol. Pyridin enthaltendes Kupfercyanürcyanid hin. Versuche, die rostbraune Verbindung aus kochendem pyridinhaltigem Wasser (1:4) umzukristallisieren, schlugen fehl; es trat hierbei völlige Zersetzung unter Abscheidung eines schwarzbraunen, unlöslichen Körpers ein.

Die rostbraune Verbindung gibt bei längerem Liegen an der Luft zunächst 2 Mol. Pyridin ab und wird hierbei hellgrün, schließlich unter weiterem Pyridinverlust völlig weiß. Aber auch beim Schütteln und gelinden Erwärmen der braunen Verbindung mit viel Wasser nimmt sie unter Pyridinverlust Grünfärbung an. Das in der letzt beschriebenen Weise dargestellte grüne Pulver wurde auf dem Tonteller getrocknet und analysiert.

1. 0,1848 g lieferten 0,0664 g Cu = 35,93%.
2. 0,2964 g verbrauchten (nach Liebig, siehe oben) 11,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-AgNO₃-Lösung = 20,00%.
3. 0,2964 g (Rest der Cyanbestimmung) verbrauchten 16,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl = 0,1303 g C₅H₅N = 43,96%.

Berechnet für Cu ₃ (CN) ₄ + 3 C ₅ H ₅ N:	Gefunden:
Cu = 35,87	35,93
CN = 19,55	20,00
C ₅ H ₅ N = 44,57	43,96.

Diese Verbindung stellt sich in Bezug auf Konstitution und Farbe dem von Zwenger-Denner, Schmidt-Malmberg (l. c.) u. a.

untersuchten Kupfercyanürcyanidammoniak — $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 + 3\text{NH}_3$ — an die Seite. Beim Erwärmen mit pyridinhaltigem Wasser (1:4) bildet sich aus der grünen unter Pyridinaufnahme die rostbraune Verbindung zurück.

Wird die rostbraune Verbindung 24—30 Stunden bei 100° getrocknet, so verbleibt ein schmutzig gelblich-bräunliches Pulver, das noch 2 Mol. Pyridin enthält.

0,2788 g verloren bei 100° getrocknet 0,0953 g = 34,18 %.

Berechnet für $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 + 5\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:	Gefunden:
3 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ = 34,35	34,18.

0,1835 g (= 0,2788 — 0,0953) lieferten 0,0780 g Cu = 42,50 %.

Berechnet für $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:	Gefunden:
Cu = 42,13	42,50.

Läßt man die rostbraune Verbindung mehrere Tage an der freien Luft liegen, oder erhitzt man sie längere Zeit auf 105 — 110° , so hinterbleibt schließlich reines Kupfercyanür. Ebenso verhält sich natürlich auch das grüengefärbte Produkt.

0,2076 g des weißen Pulvers lieferten 0,1468 g Cu = 70,71 %.

Berechnet für $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$:	Gefunden:
Cu = 70,98	70,71.

Kupfercyanürcyanid und Methylamin.

Es scheint nur eine krystallinische Verbindung des Kupfercyanürcyanids mit Methylamin herstellbar zu sein. Am reinsten und leichtesten ist sie erhältlich, wenn man Kupfersulfatlösung (1 : 10) mit soviel Cyankaliumlösung (1 : 10) versetzt, daß der zunächst entstandene grüne, dann vorübergehend blaue Niederschlag gerade eben in Lösung gegangen ist, und nunmehr zu der blaugrünen Flüssigkeit Methylaminlösung zufügt, bis sie stark darnach riecht. Je nach den Mengenverhältnissen entsteht sofort ein grünlicher, nicht krystallisierter Niederschlag, oder aber die Flüssigkeit bleibt klar. Die klare, event. filtrierte Flüssigkeit liefert bei längerem Stehen glänzende aus rhombischen Tafeln bestehende Krystalle von saftgrüner Farbe, oder ähnliche mit abgestumpften Ecken. Zu beachten ist, daß sich bei zu langem Stehen der Lösung an der Luft den Krystallen stets amorphe grüne oder bläuliche Abscheidungen beimischen. Kleinere Mengen der letzteren sind beim öfteren Umlegen der feuchten Krystalle auf einem Tonteller unschwer zu entfernen.

1. 0,2298 g lieferten 0,1042 g Cu = 45,34 %.

2. 0,1736 " " 0,078 " " = 44,93 "

2. 0,3100 g verbrauchten nach Liebig 14,8 ccm $\frac{1}{10}$ N.- AgNO_3 -Lösung = 24,61 % CN.

3. 0,5042 g mit NaOH der Destillation unterworfen verbrauchten unter Vorlage von $\frac{1}{10}$ N.-HCl 47,7 ccm derselben = 29,31% NH_2CH_3 .

Berechnet für $\text{Cu}_5(\text{CN})_4 + 4 \text{NH}_2\text{CH}_3$:	Gefunden:
Cu = 45,51	45,34; 44,93
CN = 24,83	24,61
$\text{NH}_2\text{CH}_3 = 29,65$	29,31.

Bei 100° getrocknet verliert diese grüne Verbindung während sie eine dunkelmoosgrüne Färbung annimmt anscheinend zwei Mol. NH_2CH_3 , (es konnten genau stimmende Daten nicht erhalten werden). Schließlich hinterbleibt nach achttägigem Erhitzen auf $105\text{--}10^\circ$ reines Kupfercyanür.

Auch eine dunkelblaue amorphe mehr als 4 Mol. Methylamin enthaltende Verbindung wurde verschiedentlich erhalten, indessen gelang es nicht Salze von konstanter Zusammensetzung zu isolieren.

Kupfercyanürcyanid und Dimethylamin.

Es wurde ebenso verfahren, wie bei der Darstellung der methylaminhaltigen Verbindung beschrieben ist. Ein deutlich krystallinisches Salz konnte jedoch nicht isoliert werden. Indessen geht aus den analytischen Werten, die bei der Untersuchung der entstandenen hellgrünen Verbindung gefunden wurden, hervor, daß die letztere 4 Mol. Dimethylamin enthält und sich somit der krystallisierten Methylaminverbindung in der Zusammensetzung an die Seite stellt.

1. 0,2832 g lieferten 0,1144 g Cu = 40,39 %.

2. 0,2680 g verbrauchten nach Liebig 11,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-AgNO₃-Lösung = 22,11 % CN.

3. 0,2680 g (mit KOH versetzt und abdestilliert, Vorlage $\frac{1}{10}$ N.-HCl) verbrauchten 22,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl = 37,61 % $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$.

Berechnet für $\text{Cu}_5(\text{CN})_4 + 4 \text{NH}(\text{CH}_3)_2$:	Gefunden:
Cu = 40,18	40,39
CN = 21,90	22,11
$\text{NH}(\text{CH}_3)_2 = 37,91$	37,61

Ebenso wie vom Methylamin, ist auch vom Dimethylamin eine tief blau gefärbte Kupfercyanürcyanidverbindung darstellbar, deren Zusammensetzung sich nicht mit Sicherheit ermitteln ließ, da die Analysendaten, die bei der Untersuchung der auf verschiedene Weise erzielten Niederschläge festgestellt wurden, in großen Grenzen schwankten. Immerhin enthält die blau gefärbte Verbindung mehr Dimethylamin als die grüne.

Kupfercyanürcyanid und Trimethylamin.

Es wurde ebenso verfahren, wie bei der Darstellung der Methylaminverbindung erörtert ist. Trimethylamin lieferte wie das Dimethylamin keine krystallisierte Verbindung, sondern nur ein amorphes, blasses grünlichblaues Salz.

1. 0,5312 g lieferten 0,1912 g Cu = 35,99 % Cu.
2. 0,3880 g verbrauchten nach Liebig 14,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-AgNO₃-Lösung = 19,29 % CN.
3. 0,3880 g (mit KOH destilliert, Vorlage $\frac{1}{10}$ N.-HCl) verbrauchten 29,1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl = 44,28 % N(CH₃)₃.

Berechnet für Cu ₃ (CN) ₄ + 4 N(CH ₃) ₃ :	Gefunden:
Cu = 35,94	35,99
CN = 19,59	19,29
N(CH ₃) ₃ = 44,46	44,28

Die gelegentlich isolierten, mehr Trimethylamin enthaltenden, teils heller, teils dunkler blau gefärbten amorphen Niederschläge besaßen keine konstante Zusammensetzung.

**Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen
Laboratorium von Dr. W. Schwabe-Leipzig.**

Der Coffeingehalt des als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses.

Von J. Katz.

(Eingegangen den 16. XII. 1903.)

Bei der allgemeinen, ja man kann wohl sagen uneingeschränkten Verbreitung, den der Genuß des Kaffees als Getränk in allen Volksschichten, namentlich in Deutschland, gefunden hat, ist es in Anbetracht der ihm von ärztlicher Seite zugeschriebenen Schädlichkeit, welche neben anderen Stoffen vor allem auf das in ihm enthaltene Coffein zurückgeführt wird, von großem hygienischen Interesse, die Menge des Coffeins kennen zu lernen, welche bei der Bereitung des Kaffeegetränkes in dieses übergeht und dann nach dem Genuß seine Wirkung im menschlichen Körper entfalten kann. Es sind deshalb schon häufig Coffeinbestimmungen im gebrannten und gekochten Kaffee ausgeführt, man kann aber allen den bislang veröffentlichten Bestimmungen nur einen bedingten Wert beimessen, da die Methoden, welche bei diesen Untersuchungen zur Anwendung gelangten, nicht einwandfrei sind.