

353. A. Miolati: Ueber die Constitution der Fuchsine¹⁾.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Ueber diesen Gegenstand sind in der letzten Zeit eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, welche zum Theil die Aethernatur, zum Theil die Salznatur dieser Farbstoffe vertraten. Ich will hier diese verschiedenen Arbeiten nicht einzeln discutiren, ich werde nur die Resultate einiger Versuche mittheilen, welche ich zuerst in der Absicht angestellt hatte, auf einige Bemerkungen von Hrn. Rosenstiehl²⁾ zu antworten, dann aber fortgeführt habe, um zur Lösung der Fuchsinfrage einen Beitrag zu liefern.

In einer anderen kleinen Mittheilung³⁾ habe ich, gestützt auf die Fähigkeit der wässrigen Lösungen von Parafuchsin, den elektrischen Strom zu leiten, den Schluss gezogen, dass die Rosenstiehl'sche Formel des Parafuchsins auszuschliessen sei, weil sie diesem Verhalten widerspricht, während die Formeln von E. und O. Fischer und von Nietzki damit in Einklang sind.

An den damaligen Schlussfolgerungen habe ich nichts weiter zu ändern, als einen Rechnungsfehler zu berichtigen. In der Berechnung der Leitfähigkeiten habe ich für die Verdünnung Zahlen eingesetzt, welche doppelt so gross waren als in Wirklichkeit, sodass die μ -Werthe um die Hälfte kleiner ausgefallen sind. Ich habe die Messungen mit reinem⁴⁾, wasserfreiem Fuchsin wiederholt und bin zu folgenden Werthen gelangt.

Salzsaures *p*-Rosanilin, $C_{19}H_{18}N_3Cl$ (bei 25°).

ν	128	256	512	1024
μ	84.24	87.29	91.28	93.27

Durch die Berichtigung des Werthes des elektrischen Leitungsvermögens des Parafuchsins kann man leicht einen Einwand Rosenstiehl's beseitigen. Rosenstiehl meint, dass das *p*-Fuchsin leiten kann, weil es Amidogruppen enthält und sich folglich verhalte wie die organischen Basen im Allgemeinen, welche nach Ostwald⁵⁾ Elektrolyte sind.

Betrachtet man zuerst die für das *p*-Fuchsin erhaltenen Werthe, so sieht man leicht, dass die Zunahme derselben mit wachsender

¹⁾ Auszug einer in der »Gazzetta chimica Italiana« zu veröffentlichenden Arbeit.

²⁾ Bull. soc. chim. de Paris [3], 9, 833. ³⁾ Diese Berichte 26, 1788.

⁴⁾ Bei dieser Gelegenheit ist es mir ein angenehmes Vergnügen, Hrn. Prof. Laubenheimer in Höchst für die freundliche Sendung reinen Parafuchsins meinen wärmsten Dank auszusprechen.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 364; siehe auch G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 289.

Verdünnung gering ist, was zu der Folgerung führt, dass das *p*-Fuchsin bei den untersuchten Verdünnungen fast sein Maximum der Dissociation und der Leitfähigkeit erreicht hat. Will man jetzt annehmen, dass das *p*-Fuchsin wie eine Base leitet, so wäre sein Molekül in wässriger Lösung im Sinne des Schemas $(C_{19}H_{19}N_3Cl)'$, OH' gespalten. Die maximale Leitfähigkeit, welche man für ein in solcher Weise dissociirtes Molekül berechnet, wäre dann 190, da die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls 167 ist und man für die des Kations $(C_{19}H_{19}N_3Cl)$ etwa 23 setzen kann¹⁾. Der beobachtete Werth und der nach der Theorie der molecularen elektrischen Leitfähigkeit berechnete würden alsdann nicht untereinander stimmen. Ganz anders gestaltet sich die Sache, wenn man das *p*-Fuchsin als Salz betrachtet und für dasselbe eine Dissociation im Sinne des Schemas $(C_{19}H_{18}N_3)'$, Cl' annimmt. Dann ist die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten des Chlors (= 70.2) und des Kations (= 23) sehr annähernd gleich 93.2, ein Werth, welcher mit dem beobachteten vorzüglich übereinstimmt.

Das *p*-Fuchsin verhält sich in Bezug auf das Leitungsvermögen gerade wie die Chlorhydrate anderer Farbstoffbasen, für welche man eine der Rosenstiehl'schen Auffassung analoge Constitution schwer annehmen kann.

Ich gebe hier die Werthe für das Phenosafranin und für das Methylenblau, Farbstoffe, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Jaubert verdanke.

Phenosafranin, $C_{18}H_{15}N_4 \cdot Cl$ (bei 25°).

ν	128	256	512	1024
μ	79.41	81.69	82.61	83.13

Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl$ (bei 25°).

ν	128	256	512	1024
μ	88.97	93.56	95.76	96.60

Die Thatsachen deuten ohne Zweifel darauf hin, dass das *p*-Fuchsin das salzsaure Salz einer starken Farbbase ist. Auffallend sind deshalb die Beobachtungen von A. Haller und P. Th. Müller²⁾, nach deren ebullioskopischen Bestimmungen *p*-Fuchsin und Krystallviolet in wässrigen Lösungen nicht elektrolytisch gespalten wären. Ich habe die Siedepunktserhöhungen von wässrigen Lösungen von *p*-Fuchsin bestimmt und dabei Werthe erhalten, die etwa halb so gross waren als die berechneten, d. i. die einer fast vollständigen Dissociation in Ionen entsprechen.

Mol.-Gew.: Gefunden: 144.8, 186, 159.8, 149.

Berechnet: 323.7.

¹⁾ G. Bredig, Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 190.

²⁾ Compt. rend. 120, 410.

Natürlich konnten diese Bestimmungen nicht sehr genau ausfallen wegen der geringen zu beobachtenden Siedepunkterhöhungen; ihre Bedeutung aber kann nicht zweifelhaft sein, sie führen zu den nämlichen Schlussfolgerungen wie die elektrische Leitfähigkeit. Siedepunkterhöhungen mit Lösungen von Krystallviolet habe ich nicht ausgeführt; statt dessen bestimmte ich die Leitfähigkeit dieses Farbstoffes.

Salzsaures Hexamethylpararosanilin, $C_{25}H_{30}N_3 \cdot Cl$ (bei 25°).

ν	128	256	512	1024
μ	78.00	81.60	83.88	84.71

☞ Dass das Chloratom im Parafuchsin abdissoziiert ist, geht ausserdem noch hervor aus dem Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten der Trichlorhydrate des Leukanilins und des Hydrocyanpararosanilins mit der Leitfähigkeit einer Mischung von Parafuchsin mit 3 Molekülen Salzsäure. Nach Rosenstiehl sollten diese Körper (wenigstens in den Formeln) vergleichbar sein.

H.C: $(C_6H_4NH_2)_3 \cdot 3HCl$, Trichlorhydrat des Leukanilins,
 CN.C: $(C_6H_4NH_2)_3 \cdot 3HCl$, » » Hydrocyanpararosanilins,
 Cl.C: $(C_6H_4NH_2)_3 \cdot 3HCl$, » » Parafuchsins.

Besonders die Lösungen der zwei letzteren Körper sollten ein analoges Verhalten zeigen, da in beiden Fällen das Methanwasserstoffatom des Leukanilins durch eine negative Gruppe ersetzt ist. Die erhaltenen Resultate entsprechen aber diesen Voraussetzungen nicht.

Parafuchsin und Salzsäure.

ν	1 Mol.	2 Mol.	3 Mol.
128	$\mu = 291.7$	454.8	700.3
256	327.0	513.6	753.7
512	374.9	579.4	891.4
1024	399.1	651.6	921.1

Leukanilintrichlorhydrat.

ν	128	256	512	1024
μ	343.9	382.4	419.9	465.3

Hydrocyanpararosanilintrichlorhydrat.

ν	128	256	512	1024
μ	361.2	419.9	478.2	539.5

Aus den mitgetheilten Zahlen geht zuerst deutlich hervor, dass sowohl die sauren Salze des Pararosanilins, als auch die Trichlorhydrate des Leukanilins und des Hydrocyanpararosanilins in wässriger Lösung grösstentheils hydrolytisch gespalten sind. Die Mischung eines Moleküls Parafuchsin mit drei Molekülen Salzsäure entfernt sich in ihrem Verhalten so bedeutend von den Trichlorhydraten des

Leukanilins und Hydrocyanpararosanilins, dass man nicht von Analogie sprechen kann. Die beiden letztgenannten Trichlorhydrate, welche die beigelegte Constitution sicher besitzen, zeigen in ihren concentrirteren Lösungen nahezu dieselbe Leitfähigkeit; nur ist das Hydrocyanpararosanilinsalz stärker hydrolytisch, was mit seiner Constitution übereinstimmt.

Aus dem bisher Gesagten, welches natürlich auch für die anderen dem *p*-Fuchsin analog constituirten Körper gilt, ist es leicht, das Verhalten der Fuchsine bei den Doppelumsetzungen vorauszusehen. Wenn sie Salze sind, so müssen die darin enthaltenen sauren Gruppen gegenüber ihren typischen Reagentien sich genau so verhalten, wie bei jedem anderen Salz, welches dieselben sauren Gruppen enthält. Herr Dr. Tortelli, welcher auf meine Veranlassung diese Verhältnisse näher studirt hat, ist zu dem Schluss gekommen, dass aus den wässrigen Lösungen des Chlorids, Jodids oder Sulfats des Pararosanilins, wie auch aus den Lösungen des Krystallviolets und des Brillantgrüns mit Silbernitrat resp. Baryumchlorid sowohl in der Kälte als auch in der Wärme, in saurer oder neutraler, verdünnter oder concentrirter Lösung alles Chlor, Jod, SO_4 vollständig niedergeschlagen wird. Die Belegzahlen finden sich in der folgenden Abhandlung von Dr. Tortelli; ich beschränke mich darauf, hervorzuheben, dass dieses Verhalten an sich nicht auffallend ist, aber dass es mit der Auffassung Rosenstiehl's in Widerspruch steht.

Aber auch ein anderes Argument spricht gegen die Aethernatur der Amidotriphenylmethanfarbstoffe, nämlich die Absorptionsspectra der Fuchsinderivate. Es ist bekannt, dass das Vermögen, gewisse Strahlen auszulöschen, eine eminent constitutive Eigenschaft des Moleküls ist. Man braucht nur einen Blick auf die Absorptionsspectra der verschiedenen analog constituirten Farbstoffe zu werfen, um sich davon zu überzeugen.

Wenn die Derivate einer Farbbase (der Amidotriphenylmethangruppe) mit verschiedenen Säuren die saure Gruppe an dem Methankohlenwasserstoff fixirt hätten, so sollten die Absorptionsspectra verschieden sein, gerade wie die Spectra der Chlorofluoresceine verschieden sind von denjenigen der entsprechenden Bromo- oder Jodo-derivate. Man beobachtet dagegen gerade das Gegenteil. Aus den Untersuchungen¹⁾ Ostwald's »Ueber die Farbe der Ionen« folgt, dass die Salze des Fuchsins mit den verschiedensten Säuren ein und dasselbe Absorptionsspectrum besitzen, wie die spectrometrischen Bestimmungen und die photographischen Aufnahmen mit Unzweideutigkeit zeigen.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 598.

Die Frage nach der Natur der Fuch sine hätte man definitiv lösen können, wenn es gelungen wäre, ein gefärbtes Cyanhydrat des Pararosanilins darzustellen, isomer mit dem Hydrocyanrosanilin, $\text{NC} \cdot \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$, und in seinen Eigenschaften dem Parafuchsin entsprechend.

Zu diesem Zwecke liess ich von Hrn. Dr. Tortelli einige Versuche anstellen, über welche er in folgender Mittheilung berichtet. Nach vielen vergeblichen Versuchen hat es sich herausgestellt, dass man bei der Einwirkung der Cyanide der Schwermetalle auf das Parafuchsin nicht zu Hydrocyanpararosanilin gelangt, sondern zu Doppelsalzen, welche die Cyangruppe enthalten. Herr Dr. Tortelli hat speciell das Verhalten des Quecksilbercyanids studirt und bei dessen Einwirkung auf *p*-Fuchsin ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot (\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{Cl}$ erhalten, welches in den Eigenschaften vollkommen einem Salze entspricht, das unter denselben Versuchsbedingungen durch die Einwirkung des Quecksilberchlorids auf *p*-Fuchsin entsteht: $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{Cl}$.

Diese Doppelsalze haben uns den Weg angedeutet, welcher zu gefärbten Doppelsalzen des Pararosanilincyanhydrats mit Quecksilbercyanid führt. Durch Einwirkung gasförmiger Blausäure auf Triamidotriphenylcarbinol bei Anwesenheit von Quecksilbercyanid konnte Herr Dr. Tortelli unter bestimmten Bedingungen zwei Doppelsalze von der Zusammensetzung

$\text{Hg}(\text{CN})_2 (\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{CN}$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2 2 (\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{CN}$ erhalten. Bei Anwendung von Quecksilberchlorid an Stelle des Cyanids gelang es ihm, ein Salz $\text{HgCl}_2 (\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{CN}$ darzustellen.

Alle diese Doppelsalze haben im Ganzen die nämlichen Eigenschaften wie die schon oben erwähnten, welche den *p*-Fuchsin salzen im Allgemeinen entsprechen.

Die beiden Doppelyanide konnten nicht durch Einwirkung des Quecksilbercyanids auf das Hydrocyanpararosanilin erhalten werden. Durch die Zersetzung derselben mit Schwefelwasserstoff entfärbt sich die alkoholische Lösung nicht; jedoch erhält man bei der Eintrocknung im Vacuum ein Product, welches zwar durch Silbernitrat fällbare Blausäure enthält, aber nicht rein ist und sich nicht reinigen lässt.

Durch diese Versuche hat Hr. Dr. Tortelli den absoluten Beweis nicht erbringen können, dass ein gefärbtes *p*-Rosanilincyanhydrat in freiem Zustand existirt; seine Existenz ist jedoch sehr wahrscheinlich gemacht.

Es ist möglich, dass die Darstellung eines gefärbten Cyanhydrats bei anderen, dem *p*-Rosanilin analogen Farbbasen gelingen wird. Ich beabsichtige, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Wir wollen jetzt nur noch die Thatsache etwas näher betrachten, auf welche Hr. Rosenstiehl seine Aetherformel wesentlich stützt.

Er fand, dass das *p*-Rosanilin und ähnliche Farbbasen ein Molekül Halogenwasserstoff mehr binden können, als der Zahl der vorhandenen Amidogruppen entspricht. Ich habe in meinem ersten Aufsatz schon bemerkt, dass die Imidoäther nach Pinner im Stande sind, zwei Moleküle Salzsäure zu binden. Fischer und Jennings¹⁾ wiesen auf die allgemeine Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen hin, Salzsäure zu binden. Ich kann jetzt eine eigene Beobachtung hinzufügen, welche der Beobachtung Rosenstiehl's jede theoretische Bedeutung entzieht.

Ich habe nämlich, mit derselben Wahrscheinlichkeit wie Hr. Rosenstiehl für die Farbbasen, so auch für das Leukanilin, $\text{HC}:(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$, bewiesen, dass es ein Chlorhydrat von der Formel $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3)4\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ zu geben vermag.

Wenn man durch eine alkoholische Suspension von Leukanilin Salzsäuregas längere Zeit durchleitet, so erhält man ein Chlorhydrat, welches mit Aether gewaschen und über Kalk im Vacuum getrocknet, stets mehr Salzsäure enthält, als der Formel $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3)3\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ entspricht. In der That fand ich darin einmal nach 3 tägigem Stehen im Exsiccator 31.06 pCt. Chlor und nach 12 Tagen noch 30.18 pCt. Bei einer anderen Darstellung fand ich nach 2 Tagen 29.84 pCt., nach 18 Tagen 29.92 pCt. Chlor. Für die Formel $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3)3\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ berechnet man einen Chlorgehalt von 25.52 pCt., für $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3)4\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ dagegen 31.29 pCt. Dass die Substanz Wasser enthält, konnte ich dadurch beweisen, dass ich eine gewogene Menge Substanz bei 110° erhitzte und den Gewichtsverlust sowie die entweichende Salzsäure bestimmte. Ich fand, dass die Substanz 3.54 pCt. Wasser enthielt, während man für die oben angegebene Formel 3.82 pCt. berechnet. Ich fand ausserdem, dass die Substanz nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen bei 110° in einem Luftstrom noch einen Ueberschuss von Chlor enthielt und zwar 26.44 pCt. der angewandten oder 28.30 pCt. der zurückbleibenden trockenen Substanz. Für $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3)3\text{HCl}$ berechnet man einen Chlorgehalt von 26.68 pCt.

Diese von mir gefundenen Thatsachen beweisen also deutlich, dass man auf eine Beobachtung, wie die des Hrn. Rosenstiehl nicht die Constitution einer Körperklasse stützen kann. Die Constitutionsformel der Fuchsine, welche sie auch sei, muss dem Verhalten derselben entsprechen. Dass dies Verhalten dem der Salze vollkommen analog ist, ist kaum zu bezweifeln. Deshalb muss jede Constitutionsformel vor allem ausdrücken, dass die Fuchsine Salze sind.

Rom. Istituto chimico. Juni 1895.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2221.