

Man hat freilich in neuerer Zeit eine Unterscheidung von Atom- und Molekülverbindung durch die Fähigkeit oder Unfähigkeit derselben doppelten Austausch zu erleiden, nicht zugeben wollen*), und in dieser Allgemeinheit vielleicht mit Recht.

Allein wenn durch doppelten Austausch aus einer Verbindung, von der es zweifelhaft ist, ob sie eine atomistische oder molekulare, eine unzweideutig atomistische Verbindung hervorgeht, dann kann man, wie mir scheint, immer mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass die betreffende Verbindung eine atomistische ist. Dieser Fall aber liegt, wie oben gezeigt, hier vor.

Die beschriebenen Verbindungen scheinen mir eben dadurch von Interesse, dass sie sowohl gegen diejenigen sprechen, welche überhaupt keine molekularen Verbindungen zugeben wollen, als auch gegen diejenigen, welche schon PCl^5 , $\text{PCl}^3 \text{Br}^2$, PBr^5 als molekulare Additionen betrachten. Erstere würden zu der Consequenz gedrängt, dass der Phosphor auch sieben- und eilfwerthig sein müsse**), letztere würden das verschiedene Verhalten der Brommoleküle in der Verbindung nicht erklären können und eine erste, zweite und dritte Rangstufe molekularer Verbindungen annehmen müssen.

Mir scheint die Ansicht die einfachste und daher wahrscheinlichste, dass PCl^5 , $\text{PCl}^3 \text{Br}^2$, PBr^5 atomistische Verbindungen sind und erst $\text{PCl}^5 \text{JCl}$, $\text{PCl}^3 \text{Br}^2 \cdot \text{Br}^2$ u. s. w. als molekulare Additionen betrachtet werden müssen.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnicums, 10. Mai 1872.

112. C. Bulk: Ueber die Sulfosäuren des Anilinblaus.

(Vorgetragen vom Verf.)

Die im Jahre 1862 von Nicholson veröffentlichte Methode, das Anilinblau durch Behandlung mit Schwefelsäure wasserlöslich zu machen, ist seit jener Zeit in den tinktorialen Künsten vielfach werthet worden. Jahre lang stellte man nach jener Methode ein in Wasser sehr leicht lösliches Produkt dar; in neuerer Zeit finden sich jedoch im Handel mehrere Arten wasserlöslichen Blaus, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen chemischen Eigenschaften von dem früher bekannten Produkt wesentlich abweichen, gleichwohl der Einwirkung der Schwefelsäure auf Anilinblau entstammen.

*) Vergl. A. Naumann: Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen p. 26.

**) Einige Chemiker würden diese Verbindungen vielleicht auch auf eine höhere Werthigkeit des Chlors, resp. Broms zurückführen.

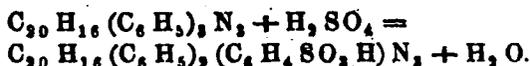
Die Bedingungen, unter welchen Schwefelsäure auf Anilinblau verändernd einwirkt, habe ich festzustellen und die Produkte der Reaction aufzuklären mich bemüht.

Wenige Versuche reichten hin, um mich zu überzeugen, dass die Schwefelsäure je nach der Intensität der Einwirkung verschiedene Verbindungen zu erzeugen im Stande sei und dass dieselben, wie schon Hofmann und Kekulé angedeutet haben, als Sulfosäuren des Triphenylrosanilins anzusehen seien. Im Laufe der Untersuchung ist es mir geglückt, nicht weniger wie vier verschiedene Sulfosäuren des Anilinblaus nachzuweisen, und einige derselben unter den im Handel vorkommenden blauen Farbstoffen wiederzufinden.

Je nach den Bedingungen, unter welchen man conc. Schwefelsäure auf Anilinblau einwirken lässt, erhält man das schwefelsaure Salz, eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasulfosäure des Triphenylrosanilins. Diese Derivate unterscheiden sich wesentlich in ihren Eigenschaften. Während das Triphenylrosanilin bekanntlich eine einsäurige Base ist, trägt die Monosulfosäure schon den ausgesprochenen Charakter einer einbasischen Säure und die sauren Eigenschaften der folgenden Verbindungen treten in dem Maasse deutlicher hervor, je mehr HSO_3 Gruppen in das Molekül des Triphenylrosanilins eingeführt werden.

Triphenylrosanilinmonosulfosäure.

Wenn man salzsaures Triphenylrosanilin in conc. Schwefelsäure unter Abkühlung einträgt, so löst sich der Farbstoff unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen mit braunrother Farbe. Diese Lösung in Wasser gegossen lässt das schwefelsaure Salz des unveränderten Triphenylrosanilins in feinertheilten, blauen Flocken ausfallen. Erwärmt man jedoch die obige Lösung des Farbstoffes in Schwefelsäure und digerirt dieselbe 5—6 Stunden bei 30° , so erhält man ebenfalls beim Eintragen in Wasser einen blauen unlöslichen Niederschlag; derselbe ist aber nunmehr in Natronlauge mit braunrother Farbe löslich. Es ist die Monosulfosäure des Anilinblaus, deren Entstehung durch folgende Gleichung erläutert wird:

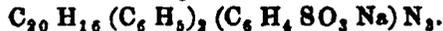


Die Triphenylrosanilinmonosulfosäure stellt in frisch gefälltem Zustande eine dunkelblaue, voluminöse Masse dar, die auf dem Wasserbade zu prächtig metallglänzenden Körnern eintrocknet. Sie ist eine einbasische Säure, die mit Alkalien in Wasser lösliche, mit Erd- und Schwermetallen schwerlösliche Salze bildet.

Die Alkalisalze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure, welche man auf Zusatz der ätzenden Alkalien zu der frisch gefällten Säure er-

hält, sind in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser lösen sie sich mit wenig intensiver Farbe ziemlich leicht.

Das Natriumsalz ist in mehr oder weniger reinem Zustande schon längst unter dem Namen „Nicholsonblau“ oder „Alkaliblan“ bekannt. Man erhält es vollkommen rein, wenn man die Triphenylrosanilinmonosulfosäure mit einer zur Sättigung nicht vollständig ausreichenden Menge Natronlauge digerirt, die Lösung abfiltrirt und eindampft. Bei 100° getrocknet ist es eine grauschwarze, in heissem Wasser mit blauer Farbe leicht lösliche amorphe Masse. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:



Das Ammoniumsals erhält man durch Auflösen der Säure in Ammoniak. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade entweicht viel Ammoniak und der Farbstoff efflorescirt in aufgerollten, federartigen Massen, die nach dem Trocknen in lebhaft Bewegung gerathen. wahrscheinlich indem sie eine Krystallformveränderung erleiden.

Die Lösungen der Salze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure sind wenig intensiv gefärbt, die Farbe tritt aber mit überraschender Intensität hervor, wenn man durch Ansäuern der Lösung die Säure frei macht. Wendet man zum Ansäuern Essigsäure an, so bleibt der Farbstoff in der Kälte unverändert, in der Hitze wird er durch Essigsäure, wie durch Mineralsäuren schon in der Kälte, unlöslich gefällt. Wolle zieht aus der heissen wässerigen Lösung, namentlich unter Zusatz von Borax oder Wasserglas, die Salze in farblosem Zustande an und hält sie so fest, dass sie durch Wasser nicht abgewaschen werden können. Sobald man die so präparirte Wolle in Säure giebt, wird das Salz zersetzt und der Farbstoff tritt mit dem vollen Glanz und grosser tinktorialer Kraft hervor. In diesem Falle ist also der eigentlich färbende Stoff die Triphenylrosanilinmonosulfosäure.

Unter dem Einfluss reducirender Agentien verwandelt sich die Triphenylrosanilinmonosulfosäure leicht in das entsprechende Leukanilin. Man erhält dasselbe, wenn man das Natriumsalz mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium zwei Stunden bei 100° digerirt. Aus alkalischer Lösung fällt Salzsäure das Leukanilin als weissen flockigen Niederschlag, unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Alkalien und Spiritus; durch Oxydationsmittel geht es leicht wieder in die frühere Verbindung über.

Triphenylrosanilindisulfosäure.

Diese Verbindung erhält man stets gleichzeitig mit der nächst höheren Sulfosäure, wenn man die Lösung des salzsauren Triphenylrosanilins in der 6fachen Menge Schwefelsäure 5 Stunden bei 60° digerirt. Diese Lösung in Wasser gegossen lässt die grösste Menge des Farbstoffes in blauen Flocken ausfallen, während nur ein verhältniss-

mässig kleiner Antheil in der sauren Flüssigkeit mit schön blauer Farbe gelöst bleibt. Der blaue Niederschlag besteht zum grössten Theile aus der Disulfosäure, während das Filtrat die Trisulfosäure enthält.

Die Disulfosäure, wenig löslich in Wasser, unlöslich in saurer Flüssigkeit, bildet mit Alkalien schon in kaltem Wasser leichtlösliche Salze. Das Natriumsalz ist in der Praxis unter dem Namen „wasserlösliches Blau“ bekannt. Die Salze dieser Verbindung unterscheiden sich von denen der Monosulfosäure durch grössere, von denen der höheren Sulfosäuren durch geringere Löslichkeit in Wasser. Die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle sind zumeist schwerlösliche blaue Niederschläge, die man aus dem Natriumsalz durch Zusatz eines entsprechenden löslichen Metallsalzes erhält.

Die Triphenylrosanilintrisulfosäure

erhält man aus dem obigen schwefelsäurehaltigen Filtrat der Disulfosäure durch Niederschlagen mit Salzsäure oder Kochsalz. Sie stellt einen in feinen Flocken ausfallenden Schlamm dar, löslich in Wasser und Alkohol, mit Alkalien leichtlösliche Salze bildend.

Die Triphenylrosanilintetrasulfosäure

ist die höchste Sulfoverbindung, welche man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilinblau erzielen kann. Sie entsteht, wenn man Anilinblau in der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure gelöst einige Stunden bei 140° digerirt. Das Digestionsprodukt in Wasser gegossen liefert eine tiefblaue Lösung, aus welcher die Schwefelsäure durch Digestion mit kohlensaurem Blei entfernt werden kann. Das Filtrat eingedampft hinterlässt das gesättigte Bleisalz der Tetrasulfosäure des Anilinblaus. Dasselbe kann leicht gereinigt werden, indem man es in wenig Wasser löst und mit Alkohol wieder ausfällt. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes bestätigte die Zusammensetzung



Die in Wasser mit blauer Farbe leicht lösliche Säure trocknet auf dem Wasserbade zu einer metallglänzenden amorphen Masse ein; sie bildet mit Alkalien in Wasser leicht lösliche Salze, die sich in einem Ueberschuss des Alkalis mit braunrother Farbe lösen. Auch die Salze der Schwermetalle sind sämmtlich leicht löslich in Wasser; das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung eines Silberpiegels. Die meisten Salze sind in Alkohol fast unlöslich und werden durch denselben aus der wässerigen Lösung gefällt.

Seide zieht aus der alkalischen oder neutralen Lösung den Farbstoff nur schwierig, aus der angesäuerten Lösung ziemlich leicht an.

Das Leukanilin der Tetrasulfosäure des Anilinblaus erhält man

leicht, wenn man das Bleisalz mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium vier Stunden bei 100° digerirt. Das Leukanilin schliesst sich in den Löslichkeitsverhältnissen ganz der normalen Verbindung an und kann durch Oxydationsmittel leicht in dieselbe übergeführt werden.

Sulfosäuren des Anilinviolets.

Die auffallende Veränderung, welche Anilinblau beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure erleidet, hat man frühzeitig auch schon beim Anilinviolet beobachtet; die Reaction ist aber niemals weiter verfolgt und in der Praxis nur selten verwerthet worden, weil die entstehenden Farbstoffe nicht den Glanz und die schöne Farbe der anderen Anilinfarben besitzen. Für mich war es zur Vervollständigung der Untersuchung nothwendig, die allerdings im Voraus scharf bezeichneten Reactionen zu studiren und die den Sulfosäuren des Anilinblaus entsprechenden Verbindungen des Violets herzustellen.

Der Versuch hat ergeben, dass die Einführung der Sulfogruppen in das Mono- und Diphenylrosanilin etwas schwieriger wie beim Blau erfolgt und dass namentlich die Darstellung der Tetrasulfosäure einige Schwierigkeit macht, indem schon lange die Entwicklung von schwefliger Säure beginnt, bevor die ganze Menge des Farbstoffes in die Sulfoverbindung übergegangen ist.

Besonders interessant für mich war es die Bildung einer Tetrasulfosäure des Diphenylrosanilins zu beobachten, indem daraus hervorging, dass nicht alle Phenylgruppen des Anilinblaus bei der Bildung der Tetrasulfosäure als betheilt angesehen werden müssen. Die Sulfosäuren des Anilinviolets stimmen in ihrem Verhalten zur thierischen Faser und in den anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften so genau mit den Sulfosäuren des Anilinblaus überein, dass eine Einzelbeschreibung derselben unnöthig erscheint.

Sulfosäuren des Aethylphenylrosanilins.

Der Güte der HH. Jaeger aus Barmen, die mich bei vorliegender Arbeit durch ihre vielseitigen Kenntnisse und reichen Erfahrungen wesentlich unterstützt haben, verdanke ich eine Probe Aethylphenylviolets. Dasselbe war durch Behandlung eines sehr rothen Phenylviolets mit Jodaethyl gewonnen und stellte ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches, in Alkohol schwerlösliches Pulver dar. Die aus dem jodwasserstoffsäuren Salz hergestellte Base löste sich in Schwefelsäure ziemlich leicht, aber es zeigte sich bald, dass die Einführung einer Sulfogruppe ungleich schwieriger wie beim Di- und Triphenylrosanilin zu bewerkstelligen war; bei niederer Temperatur erfolgte keine sichtliche Veränderung, und schon bei 100° entwickelte sich schweflige Säure. Gleichwohl gelang es, aus der bei 90—100° digerirten Lösung eine

Substanz zu isoliren, die ich ihrem Verhalten nach als eine Monosulfosäure des Aethylphenylrosanilins ansprechen musste.

Die Constitution der besprochenen Verbindungen ist, so weit es die Stelle betrifft, an welcher die verschiedenen Sulfogruppen eintreten, nur schwierig festzustellen. Dass die Sulfogruppen ausschliesslich in das substituirte Phenyl eintreten, kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, weil weder das Rosanilin für sich, noch die Methyl- und Aethylderivate dieselben Sulfosäuren zu bilden im Stande sind. Ob aber alle drei Phenylgruppen, durch die Einwirkung der Schwefelsäure verändert werden, hoffte ich durch einige indirecte Versuche feststellen zu können.

Es mussten die Sulfosäuren des Anilinblaus auch dann entstehen, wenn der Wasserstoff des Rosanilins durch ein schon mit der Sulfogruppe behaftetes Phenyl ersetzt wurde, wenn man also statt Anilin Amidobenzolsulfosäure auf das Rosanilin oder sein mono- und diphenylylirtes Derivat einwirken liess. Die in mancher Beziehung abgeänderten Versuche, diese Substitution zu erzwingen, führten jedoch zu keinem gewünschten Resultat; bei 180° war eine Einwirkung nicht zu verspüren, und bei höherer Temperatur zersetzte sich der Farbstoff vollständig.

Endlich habe ich noch einige Anläufe gemacht, die Sulfosäuren des Anilinblaus aus den Sulfosäuren des Mono- und Diphenylrosanilins mit Anilin zu erhalten. Auch hier entsprach der Versuch meinen Erwartungen nicht, indem sich bei 185—190° der Farbstoff unter Entwicklung von Ammoniak zersetzte.

Gewerbeschule in Barmen, am 6. April 1872.

118. V. v. Richter: Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Dritter Theil.

In meinen beiden ersten Mittheilungen (diese Berichte IV, 459 u. 553) habe ich den Zusammenhang zwischen den drei isomeren Reihen der zweifach substituirten Benzole und den substituirten Benzoesäuren nachgewiesen. Ich habe durch drei Uebergänge gefunden, dass die Reihe des Dinitrobenzols zur Salicylsäure-Reihe gehört; ferner ergab sich aus zwei Uebergängen die Zusammengehörigkeit der Reihe des Chinons mit der Reihe der Oxybenzoesäure. Dass diese Uebergänge normal verlaufen und bei denselben keine Umlagerung stattfindet, wird dadurch bewiesen, dass in der dritten Reihe die Reaction nicht stattfindet. Da nun bei der von mir angewandten