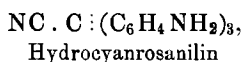
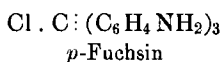


354. M. Tortelli. Zur Constitution der Fuch sine<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die Constitution der Fuchsinfarbstoffe, welche nach den grundlegenden Arbeiten von E. und O. Fischer erwiesen zu sein schien, ist im Laufe der letzten Jahre von neuem Gegenstand der Discussion gewesen, besonders nachdem Rosenstiehl in der Thatsache, dass aus *p*-Rosanilin und Hexamethylrosanilin Salze mit 4 Mol. und aus der Malachitgrünbase solche mit 3 Mol. Halogenwasserstoff erhalten werden können, eine Stütze seiner Auffassung von der Constitution dieser Verbindungen erblicken wollte. Obschon A. Miolati<sup>2)</sup> bewiesen hatte, dass das *p*-Fuchsin in wässriger Lösung elektrolytisch gespalten ist, d. h. dass es sich wie ein Salz verhält, und obschon E. Fischer und Jennings<sup>3)</sup> auf die vollständige Verschiedenheit hingewiesen haben, welche sie zwischen dem *p*-Fuchsin und dem Hydrocyanpararosanilin beobachteten, während dieselben nach den Ansichten Rosenstiehls analog constituirt sein sollten



so hat Rosenstiehl in einer Reihe von Abhandlungen seine Ansicht gerade so hingestellt, als ob sie absolut bewiesen wäre. Eine nochmalige Discussion der Frage, obschon sie eigentlich kaum nöthig, war deshalb dennoch erwünscht. Hr. Dr. Miolati hat in der vorangehenden Abhandlung seine Schlussfolgerungen mitgetheilt. Die Fuch sine sind in wässriger Lösung elektrolytisch gespalten wie die Salze, da sie die Elektrizität leiten, kleinere Siedepunktserhöhungen zeigen und dieselben Absorptionsspectra besitzen.

Um den Ionenzustand eines Körpers zu erkennen, kann man ausser den physikalischen auch die chemischen Methoden vielfach anwenden, indem man beobachtet, welches die Complexe sind, die sich mit den Ionen anderer Salze austauschen. Wenn die Fuch sine wirklich Salze sind, so müssen die darin enthaltenen sauren Gruppen die Fähigkeit besitzen, unlösliche Verbindungen zu bilden, wenn sie mit solchen positiven Ionen zusammenkommen, welche mit ihnen undissociirte Verbindungen geben.

In dem ersten Theil meiner Untersuchungen bringe ich den Nachweis, dass die in den Fuchsinen enthaltenen Säureradicale sich gegenüber ihren typischen Reagentien genau so verhalten wie in jedem anderen Salz.

<sup>1)</sup> Auszug einer in der »Gazzetta chimica Italiana« zu veröffentlichenden Arbeit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1788.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2221.

In dem zweiten Theil referire ich über die Versuche zur Darstellung eines gefärbten Cyanhydrats des *p*-Rosanilins, welches isomer mit dem Hydrocyanpararosanilin,  $\text{NC} \cdot \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ , sein sollte.

### 1. Ueber das Verhalten der Säureradicale der Fuch sine.

Ich habe das Verhalten des an verschiedene Farbbasen gebundenen Chlors, Jods,  $\text{SO}_4$  gegenüber Silbernitrat und Chlorbaryum studirt. Die Versuchsbedingungen wurden immer gewechselt, um zu sehen, ob das Ion immer vollständig niederschlagen würde. Die angewandten Lösungen von Silbernitrat, Chlorbaryum, Salpetersäure etc. waren 10 procentige.

### Wasserhaltiges Pararosanilinchlorhydrat, $(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Procente Cl. 8.96.

1) 0.3146 g Substanz in 450 ccm kaltem Wasser gelöst und 20 ccm Silbernitratlösung hinzugefügt — ohne Säure nach 24 Stunden filtrirt etc. Gef. 8.77 pCt.

2) 0.4640 g Substanz in 250 ccm warmem Wasser gelöst, 20 ccm Silbernitrat und 20 ccm Salpetersäure hinzugefügt. Gef. 8.84 pCt.

3) 0.1581 g Substanz in 250 ccm warmem Wasser gelöst, 10 ccm Silbernitrat und 10 ccm Salpetersäure hinzugefügt. Gef. 8.90 pCt.

### Wasserfreies Parafuchsin $(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{Cl}$ .

Ber. Procente Cl 10.96.

1) 0.3696 g Substanz in 300 ccm warmem Wasser gelöst, 15 ccm Silbernitrat und 25 ccm Salpetersäure hinzugefügt. Gef. 10.89 pCt.

2) 0.356 g Substanz in 300 ccm warmem Wasser gelöst, 15 ccm Silbernitrat hinzugefügt ohne Säure. Gef. 10.75 pCt.

3) 0.2951 g Substanz in 200 ccm warmem Wasser gelöst, 10 ccm Silbernitrat und 10 ccm Salpetersäure hinzugefügt. Gef. 10.85 pCt.

4) 0.5609 g Substanz in 350 g Wasser gelöst, in der Kälte 20 ccm Silbernitrat hinzugefügt, ohne Säure. Gef. 10.74 pCt.

5) 0.7474 g Substanz in stark saurer Lösung in der Wärme mit überschüssigem Silbernitrat gefällt. Gef. 10.79 pCt.

6) 0.2717 g Substanz wurden in der Wärme mit Soda zersetzt, filtrirt und im Filtrat das Chlor wie gewöhnlich bestimmt. Gef. 10.89 pCt.

7) Die Substanz wurde mit Kalk geßlüt und das Chlor dann bestimmt. Gef. 10.89 pCt.

Pararosanilinjodid,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3)\text{J}$ , wurde aus der Farbbase mit Jodwasserstoff erhalten. Es ist wasserfrei in kaltem Wasser wenig löslich. Seine Eigenschaften sind die der anderen *p*-Rosanilinsalze.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben:

$\nu$	=	512	1024.
$\mu$	=	88.03	90.07.

Jodgehalt: Ber. Procente 30.57.

Gef. » 30.55, 30.62.

Die erste Bestimmung wurde in der Kälte in neutraler Lösung ausgeführt, die andere in der Wärme und in stark saurer Lösung.

Pararosanilinsulfat,  $(C_{19}H_{18}N_3)_2SO_4 + 8H_2O$ , wurde aus der Base mit Schwefelsäure erhalten. In kaltem Wasser sehr wenig löslich.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben:

$\nu =$	256	512	1024
$\mu =$	83.39	85.12	86.26.
H <sub>2</sub> O Ber. Procente	17.64.	Gef. 17.67,	17.69.
SO <sub>4</sub> » »	14.29.	» 14.17,	14.37, 14.41.

Die erste Schwefelsäurebestimmung wurde in der Kälte bei Abwesenheit von Säure ausgeführt, die zweite in der Wärme bei Anwesenheit von Salzsäure, die dritte endlich in der Wärme ohne Säure.

### Krystallviolet, $(C_{25}H_{30}N_3)Cl$ .

Chlorgehalt Ber. Proc. 8.68.

1) 0.2645 g Substanz in 300 ccm Wasser gelöst, in der Kälte bei Abwesenheit von Säure mit 20 ccm Silbernitrat gefällt. Gef. 8.42 pCt.

2) 0.2645 g Substanz in 100 ccm Wasser gelöst, in der Kälte 20 ccm Salpetersäure und 15 ccm Silbernitrat hinzugefügt. Gef. 8.47 pCt.

3) 0.2645 g Substanz in 100 ccm Wasser gelöst, in der Wärme 25 ccm Salpetersäure und 25 ccm Silbernitrat hinzugefügt. Gef. 8.55 pCt.

4) 0.3599 g Substanz in 200 ccm Wasser gelöst, in der Wärme 20 ccm Salpetersäure und 15 ccm Silbernitrat hinzugefügt. Gef. 8.43 pCt.

Brillantgrün,  $(C_{27}H_{33}N_3)SO_4 H$ . Es wurde ein gereinigtes Handelsproduct untersucht.

SO<sub>4</sub> Ber. Procente 19.92.

Gef. » 20.15, 20.10.

Beide Bestimmungen wurden in der Wärme ausgeführt, die eine bei Abwesenheit, die andere dagegen bei Anwesenheit von Salzsäure.

Aus allen diesen Bestimmungen geht mit Sicherheit hervor, dass die negativen Reste der Fuch sine durch ihre eigenen Reagentien stets vollständig gefällt werden. Die Fuch sine verhalten sich also auch in dieser Hinsicht wie echte Salze.

### 2. Ueber einige Doppelsalze des Pararosanilins.

Bei der Einwirkung des Cyankaliums auf die *p*-Rosanilinsalze hat H. Müller<sup>1)</sup> das Hydrocyanpararosanilin,  $NC \cdot C : (C_6H_4NH_2)_3$ , erhalten, in welchem die Cyangruppe am Methankohlenstoff gebunden ist, weil man durch Diazotirung das Triphenylacetonitril<sup>2)</sup> bekommt. Das Hydrocyanpararosanilin unterscheidet sich durch seine Farblosigkeit und Unlöslichkeit ganz scharf von den Fuchsinen, und es ist

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1866, 2.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2221.

deshalb unnatürlich, anzunehmen, dass die löslichen und gefärbten Fuchsine analog constituirt seien. Um die Verschiedenheit der Constitution des Hydrocyanpararosanilins und der Fuchsine zu beweisen, habe ich ein *p*-Rosanilincyanhydrat darzustellen versucht, welches in seinen Eigenschaften den *p*-Rosanilinsalzen entsprechen würde. Die Reindarstellung dieses Cyanhydrats ist mir leider nicht geglückt. Man kann aber von ihm wenigstens Doppelsalze darstellen.

Durch Einwirkung des Cyanbaryums auf *p*-Rosanilinsulfat oder des Cyanammoniums und der Blausäure auf die freie Base erhält man immer die Verbindung Müller's.

Anders verhält sich dagegen Quecksilbercyanid.

Einwirkung des Quecksilbercyanids auf *p*-Fuchsin.

Erhitzt man 1 Mol. beider Körper in wässrig-alkoholischer Lösung zum Sieden, so nimmt die Lösung eine dunklere Farbe an, und nach dem Filtriren und Erkalten erhält man kleine dünne Nadelchen, welche einen grünen metallischen Glanz besitzen und wenig löslich in kaltem, mehr in warmem Wasser sind.

Analyse: Ber. für  $(C_{19}H_{18}N_3)Cl \cdot Hg(CN)_2$ .

Procente: Hg 34.77.

Gef. » » 34.70, 34.79, 34.80.

Einwirkung des Quecksilberchlorids auf das *p*-Fuchsin wurde studirt, um zu sehen, ob man eine der obigen entsprechende Verbindung erhalten würde. So ist es in der That. Der erhaltene Körper krystallisirt aus Alkohol in dünnen Tafeln, aus Wasser erhält man ein krystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}N_3 \cdot Cl \cdot HgCl_2$ .

Procente: Hg 33.70, Cl 17.37.

Gef. » » 33.65, 33.52, » 17.52, 17.93.

Einwirkung der Blausäure auf *p*-Rosanilin bei Anwesenheit von Quecksilbercyanid.

Leitet man in eine Mischung von Quecksilbercyanid und *p*-Rosanilin in Alkohol nicht über  $0^{\circ}$  Blausäuregas ein, so färbt sich der Alkohol immer mehr dunkelroth. Nach einigen Stunden ist fast alles in Lösung gegangen. Aus dem Filtrat scheiden sich Krystalle ab, welche das Aussehen der oben erwähnten Doppelsalze haben. Das Quecksilbercyanid scheint unter diesen Umständen zwei Producte zu liefern; jedoch habe ich das eine nur einmal, das andere dagegen immer erhalten.

Das erstere entspricht der Formel  $(C_{19}H_{18}N_3)CN \cdot Hg(CN)_2$  und bildet grüne Tafeln mit broncefarbigem Reflex.

Analyse: Ber. Procente: Hg 35.35.

Gef. » » 35.20.

Die andere Verbindung, die man stets und in grosser Menge erhalten kann, hat die Formel  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{CN}$ . Sie stellt ein krystallinisches, grünes, röthliches Pulver dar, welches in Wasser wenig löslich ist, während es sich in Alkohol mit intensiver Fuchsinfarbe löst.

Analyse: Ber. Proc.: N 15.93; Hg 22.78.

Gef. » » 15.96; » 22.49, 22.91, 22.57, 22.75, 22.89.

Diese beiden Doppelcyanide werden durch siedendes Wasser unter Bildung von Hydrocyanpararosanilin zersetzt. Man kann sie jedoch aus Quecksilbercyanid und der Verbindung Müller's nicht erhalten. Wenn die Doppelcyanide mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, so fällt Quecksilbersulfid, aber die Lösung bleibt fuchsinroth gefärbt. Beim Einengen des Filtrats bei gelinder Wärme oder im Vacuum erhält man krystallinische Krusten, welche grün sind, metallischen Glanz haben und Blausäure enthalten. Sie sind in Wasser wenig, leicht in Alkohol mit Fuchsinfarbe löslich. Wenn man sie reinigen will, so zersetzen sie sich und liefern Hydrocyanpararosanilin. Die Existenz eines gefärbten Cyanhydrats des *p*-Rosanilins ist trotzdem sehr wahrscheinlich.

#### Einwirkung der Blausäure

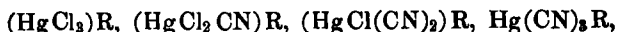
auf *p*-Rosanilin bei Anwesenheit von Quecksilberchlorid.

Um die Reihe dieser Doppelsalze zu vervollständigen, habe ich auch dasjenige aus Quecksilberchlorid und *p*-Rosanilincyanhydrat dargestellt, indem ich analog der Darstellung der Doppelcyanide statt des Quecksilbercyanids Quecksilberchlorid in Anwendung brachte. Das erhaltene Salz entspricht der Formel  $\text{HgCl}_2(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{CN}$  und ist beständiger als die Doppelcyanide; es bildet lange grüne glänzende Krystalle, welche wenig in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser und in Alkohol löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Hg 34.22.

Gef. » » 34.56, 34.20.

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Doppelsalze bilden eine vollständige Reihe, in welcher, ausgehend von dem Doppelchlorid, das Chlor Atom für Atom durch die Cyangruppe substituirt wird,



wo R das Radical des *p*-Rosanilins darstellt. Allein steht das Salz  $\text{Hg}(\text{CN})_4\text{R}_2$ .

Alle diese Salze besitzen ähnliche Eigenschaften sowohl in festem Zustande als in Lösung, Eigenschaften, welche denen der einfachen *p*-Rosanilinsalze entsprechen.

Berücksichtigt man die in dieser Mittheilung angeführten That-sachen und sucht man, welche unter den für das *p*-Fuchsin vorge-

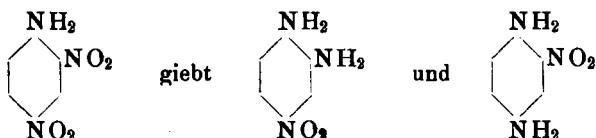
schlagenen Formeln mit ihnen im Einklang steht, so ergibt sich ohne Weiteres, dass die Aetherformel ausgeschlossen werden muss, während die anderen Formeln von Fischer und Nietzki dem Verhalten des *p*-Fuchsin wohl entsprechen, weil sie ausdrücken, dass das Fuchsin ein Salz ist.

Rom, Istituto chimico Juli 1895.

**355. F. Kehrman: Ueber die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf 1-Amino-2.4-dinitrobenzol und seine Analogen.**

(Eingegangen am 15. Juli.)

Gelegentlich einer Darstellung des von Gottlieb<sup>1)</sup> entdeckten und später von E. Heim<sup>2)</sup> durch Reduction des 1.2.4-Dinitranilins mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellten und weiter untersuchten 4-Nitro-1.2-phenyldiamins machte ich die Beobachtung, dass die alkoholischen Mutterlaugen des Orthodiamins bei freiwilliger Verdunstung dunkelbraune, metallisch grünlänzende Nadeln ausschieden. Meine durch das Aussehen der Krystalle geweckte Vermuthung, dass hier Ladenburg's<sup>3)</sup> Nitroparaphenyldiamin vorlag, hat sich durch die nähere Untersuchung bestätigt. Dieses Nitroparaphenyldiamin ist ein regelmässig in nicht unerheblicher Menge auftretendes Nebenproduct bei der Bereitung des Nitroorthophenyldiamins nach dem Verfahren von Heim. Schwefelammonium führt demnach das 1-Amino-2.4-dinitrobenzol gleichzeitig in die beiden theoretisch vorauszusehenden Diamine über.



Um beide Reductionsproducte zu trennen, kann man den Umstand benutzen, dass das Derivat des Paraphenyldiamins stärker basisch und in Wasser viel löslicher ist, als dasjenige des Orthophenyldiamins. Man verdampft die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen die Hauptmenge des Nitroorthodiamins auskrystallisirt ist, auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht wiederholt mit siedender, stark verdünnter Salzsäure aus und fällt die filtrirte heisse Lösung der Chlorhydrate vorsichtig mit Ammoniak, wodurch es gelingt, fast alles Nitro-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 85, 27.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2305.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 147.